

不同形貌和晶相钨酸铅纳米材料的可控合成及光性能研究

赵书力^{1,3} 关明云¹ 孙建华¹ 尚通明^{*,1,2} 周全法^{1,2} 庄 严¹

(¹ 江苏省贵金属深加工及应用重点建设实验室, 江苏技术师范学院化学与环境工程学院, 常州 213001)

(² 江苏省电子废弃物资源循环工程中心, 常州 213001)

(³ 常州大学化学化工学院, 常州 213001)

摘要: 以醋酸铅和钨酸钠为起始原料, 只是简单改变起始原料的 $n_{\text{W}}/n_{\text{Pb}}$ 比即成功制备出不同形貌和晶相的 PbWO_4 纳米材料。当起始原料 $n_{\text{W}}/n_{\text{Pb}}$ 比为 1:3, 产物为单斜相 PbWO_4 纳米线; $n_{\text{W}}/n_{\text{Pb}}$ 比为 1:1 时, 产物为四方相枝状 PbWO_4 ; $n_{\text{W}}/n_{\text{Pb}}$ 比为 3:2 时, 产物为四方相短棒状 PbWO_4 。通过扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线粉末衍射(XRD)及能量散射仪(EDS)对产物的形貌、物质结构及成分进行了表征。提出了产物可能的形成机制。 PbWO_4 纳米材料在紫外光激发下展现出强的蓝光发射。

关键词: 钨酸铅; 水热合成; 相控制; 光致发光

中图分类号: TQ050.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)04-0637-06

Controlled Synthesis of Various Morphologies and Phases of Lead Tungstate Nanomaterials and Study on Their Photoluminescence Properties

ZHAO Shu-Li^{1,3} GUAN Ming-Yun¹ SUN Jian-Hua¹

SHANG Tong-Ming^{*,1,2} ZHOU Quan-Fa^{1,2} ZHUANG Yan¹

(*Jiangsu Key Laboratory of Precious Metals Chemistry, School of Chemistry and*

Environmental Engineering, Jiangsu Teachers University of Technology, Changzhou, Jiangsu 213001, China)

(*Jiangsu Province Electric Waste Resource Recycle Engineering Centre, Changzhou, Jiangsu 213001, China*)

(*School of Chemistry and Engineering, Changzhou University, Changzhou, Jiangsu 213001, China*)

Abstract: Using PbAc_2 and Na_2WO_4 as starting materials, various morphologies and phases of PbWO_4 nanomaterials were successfully synthesized by simply adjusting $n_{\text{W}}/n_{\text{Pb}}$ mole ratio at starting materials. When $n_{\text{W}}/n_{\text{Pb}}$ mole ratio is 1:3, the product is nanowires with monoclinic phase; when $n_{\text{W}}/n_{\text{Pb}}$ mole ratio is 1:1, the product is branch structure with tetragonal phase; when $n_{\text{W}}/n_{\text{Pb}}$ mole ratio is 3:2, the product is nanorods with tetragonal phase. The morphologies, phase structures and compositions of the products were characterized by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray powder diffraction (XRD) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The possible formation mechanism of the products was proposed. PbWO_4 nanomaterials display intense blue emission under ultraviolet excitation.

Key words: lead tungstate; hydrothermal synthesis; phase control; photoluminescence

收稿日期: 2010-11-29。收修改稿日期: 2010-12-24。

国家科技支撑计划项目(No.2008BAC4804), 江苏省高校自然科学基金(No.08KJD150003), 江苏省高校高新技术产业发展项目(No.JHB06-31)资助。

*通讯联系人。E-mail: shangtm@jstu.edu.cn

金属钨酸盐是一类非常重要的无机功能材料,在不同领域都具有广泛应用,如激光、医疗器具、高能物理上的闪烁体及光催化剂等。作为荧光体,钨酸盐是典型的自激活发光材料,在紫外光、X 射线及阴极射线激发下即可呈现高效的荧光,其中钨酸铅晶体以其高密度、高吸收系数、短辐射长度、高辐照硬度和短衰减时间等优点而备受关注,在光电、固体发光、微观世界探测等领域有着广泛的用途^[1-3]。

