

低温凝胶燃烧法合成 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 纳米晶上转换发光材料

王能利* 王 坤 杨 柳 玄洪栋 张希艳

(长春理工大学光电功能材料教育部工程研究中心, 长春 130022)

摘要: 分别以柠檬酸和甘氨酸为燃烧剂, 采用低温凝胶燃烧法合成了 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 共掺 Y_2O_3 纳米晶粉体。通过 TG-DSC、XRD、SEM 等分析手段对两种燃烧剂所对应的反应过程及纳米晶粉体的物理性能进行了分析, 结果表明甘氨酸法具有更高的反应效率、更好的粉体分散性及粒径均匀性。在 980 nm 激光二极管(LD)激发下, 对甘氨酸法所得样品的上转换发光性能分析表明, 绿光和红光发射谱带分别来自于 Er^{3+} 的 $^4\text{S}_{3/2}/^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁。此外, 对 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 掺杂浓度、粉体煅烧温度对纳米晶样品上转换发光性能的影响进行了讨论。

关键词: 凝胶燃烧法; $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$; 纳米晶; 上转换

中图分类号: O614.32*2; TB34; TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)04-0619-06

Synthesis of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ Nanocrystalline Up-Conversion Luminescent Materials by Low Temperature Gel-Combustion Method

WANG Neng-Li* WANG Kun YANG Liu XUAN Hong-Dong ZHANG Xi-Yan

(Ministry of Education Engineering Research Center of Optoelectronic Functional Materials,

Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: Er^{3+} and Yb^{3+} co-doped yttria nanocrystalline powders were synthesized by low-temperature gel-combustion method using citric acid and glycine as fuels, respectively. The reaction process and physical properties of nanocrystalline powders synthesized were studied by TG-DSC, XRD and SEM techniques, and the results indicate that glycine method possesses higher reaction efficiency, better powder dispersibility, and a narrower particle size distribution compared with that of citric acid samples. The up-conversion property of the samples was investigated under the 980 nm light emitting diodes (LD) excitation, the green and red up-conversion emission can be attributed to the $^4\text{S}_{3/2}/^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ and $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transitions of Er^{3+} , respectively. Effects of Er^{3+} and Yb^{3+} ion doping concentrations, calcination temperatures of the powders on the up-conversion properties of the nanocrystalline samples are also discussed.

Key words: gel-combustion method; $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$; nanocrystalline; up-conversion

稀土离子掺杂无机上转换纳米晶材料在上转换激光、显示材料、温度传感器、生物荧光标签、DNA 检测、太阳能电池、肿瘤治疗等方面都有着巨大的应用潜力^[1-5]。在无机纳米晶材料中, Y_2O_3 纳米晶有着高的力学、热学以及化学稳定性, 以及较低的声子能量(约为 430~500 cm^{-1}), 是研究最广泛的

用于三价稀土离子(Ln^{3+})掺杂的基质之一^[6-7]。通过稀土离子的共掺杂可提高材料的上转换效率, 在 Ln^{3+} 离子掺杂上转换发光材料中, 特别是 Er^{3+} 掺杂发光材料中, Yb^{3+} 是一个理想的共掺杂离子, Yb^{3+} 只有一个激发态, 能级在 10 000 cm^{-1} (即 1.0 μm 左右), 和商品化的激光二极管(LD)泵浦源工作波长相吻合。

收稿日期: 2010-11-01。收修改稿日期: 2010-12-09。

国家大学生创新性实验计划项目(No.2009A0626)和吉林省科技发展计划项目(No.20090348)资助。

*通讯联系人。E-mail: wang_nengli@sina.com

更为重要的是, Yb^{3+} 的激发态比 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{11/2}$ 激发态有更大的吸收截面, 通过选择适合的掺杂浓度, 可实现体系中的高效上转换发光。此外, 由于 Yb^{3+} 只有一个激发态, 不存在任何可能减弱上转换效率的激发态吸收(ESA)机制。因此, 相关领域的需求使得 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 共掺杂的 Y_2O_3 纳米晶材料成为研究热点。2001 年, Silver 等^[8]以尿素为沉淀剂, 采用均相共沉淀法合成了 Er 、 Yb 双掺氧化钇上转换发光粉体, 研究了 EDTA 掺杂量对粉体形貌和粒径的影响, 并对粉体的上转换发光进行了报道。此后, 陆续有氧化钇纳米晶上转换材料的报道^[9-11]。

