

文章编号:1007-2780(2013)06-0817-06

Tb³⁺掺杂ZnO-3SiO₂发光材料的制备与发光性质

李晶晶,王喜贵*

(内蒙古师范大学 化学与环境科学学院 功能材料物理与化学自治区重点实验室,
内蒙古 呼和浩特 010022, E-mail:jj2985@163.com)

摘要:采用溶胶-凝胶法制备了Tb³⁺掺杂的ZnO-3SiO₂发光材料,通过DTA-TG、IR、XRD、SEM、激发和发射光谱图对其结构和发光性能进行了分析。DTA-TG测试表明,20~400℃出现明显失重现象,说明在此过程中凝胶中的吸附水、乙醇等物质发生了脱附释放;XRD测试证明,材料属于非晶态;SEM显示形成了表面光滑的四面体和多面体颗粒;IR光谱显示,样品制备过程中Si—O—Si桥氧键和非桥氧键的转变对材料的发光有较大影响。激发和发射光谱图显示,材料制备的最佳退火温度为600℃,Tb³⁺在ZnO-3SiO₂基质中的掺杂量为2.75%(摩尔分数)时发光最好。在544 nm监测波长下,测得的最佳激发波长为紫外光377 nm,即在377 nm光激发下,材料发射的绿光单色性好。

关键词:溶胶-凝胶法; ZnO-3SiO₂: Tb³⁺; 发光材料

中图分类号: O644.19 文献标识码: A DOI: 10.3788/YJYXS20132806.0817

Preparation and Luminescent Properties of ZnO-3SiO₂: Tb³⁺

LI Jing-jing, WANG Xi-gui*

(Key Laboratory for Physics and Chemistry of Functional Materials,
College of Chemistry and Environment Science, Inner Mongolia Normal University,
Hohhot 010022, China, E-mail: jj2985@163.com)

Abstract: Tb³⁺ doped ZnO-3SiO₂ luminescent materials was prepared by the Sol-Gel method. The crystal structure and the luminescent properties of the samples are measured and characterized by using the method of DTA-TG, IR, XRD, SEM and excitation and emission spectra, respectively. The DTA-TG analysis shows that the weight loss is obvious in the temperature range of 20~400℃, and this phenomenon corresponds to the loss of dissociated water and ethanol. The IR spectra show that the change between the bridge oxygen bonds and the non bridge oxygen bonds during the sample preparation has a large influence on the luminous efficiency. Powder XRD analysis indicates that the samples belong to the non-crystal materials. SEM of samples show that it forms grain structure of tetrahedron and polyhedron. The excitation and emission spectra show that the best annealing temperature is 600℃ for preparing material and the optimum doping amount of Tb³⁺ is 2.75%(at%). It also shows that the best excitation light is the ultraviolet light with the wavelength of 377 nm when the wavelength of the monitoring light is 544 nm, that is to say, the monochromativity and the luminescent

收稿日期: 2013-03-28; 修訂日期: 2013-06-09

基金项目: 内蒙古自治区高等学校科学研究项目(No. NJZY13046); 内蒙古师范大学“十百千”人才工程第二层次人选(学科带头人)研究基金项目(No. RCPY-2-2012-K-046); 国家自然科学基金资助项目(No. 21261010)

作者简介: 李晶晶(1985—),女,内蒙古赤峰人,硕士研究生,从事稀土发光材料研究。

*通信联系人, E-mail: wangxg@imnu.edu.cn

intensity of green lights excited from the samples are optimum when the wavelength of the excitation light is 377 nm.