在材料合成中,材料形状及相结构的可控合成一直以来是人们研究的重点,这是由于材料的成分、尺寸、形状及相决定了材料的性能并进而决定其用途。纳米材料具有不同于块体材料的独特性能。以前关于钨酸铅的报道主要集中在合成钨酸铅晶体。近几年,关于钨酸铅纳米材料的制备引起了人们的关注,不同形貌的钨酸铅纳米材料被合成:如 Zhang^[4]等在表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)辅助下采用水热法合成了单分散的钨酸铅微球, Wang^[5]等在室温下使用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为模板,通过液相沉淀法得到钨酸铅,并辅助微波加热制备出四方花状、板层状和杏仁状结构的产物, Geng^[6]等则以三嵌段聚醚 P123 为模板,超声辅助合成了中空纳米纺锤状的 PbWO_4 , Chen 等^[7]在微乳液体系合成了棒状、椭球状和球状的 PbWO_4 。此外,菱形^[8]、螺旋状^[9]、板条状^[10]、类双塔状^[11]及竹叶状^[12]的钨酸铅纳米材料也有报道。

本文报道了一种温和的合成不同形貌和晶型钨酸铅纳米材料的方法,没有使用任何表面活性剂,只是改变加入起始原料的 $n_{\text{W}}/n_{\text{Pb}}$ 比,线状、短棒状和枝状的钨酸铅纳米材料被合成,同时随着 $n_{\text{W}}/n_{\text{Pb}}$ 比的改变,钨酸铅晶型从单斜相转变成四方相。初步探讨了产物的形成机理及荧光性能。

1 实验部分

1.1 试剂

实验所用的试剂钨酸钠(Na_2WO_4)和醋酸铅($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)均为分析纯,使用前没有进一步纯化。

1.2 产物制备

1.2.1 枝状钨酸铅的制备

在磁力搅拌下,将 10 mL $0.132 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2WO_4 水溶液加入到 10 mL $0.132 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 水溶液中($n_{\text{W}}/n_{\text{Pb}}=1:1$),然后转移至高压釜中,于 160°C 反应 6 h。反应结束后冷却至室温,得到白色沉淀物,产物用去离子水洗涤 3~4 次,在

烘箱中 100°C 干燥。

1.2.2 钨酸铅纳米线的制备

起始原料取 10 mL $0.132 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2WO_4 水溶液和 10 mL $0.396 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 水溶液($n_{\text{W}}/n_{\text{Pb}}=1:3$),其它操作同上。

1.2.3 钨酸铅纳米棒的制备

起始原料取 10 mL $0.396 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2WO_4 水溶液和 10 mL $0.264 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 水溶液($n_{\text{W}}/n_{\text{Pb}}=3:2$),其它操作同上。

1.3 样品表征

样品的相结构用日本理学 D/max2500X-X 射线衍射仪表征(XRD, Cu 靶 $K\alpha$ 线, $\lambda=0.154056 \text{ nm}$),样品的形貌用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-3400N II, 加速电压为 15 kV),场扫描电子显微镜(FESEM, Hitachi S-4800, 加速电压为 15 kV)和透射电子显微镜(TEM, Philips Tecnai 12, 加速电压为 300 kV)进行表征。样品成分用 EX-250 型能谱仪(EDS, HORIBA 公司)进行分析。样品的荧光性能用 Cary Eclipse (VARIAN 公司)型荧光光度计进行测试。

2 结果与讨论

2.1 PbWO_4 纳米线的合成及表征

产物的相结构和纯度用 X-射线粉末衍射仪(XRD)进行表征。图 1a 为当 $C_{\text{Na}_2\text{WO}_4}=0.132 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{\text{PbAc}_2}=0.396 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($n_{\text{W}}/n_{\text{Pb}}=1:3$)时获得产物的 XRD 图。所有的衍射峰都能很好的与斜钨铅矿的标准衍射图(JCPDS No.16-0156)相对应,没有其他相的峰出现,说明得到了结晶很好的单斜相钨酸铅。SEM 图(图 1b)显示产物的形貌为大面积的纳米线,没有其它形貌出现。纳米线的直径约在 90~250 nm 之间,长度约在 4~7 μm 范围,最长达十几微米。产物的形貌和微结构进一步用透射电镜表征。图 1c 为产物的 TEM 图,进一步证实产物的形貌为线状,直径大约在 70~250 nm,同扫描电镜表征相符合。高分辨透射电镜(HRTEM)图(图 1d)显示了其清晰的晶格条纹,晶格间距为 0.640 nm,对应单斜相钨酸铅的(200)晶面间距,其连续、规则的晶格排列表明样品为单晶结构。插入的图片为对应的傅里叶变换(FFT)图。显示了清晰的斑点(200)和(201)。证明了纳米线的单晶结构和沿着[201]方向生长。样品的成分用能谱仪(EDS)分析。从图 1e 可以看出只有铅、钨、氧的峰,没有其他元素的峰出现,且这 3 种元素的原子百分比约为 16.7%、16.3%、67.0%($n_{\text{Pb}}:n_{\text{W}}:n_{\text{O}}=1:1:4$),和

