

高质量 NaNdF_4 六方棱柱纳米棒的水热形貌控制合成及发光性质

陶 锋^{*,1,2} 阮东城¹ 胡从荣¹ 程 翔¹ 王志俊^{1,2} 疏 达¹ 王 海¹ 孙宇峰^{1,2}

(¹ 安徽工程大学机械与汽车工程学院, 芜湖 241000)

(² 安徽高性能有色金属省级实验室, 芜湖 241000)

摘要: 采用水热法在温和的条件下合成了具有规则外形的六方棱柱状 NaNdF_4 纳米棒。X 射线衍射(XRD)分析表明:产物为纯六方相 NaNdF_4 , 场发射扫描电镜(SEM)分析表明产物形貌为棱柱状纳米棒, 长约为 550 nm, 棒的端部呈规则六边形, 边长约为 85 nm。高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和选区电子衍射(SD)显示所得样品为良好的单晶。 NaNdF_4 晶体的生长动力学过程表明:螯合剂(EDTA-Na₂)与稀土金属离子间的螯合作用受 pH 值影响, 导致成核速度变化, 进而影响 NaNdF_4 纳米晶的最终尺寸和形貌。室温下的 NaNdF_4 纳米棒的发光峰位于红外光范围($\lambda=892, 1\,058$, 和 $1\,342\text{ nm}$), 其最强发射峰位于 $1\,058\text{ nm}$, 对应于 Nd^{3+} 的 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2} f-f$ 跃迁。

关键词: 纳米晶; NaNdF_4 ; 水热合成; 形貌控制; 发光性质

中图分类号: O482.31 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)07-1593-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.203

Hexagonal NaNdF_4 Prismatic Nanorods: Morphology-Controlled Synthesis by Hydrothermal Method and Luminescence Properties

TAO Feng^{*,1,2} RUAN Dong-Cheng¹ HU Cong-Rong¹ CHENG Xiang¹

WANG Zhi-Jun^{1,2} SU Da¹ WANG Hai¹ SUN Yu-Feng^{1,2}

(¹School of Mechanical and Automotive Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu, Anhui 241000, China)

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

Abstract: Hexagonal NaNdF_4 nanorods with a regular prism were synthesized under mild conditions by hydrothermal method. X ray diffraction (XRD) study shows that pure hexagonal phase NaNdF_4 could be obtained under the current synthetic conditions. Scanning electron microscopy observations indicate that the as-obtained NaNdF_4 prismatic nanorods have a length of 550 nm, and the ends of the nanorods are a regular hexagon with a side length of 85 nm. Results also show that the chelating ability of EDTA-Na₂ on the rare earth metal ions changes with pH value, thus leading to the change of the nucleation rate, and further affecting the final size and morphology of NaNdF_4 nanocrystals. The results from luminescence properties indicate that NaNdF_4 Hexagonal prismatic nanorods show characteristic emission of $\text{Nd}^{3+}(f-f)$ at 892, 1 058, and 1 342 nm, and the strongest emission peak is at 1 058 nm, corresponding to the $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ transition of Nd^{3+} .

Key words: nanocrystal; NaNdF_4 ; hydrothermal synthesis; morphology-controlled; luminescence properties

收稿日期: 2013-12-10。收修改稿日期: 2014-03-04。

安徽省高等学校省级优秀青年人才基金(No.2012SQRL082ZD);安徽省高等学校省级自然科学基金(No.KJ2013A038, No.KJ2013B032)和国家自然科学基金(No.61174012, 51275001)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: taozhi@ahpu.edu.cn; Tel: 0553-2871252

