

碳酸盐共沉淀法合成 $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$ 纳米粉体及性能表征

王鹏贺 王能利* 张希艳

(长春理工大学材料科学与工程学院, 长春 130022)

摘要: 分别以硫酸铵、聚丙烯酰胺和聚乙二醇为分散剂, 采用碳酸盐共沉淀法合成了 Er^{3+} 掺杂 Lu_2O_3 纳米粉体。应用 FTIR、TG-DSC、XRD、SEM 等测试方法研究了前驱沉淀物的热分解过程, 以及不同类型分散剂对 $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$ 纳米粉体晶粒尺寸和分散性的影响。结果表明, 以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 PAM 为分散剂时, 前驱体经 1 000 °C 煅烧 2 h 所得粉体为粒径在 50~70 nm 之间的球形颗粒, 粉体分散性较好。此外, 探讨了在 980 nm 激光激发下 $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$ 粉体的上转换发光性能。

关键词: $\text{Er}^{3+}\text{:Lu}_2\text{O}_3$; 碳酸盐; 共沉淀法; 纳米粉体; 上转换

中图分类号: O614.3; TQ17

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)11-2335-06

Carbonate Co-precipitation Synthesis of $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$ Nano-powders and Its Property Characterization

WANG Peng-He WANG Neng-Li* ZHANG Xi-Yan

(School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: Er^{3+} -doped Lu_2O_3 nano-powders were synthesized by co-precipitation process with NH_4HCO_3 as precipitant and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, PAM, and PEG-400 as dispersants, respectively. The decomposition process of the precursor and effects of dispersants on the particle size distribution and dispersivity of obtained $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$ nano-powders were investigated by FTIR, TG-DSC, XRD and SEM methods. The results indicate that powders calcined at 1 000 °C for 2 h with the doping of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and PAM exhibit homogeneously spherical morphology and good dispersivity, and the particle size are between 50 and 70 nm. The up-conversion luminescence properties of the $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$ nano-powders under excitation of 980 nm laser diode (LD) are also discussed.

Key words: $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$; carbonate; co-precipitation process; nano-powder; up-conversion

氧化镨(Lu_2O_3)是具有广阔应用前景的立方晶系倍半氧化物材料,它具有极高的密度($9.42 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 左右),使得它对包括 X 射线和 γ 射线在内的各类射线具有很高的光吸收系数,在数字射线成像技术及荧光检测系统中有着重要应用^[1-2]。 Lu_2O_3 价带和导带间能带间隙很宽(6.5 eV),可容纳许多激活剂离子的发射能级,有利于不同材料组成发光体系的设计。同时, Lu_2O_3 具有立方晶系结构,光学各向同性,便于制备出多晶透明陶瓷材料,其高的导热系数($12.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)、良好的化学、力学性能稳定性以

及低的声音能量(600 cm^{-1}),为陶瓷闪烁体和高功率激光器的激光增益介质材料提供了选择^[3-6]。在作为发光材料激活中心的各种稀土离子中, Er^{3+} 离子具有独特的优势, Er^{3+} 离子有着丰富的能级,使得 Er^{3+} 掺杂纳米材料在生物、医学、环境检测以及军事领域都有着广阔的应用前景^[7-10]。

目前,已经报道了几种稀土掺杂 Lu_2O_3 基发光粉体及薄膜材料的制备方法。Zych 等^[2]利用尿素作燃料,采用凝胶燃烧法合成了平均粒径为 15~25 nm 的 Lu_2O_3 纳米粉体,然后利用真空烧结获得了半透

收稿日期:2011-12-15。收修改稿日期:2012-06-09。

国家自然科学基金(No.50472027)及吉林省科技发展计划项目(No.20090348)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wang_nengli@sina.com