Key words: sol-gel method; Tb^{3+} : $ZnO\cdot 3SiO_2$; luminescent materials

1 引 言

稀土的发光是由于它们的 4f 电子在 f-f 组态之内或 f-d 组态之间的跃迁^[1], 可以发射从紫外光、可见光到红外光区的各种波长的电磁辐射, 产生了大量的吸收和发射光谱的信息, 因而被广泛应用于各种发光材料中。稀土元素独特的电子结构决定了它具有发射谱带窄、色纯度高、色彩鲜艳; 光吸收能力强, 转换效率高以及物理和化学性质稳定等特点。在众多稀土离子中, Tb^{3+} 是常见的绿色发光材料的激活离子, 本征发光的光谱主峰在 544 nm 左右, 刚好与电视色彩委员会(CIE)的绿色相对应, 是彩色电视和各种显示器不可缺少的绿色发光体, 也是制造三基色节能灯和金属卤化物灯等现代绿色照明光源的必需材料。稀土长余辉荧光粉具有白天吸收阳光, 夜晚能自动发光的本领, 用做铁路公路标志、街道和建筑物标牌等夜间显示, 既方便节能, 又有装饰美化效果。所以制备 Tb^{3+} 掺杂的发光材料受到人们的广泛关注^[2-3]。

SiO_2 是一种典型的无序网孔材料, 具有巨大的内表面积和均匀的孔尺寸, 它本身是一种重要的基质材料^[4]。 ZnO 是一种优良的直接宽带隙半导体发光材料, 具有 60 meV 的激子束缚能, 室温下其带宽达 3. 37 eV 并且能获得光泵紫外激光, 有良好的化学稳定性和热稳定性, 能自形成谐振腔, 是目前紫外和可见光发光材料的研究热点。目前, 人们在广泛研究各种有效离子掺杂纳米 ZnO 基质材料, 以得到强度高、稳定相好、波谱范围广的发光材料, 从而制备出具有高效率和高稳定度发光的光电子器件^[5-7]。

本文采用溶胶-凝胶法将稀土 Tb^{3+} 的 4f 跃迁与 ZnO 纳米晶的量子效应以及 SiO_2 无序网孔结构和优越性能相结合, 制备了 Tb^{3+} 掺杂 $ZnO\cdot 3SiO_2$ 的发光材料。并通过 DTA-TG、IR、XRD、SEM 和荧光光谱研究了不同退火温度和 Tb^{3+} 不同掺杂量对材料的结构和发光性质的影响。

2 实 验

2.1 试剂与设备

正硅酸乙酯(Ethyl silicate), 分析纯, SiO_2 含量不低于 28.0%, 国药集团化学试剂有限公司; 六水合硝酸锌(Zinc nitrate hexahydrate), 分析纯, 天津市天大化工实验厂; 氧化铽(terbium trioxide), 含量不少于 99.999%, 包头稀土院。

DTA-TG 测试使用岛津公司 DTG-60H 差热-热重仪, 升温速度为 5 °C/min。红外光谱使用美国 Nicolet 公司 6700 型 FT-IR, 扫描次数 32 次, 分辨率 4 cm⁻¹, KBr 压片法。XRD 使用德国 Bruker D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪, 射线源为 CuK α , 辐射波长为 0.154 06 nm, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 20°~75°。SEM 分析使用日立电子 F-3400N 型扫描电子显微镜, 测试电压 20.0 kV。激发和发射谱图使用日本日立公司 F-4500 型荧光光谱仪, 测试条件为 150 W 的 Xe 灯作为激发源, 光电倍增管电压 400 V, 扫描速度为 1 200 nm · min⁻¹, 入射狭缝 5.0 nm。

2.2 样品的制备

实验中基质材料采用同一摩尔配比: $n(ZnO)$: $n(SiO_2)$ = 1:3。分别依次加入 0.50 mol/L 的硝酸锌溶液, 正硅酸乙酯, 0.10 mol/L 的 $TbCl_3$, 无水乙醇, 控制总体积为 9.00 mL, pH = 1~2 之间, 搅拌, 混合均匀, 制成溶胶, 移至培养皿中, 在室温放置 48 h, 使正硅酸乙酯充分水解, 形成凝胶后, 研磨粉碎, 再进行退火处理, 退火温度分别为: 200、400、500、600、700、800 °C, 时间: 2 h, 制成掺 Tb^{3+} 的 $ZnO\cdot 3SiO_2$ 的发光材料。