合成纳米晶材料的方法有沉淀法^[12]、水热(溶剂热)法^[13]、燃烧法^[14]、激光气相沉积法^[15]等。其中低温凝胶燃烧法具有工艺程序简便、生产率高、粒度分布均匀等特点。本文分别以柠檬酸和甘氨酸为燃烧剂, 采用低温凝胶燃烧法合成了 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 、 Yb^{3+} 纳米晶材料, 研究了燃烧剂种类对粉体形貌、粒度及晶体结构的影响, 以及 980 nm LD 激发下样品的上转换特性。

1 实验部分

1.1 样品制备

以光谱纯的 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 和 Er_2O_3 为原料, 分别以柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)和甘氨酸($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)为有机燃料。首先用 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 加热溶解稀土氧化物, 制成相应的金属硝酸盐溶液, 并按相应的物质的量比混合。按推进剂化学的热化学理论计算, 甘氨酸和柠檬酸的用量分别按照 $n_{\text{金属离子}}/n_{\text{甘氨酸}}=1:3.33$ 和 $n_{\text{金属离子}}/n_{\text{柠檬酸}}=1:1.667$ 的比例配比。将混合硝酸盐溶液分别与柠檬酸和甘氨酸溶液混合均匀, 用磁力搅拌器搅拌 0.5 h 左右, 蒸发掉大部分硝酸。继续加热搅拌约 1~2 h, 然后在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中加热 6~8 h 得到透明凝胶。将凝胶于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h 以后, 得到干凝胶。再将干凝胶置于马弗炉中于 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下点燃, 发生剧烈的燃烧反应, 最终得到蓬松状前驱体粉末。按金属离子物质的量的 10% 称量 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 并将所得前驱体粉末与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 一起加入 100 mL 去离子水中, 在磁力搅拌器上剧烈搅拌 30 min 进行分散, 然后过滤并在烘箱中于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 24 h。将所得前驱体于不同温度下煅烧 3 h 得到所需粉体。

1.2 样品表征

采用 NETZSCH STA 409 PC/PG 型综合热分析仪进行前驱体的差热-热重(TG-DSC)分析, 测试气

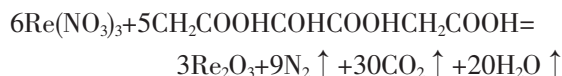
氛为 N_2 气氛, 升温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, N_2 流量 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 采用日本理学 Rigaku D/Max-rA 转靶 X 射线衍射仪进行前驱体及煅烧产物物相分析, 辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ (经 $\text{K}\alpha_2$ 剥离处理, $\lambda=0.15406\text{ nm}$), 靶电压 45 kV, 靶电流 150 mA, 石墨单色器滤波, 闪烁计数器计数; 应用 JSM-6701F 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)进行粉体形貌分析, 加速电压 5.0 kV。采用 SHIMADZU RF-5301PC 型荧光光谱仪测试样品的发光光谱, 激发源为 980 nm LD 激光器。

2 结果与讨论

2.1 前驱体的 TG-DSC 分析

采用低温凝胶燃烧法合成氧化物纳米粉体时, 金属硝酸盐与有机燃料之间发生剧烈的氧化还原反应。充分的燃烧会同时释放出大量的 N_2 、 CO_2 和 H_2O 等气体, 从而使燃烧产物形成多孔结构。这种多孔结构对增加粉体的比表面积和提高烧结活性是非常有利的, 可以减弱纳米颗粒间的团聚, 获得具有好的分散性的 Y_2O_3 纳米粉体。