0 引言

材料的性质与晶体的结构、形貌和尺寸等因素密切相关,因此通过控制材料的形貌和尺寸,可以实现对材料性能的调节^[1-5]。近年来,稀土微纳米发光材料的可控合成和性能调节备受关注^[6-10]。因为稀土氟化物(REF₃或NaREF₄)离子性强、能带隙宽、声子能量低、电子云扩展效应小且振动淬灭少,在光学、光电子学、电学检测、生物标记、激光及催化剂等领域彰显出巨大应用前景^[11-13]。到目前为止,人们通过不同的合成方法已合成出具有不同形貌的稀土氟化物微纳米晶^[14-21]。如Lu等^[22]采用机械化学方法利用碱金属氟化物粉末和稀土氟化物粉末反应制备了碱金属稀土复合氟化物AREF₄(A=Li, Na, K, Re=稀土元素);Mai等^[23]利用Na(CF₃COO)和RE(CF₃COO)₃的共热分解反应制备了NaREF₄(RE=Pr, Lu, Y)纳米晶;但固相法和共热分解法需要高温环境或添加了一些易分解有毒物质的有机化合物如油酸等做形貌控制剂,且操作步骤复杂。水热溶剂热法是实现晶体形貌控制合成的有效方法之一,如史松君等^[24]采用水热法合成了六方相NaLnF₄(Ln=Nd, Sm, Eu, Gd, Tb)纺锤状纳米晶。Lin等^[25]采用水热法合成片状NaEuF₄微晶和多面体状LnF₃微纳米晶。Zhuang等^[26]通过溶剂热方法合成了双锥形六方相NaYF₄微盘,Wang等^[27]在室温下合成了NaEuF₄纳米棒和形貌不规则Na₅Eu₉F₃₂纳米球。崔凯等^[28]利用Nd(C₃H₇COO)₃·Phen和Nd(NO₃)₃·Phen(Phen, 1, 10-phenanthroline)为钕源,在水热条件下合成了NaN₂F₄不规则纳米棒,但反应过程复杂,反应温度较高。虽然已合成了多种形貌的稀土氟化物纳米材料,但对不同形貌间的相互联系与转变的认识和理解对实现形貌控制合成仍然是至关重要的。

本工作采用EDTA-Na₂辅助水热合成法合成了具有规则外形的六方相NaN₂F₄六棱柱状纳米棒。通过调节反应时间、反应温度、pH值和螯合剂等反应条件,实现了对产物结晶过程和形貌的控制,并分析了其结构、形成机理和室温下的光致发光性质。

1 实验部分

1.1 试剂

氧化钕(99.99%)、乙二胺四乙酸二钠盐、十六烷基三甲基溴化铵、氟化钠、硝酸、氨水、氢氧化钠、无

水乙醇。实验中所用试剂均为分析纯,使用之前未进行进一步纯化。

1.2 样品的制备

称取1 mmol Nd₂O₃溶解于适量的稀硝酸溶液(3 mol·L⁻¹, 40 mL)中,加热蒸发至近干,再加入10 mL, 2 mmol EDTA-Na₂($n_{Y^{3+}}/n_{EDTA-Na_2}=1:1$)溶液,磁力搅拌均匀后加入10 mL的1.5 mol·L⁻¹ NaF溶液,继续搅拌10~15 min。将混合溶液转移到内衬为聚四氟乙烯的反应釜中,加入蒸馏水至总体积的80%,调节溶液的pH值至设定值,密封。并将其放入反应炉内,在一定的温度下反应一定的时间后,随炉冷却至室温。将所得反应沉淀物离心分离,依次用无水乙醇和蒸馏水反复清洗多次,于60℃干燥10~15 h,最后得到紫色粉末状NaN₂F₄样品。

1.3 样品表征

采用X射线衍射(XRD)对样品的物相和纯度进行测试。仪器为Rigaku D/Max-rA X射线衍射仪,X射线源为Cu K α 辐射($\lambda=0.154\ 18\text{ nm}$),Ni滤波片,靶电压为40 kV,靶电流为60 mA,扫描范围为 $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$,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。采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, S4800)、透射电子显微镜(Hitachi Model H-800)以及选区电子衍射(SAED)对样品的形貌和结构进行分析和表征,加速电压分别为200 kV和5.0 kV,透射样品在乙醇中分散。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图1是在180℃、pH=3时水热反应24 h获得的NaN₂F₄产物的XRD图。图中衍射峰可以指标化为六方相NaN₂F₄(PDF card No.72-1532),晶格常数

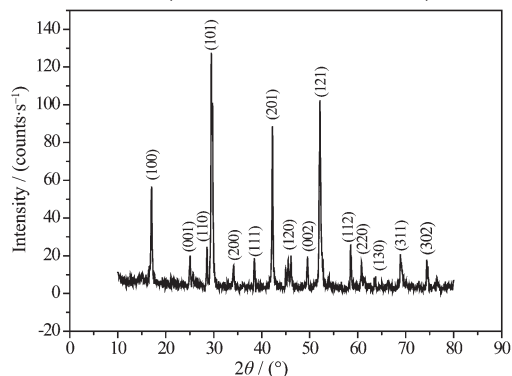


图1 180℃、24 h、pH=3时NaN₂F₄的XRD衍射图

Fig.1 XRD pattern of NaN₂F₄ nanocrystals obtained at 180℃, pH=3, 24 h

$a=b=6.102\text{ nm}$, $c=3.713\text{ nm}$ 。未检测到明显的杂质峰,说明制备的样品是纯六方相 NaNdF_4 纳米晶,且结晶度较高。