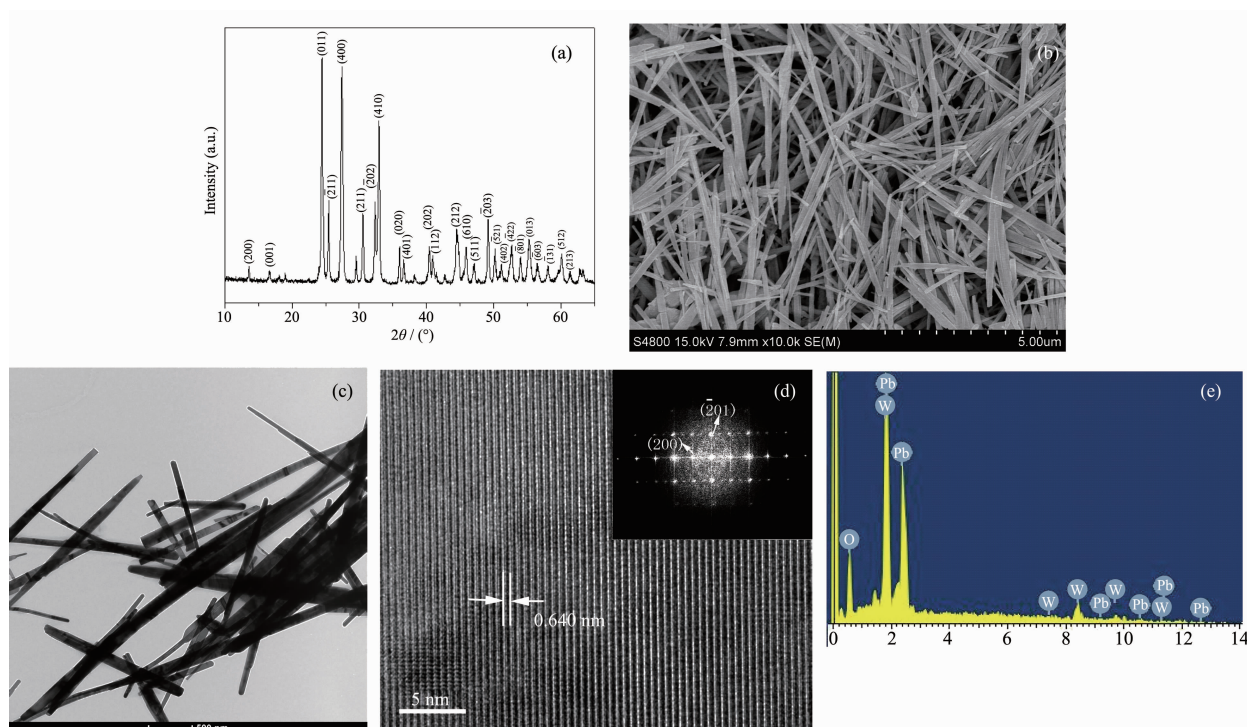


图1 当 $C_{\text{Na}_2\text{WO}_4}=0.132 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{PbAc}_2}=0.396 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($n_{\text{W}}/n_{\text{Pb}}=1:3$) 时获得产物的 XRD 图(a)、SEM 图(b)、TEM 图(c)、HRTEM 图(内嵌为相应的傅立叶变换图)(d)和 EDS 图(e)

Fig.1 XRD pattern (a), SEM image (b), TEM image (c), HRTEM image (inset, corresponding two-dimensional lattice fast-Fourier-transform pattern) and EDS pattern (e) of the product obtained using $C_{\text{Na}_2\text{WO}_4}=0.132 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{PbAc}_2}=0.396 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($n_{\text{W}}/n_{\text{Pb}}=1:3$)