以柠檬酸为燃料的低温凝胶燃烧法的反应方程式为:



以甘氨酸为燃料的低温凝胶燃烧法的反应方程式为:

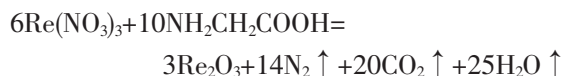


图 1 为柠檬酸法和甘氨酸法所得前驱体的 TG-DSC 曲线。由图可见, 两种前驱体的基本热分解过程是一致的。200 $^\circ\text{C}$ 以下的吸热峰对应于凝胶中吸附水的挥发, 从 300 $^\circ\text{C}$ 到 650 $^\circ\text{C}$ 之间的系列吸放热峰对应于前驱体中残余硝酸盐和有机燃料的分解、以及 CO_2 和 N_2 气体释放等过程^[16]。但柠檬酸法在 800 $^\circ\text{C}$ 以前的反应总失重为 47.4%, 而甘氨酸法在整个反应过程中的重量基本保持恒定。Mangalaraja 等^[17-18]的研究也发现了这种现象。Mangalaraja 等^[17-18]认为, 失重主要是因为加热过程中前驱体中细小的非晶态碳燃烧生成 CO_2 并释放, 以及前驱体中多余的硝酸盐分解所致, 柠檬酸法失重多是由于其 CO_2 挥发量要远大于甘氨酸法, 其氧化还原反应的起始温度低于甘氨酸法, 但反应完成温度却高于后者。柠檬酸法中 CO_2 释放的反应要持续到 900 $^\circ\text{C}$ 以上才能完成, 对应着图 1(a)中 939.2 $^\circ\text{C}$ 的一个小的放热

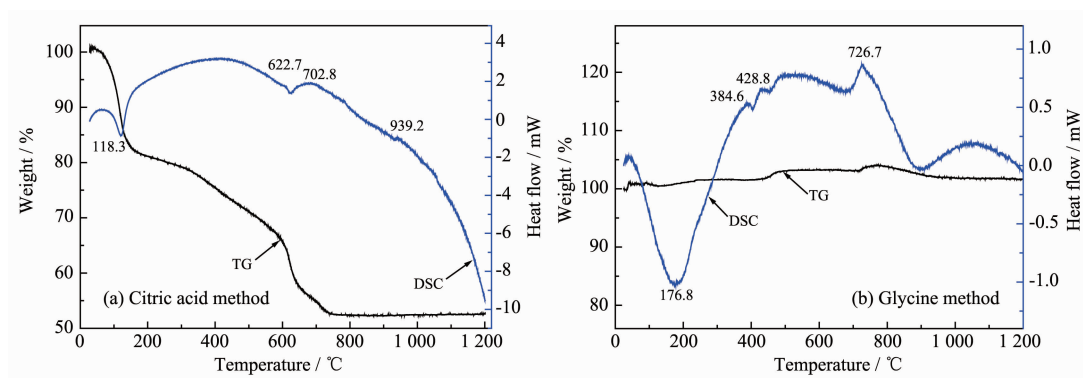


图1 前驱体的 TG-DSC 曲线

Fig.1 TG-DSC curves of the precursor

峰,而甘氨酸法在此温度区间则没有放热峰,这表明甘氨酸法有着更高的燃烧反应效率。从 DSC 曲线也可以看出,柠檬酸法形成 Y_2O_3 晶相的放热峰是位于 702.8°C 左右的 1 个宽峰,而甘氨酸法形成 Y_2O_3 晶相的放热峰是位于 726.7°C 的 1 个锐峰,也说明了甘氨酸法的反应速度更快、效率更高。加热到 1000°C 以上时,2 种前驱体均没有明显的失重和吸放热峰,说明已经完成了反应过程,形成了稳定的晶相。