2.2 FESEM 和 EDX 分析

图 2 显示的是在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=3$ 时水热反应 24 h 获得的产物 SEM 图。其中在低倍数下(如图 2a)显示产物形貌为规则的棒状,长 550 nm ,形貌均一,尺寸分布集中。图 2b 为其局部放大图,由图可知棒的表面光滑,棱角分明,能清晰的看到六边形端面。边长 85 nm 。EDX 谱(图 2c)显示产物由 Na、Nd 和 F 3 种元素组成,其比例在 1:1:4 左右,符合产物的化学计量比。

2.3 TEM 分析

图 3 是在 $n_{\text{Nd}}:n_{\text{F}}=1:7.5$ 、 $\text{pH}=3$ 、 $T=180\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 24 h 后得到的 NaNdF_4 纳米棒的 TEM 照片。由图 3a 可以看出,纳米棒形貌比较均匀、尺寸分布集中,长 550 nm ,宽为 100 nm 。采用 HRTEM 和 SAED 对具有六边形端面的 NaNdF_4 纳米棒的结构进行分析和表征。图 3b 是单个 NaNdF_4 纳米棒的 TEM 照片,图中插入的为纳米棒对应的 SAED 花样,其衍射斑点可以标定为六方相 NaNdF_4 的(112)、(111)和(001)面,表明该晶体是一个发育比较好的单晶。图 3c 为图 3b 的高分辨照片,由图 3c 可以看到清晰的沿六方棱柱晶体生长方向的晶格条纹,面间距为 0.371 nm

nm ,对应于 NaNdF_4 的(001)晶面,说明纳米棒是沿 [001]方向生长的。

2.4 机理分析

2.4.1 反应温度对产物形貌结构的影响

图 4 是在不同反应温度($\text{pH}=3$ 、 $t=24\text{ h}$)所得到的 NaNdF_4 纳米晶的 FESEM 照片。结果表明在不同的温度下,产物形貌均为棒状,但棒的完整性和尺寸有所变化。当 $T=120\text{ }^\circ\text{C}$ (图 4a)时,纳米棒不规则,尺寸较小,且纳米棒中间存在孔洞缺陷。当升高温度至 $150\text{ }^\circ\text{C}$ (图 4b)时,纳米棒较图 4a 规则,且分布比较密集,尺寸小幅增长,孔洞缺陷结构依旧存在。当温度达到 $180\text{ }^\circ\text{C}$ (图 4c)时,纳米棒结构形貌变得清晰,棱角规则,端面为六边形形状,长度增加至长 540 nm ,宽为 160 nm ,孔洞缺陷不明显。当温度升高至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ (图 4d)时,纳米棒的形貌结构趋向完整,无缺陷存在,尺寸变化不大。这是因为不同的反应温度下,原子的运动能力不同,从而影响产物的形核和生长过程。正如林君等^[29]在低温下合成了中空结构的稀土氟化物微纳米晶一样。在较低的温度下,原子扩散缓慢,导致产物生长不够充分,所以在较低的温度下存在一些孔洞缺陷,而在高温下,原子的扩散速度较快,在足够的时间内可扩散距离远,因此生长较完全,不存在孔洞缺陷。

2.4.2 反应时间对产物形貌结构的影响

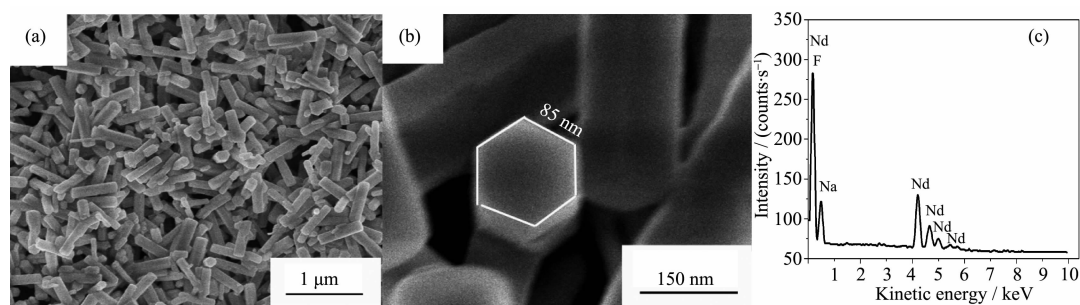


图 2 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 、24 h、 $\text{pH}=3$ 时 NaNdF_4 纳米棒的典型 FESEM 照片和 EDX 谱

Fig.2 (a) FESEM image of NaNdF_4 obtained with $180\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$ for 24 h, (b) local magnification image (c) EDX spectrum