PbWO_4 化学式中各元素的化学计量比相一致。

2.2 PbWO_4 枝状结构和纳米棒的合成及表征

起始原料中不同 $n_{\text{W}}/n_{\text{Pb}}$ 比对产物形貌的影响也被考察。图 2a 显示当 $n_{\text{W}}/n_{\text{Pb}}$ 比为 1:1 时得到的产物形貌为枝状结构 ($C_{\text{Na}_2\text{WO}_4}=0.132 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{PbAc}_2}=0.132 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 长度约 $10 \mu\text{m}$, 主干直径约 600 nm , 中间部分在三维空间有突起的短分枝, 突起的长度在 400 nm 左右。继续增大 $n_{\text{W}}/n_{\text{Pb}}$ 比, 当 $n_{\text{W}}/n_{\text{Pb}}$ 比为 3:2 时, 产物的形貌由枝状结构转变成短棒状 ($C_{\text{Na}_2\text{WO}_4}=0.396 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{PbAc}_2}=0.264 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 短棒直径约 $1.4 \mu\text{m}$, 长度在 $4\sim 7 \mu\text{m}$ 之间。XRD 图(图 2c)表明枝状结构 PbWO_4 和棒状结构 PbWO_4 的峰的位置一致, 所有的衍射峰都能很好的与四方晶系 PbWO_4 (JCPDS No.19-0708)相对应, 表明样品为纯的四方相 PbWO_4 。图 2d 为产物的 TEM 图, 进一步证实产物的形貌为短棒。高分辨透射电镜(HRTEM)图(图 2e)显示了其清晰的晶格条纹, 晶格间距为 0.326 nm , 对应四方相钨酸铅的(112)晶格间距, 其连续、规则的晶格排列表明样品为单晶结构。内嵌图片为对应的 FFT 图。显示了清晰的斑点(112)。图 2f、g 分别是短

棒状和枝状 PbWO_4 的 EDS 图。从图中可以看出只有铅、钨、氧的峰, 没有其他元素的峰出现。这 3 种元素的原子百分比和线状 PbWO_4 的相一致, 符合 PbWO_4 中各元素的化学计量比。这表明加入反应物的 $n_{\text{W}}/n_{\text{Pb}}$ 的比不同, 得到的产物的形貌不同, 产物的晶型发生改变, 但产物的组分组成不变。这表明过量的 Pb 或 W 改变体系的环境, 影响产物的形貌和晶型。

2.3 产物的形成机理

晶体的形貌除了由晶体的内部结构决定外, 外部因素如浓度、温度及起始原料中物质的比例也能影响产物的形貌和结构。为了获得产物的形成机理, 进行了一系列不同条件的实验。通过 SEM 检测了产物形貌演变过程。 PbWO_4 的溶度积常数 $K_{\text{sp}}=4.5\times 10^{-7}$, 当醋酸铅和钨酸钠的水溶液一混合立刻产生白色沉淀。图 3a、b 为 $n_{\text{W}}/n_{\text{Pb}}$ 比为 1:3 ($C_{\text{Na}_2\text{WO}_4}=0.132 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{PbAc}_2}=0.132 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时反应物溶液混合后, 水热处理前和水热处理 1 h 时获得产物的 SEM 图。图 3a 表明水热处理前, 产物为细短棒和小颗粒的混合物。水热处理 1 h 后, 可以清楚的观察到