明的陶瓷样品, 并采用 HRTEM 对前驱粉体和烧结体的结构进行了研究。García-Murillo 等^[11]采用 sol-gel 法制备了 Eu^{3+} 掺杂 Lu_2O_3 薄膜闪烁体, 研究了 UV 和 X-射线激发下薄膜的发光性能。Capobianco 等^[12]利用溶液燃烧法合成平均粒径为 50 nm 的 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 纳米粉体, 但主要报道了对纳米粉体和烧结体的光谱性能的研究, 对粉体合成及性能研究未做详细报道。近年来, 国内的相关研究单位也开展了 Lu_2O_3 基纳米发光材料的研究, 主要集中在 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$ ^[13]、 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ^[14] 和 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ ^[14] 等发光粉体的制备及闪烁性能研究, 但目前尚未见有关对 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 粉体合成及上转换发光性能研究的详细报道。

在湿化学反应中, 溶液中固相颗粒的团聚程度取决于颗粒间相互作用力。在水溶液中添加分散剂可以改变固相颗粒的表面化学性能, 从而改变分散相固体颗粒之间的相互作用, 改善粉体颗粒的分散性能。本文基于碳酸盐共沉淀法制备 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 纳米粉体, 研究实验过程中不同类型的分散剂(硫酸铵、聚丙烯酰胺和聚乙二醇) 对纳米粉体形貌及结构的影响, 并对其上转换发光性能进行了探讨。

1 实验部分

1.1 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 纳米粉体的制备

将分析纯的 Lu_2O_3 和 Er_2O_3 按化学式 $(\text{Lu}_{0.98}\text{Er}_{0.02})_2\text{O}_3$ 精确称量, 溶于浓硝酸, 配制浓度为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ 溶液。以 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NH_4HCO_3 为沉淀剂, 用氨水调节沉淀剂的 pH 值在 8.5~9.0 之间, 以保证在 RE^{3+} ($\text{RE}=\text{Er}, \text{Lu}$) 完全沉淀的同时前驱体具有最大的 CO_3^{2-} 含量。将先前配制的 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ 溶液等分为 A、B、C、D 4 组, 其中 A、B、C 分别引入硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、聚丙烯酰胺(PAM)和聚乙二醇(PEG-400)作为分散剂, 掺杂量均为 3wt%。D 为对比实验组分, 即只经无水乙醇洗涤, 无其它分散剂引入。室温条件下, 将 NH_4HCO_3 溶液以 $2\sim 3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度滴加到剧烈搅拌的 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中。滴定终点 pH 值控制在 8.5 左右, 然后继续搅拌 30 min, 静置 1 h 后抽滤。前驱体沉淀经去离子水洗涤数次后, 用超声波分散于无水乙醇中, 10 min 后再次抽滤, 经无水乙醇洗涤 2~3 次后, 将前驱体沉淀置于 90°C 的烘箱内干燥 24 h 后, 在气氛中 1000°C 煅烧 2 h 得到 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 纳米粉体。

1.2 样品表征

采用日本理学 Ultima IV 型 X 射线衍射仪对纳

米粉体样品进行物相分析, 辐射源为 $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda=0.15406 \text{ nm}$), 管电压为 40 kV, 管电流 20 mA; 采用 NETZSCH-STA409PC 综合热分析仪进行前驱体的差热-热重(TG/DSC)分析, 测量气氛为氮气气氛, 升温速度为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; 应用 Shimadzu FTIR-8400S 红外光谱仪测试前驱物及纳米粉体的红外吸收光谱(FTIR), 试样采用 KBr 混合压片; 采用日本 JEOL 公司的 JSM-6701F 型扫描电子显微镜(SEM)观察粉体的颗粒形貌, 加速电压 5.0 kV; 采用日本岛津 RF-5301PC 型荧光分光光度计测试 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 纳米发光粉体的发光光谱, 激发源为 980 nm 二极管激光器。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 前驱体的结构及热稳定性分析