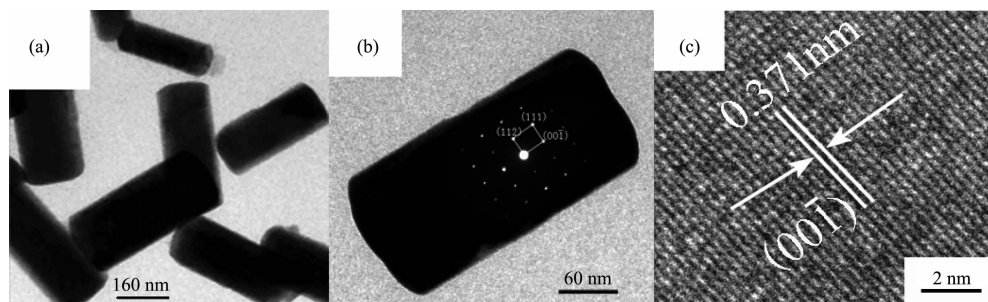


图 3 (a) NaNdF_4 纳米棒的 TEM 照片; (b) 单个纳米棒的 TEM 和 SAED 花样; (c) 相应区域的 HRTEM 图像

Fig.3 TEM and HRTEM images of NaNdF_4 nanorod

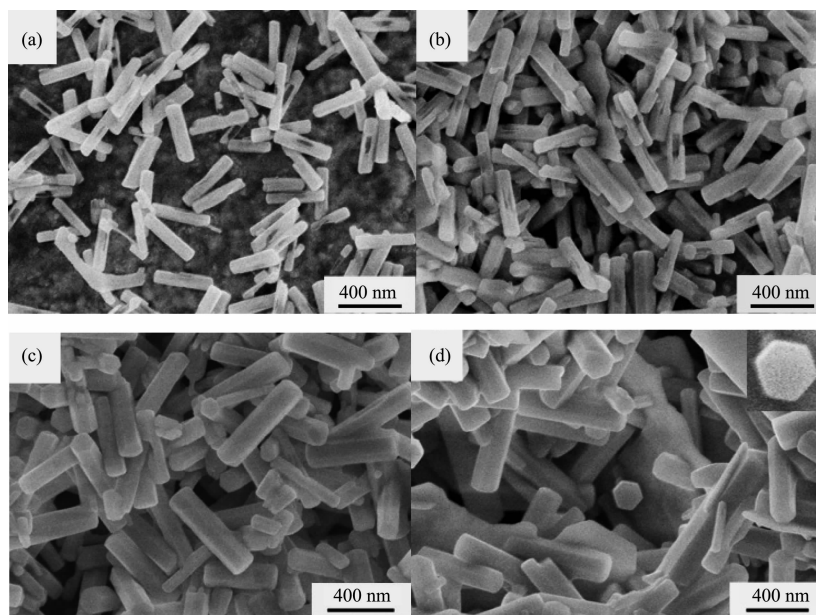


图 4 pH=3、24 h、不同温度下的 NaNdF₄ 的 FESEM 照片(a) 120 °C;(b) 150 °C;(c) 180 °C;(d) 200 °C (插入的是单根棒的端部放大图)

Fig.4 FE-SEM images of NaNdF₄ obtained with different temperature for 24 h at pH=3, (a) 120 °C; (b) 150 °C; (c) 180 °C; (d) 200 °C; Inset is the local magnification of a single nanorod

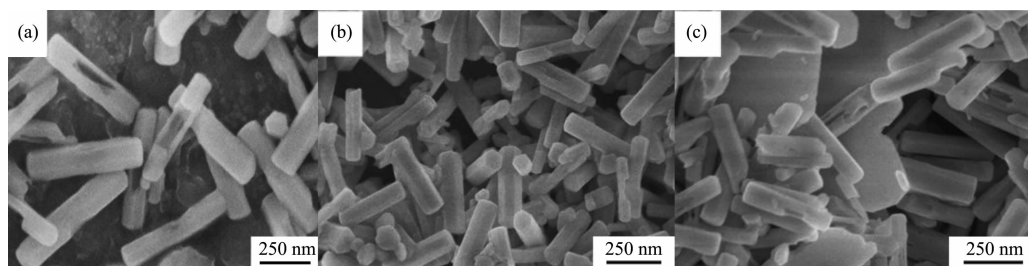


图 5 180 °C、pH=3、不同时间下的 NaNdF₄ 的 FESEM 照片

Fig.5 FESEM images of NaNdF₄ obtained with different times at 180 °C for pH=3, (a) $t=12$ h; (b) $t=24$ h; (c) $t=36$ h