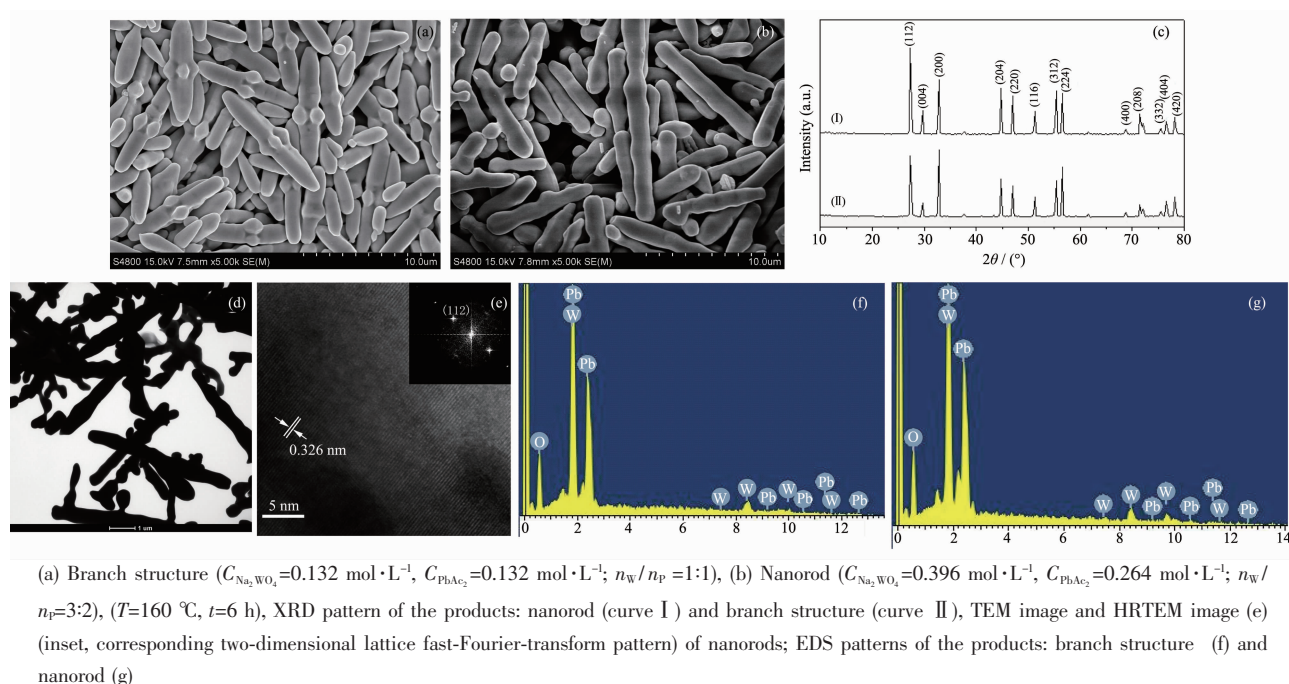


图 2 不同形貌钨酸铅的 SEM 图

Fig.2 SEM images of various morphologies of PbWO_4

形成了大量的纳米线,只有少量 PbWO_4 纳米粒子存在(见图 3b)。随着反应时间的延长,当反应 6 h 后,SEM 图(见图 1b)表明产物中的颗粒完全消失,只有 PbWO_4 纳米线存在。众所周知,奥斯特瓦尔德熟化是指在晶体生长过程中,较大粒子继续生长,小颗粒由于具有较大能量而逐渐溶解最后完全消失^[13-16]。以上实验结果和分析表明,当水热处理 PbWO_4 前驱物时, PbWO_4 小粒子由于具有较大能量而逐渐溶解,细短棒尖端由于具有大量的活性点作为 PbWO_4 的生长点,晶核在细短棒尖端重新聚集、生长,最终形成长的纳米线,这表明前驱物中存在的细短棒起了模板的作用。

图 3c 显示当 $n_{\text{W}}/n_{\text{Pb}}$ 比为 1:1($C_{\text{Na}_2\text{WO}_4}=0.132 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{\text{PbAc}_2}=0.132 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时反应物溶液混合后得到样品的形貌。可以看出,水热处理前 PbWO_4 的形貌即为枝状,同水热处理后相比,其枝状表面比较粗糙,由小的多面体以定向的方式搭接而成。这是由于当醋酸铅和钨酸钠混合时,立刻产生反应,在短时间内产生大量的晶核,形成 PbWO_4 的超饱和溶液,体系处于远离热力学平衡态,有利于枝状晶体的形成^[17-19]。晶核进一步生长形成纳米晶,由于纳米晶具有高的表面能,在热力学上不稳定,为了降低表面能,纳米晶进一步聚集。聚集过程中,表面能最高的晶面相互搭接的几率最大,相互搭接的小晶粒

取向一致,导致枝状 PbWO_4 晶体的形成。前驱物经过水热处理后,图 2a 表明产物的形貌产生一些改变,凹凸部分减少,表面变圆整。这是因为水热过程中较小的粒子由于表面能高,重新溶解,在分枝表面重新生长,导致分枝的凸部变的圆滑,这与典型的 Ostwald 熟化过程一致。图 3d 是 $n_{\text{W}}/n_{\text{Pb}}$ 比为 3:2 ($C_{\text{Na}_2\text{WO}_4}=0.396 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{\text{PbAc}_2}=0.264 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时反应物溶液混合后,水热处理前产物的形状。从图中可以看出,产物中粗短棒和不规则粒子共存。水热处理 6 h 后不规则粒子消失,产物为均一的短棒(图 2b),这种现象属于 Ostwald 熟化过程。