2.2 前驱体及煅烧粉体的 XRD 分析

图 2 为柠檬酸法(图 2a)和甘氨酸法(图 2b)的前驱体及不同煅烧温度下粉体的 XRD 图。可以看出,柠檬酸法前驱体呈现典型的非晶态馒头峰, 700°C 煅烧粉体的 XRD 图峰位与 PDF 卡片 No.83-0927 完全一致,说明已开始形成立方晶系 Y_2O_3 相,但晶

相发育还不完整,衍射峰有明显宽化现象, 800°C 到 900°C 之间峰型变化非常明显,说明此间有一个晶粒的快速生长过程, 1000°C 下煅烧粉体衍射峰峰形已非常完整而且尖锐,表明该温度下晶粒已完成晶化。由于 Y^{3+} 、 Er^{3+} 及 Yb^{3+} 同为三价稀土离子,离子半径非常接近(分别为 0.088 nm 、 0.0881 nm 和 0.0858 nm),因此在一定的掺杂浓度范围内基本看不出 XRD 峰位的偏移;图 2b 为甘氨酸法样品的 XRD 图,可以看出,甘氨酸法前驱体已基本呈晶态 Y_2O_3 结构,这和柠檬酸方法有明显区别。分析可能是由于点火温度较高,加之甘氨酸法高的燃烧效率,使得合成反应的速度大大提高,这和前面 TG-DSC 分析也是一致的。

表 1 为根据图 2 的 XRD 数据经 Gauss 拟合后,由 Scherrer 公式计算的不同煅烧温度下纳米粉体的

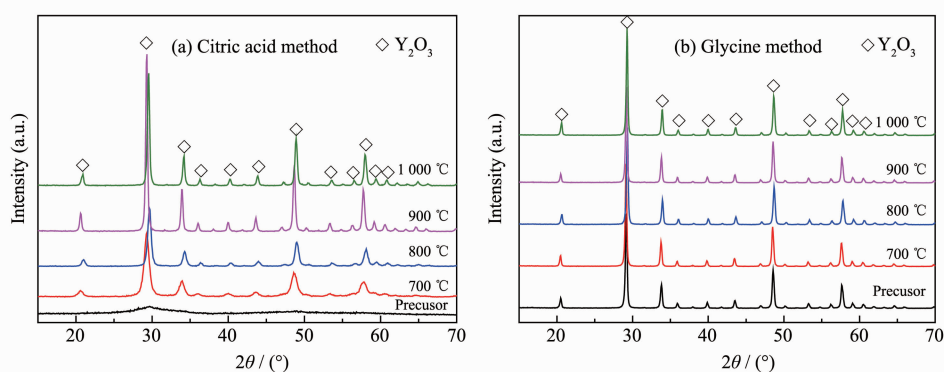


图2 不同温度下煅烧粉体的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of powders calcined at different temperatures

表 1 不同温度下煅烧的 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 纳米粉体晶粒尺寸Table 1 Grain size of $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ nanopowders calcined at different temperatures

Temperature / $^\circ\text{C}$	700	800	900	1 000
Citric acid method / nm	12.18	18.01	30.28	31.49
Glycine method / nm	34.26	35.83	37.67	37.82

晶粒尺寸,图 3 为相应的曲线图。可以看出,柠檬酸法低温下煅烧粉体的一次晶粒尺寸要比甘氨酸法细小的多,700 °C 下煅烧粉体的平均晶粒尺寸为 12.18 nm,在 800~900 °C 之间有一个快速的晶粒生长发育期,1000 °C 以上加热时,温度对晶粒尺寸影响不大;而甘氨酸方法的粉体晶粒尺寸受煅烧温度的影响不大,700~1000 °C 之间的晶粒尺寸稳定在 34.26~37.82 nm 之间。这是和柠檬酸法的一个区别,说明甘氨酸前驱体有较好的热稳定性,这可以减弱高温下煅烧以及晶粒快速长大过程中引起的粉体的团聚。