3 结果与讨论

3.1 Tb^{3+} 掺杂 $ZnO\cdot 3SiO_2$ 材料的结构

3.1.1 DTA-TG 谱图

图 1 为 $ZnO\cdot 3SiO_2\cdot Tb^{3+}$ (摩尔分数为 2.75%) 发光材料的差热-热重谱图。从图中可见, DTA 曲线在 70 °C 处有一个弱的吸热峰, 对应的 TG 曲线在 20~400 °C 有明显的失重现象, 说明在加热

过程中样品中的水,乙醇大量挥发。400~1 000 ℃从图中未发现 DTA 曲线出现放热峰和对应的 TG 曲线失重阶梯,曲线保持平衡,说明样品中没有发生晶型转变。

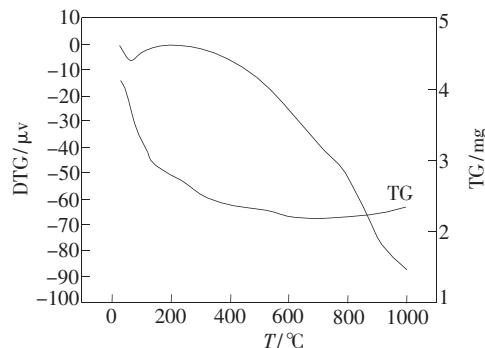


图 1 Tb^{3+} 掺杂 $ZnO\cdot 3SiO_2$ 材料的 DTA-TG 谱图

Fig. 1 DTA-TG spectra of $ZnO\cdot 3SiO_2\cdot Tb^{3+}$

3.1.2 IR 谱图

图 2 为 $ZnO\cdot 3SiO_2\cdot Tb^{3+}$ (摩尔分数为 2.75%)发光材料经室温、200、500、600、800 ℃退火处理后的红外光谱图。从图中可见,1 630 cm^{-1} 处的弱吸收峰为 O—H 伸缩振动峰,1 387 cm^{-1} 处为硝酸盐的振动吸收峰^[8-9],说明室温、200、500 ℃退火处理后的样品中存在水、硝酸盐和有机物,此时材料的发光并不好,说明这些杂质的存在对材料的发光有猝灭作用。1 081 cm^{-1} 处为硅桥氧键 Si—O—Si 反对称伸缩振动峰^[10],图中显示,经 200、500、600 ℃ 退火处理后的样品中硅桥氧键 Si—O—Si(1 081 cm^{-1})键发生红移,即向低波数方向移动变为 1 072 cm^{-1} 。说明随着退火温度的升高,逐渐形成大的三维网络结构的硅氧四面体,而掺入的 Zn^{2+} 、 Tb^{3+} 并没有对 600 ℃ 退火处理后的材料中三维网络结构中的硅桥氧键 Si—O—Si 产生破坏,使材料形成大的 SiO_2 三维网络结构,即硅桥氧键 Si—O—Si 向低波数方向移动。但是,继续升高退火温度,掺入的 Zn^{2+} 、 Tb^{3+} 的破坏作用增强,硅桥氧键 Si—O—Si 断开,形成了非桥氧键 Si—O 的振动,即大的 SiO_2 三维网络结构被破坏,硅桥氧键 Si—O—Si 反对称伸缩振动峰又向高波数方向移动,在 800 ℃ 时变为 1 091 cm^{-1} 。同时随着退火温度的升高在 794、796、799 cm^{-1} 处出现 Si—O—Si 的对称伸缩振动吸收峰,并且随退火温度的升高吸收峰发生蓝移,即向高波数方向移动。在 463 cm^{-1} 处的弱吸收峰为 Zn—O