根据以上的实验结果和分析,提出了不同形貌 PbWO_4 可能的形成原因。图 4 为产物形成机理的示意图:首先,当醋酸铅和钨酸钠的水溶液混合时,立刻产生大量的晶核,形成了 PbWO_4 的超饱和溶液进而产生高的化学势,有利于低维结构的材料形成,晶核在溶液中一直进行着布朗运动,相互碰撞、聚集,为了降低体系的能量,粒子调整方向以一定的方向搭接,由于起始溶液中 Pb^{2+} 或 WO_4^{2-} 的 $n_{\text{W}}/n_{\text{Pb}}$ 比不同,使体系的化学势不同而且改变了晶面的生长速率,因此得到了不同形貌的产物。当水热处理前驱物时,溶液中的小粒子由于具有较高的能量,在水热处理过程中又重新溶解在溶液中,以大粒子表面的高活性点为生长点继续生长,最终得到

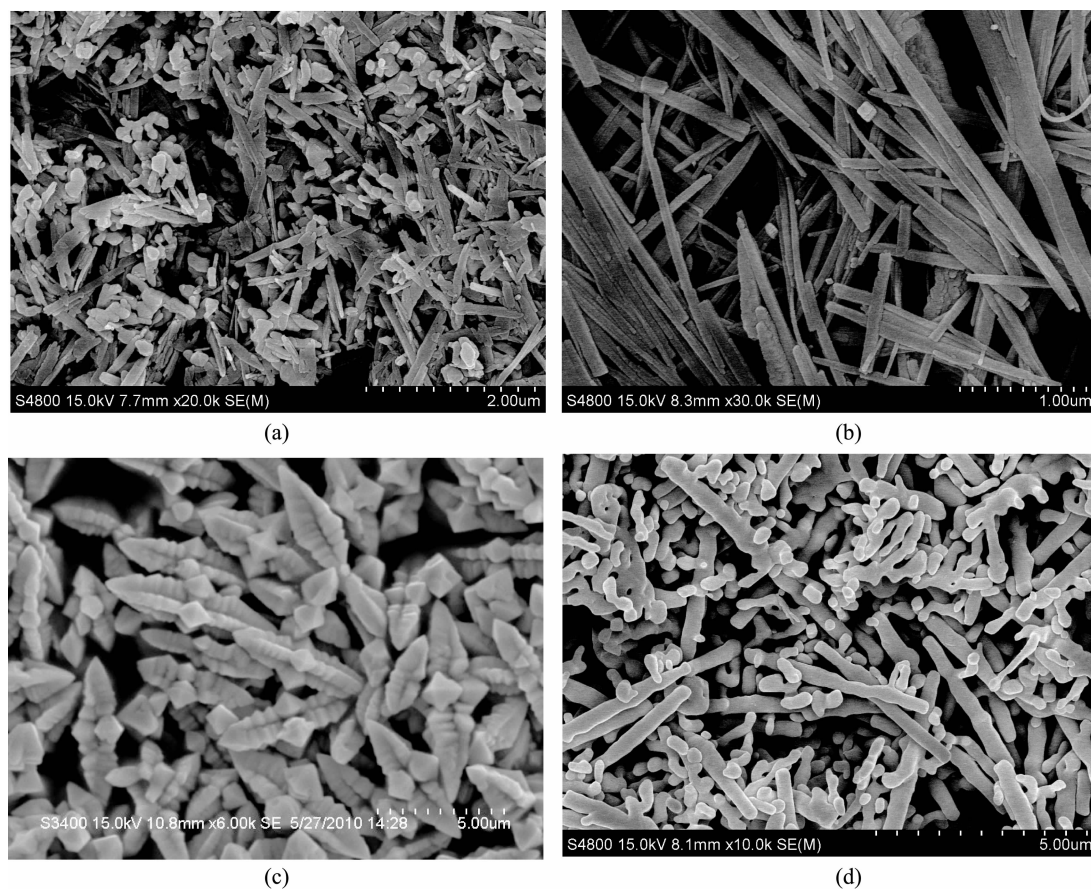


图3 (a) 水热处理前线状 PbWO_4 的 SEM 图, (b) 水热处理 1 h 获得的线状 PbWO_4 的 SEM 图, (c) 水热处理前枝状 PbWO_4 的 SEM 图, (d) 水热处理前短棒状 PbWO_4 的 SEM 图

Fig.3 (a) SEM image of PbWO_4 nanowires before hydrothermal treatment, (b) SEM image of PbWO_4 nanowires after hydrothermal treatment for 1 h, (c) SEM image of PbWO_4 branch structure before hydrothermal treatment, (d) SEM image of PbWO_4 nanorod before hydrothermal treatment