稀土(RE)碳酸盐沉淀有两种形式, 正盐 $\text{RE}_2(\text{CO}_3)_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 或者为碱式盐 $\text{RE}(\text{OH})\text{CO}_3$, 生成何种沉淀, 取决于沉淀剂中所含离子的种类和浓度。正滴定过程中, 溶液中 CO_3^{2-} 的浓度会随着 NH_4HCO_3 溶液滴入而提高, 但由于滴定速度缓慢, 在滴定的初期 RE^{3+} ($\text{RE}=\text{Lu}, \text{Er}$) 离子周围的 CO_3^{2-} 的浓度相对较低, 所以更易生成碱式盐 $\text{RE}(\text{OH})\text{CO}_3$, 随着滴定的进一步进行, 溶液体系中 CO_3^{2-} 的浓度不断升高, 从而抑制 $\text{RE}(\text{OH})\text{CO}_3$ 生成, 开始生成 $\text{RE}_2(\text{CO}_3)_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$, 滴定结束后终产物为 $\text{RE}(\text{OH})\text{CO}_3$ 和 $\text{RE}_2(\text{CO}_3)_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的复合前驱体^[15,16]。在随后的煅烧过程中, 复合前驱体受热发生分解, 经过结晶水和 CO_2 脱除等过程, 最后分解为 RE_2O_3 粉体。

图 1 为前驱体及不同分散剂制备的 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 纳米粉体的 FTIR 谱。在图 1(a)中, 3416 cm^{-1} 附近的吸收谱带是由于水的 O-H 伸缩振动引起的, 在 1526 cm^{-1} 和 1396 cm^{-1} 附近的吸收峰源于 CO_3^{2-} 的非对称伸缩振动, 1089 cm^{-1} 和 839 cm^{-1} 吸收峰分别源于 CO_3^{2-} 的对称伸缩振动和面外弯曲振动。从图 1(b)可以看出, 1000°C 煅烧后, 位于 $400\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 的低频区又出现了 $463, 495, 578 \text{ cm}^{-1}$ 等谱峰, 这是 Lu_2O_3 晶相金属与氧原子间特征 M-O 键振动谱峰, 标志着复合前驱体的完全分解及 Lu_2O_3 晶相的形成。采用不同分散剂经 1000°C 煅烧 2 h 制备的纳米粉体的 FTIR 图谱峰形一致, 说明分散剂的引入对粉体结构没有明显影响。从图 1(b)还可以看出, 煅烧后粉体中 CO_3^{2-} 的对称伸缩振动 (1089 cm^{-1}) 和面外弯曲振动 (839 cm^{-1}) 吸收峰已经消失, 粉体在 1526 cm^{-1} 和 1396 cm^{-1} 处的弱吸收峰是由于样品

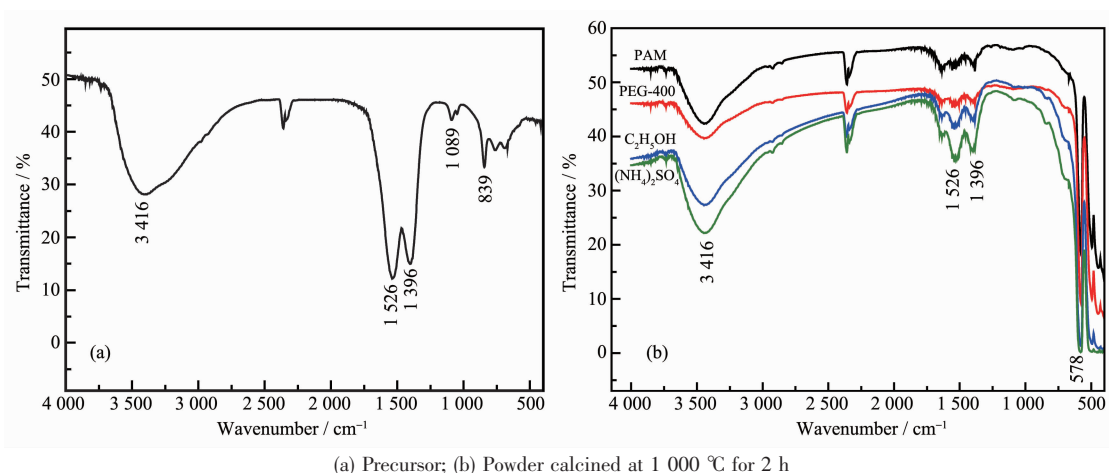
图 1 前驱体及 $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$ 纳米粉体的红外吸收光谱