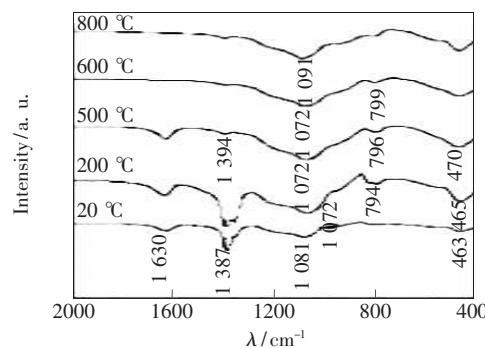


图 2 Tb^{3+} 掺杂 $ZnO\cdot 3SiO_2$ 材料的红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of $ZnO\cdot 3SiO_2\cdot Tb^{3+}$

键的伸缩振动峰^[11-12],说明随退火温度的升高,锌离子与氧结合的同时吸收峰发生蓝移,破坏了大的 SiO_2 三维网络结构,使硅桥氧键断开,形成了非桥氧键,且这一变化对材料的发光不利^[13]。由此说明,随着温度的升高,样品中的水、硝酸盐和有机物逐渐消失,经 600 ℃ 退火处理后的样品主要以大的硅氧四面体存在,该结构有利于 Tb^{3+} 的掺杂,使 Tb^{3+} 的绿光发射强度达到最强。将温度继续升高,在 800 ℃ 时,大的硅氧四面体三维网络结构被破坏,这不利于 Tb^{3+} 的掺杂,即对材料的发光不利。因此,确定最佳退火温度为 600 ℃。

3.1.3 X 射线衍射谱图

图 3 为 $ZnO\cdot 3SiO_2\cdot Tb^{3+}$ (摩尔分数为 2.75%)发光材料经 600 ℃ 退火处理后的 X 射线粉末衍射谱图。从图中可见,在 20°~40° 出现一个宽峰,为非晶态 SiO_2 的特征峰,图中没有出现 ZnO 的衍射峰,说明材料主要以非晶态形式存在。且掺入 Tb^{3+} 与改变 Tb^{3+} 离子的掺杂量,XRD 谱图没有发生变化,表明 Tb^{3+} 掺杂 $ZnO\cdot 3SiO_2$ 的发光材料没有影响主体材料的存在形式。

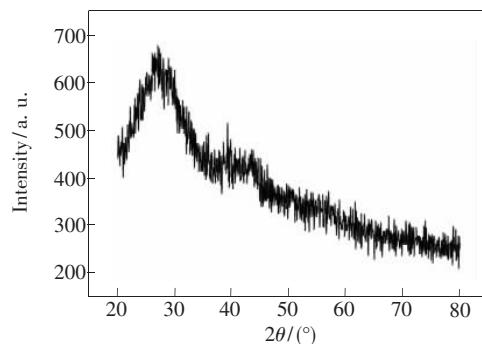


图 3 Tb^{3+} 掺杂 $ZnO\cdot 3SiO_2$ 材料的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 X-ray spectra of $ZnO\cdot 3SiO_2\cdot Tb^{3+}$

3.1.4 SEM 照片

图 4 为 $\text{ZnO}-3\text{SiO}_2 : \text{Tb}^{3+}$ (摩尔分数为 2.75%) 发光材料经 600 °C 退火处理后的 SEM 谱图。从图中可见, 样品的颗粒形貌主要是四面体和不规则的多面体结构, 且表面较光滑, 作为喷涂材料使用时, 有利于形成光滑的喷涂平面。