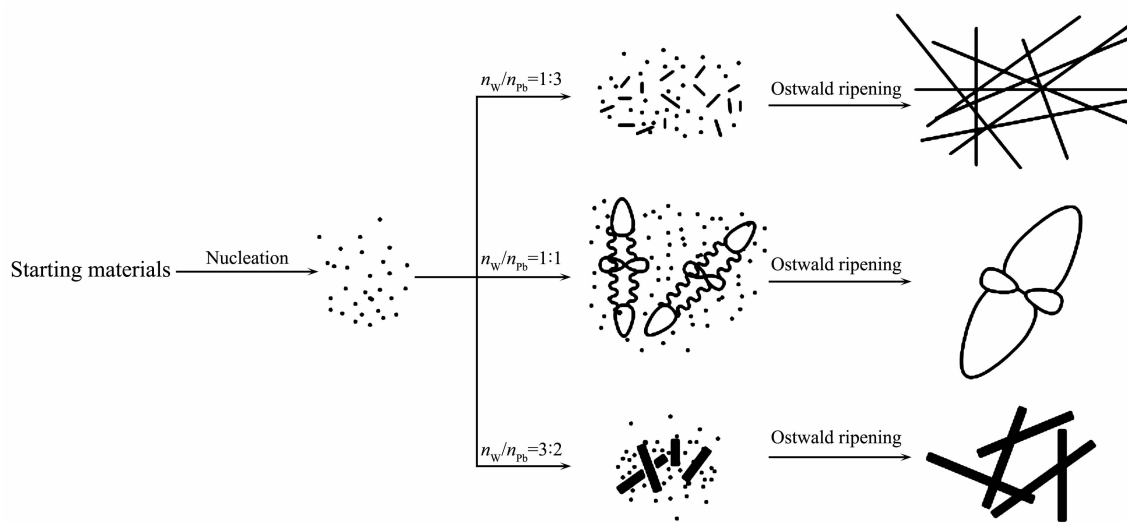


图4 不同形貌产物的形成机理示意图

Fig.4 Schematic illustration of the formation mechanism of various morphologies of the products

表面光滑的分枝结构、长的纳米线和棒。由以上可知在形成不同形貌的 PbWO_4 时“取向搭接”和

“Ostwald 熟化作用”是两个主要因素。但铅、钨的 n_w/n_{pb} 比不同从而形成不同形貌的前驱物及得到不同

的产物相结构机理还不十分清楚,仍需要在将来继续进行研究。

2.4 产物的荧光性能

金属钨酸盐展现出蓝光发射光谱,主要来自于 WO_4^{2-} 基团的辐射跃迁。图 5 为线状、短棒状及枝状 PbWO_4 在激发波长为 381 nm 时的荧光发射光谱。图 5 表明,短棒状和枝状 PbWO_4 的荧光发射峰的位置相同,最强峰在 424 nm,其余的峰的位置分别在 485 nm, 519 nm 和 665 nm, 其中 424 nm 处的发射峰属蓝光发射,为 PbWO_4 的本征发光,来自于受 Pb^{2+} 扰动的 WO_4^{2-} 基团的发光^[20],由 WO_4^{2-} 基团内电子在 ${}^1T_2-{}^1A_1$ 之间的跃迁引起^[21-22]。485 nm、520 nm 处的发射峰属绿光发射,可能来源于由受激的 Pb^{2+} 敏化的 WO_3+F 或 $\text{WO}_4^{2-}+\text{O}_i$ 发光中心^[8,20,23]。665 nm 处的发射峰属红光发射,来源于某些复合缺陷中心,如“ $\text{Pb}^{3+}+\text{V}_o+\text{F}$ ”^[20]。同短棒状、枝状 PbWO_4 的发射峰相比,纳米线的最强峰也在 424 nm 处,且出现了宽化现象。但在 665 nm 处的发射峰消失,在 611 nm 和 693 nm 处出现了 2 个红光发射峰。文献表明, PbWO_4 的荧光性能对其形貌、尺寸和晶体结构非常敏感^[6,24-25]。图 5 表明同分枝结构和纳米棒形貌的 PbWO_4 相比, PbWO_4 纳米线在 424 nm 处的发射峰较强且出现了宽化现象。这可能归因于 PbWO_4 为直径较小的纳米线且晶型为单斜相。根据这些性能, PbWO_4 微晶有望应用在光电材料方面。