Fig.1 FTIR spectra of the precursor and nano-powders calcined at 1 000 °C for 2 h

吸附了空气中的 CO_2 和 H_2O 所致,但其吸收峰强度相比于图 1(a)已经大大减弱,说明 CO_3^{2-} 的含量已经大大降低。图 2 为前驱体 TG/DSC 曲线。从 TG 曲线可以看出,样品质量损失是个连续的过程。200℃之前的质量损失主要是由于样品表面吸附水蒸发引起的,质量损失 5.9%;主要的质量损失发生在 600~750 °C 之间,几乎占了总质量损失的 65.5%,这是由于结晶水的脱除以及复合前驱体的分解引起的,对应于 DSC 曲线上位于 629 °C 和 716 °C 的两个吸热峰。750 °C 之后 TG 曲线出现平台,表明热分解过程的基本完成及 Lu_2O_3 晶相的形成,这和 FTIR 分析结果相一致。

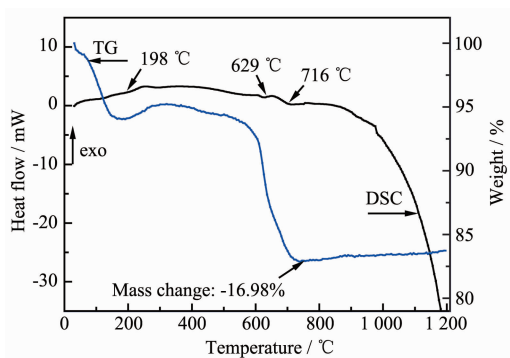


图 2 前驱体的 TG/DSC 曲线

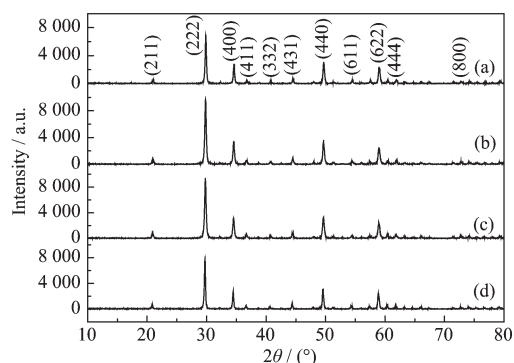
Fig.2 TG/DSC curves of the as-synthesized precursor