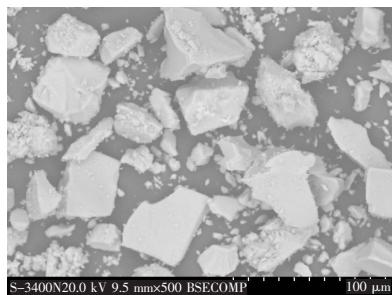


图 4 Tb^{3+} 掺杂 $\text{ZnO}-3\text{SiO}_2$ 的扫描电镜照片

Fig. 4 SEM images of $\text{ZnO}-3\text{SiO}_2 : \text{Tb}^{3+}$

3.2 Tb^{3+} 掺杂 $\text{ZnO}-3\text{SiO}_2$ 材料的发光性质

3.2.1 激发谱图分析

图 5 为 $\text{ZnO}-3\text{SiO}_2 : \text{Tb}^{3+}$ (摩尔分数为 2.75%) 发光材料, 经 200、500、600、800 °C 退火处理后, 在 544 nm 监测波长下的激发谱图。图中 220~280 nm 的激发带为 $\text{O}^{2+}-\text{Tb}^{3+}$ 电荷迁移带; 经 200 °C 退火处理后的样品没有出现 $\text{O}^{2+}-\text{Tb}^{3+}$ 电荷迁移带, 说明样品中掺杂的 Tb^{3+} 主要以 TbCl_3

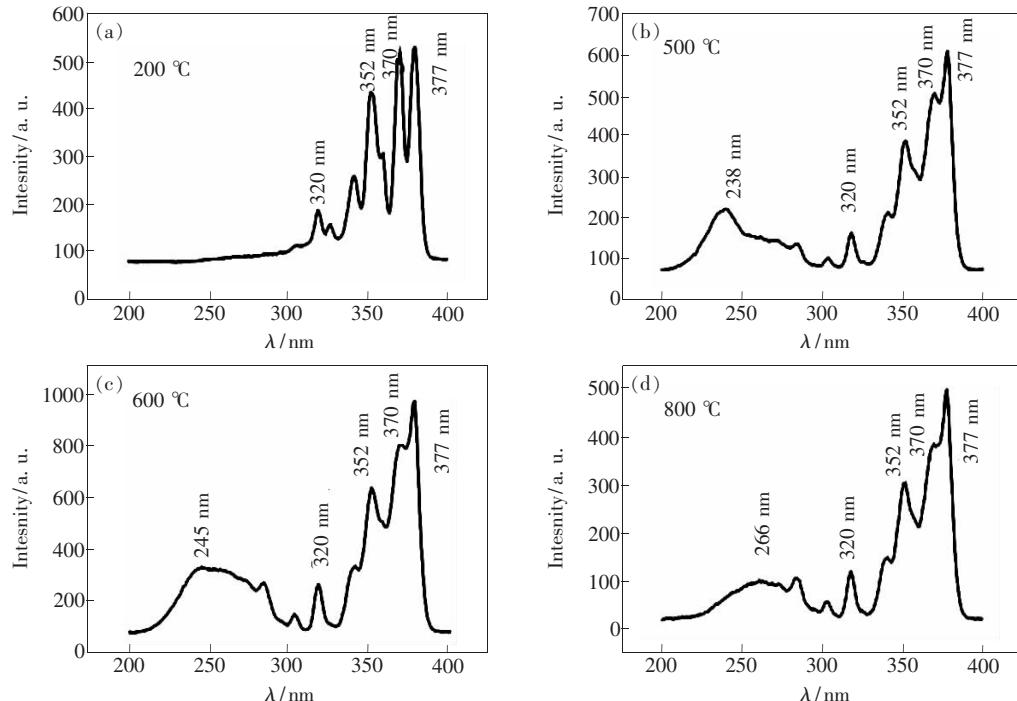


图 5 不同温度下 Tb^{3+} 掺杂 $\text{ZnO}-3\text{SiO}_2$ 材料的激发谱图

Fig. 5 Temperature dependent excitation spectra of $\text{ZnO}-3\text{SiO}_2 : \text{Tb}^{3+}$