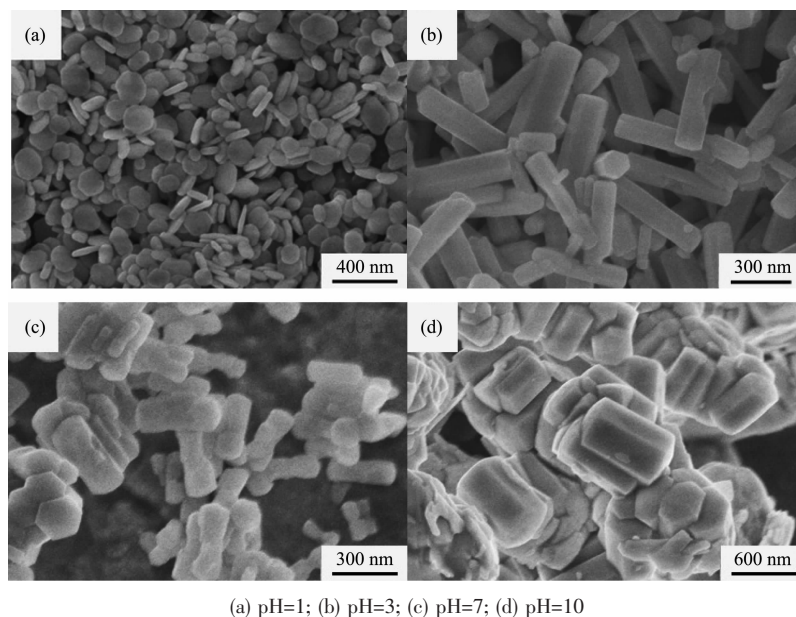
图 5 是通过改变反应时间 (在 pH=3, 180 °C) 所得 NaNdF₄ 纳米晶的 FESEM 照片。当 $t=12$ h (图 5a) 时, 产物的形貌为纳米棒, 长度为 400 nm, 端面为规则六边形状, 边长为 100 nm, 结构不完整, 分布不集中, 存在缺陷结构。时间延长至 24 h (图 5b) 时, 产物的形貌结构变得规则, 且分布均匀, 纳米棒长度增长至 600 nm, 边长为 200 nm, 缺陷结构有所减少。增加到 36 h (图 5c) 时, 产物的形貌结构没有多大变化, 有大的片状物存在。这说明当反应时间较短时, 原子扩散不完全, 所以晶体发育不全, 缺陷结构很多。当反应时间过长时, 出现了晶体重新溶解现象, 同时出现了择优生长的情况, 所以出现片状结构^[24]。

2.4.3 pH 值对产物形貌结构的影响

图 6 是在不同 pH 值下的 NaNdF₄ 纳米晶的 FESEM 照片。结果表明反应体系中的 pH 值对纳米

晶产物的形貌也有很大的影响。在酸性条件下, 产物形貌较规则, 而中性或碱性时, 产物形貌不规则。如图 6a (pH=1) 所示, 在强酸条件下, 产物的形貌为六边形纳米片, 分布均匀。纳米片边长为 80 nm, 厚度为 40 nm; 当 pH=3 (图 6b) 时, 产物的形貌为规则的六方棱柱状纳米棒, 长度为 550 nm。中性环境 (pH=7, 图 6c) 时, 纳米棒存在缺陷, 边角模糊, 产物分散性降低, 纳米棒间出现粘连。当 pH 继续升高到碱性 (pH=10, 图 6d) 时, 粘连现象更加明显, 纳米棒相互粘连堆积形成类球状物。

这是因为 pH 值的不同, 改变了晶核的局部生长环境, 同时使螯合剂 EDTA-Na₂ 的离解平衡发生改变^[30]。当溶液的酸度很高时, 2 个羧基可再接受 H⁺, 形成 H₆Y²⁺, 相当于一个六元酸, 当 pH>8 时, 主要以 Y⁴⁻ 形式存在, 使螯合原子与晶面的螯合能力