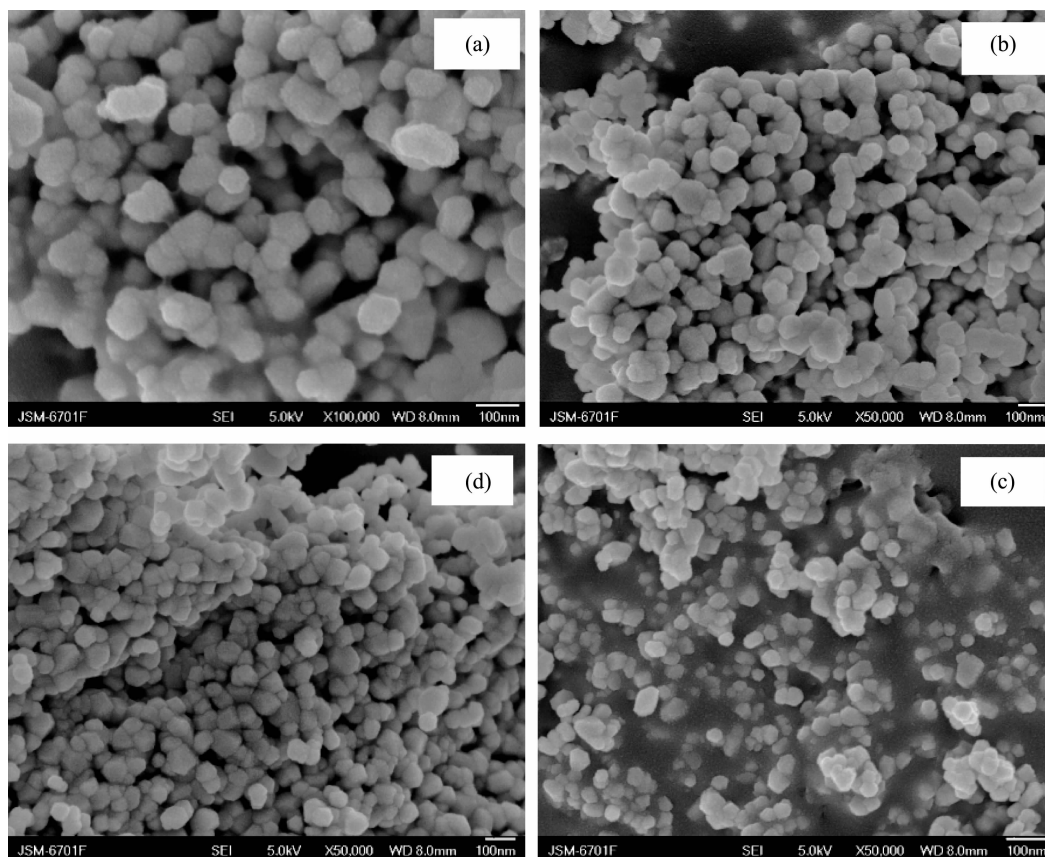
2.2 $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$ 纳米粉体的 XRD 和 SEM 分析

图 3 为前驱体经过 1 000 °C 煅烧 2 h 获得的 $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$ 粉体的 XRD 图。图 3(a) 粉体的前驱体只经无水乙醇洗涤,图 3(b)、(c)、(d) 采用的分散剂分别为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、PAM 和 PEG-400。可以看出,前驱体经 1 000 °C 煅烧 2 h 后,粉体 XRD 图的衍射峰与 PDF

No.12-0728 完全一致,说明粉体均转化为单一的立方晶系 Lu_2O_3 相。利用 Scherrer 公式计算的 4 种粉体的晶粒尺寸分别为 71、55、52 和 30 nm。通过 XRD 图的对比可以看出,引入分散剂后制备的纳米粉体具有更高的衍射强度,表明分散剂的引入对于促进 $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$ 粉体的晶粒发育以及晶粒的细化有一定的作用。图 4 为 1 000 °C 煅烧 2 h 的 $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$ 粉体的 SEM 形貌,可以看出,只以无水乙醇洗涤的粉体分散效果较好,但粒径分布较宽,在 60~90 nm 之间;而添加了 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 PAM 的 $\text{Er}^{3+}\text{:Lu}_2\text{O}_3$ 粉体为均匀的球形颗粒,粒径分布均匀且有好的分散性,粒径均在 60 nm 左右,粉体的这种性质对形成致密的陶瓷烧结体特别有利^[15-17];以 PEG-400 为分散剂时,所得粉体粒径最小,但粉体团聚严重,分散性较差,这和 XRD 分析的结果是一致的。

粉体形貌的差异与不同类型分散剂的分散机理密切的关系。当以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作为分散剂时, SO_4^{2-}

图 3 $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$ 粉体的 XRD 图Fig.3 XRD patterns of $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$ nano-powders calcined at 1 000 °C for 2 h



(a) $C_2H_5O_{16}$; (b) $(NH_4)_2SO_4$; (c) PAM; (d) PEG-400

图 4 $Lu_2O_3:Er^{3+}$ 纳米粉体的 SEM 形貌

Fig.4 SEM images of $Lu_2O_3:Er^{3+}$ nano-powders doped with different dispersants