的形式存在, 并没有形成 $\text{O}^{2+}-\text{Tb}^{3+}$ 电荷迁移(CT)带。500 °C 退火处理后的样品在 238 nm 处出现一个弱的宽化吸收峰为 $\text{O}^{2+}-\text{Tb}^{3+}$ 电荷迁移(CT)带, 由于 $\text{O}^{2+}-\text{Tb}^{3+}$ 的 CT 带是允许跃迁的, 通常形成宽的吸收峰。 $\text{O}^{2+}-\text{Tb}^{3+}$ 电荷迁移(CT)带的形成, 有助于材料的发光性能增强。当退火温度为 600 °C 时, $\text{O}^{2+}-\text{Tb}^{3+}$ 的 CT 带发生明显蓝移, 即向高波数方向移动。电荷迁移带的蓝移是材料形成的环境不同, 随着粒径的增大, O^{2+} 和 Tb^{3+} 之间的化学键键长减小, 键能增加, 电荷迁移所需的能量增强^[14], 因此, 此时 $\text{Tb}-\text{O}$ 键的键能达到最强, CT 带的峰值也随之增强, 使 Tb^{3+} ($^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$) 的特征吸收峰增强, 有利于 Tb^{3+} 的发光。当温度达到 800 °C 时, CT 带继续蓝移, 但是峰值反而降低, 原因是此时 CT 带中 $\text{O}^{2+}-\text{Tb}^{3+}$ 电荷迁移减少, 而 $\text{O}^{2+}-\text{Si}^{4+}$ 电荷跃迁增加, 使 Tb^{3+} ($^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$) 的特征吸收峰减弱, 不利于 Tb^{3+} 的发光。从样品经不同退火温度处理后的激发谱图分析中发现, 600 °C 退火处理后的样品发光性能最强。

其他谱线的 f-f 跃迁由于外层的 5s 和 5p 电子屏蔽, 产生类线性激发峰。图中 320、352 nm 的吸收峰分别对应于 Tb^{3+} 的 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_0$, $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_9$ 跃迁。370 和 377 nm 为 Tb^{3+} 的 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$ 特征激

发带^[15-16]。经200℃退火处理后的样品, $^7F_6 \rightarrow ^5L_{10}$ 跃迁激发峰劈裂成两个峰, 其强度基本相同。发生劈裂现象是Tb³⁺处于低对称环境, 其5d电子处于外层电子轨道, 受环境因素比较大, 7F_6 能级简并解除而产生斯托克劈裂, 形成两条谱线。随着温度的升高, 斯托克劈裂现象消失, 对称性增强^[17]。从激发谱图中确定, 紫外光区377 nm处的吸收峰最强, 因此, 选择377 nm的紫外光作为最佳激发波长。

3.2.2 发射谱图分析

图6为ZnO-3SiO₂: Tb³⁺(摩尔分数为2.75%)发光材料经600℃退火处理, 分别以259, 352, 377 nm作为激发波长测得的发射谱图。从图中可见, 不同激发波长下得到的谱峰位置基本一致。除在488和544 nm观察到显著的发射峰外, 583 nm处还有弱的发射峰, 它们分别对应于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ 能级跃迁。其中544 nm处的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 发射强度最大, 属于磁偶极跃迁。发射谱图中没有观察到明显的 5D_3 高激发态能级的跃迁峰, 这是由于Tb³⁺的 $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ 与 $^7F_6 \rightarrow ^7F_0$ 或 $^5D_3 \rightarrow ^7F_0$ 与 $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ 间产生交叉驰豫现象, 导致高激发态能级跃迁发射容易被猝灭。分析结果说明以377 nm紫外光作为激发波长, 提供能量, 能得到发光性能优良的绿色发光材料。