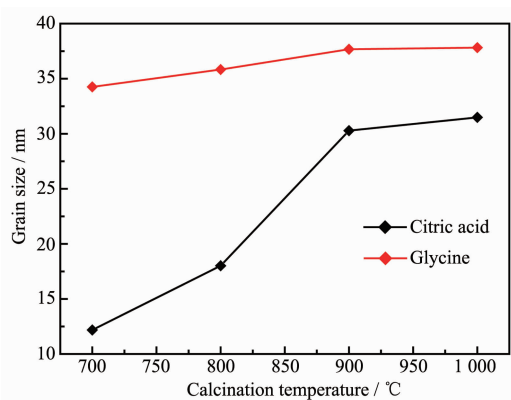


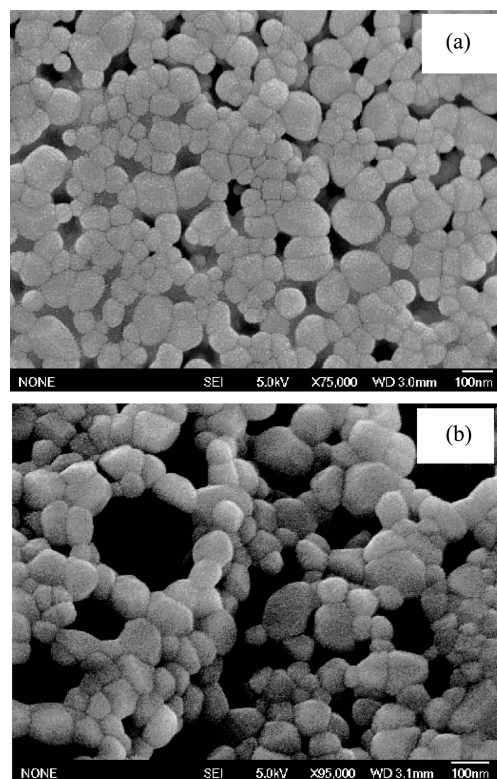
图 3 粉体晶粒尺寸与煅烧温度的关系

Fig.3 Grain size as a function of temperature for samples calcined for 3 h

2.3 煅烧粉体的 SEM 形貌

文献^[19]将燃烧法前驱体在 10mol%的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中分散 10 min,然后烘干,获得的前驱体煅烧后分散性大大改善。本文用此方法对两种方法所得前驱体进行了分散处理,图 4 为处理后的前驱体于 1100 °C 下煅烧 3 h 所得粉体的 SEM 形貌 (均为粉体的一次形貌,未经超声波分散)。两种粉体的形状均很规则、粒径大小均匀。但比较起来,甘氨酸法所得粉体颗粒形状更为均匀、圆润,粒径分布窄(粒径在 60~70 nm 之间),而柠檬酸法所得粉体粒径分布较宽(粒径在 50~90 nm 之间),显然甘氨酸法所得粉体应该具有更好的烧结活性和发光性能。

综合对比以上 TG-DSC、XRD 以及 SEM 的分析结果可以看出,甘氨酸法具有更高效的反应速度,所得前驱体已经有很高的结晶度,前驱体分解过程中的热性能稳定,粉体结晶性好,一次晶粒尺寸以及粉体粒径分布窄、纳米粒子形状也更为均匀、圆整,应该有比柠檬酸法更为理想的烧结活性及发光性能。



(a) Citric acid method, (b) Glycine method

图 4 1000 °C 下煅烧粉体的 SEM 形貌

Fig.4 SEM photographs of Er^{3+} and Yb^{3+} co-doped yttria powders calcined at 1000 °C for 3 h