离子与固相颗粒表面的金属阳离子结合,提高了胶体沉淀物颗粒表面的 ζ 电位,使得颗粒之间的斥力增加,使固相颗粒在水中处于静电稳定状态。此外,经 SO_4^{2-} 分散的先驱体粉体,在高温煅烧过程中由于 SO_4^{2-} 阻碍物质表面扩散的进行,因此易得到超细、单分散的煅烧产物^[17,18]。PAM 和 PEG-400 均为聚合物分散剂,PAM 吸附到纳米颗粒上后,可以改变固体颗粒表面状态,其长分子链吸附在纳米颗粒表面的缺陷及悬空键上,可以提供空间位阻屏蔽,弱化了颗粒间的相互连接,从而有效地阻碍纳米颗粒的团聚。而 PEG-400 由于分子量小,高分子长链对固体颗粒的束缚较小,空间位阻效应减弱,从而影响粉体的分散性^[19,20]。

2.3 $Er^{3+}:Lu_2O_3$ 纳米粉体的上转换发光性能分析

图 5 为采用不同分散剂制备的 $Lu_2O_3:Er^{3+}$ 纳米粉体在 980 nm LD 激发下的上转换发光光谱。样品的上转换发光主要表现为波长范围在 500~570 nm 的绿光发射和发射中心在 660 nm 的红光发射,分别对应于 Er^{3+} 的 $^2H_{11/2}/^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁。

其中绿光发射有两个发射峰,对应的中心波长分别为 526 nm 和 553 nm。可以看出,不同分散剂的引入对粉体的上转换发光性能有一定影响,采用 $(NH_4)_2SO_4$ 和 PAM 做分散剂的粉体有较好的发光性能,而采用 PEG-400 做分散剂的样品发光性能相对较差。结合 XRD 和 SEM 的分析可见,采用 $(NH_4)_2SO_4$ 和 PAM 做分散剂的样品衍射强度高,颗粒形状及粒径均匀,说明其晶格发育完善、晶格缺陷较少,这对提

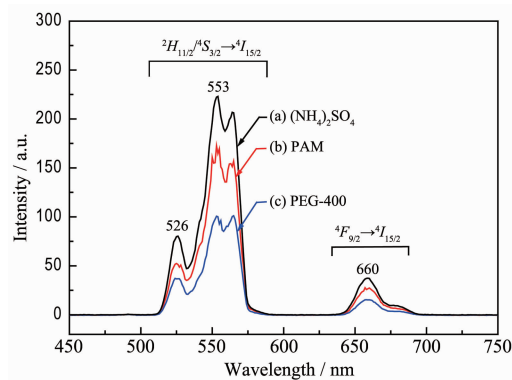


图 5 $Lu_2O_3:Er^{3+}$ 纳米粉体的上转换发光光谱

Fig.5 Up-conversion Spectra of $Lu_2O_3:Er^{3+}$ nanopowder

高发光强度是有利的;而以 PEG 做分散剂的粉体粒径过小,粉体团聚严重,从而影响其发光性能。文献^[21]也研究了分散剂对纳米粉体发光性能的影响。研究表明,适量 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的添加有利于改善氨水沉淀法合成的 $(\text{Y}, \text{Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 跃迁态上的发射相对峰强度。添加量为 3% 时, $(\text{Y}, \text{Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体的分散性得到了极大改善, 并有完整的 XRD 衍射峰, 光谱的发射峰最强, 而且发射峰强度与粉体的颗粒状态(尺寸、团聚等)不同相对应。可见通过控制分散剂的种类和含量来调节粉体颗粒尺寸和团聚状态, 能够有效改善纳米粉体的发光性能, 这与本文的研究结果是一致的。

已有研究表明,上转换发光强度(I_{up})与激发功率(P)之间存在如下关系: $I_{up} \propto P^n, n=1, 2, 3, \dots$,其中 n 代表发射一个上转换光子需要的激发光子数^[22-24]。图 6 为 $\text{Er}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ 纳米粉体上转换发光强度和激发光功率间的双对数曲线。从图中可以看出,526 nm、553 nm 绿光发射和 660 nm 的红光发射的发光强度均随激发功率的增大而显著增强,对应的 $\ln I - \ln P$ 拟合直线的斜率 n 值分别为 1.84、1.75、1.64,均小于 2,且各条拟合直线都呈现很高的相关度,表明绿光和红光上转换过程均为双光子过程。