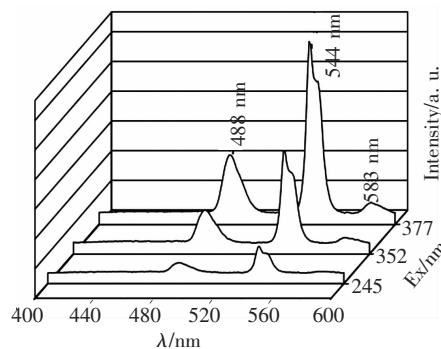


图6 Tb³⁺掺杂ZnO-3SiO₂材料的发射谱图

Fig. 6 Emission spectra of ZnO-3SiO₂: Tb³⁺

3.2.3 退火温度对发光材料的影响

图7为ZnO-3SiO₂: Tb³⁺(摩尔分数为2.75%)发光材料经不同温度退火处理后, 以377 nm作为激发波长测得的发射光谱图。从图中可见, 200~600℃退火处理后的样品, 随着退火温度的升高, 发光强度逐渐增强, 当温度达到600℃时, 发射峰最强。根据红外光谱判断此时SiO₂形成

最大的三维网络结构, 此结构有利于Tb³⁺的掺杂, 使Tb³⁺绿色发光性能达到最强。700和800℃退火处理后的材料基质结构对称性发生较大变化, SiO₂大的三维结构被破坏, 基质体积收缩, 密度变大, 不利于Tb³⁺的掺杂, 因此, 当温度继续升高, 样品的发光强度骤减, 材料出现温度猝灭。通过发射谱图分析发现, 经600℃退火处理后的样品发光性能最强。

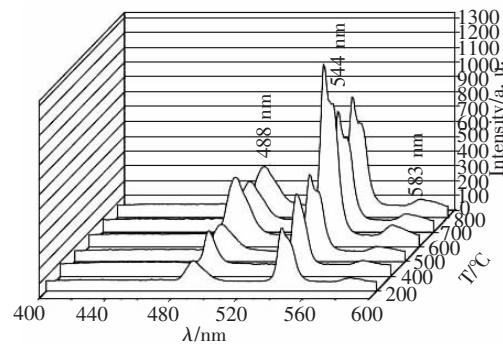


图7 不同温度下Tb³⁺掺杂ZnO-3SiO₂材料的发射谱图

Fig. 7 Temperature dependent emission spectra of ZnO-3SiO₂: Tb³⁺

3.2.4 Tb³⁺掺杂量对发光性能的影响

图8为不同Tb³⁺掺杂的ZnO-3SiO₂发光材料经600℃退火处理, 以377 nm作为激发波长, 测得的发射谱图。Tb³⁺掺杂量在1.50%~3.75%(摩尔分数)变化。从图中可见, Tb³⁺的绿光强度($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$)随Tb³⁺浓度的增加呈现先增强后减弱的趋势, Tb³⁺在ZnO-3SiO₂基质中掺杂量为2.75%(摩尔分数)时, 绿光发射强度达到最强。当Tb³⁺浓度低于2.75%(摩尔分数)时, 两个发光中心的离子间距离较远, 能量传递较少, 发光强度较弱; 当Tb³⁺掺杂浓度为2.75%(摩尔分数)时,

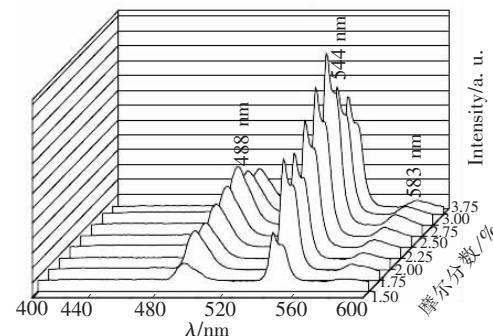


图8 不同浓度Tb³⁺掺杂ZnO-3SiO₂材料的发射图谱

Fig. 8 Tb³⁺ concentration dependent emission spectra of ZnO-3SiO₂

发光中心之间能量传递的速率和发射的速率相等,此时绿光发光强度达到最强;当 Tb^{3+} 的浓度高于 2.75% (摩尔分数) 时,产生 Tb^{3+} 之间的相互交换作用和 Tb^{3+} 能级的交叉驰豫^[18-19],发光中心离子间距离较短,相互作用增强,激发光提供的能量通过离子间相互作用而转移到缺陷态,以非辐射方式散失,产生浓度猝灭。通过发射谱图的分析发现, Tb^{3+} 的最佳掺杂量为 2.75% (摩尔分数)。