2.4 粉体的上转换发光性能分析

2.4.1 Er^{3+} 掺杂量对发光性能的影响

在激发电流为 400 mA 的 980 nm 半导体激光器激发下,所合成纳米晶样品发射出明亮的上转换荧光,肉眼清晰可见。图 5 为 980 nm LD 激发下 Yb^{3+} 掺杂量为 1mol%, Er^{3+} 掺杂量分别为 2mol%、3mol%、4mol%、5mol% 和 6mol% 的甘氨酸法合成的 Er^{3+} , $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉体的样品的上转换光谱。有两组主要的发光光谱带,其中绿色发光区的中心波长位于 563 nm,红色发光区的中心波长位于 661 nm。由图 6 的能级图分析可知,它们分别对应于 Er^{3+} 的 $^4\text{S}_{3/2} / ^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁。可以看出, Er^{3+} 的掺杂浓度变化对光谱带的位置影响不大,但对发光强度有重要影响。随着 Er^{3+} 浓度的增加,发光强度增强,当 Er^{3+} 浓度大于 3mol% 时,发光强度则快速下降。这是由于 Er^{3+} 离子作为 Y_2O_3 基质中的激活剂,是起到发光中心的作用,在一定的浓度范围内, Er^{3+} 浓度升高,发光强度也随着升高。因为有更多的激发态参与到发光中来。但当浓度达到一定程度后, Er^{3+} 离子间相互作用增强,能量转移过程也随之增

强,而能量在离子相互转移中的消耗会导致发光的减弱,所以 Er^{3+} 的掺杂量不宜过高。通常情况下, Er^{3+} 的浓度都不超过 3mol%, 超过这个范围对发光强度的增强作用不大。

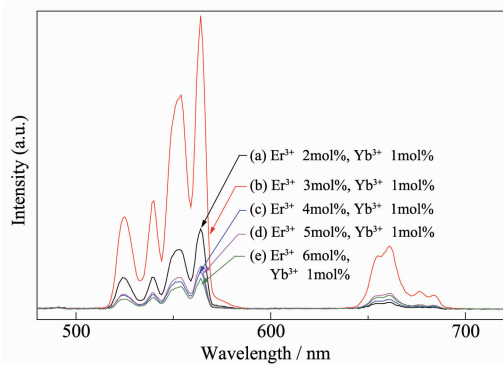


图5 1000℃下煅烧的不同 Er^{3+} 掺杂浓度下样品的上转换光谱

Fig.5 Upconversion spectra of $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ nanopowders with different dopant concentration of Er^{3+}

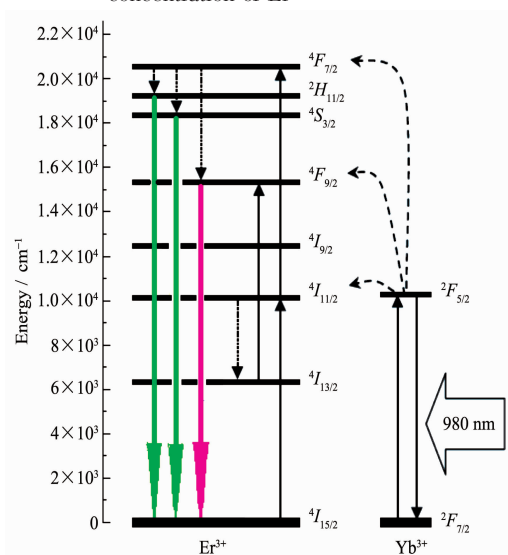


图6 980nm LD 激发下 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 能级图

Fig.6 Energy-level diagrams for Er^{3+} and Yb^{3+} under 980 nm light excitation