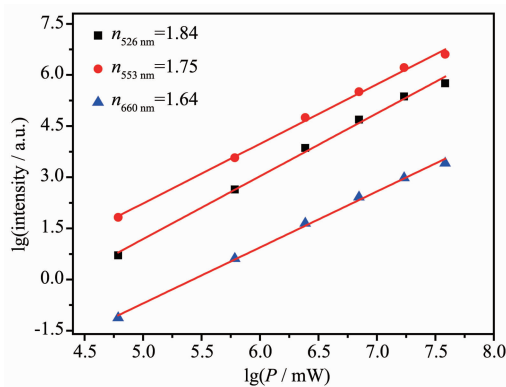


图 6 上转换发光强度(I_{up})与激发光功率(P)间的双对数曲线

Fig.6 Plot of natural logarithm intensity of the up-conversion emission (I_{up}) versus natural logarithm pumped power (P)

有关 Er^{3+} 的上转换发光机制, 许多文献都有报道 (如图 7 所示)。 Er^{3+} 基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 上的电子吸收 1 个 980 nm 光子后跃迁到 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级, 接下来一部分电子通过多声子弛豫到 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级。另一部分电子则再次吸收 1 个 980 nm 光子, 通过能量传递到达 $^4\text{F}_{7/2}$, 然后通过声子辅助能量转移 (Phonon-assisted Energy

Transfer, PET) 过程无辐射弛豫到 $^2H_{1/2}$, $^4S_{3/2}$ 和 $^4F_{9/2}$ 能级, 同时 $^4I_{13/2}$ 能级上的电子通过能量传递跃迁至 $^4F_{9/2}$ 。当处于各激发态能级上的电子跃迁回基态时, 就会分别产生发光中心位于 526 nm 和 553 nm 的绿光以及位于 660 nm 红光发射, 分别对应于铒离子的 $^2H_{1/2}/^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁^[12,25,26]。

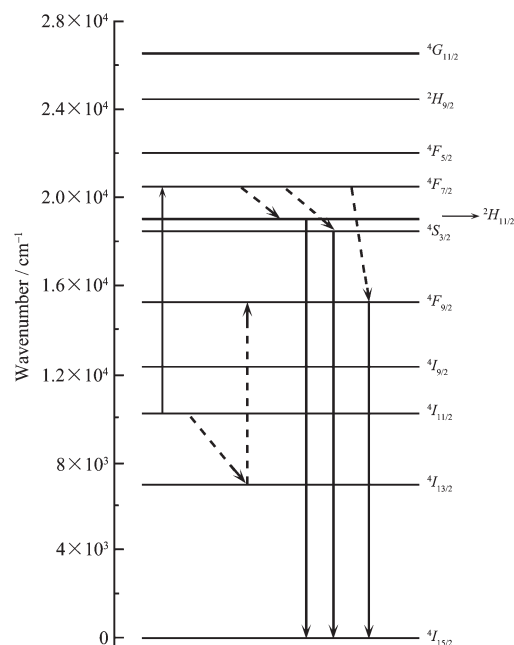
图 7 Er^{3+} 的上转换发光过程

Fig.7 Up-conversion process of Er^{3+} ions

3 结 论

以 NH_4HCO_3 为沉淀剂, 采用化学共沉淀法合成了 $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$ 纳米晶上转换发光材料, 研究了不同分散剂对粉体形貌、结构及上转换发光性能的影响。结果表明, 以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 PAM 做分散剂时, 前驱体经 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 2h , 获得的 $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$ 纳米粉体为均匀的球形颗粒, 粒径为 $50\sim 70\text{ nm}$, 分散性较好。 $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$ 纳米粉体的上转换发光光谱有两个发光带, 其中绿光中心波长为 526 nm 和 553 nm , 红光的中心波长为 660 nm , 分别对应铒离子的 ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁, 两者均为双光子发射, 以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 PAM 做分散剂的样品有着比以 PEG-400 做分散剂的样品更好的上转换发光性能。