(a) pH=1; (b) pH=3; (c) pH=7; (d) pH=10

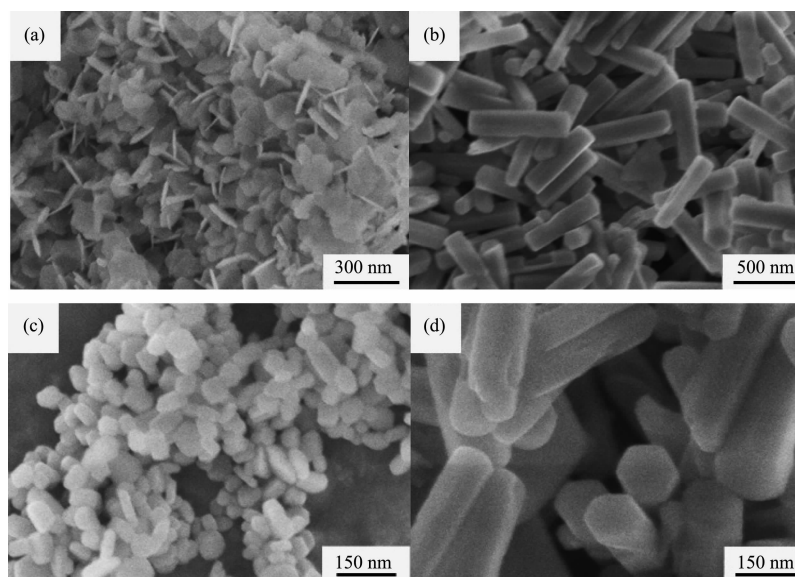
图 6 180 °C、24 h、不同的 pH 值下的 NaNdF_4 的 FESEM 照片Fig.6 FE-SEM images of NaNdF_4 obtained with different pH values at 180 °C for 24 h(a) Without chelates; (b) EDTA- Na_2 ; (c) CTAB (2 mmol); (d) CTAB (1 mmol) and EDTA- Na_2 (1 mmol)

图 7 添加不同螯合剂(180 °C, 24 h, pH=3)产物的 FESEM 照片

Fig.7 FE-SEM images of NaNdF_4 obtained with different chelates at 180 °C, pH=3 for 24 h

发生改变。此外溶液中离子向晶核的扩散能力也受到溶液 pH 环境的变化而发生改变,晶核要从反应体系的溶液中穿越,到达靠近晶体表面的一个静止液相区,最后寻找到晶体表面适当的晶格位置,成为晶体的一部分,最后形成了不同的形貌^[31]。

2.4.4 螯合剂对产物形貌结构的影响

螯合剂的不同会改变产物的形貌结构,同时也对产物的尺寸有很大的影响。图 7 是在不同螯合剂

作用下制得的 NaNdF_4 纳米晶的 FESEM 照片。当不加螯合剂(图 7a)时,产物形貌由大小均一的纳米片组成,厚度为 15 nm。加入 EDTA- Na_2 (图 7b)时,形貌为规则六棱柱,长度为 550 nm。当螯合剂改为 CTAB(图 7c)时,产物形貌为不规则短棒状,长度为 30~110 nm。当同时加入 EDTA- Na_2 和 CTAB(图 7d)时,产物的形貌与只加入 EDTA- Na_2 时没有太大的变化。由此可知,螯合剂在 NaNdF_4 纳米棒的形成过

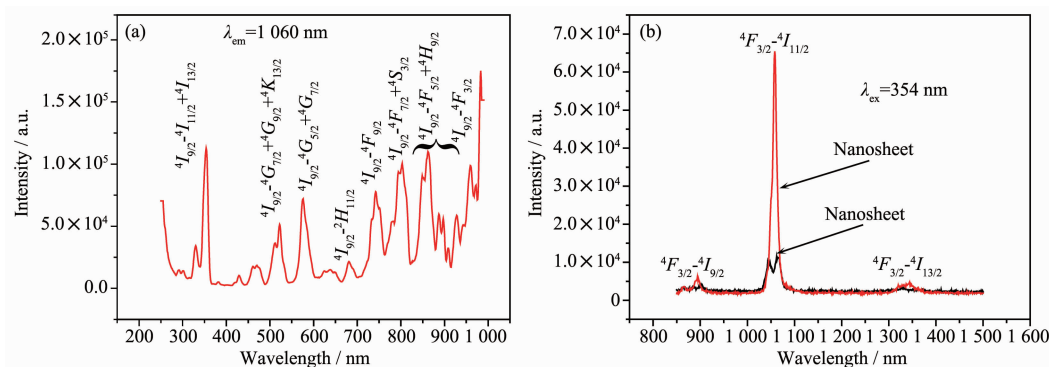
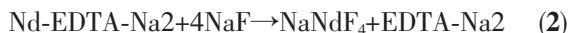


图 8 NaNdF₄ 纳米棒室温下 PL 光谱图(发射波长=1 060 nm, 激发波长=354 nm)