2.4.2 Yb^{3+} 掺杂量对发光性能的影响

图7为980 nm LD 激发下 Er^{3+} 掺杂量为 1mol%, Yb^{3+} 掺杂量分别为 2mol%、3mol%、4mol%、5mol% 和 6mol% 的甘氨酸法合成的 $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉体的样品的上转换光谱。可以看出, Yb^{3+} 含量较低时, 掺杂浓度的提高对发光的影响很小。随着 Yb^{3+} 浓度的增加, 绿光和红光的强度都有所增加。 Yb^{3+} 浓度继续增加, 则红光的发光强度显著增强。这主要是由于 Yb^{3+} 浓度的增加使得 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 之间的能量

交换更加有效, 提高了交叉弛豫过程 $^4F_{7/2}(\text{Er}) + ^2F_{7/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^4I_{11/2}(\text{Er}) + ^2F_{5/2}(\text{Yb})$ 的几率, 使得 $^4I_{11/2}$ 能级电子数相对增加, 并增加 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 无辐射跃迁的几率。 $^4I_{11/2}$ 能级的电子经过弛豫后吸收 Yb^{3+} 的能量后跃迁至 $^4F_{9/2}$ 能级, 使 $^4F_{9/2}$ 能级电子数增加, 从而增大 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁的几率, 增强红光发射的相对强度^[20]。

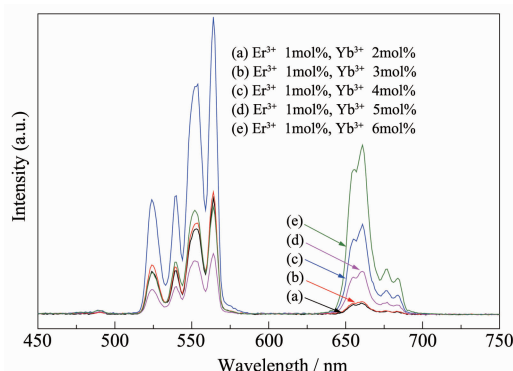


图7 1000℃下煅烧的不同 Yb^{3+} 掺杂浓度下样品的上转换光谱

Fig.7 Upconversion spectra of $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ nanopowders with different dopant concentration of Yb^{3+}

2.4.3 粉体煅烧温度对发光性能的影响

图8为不同煅烧温度下 1mol% Er^{3+} 、6mol% Yb^{3+} 掺杂 Y_2O_3 粉体的上转换光谱, 可以看出, 煅烧温度对粉体发光强度有很大影响。700℃和800℃下煅烧粉体的上转换发光强度相差不明显, 发光亮度很低, 特征峰也不明显; 900℃下煅烧粉体则有明显的特征峰和较高的发光强度, 而1000℃下煅烧粉体发光强度继续增大, 是900℃下煅烧粉体发光强度的2倍。这是因为随着煅烧温度的升高, 粉体

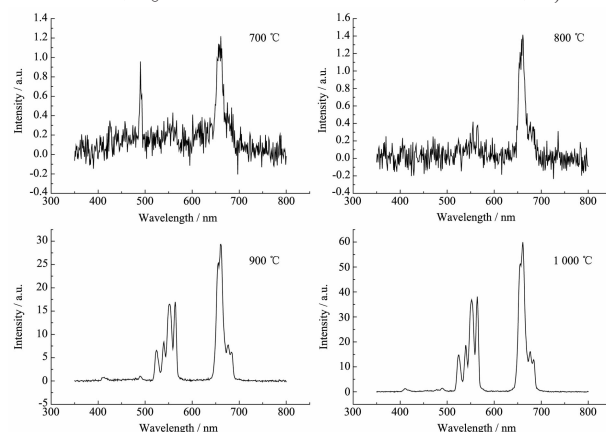


图8 不同煅烧温度下样品的上转换光谱

Fig.8 Upconversion spectra of samples calcined at different temperatures

晶格发育不断完善,晶格缺陷不断减少,这对提高发光强度是有利的。但是煅烧温度过高会加剧粉体的团聚,影响其发光性能。因此,综合考虑粉体的物理形貌、晶体结构及上转换发光性能,1 000 °C 应为比较理想的粉体煅烧温度。