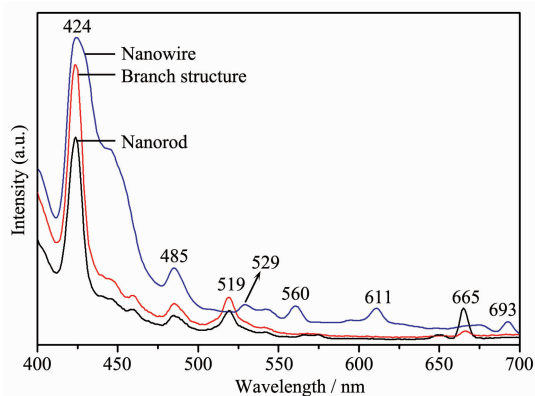


图 5 不同形貌产物的荧光(PL)图谱

Fig.5 Photoluminescence spectra of various morphologies of the products

参考文献:

[1] LI Jian-Yu(李建宇). *The Rare Earth Luminescent Materials and its Application* (稀土发光材料及其应用). Beijing: Chemical Industry Press, **2003**:362-363

[2] LIN Jia-Min(林家敏), XIE Ji-Min(谢吉民), LÜ Xiao-Meng(吕晓萌), et al. *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2007**, **35**:1503-1507

[3] QIN Zu-Zeng(秦祖赠), LIU Zi-Li(刘自力), YANG Ke-Di(杨克迪), et al. *J. Chem. Eng. Chin. Univ. (Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao)*, **2009**, **23**:339-344

[4] Zhang Q, Yao W T, Chen X Y, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**, **7**(8):1423-1431

[5] Wang G Z, Hao C C. *Mater. Res. Bull.*, **2009**, **44**:418-421

[6] Geng J, Zhu J J, Lu D J, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**, **45**:8403-8407

[7] Chen D, Shen G Z, Tang K B, et al. *J. Phy. Chem. B*, **2004**, **108**:11280-11284

[8] YANG Yu-Guo(杨玉国), GAO Shu-Liang(曹树梁), XU Jian-Hua(许建华), et al. *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2007**, **35**:1495-1497

[9] Liu B, Yu S H, Li L J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**:4745-4750

[10] WANG Bing-Xi(王炳喜), ZUO Zheng-Hu(左正笏). *J. Synth. Cryst. (Rengong Jingti Xuebao)*, **2008**, **37**:1295-1299

[11] GUO Ling(郭玲), ZHANG Xu(张旭), WANG Gang(王刚), et al. *Chem. Eng. (Huaxue Gongchengshi)*, **2009**, **163**:07-10

[12] George T, Joseph S, Sunny A, et al. *J. Nanoparticle Res.*, **2008**, **10**:567-575

[13] Sugimoto T. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1987**, **28**:65-108

[14] Roosen A R, Carter W C. *Physica A*, **1998**, **261**:232-247

[15] Sun Y G, Yin Y D, Mayers B T, et al. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**:4736-4745

[16] Caswell K K, Bender C M, Murphy C J. *Nano Lett.*, **2003**, **3**:667-669

[17] DENG Chong-Hai(邓崇海), HU Han-Mei(胡寒梅), DING Ming(丁明), et al. *Bull. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Tongbao)*, **2007**, **26**:452-455

[18] HUANG Qiong(黄琼), ZHAO Shan-Rong(赵珊茸). *J. Synth. Cryst. (Rengong Jingti Xuebao)*, **2002**, **31**:486-489

[19] CUI Cai-Ping(崔彩萍), HUANG Hui(黄辉), DUAN Xiao-Hui(段晓惠), et al. *Chin. J. Energ. Mater. (Hanneng Cailiao)*, **2009**, **17**:660-663

[20] Lecoq P, Dafinei I, Auffray E, et al. *Nucl. Instrum. Methods Phys Res Sect A*, **1995**, **365**:291-298

[21] Tanaka K, Suzuki S, Choo C K. *J. Appl. Phys.*, **2004**, **95**:1294-1300

[22] YANG Ping(杨平), TIAN Lian-Hua(田莲花), TIAN Rong(田荣). *Chin. J. Lumin. (Faguang Xuebao)*, **2009**, **30**:768-772

[23] Qi Z M, Shi C S, Zhou D F, et al. *Physica B*, **2001**, **307**:45-50

[24] An C H, Tang K B, Shen G Z, et al. *Mater. Lett.*, **2002**, **57**:565-568

[25] Wang G Z, Hao C C, Zhang Y F. *Mater. Lett.*, **2008**, **62**:3163-3166