Fig.8 PL spectra of NaNdF₄ (EX slit =2 nm; EM slit =5 nm) (a) excitation spectrum (λ_{em} =1 060 nm); (b) emission spectrum (λ_{ex} =354 nm)

程中不可缺少,螯合剂 CTAB 在纳米棒的形成过程中所起的作用与 EDTA-Na₂ 基本相同,但螯合剂 EDTA-Na₂ 比 CTAB 的效果更好,因为 EDTA-Na₂ 与稀土离子的螯合作用比 CTAB 更强。这充分表明,螯合剂对控制产物的形貌有非常重要的影响。

EDTA-Na₂ 是一种有效的稀土离子螯合剂,它与 Ln³⁺反应形成一种稳定的 Ln-EDTA-Na₂(1:1)螯合物。当加入 NaF 溶液后,Ln³⁺会被缓慢释放出来,与 Na⁺和 F⁻反应生成产物 NaNdF₄。该化学反应过程如下:



在水热条件下,随着反应的进行,NaNdF₄ 核首先形成,在六方相晶体中,(001)面的生长速度较(100)面的生长速度慢,所以在未添加螯合剂条件下,按照其自身的生长属性生长成纳米片;当添加螯合剂 EDTA-Na₂ 或 CTAB 时,由于螯合剂与(100)晶面的螯合作用,极大的降低了其沿法线方向的生长速度,故晶体最终保留下了(001)和(100)晶面,随着反应时间的进行,形成六方棱柱状纳米棒。而 EDTA-Na₂ 与稀土离子的螯合作用比 CTAB 更强,所以其棒的形貌更规则些,同时 EDTA-Na₂ 通过屏蔽稀土离子可以防止微粒的聚集,因此产物分散均匀。此外在 NaNdF₄ 的合成过程中,F⁻既是反应物又是矿化剂,过量的 F⁻可以支配 NaNdF₄ 的结晶过程。在晶体生长过程中,螯合剂的螯合能力还会受到 pH 值的影响,当 pH 变化,EDTA-Na₂ 对金属离子的螯合能力相应发生变化,导致成核速度变化,进而影响最终晶粒尺寸和形貌变化。此外晶体的生长过程还涉及反应离子的扩散过程,而反应离子的扩散能力受反应温度和生长环境的影响,pH 值的变化

也相应的改变了反应离子的生长环境,影响反应离子向晶核扩散的运动速度,导致在不同的 pH 值条件下产生不同的形貌。

2.5 光谱分析

图 8 是在 354 nm 激发波长下观测的 NaNdF₄ 纳米棒的室温光致发光光谱。图 8a 是激发波长为 1 060 nm 下的室温激发光谱。由图(a)可以看出,在 354,521,585,680,740,800 nm 处有几处强峰,分别对应 Nd³⁺的 $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2} + ^4I_{13/2}$ 、 $^4G_{7/2} + ^4G_{9/2} + ^2K_{13/2}$ 、 $^4G_{5/2} + ^4G_{7/2}$ 、 $^4F_{9/2}$ 、 $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$ 跃迁,其中最强峰出现在 354 nm 处,对应于 Nd³⁺的 $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2} + ^4I_{13/2}$ 跃迁。图 8b 为 NaNdF₄ 纳米棒和纳米片的发射光谱 (λ_{ex} =354 nm)。由图可知,在近红外光区 (λ =892,1 058, 和 1 342 nm)可以观察到 NaNdF₄ 纳米结构的特征发光峰,分别对应于 Nd³⁺的 $^4F_{3/2}(\text{emitting level}) \rightarrow ^4I_{9/2}$ 、 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, 和 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ f-f 跃迁。与文献报道相比主要发光峰位置没有发生明显的移动^[32,28],这是因为 Ln 系稀土元素的内壳层 4f 电子受外壳层电子的屏蔽使 4f 电子受晶体场影响较小。图 8b 显示 NaNdF₄ 纳米结构的最强发射峰均位于 1058 nm 处,但纳米棒 1 058 nm 处发光峰相对强度明显强于纳米片,这可能由于纳米棒具有良好结晶性和表面缺陷少密切相关。荧光分支比具有如下顺序 $\beta_{11/2} > \beta_{9/2} > \beta_{13/2}$ 。这表明 NaNdF₄ 纳米棒可以用于激光发射^[33]。

3 结 论

采用水热法,引入 EDTA-Na₂ 为螯合剂,制备了尺寸分布集中、表面光滑且致密 NaNdF₄ 六棱柱状纳米棒,棒长约为 550 nm,宽约为 150 nm。在晶体生长过程中,螯合剂的螯合能力会受到 pH 值的影响,强酸性条件下螯合能力将减弱。结合晶体生