3 结 论

分别以柠檬酸和甘氨酸为燃烧剂,采用低温凝胶燃烧法合成了 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 共掺 Y_2O_3 纳米晶粉体。通过 TG-DSC、XRD、SEM 等分析手段对两种燃烧剂所对应的反应过程、所得粉体形貌和晶体结构的分析表明,甘氨酸法具有更高的反应效率、更好的粉体分散性及尺寸均匀性。对甘氨酸法所得样品进行了上转换发光性能分析,在 980 nm 红外光激发下,样品可见明亮的上转换发光,上转换光谱的两个发光谱带分别来自于 Er^{3+} 的 $^4\text{S}_{3/2}/^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁。随着 Yb^{3+} 浓度的提高,红光发射增强,这主要是由于交叉弛豫过程 $^4\text{F}_{7/2}(\text{Er}) + ^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}) \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}) + ^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb})$ 的作用所致。随着煅烧温度提高,样品上转换发光明显增强,说明晶格发育的完整性以及纳米晶粉体的物理形貌对发光也有重要影响。

参考文献:

- [1] Chen G Y, Liang H J, Liu H C, et al. *J. Appl. Phys.*, **2009**, **105**(114315):1-5
- [2] ZHANG Jian(章健), WANG Shi-Wei(王士维), AN Li-Qiong(安丽琼), et al. *Chin. J. Luminescence. (Faguang Xuebao)*, **2005**, **26**(6):789-793
- [3] Pandozzi F, Vetrone F, Boyer J C, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:17400-17405
- [4] LI Shu-Quan(李树全), LIN Jian-Ming(林建明), WU Ji-Huai(吴季怀), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(1):60-64
- [5] Wang X, Kong X G, Yu Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**:15119-15124
- [6] QI Yun-Feng(漆云凤), LOU Qi-Hong(楼祺洪), ZHU Hong-Tao(朱洪涛), et al. *Acta Physica Sinica(Wuli Xuebao)*, **2007**, **56**(5):2657-2662
- [7] YANG Qiu-Hong(杨秋红), XU Jun(徐军), SU Liang-Bi(苏良碧), et al. *Acta Physica Sinica(Wuli Xuebao)*, **2006**, **55**(3):1207-1210
- [8] Silver J, Martinez-Rubio M I, Ireland T G, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**:948-953
- [9] ZHANG Jun-Wen(张俊文), TAN Ning-Hui(谭宁会), LIU Ying-Liang(刘应亮), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(2):229-232
- [10] Mao Y B, Tran Thai, Guo X, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, **19**:748-754
- [11] Wang H S, Duan C K, Tanner P A. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:16651-16654
- [12] GUO Yi-Fen(郭易芬), MA Wei-Min(马伟民), WEN Lei(闻雷), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(5):880-885
- [13] YANG Li-Li(杨丽丽), ZOU Shao-Yu(邹少瑜), WANG Rong(王荣), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(8):1345-1348
- [14] YIN Xiao-Guang(尹晓光), ZHANG Qi-Kai(张琪凯), LIU Jin-Ku(刘金库), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(7):1443-1448
- [15] Kaygorodov A S, Ivanov V V, Khrustov V R, et al. *J. Euro. Ceram. Soc.*, **2007**, **27**:1165-1169
- [16] Hyppänen Iko, Hölsä J, Kankare J, et al. *J. Nanomater.*, **2007**:16391-1-8
- [17] Mangalaraja R V, Ramam K V S, Ravi J, et al. *J. Mater. Pro. Tech.*, **2008**, **197**:292-295
- [18] Mangalaraja R V, Mouzon J, Hedsröm P, et al. *J. Mater. Pro. Tech.*, **2008**, **208**:415-422
- [19] Mouzon J, Oden M. *Powder Technol.*, **2007**, **177**:77-82
- [20] Guo Hai, Qiao Yan Min. *Opt. Mater.*, **2009**, **31**:583-589