参考文献:

- [1] Zych E, Wawrzyniak M, Kossek A, et al. *J. Alloys Compd.*, **2008,451**:591-594

- [2] Zych E, Hreniak D, Strk W, et al. *J. Alloys Compd.*, **2002**, **341**:391-394
- [3] SHI Ying(施鹰), CHEN Qi-Wei(陈启伟), SHI Jian-Lin(施剑林). *J. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2008**, **36**(6): 805-810
- [4] Zhou D, Shi Y, Xie J, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2009**, **92**: 2182-2187
- [5] Li L, Wang X, Wei X, et al. *Physica B*, **2011**, **406**:609-613
- [6] Baer C R E, Kränkel C, Saraceno C J, et al. *Opt. Lett.*, **2009**, **34**:2823-2825
- [7] LI Yan-Hong(李艳红), ZHANG Yong-Ming(张永明), ZHANG Yang(张杨), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(10):1675-1678
- [8] DING Jun(丁君), YANG Qiu-Hong(杨秋红), TANG Zai-Feng(唐在峰), et al. *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2007**, **56**(4):2207-2211
- [9] Chen G Y, Liang H J, Liu H C, et al. *J. Appl. Phys.*, **2009**, **105**(114315):1-5
- [10] XIAO Si-Guo(肖思国), YANG Xiao-Liang(阳效良), DING Jian-Wen(丁建文), et al. *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2009**, **58**(1):165-173
- [11] García-Murillo A, Luyer C L, Dujardin C, et al. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **2002**, **486**:181-185
- [12] Capobianco J A, Vetrone F, Boyer J C, et al. *Opt. Mater.*, **2002**, **19**:259-268
- [13] GUO Ru-Wang(郭如旺), GUO Chang-Xin(郭常新). *J. Chin. Rare Earth Soc. (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2007**, **25**(5):533-539
- [14] XU Mei(徐美), ZHANG Wei-Ping(张慰萍), JIANG Yin(江寅), et al. *Chin. J. Lumin. (Faguang Xuebao)*, **2005**, **26**(2):581-586
- [15] WEN Lei(闻雷), SUN Xu-Dong(孙旭东). *J. Chin. Rare Earth Soc. (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2003**, **21**(2):166-169
- [16] WEN Lei(闻雷), QI Lu(其鲁), SUN Xu-Dong(孙旭东), et al. *Chin. J. Nonferrous Metals. (Zhongguo Youse Jinshu Xuebao)*, **2006**, **16**(2):235-240
- [17] WEN Lei(闻雷), SUN Xu-Dong(孙旭东), QI Lu(其鲁), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2006**, **21**(3):539-546
- [18] WANG Jie-Qiang(王介强), TAO Zhen-Dong(陶珍东), SUN Xu-Dong(孙旭东). *J. Chin. Rare Earth Soc. (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2003**, **21**(1):15-18
- [19] LIU Qian(刘茜), GAO Lian(高濂), YAN Dong-Sheng(严东升), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **1996**, **11**(2): 281-285
- [20] WANG Yi(王毅), NIU Yong-Xiao(牛永效), WANG En-De(王恩德), et al. *J. Northeastern Univ. (Dongbei Daxue Xuebao)*, **2007**, **28**(5):680-682
- [21] 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
- [22] Pandozzi F, Vetrone F, Boyer J C, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:17400-17405
- [23] Guo H, Dong N, Yin M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 19205-19209
- [24] 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
- [25] LUO Jun-Ming(罗军明), LI Yong-Xiu(李永绣), DENG Li-Ping(邓莉萍). *Spectrosc. Spectral Anal. (Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2008**, **28**(10):2254-2257
- [26] ZHANG Jian(章健), WANG Shi-Wei(王士维), AN Li-Qiong(安丽琼), et al. *Chin. J. Lumin. (Faguang Xuebao)*, **2005**, **26**(6):789-793