长动力学过程实验,提出了其可能的生长机制。研究了 NaNdF_4 六棱柱状纳米棒在室温下的发光性能,结果表明 NaNdF_4 六棱柱状纳米棒的发光峰主要位于红外光区的 892, 1 058 和 1 342 nm 处,分别对应 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{J2}(J=9, 11, 13, 15)$ 的跃迁。其中最强发射峰位于红外光区的 1 058 nm 处。这使其在光学,电学,生物医药等领域具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] Li C X, Jun Y, Quan Z W, et al. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**:4933-4942
- [2] Burda C, Chen X B, El-Sayed M A, et al. *Chem. Rev.*, **2005**, **105**:1025-1102
- [3] Chen X, Liu Z G, Huang X J, et al. *Small*, **2013**,**9**:2233-2239
- [4] Chen X, Cui C H, Guo Z, et al. *Small*, **2011**,**7**:858-863
- [5] Yang J, Li C X, Zhang X M, et al. *Chem.-Eur. J.*, **2008**,**14**: 4336-4345
- [6] Si R, Zhang Y W, You L P, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**:3256-3260
- [7] Wang M, Huang Q L, Zhong H X, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2007**,**7**:2106-2111
- [8] Goldys E M, Drozdowicz-Tomsia K, Sun J J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**:14498-14505
- [9] Yan R X, Li Y D. *Adv. Funct. Mater.*, **2005**,**15**:763-770
- [10] Yi G S, Chow G M. *J. Mater. Chem.*, **2005**,**15**:4460-4464
- [11] LIU Tao(刘涛), SUN Li-Ning(孙丽宁), LIU Zheng(刘政), et al. *Progress in Chemistry(化学进展)*, **2012**,**24**(2/3):304-317
- [12] DING Yi(丁祎), GU Jun(顾均), ZHANG Ya-Wen(张亚文), et al. *Scientia Sinica Technologica(中国科学:技术科学)*, **2012**,**42**:1-12
- [13] Paula M, Mark G. *Nanoscale*, **2009**,**1**:214-224
- [14] HOU Yuan(侯远), DONG Xiang-Ting(董相廷), WANG Jin-Xia(王进贤), et al. *J. Chinese Rare Earth Soc.(中国稀土学报)*, **2010**,**28**(5):515-524
- [15] Boyer J C, Cuccia L A, Capobianco J A. *Nano Lett.*, **2007**,**7**(3):847-852
- [16] Yi G S, Chow G M. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**,**16**(18):2324-2329
- [17] Mai H X, Zhang Y W, Si R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**(19):6426-6436
- [18] Wang X, Zhuang J, Peng Q, et al. *Nature*, **2005**,**437**(1):121-124
- [19] Wang Z L, Quan Z W, Jia P Y, et al. *Chem. Mater.*, **2006**, **18**(8):2030-2037
- [20] Zhu L, Liu X, Meng J, et al. *Cryst. Growth. Des.*, **2007**,**7**(12):2505-2511
- [21] Jacob D S, Bitton L, Grinblat J, et al. *Chem. Mater.*, **2006**, **18**(13):3162-3168.
- [22] Lu J F, Zhang Q W, Saito F. *Chem. Lett.*, **2002**,**30**:1176-1177
- [23] Mai H X, Zhang Y W, Yan C H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**:6426-6436
- [24] SHI Songjun(史松君), ZHU Yongchun(朱永春), BI Huiyun(毕慧云), et al. *Chinese. J. Inorg. Chem.(无机化学学报)*, **2010**,**9**:1590-1594
- [25] Li C X, Yang J, Yang P P, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**: 4317-4326
- [26] Zhuang J, Wang J, Yang X F, et al. *Chem. Mater.*, **2009**,**21**: 160-168
- [27] Wang M, Huang Q L, Xue Z L, et al. *Solid State Commun.*, **2005**,**136**:210-214
- [28] Cui K, Gao C, Cui X X, et al. *J. Rare Earths*, **2011**,**29**(1): 21-23
- [29] LIN Jun(林君), LI Chun-Xia(李春霞). *Chin. J. Lumin.(发光学报)*, **2011**,**32**(6):519-524.
- [30] Mermigidis G. *GIT Lab. J.*, **1999**,**3**(1):33-36
- [31] Li C X, Yang J, Quan Z W, et al. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**(20):4933-4942
- [32] Hou S, Xing Y, Ding H, et al. *Mater. Lett.*, **2010**,**64**:1503-1505
- [33] Song S Y, Zhang Y, Feng J, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**, **9**:848-852