4 结 论

采用溶胶-凝胶法在液体状态下,制备了 Tb^{3+}

掺杂的 $ZnO-3SiO_2$ 发光材料,保证了 Tb^{3+} 掺杂的均匀性,进而保证了材料发光的均匀度,因此,采用溶胶-凝胶法制备的绿光材料做为液晶彩色电视和电脑等各种显示器三原色中的绿色发光体,可以使液晶电视等显示器色纯度高,图像清晰。结构分析发现,材料的最佳制备温度为 600 ℃,此时形成大的二氧化硅三维网络结构,有利于材料的发光。激发和发射谱图分析表明,该材料以 377 nm 作为激发波长, Tb^{3+} 的掺杂量为 2.75% (摩尔分数) 时, Tb^{3+} 掺杂的 $ZnO-3SiO_2$ 发光材料能产生发光强度最大,单色性较好的 Tb^{3+} ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) 的特征绿色发光。

参 考 文 献:

- [1] 王文经,陈前火,生瑜. 溶胶凝胶法制备稀土发光杂化材料的研究[J]. 厦门大学学报, 2011, 50(增刊): 131-136.
- [2] 王涛,潘孝军,张振兴,等. 钇掺杂纳米晶 GaN 薄膜的室温可见发光 [J]. 中国稀土学报, 2008, 26(2): 244-248.
- [3] 孙立新. LCD 显示器的白平衡调整 [J]. 液晶与显示, 2011, 26(2): 220-223.
- [4] 王杰,宋丽贤,卢忠远,等. 纳米 SiO_2 的溶胶-凝胶法制备及其最佳工艺条件 [J]. 西南科技大学学报, 2011, 26(2): 27-31.
- [5] 陈晓慧,许毅,杭寅. 水热法 ZnO 单晶的缺陷和光学特性研究 [J]. 人工晶体学报, 2009, 38(1): 210-214.
- [7] 雅芹,刘肃,刘凤琼,等. Na-Mg 共掺杂 ZnO 薄膜的结构和光学性质 [J]. 发光学报, 2010, 31(3): 353-358.
- [8] 关凯书,尹衍升,姜秋鹏. SiO_2-TiO_2 复合薄膜光催化活性与亲水性关系的研究 [J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(3): 219-228.
- [9] 王喜贵,于振友,娜米拉,等. $Eu^{3+}-Ga^{3+}$ 共掺杂 SiO_2 基质材料的制备及其发光性质 [J]. 无机化学学报, 2008, 24(4): 571-575.
- [10] 付文,刘安华,张利利. 纳米 TiO_2/SiO_2 复合催化剂的制备表征 [J]. 茂名学院学报, 2009, 19(1): 9-12.
- [11] 张宗伟,樊君. Tb 掺杂对纳米 TiO_2 光催化活性的影响 [J]. 石油化工, 2007, 36(9): 956-960.
- [12] 郭效军,张容,张力,等. $ZnO_2-TiO_2-SiO_2$ 复合催化剂作用下碳酸二甲酯的合成 [J]. 西北师范大学学报, 2009, 45(3): 69-73.
- [13] 丁率捷,姜建华,朱源泰. 溶胶-凝胶法制备不锈钢表面 $SiO_2-TiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$ 涂层 [J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(3): 32-35.
- [14] 孟庆裕,陈宝玖,赵晓霞,等. Eu^{3+} 或 Tb^{3+} 掺杂 Y_2O_3 纳米材料紫外激发光谱 [J]. 发光学报, 2008, 29(1): 107-113.
- [15] 王喜贵,李霞. Tb^{3+} 和 Na_2WO_4 共掺杂 SiO_2 材料的制备及其发光性质 [J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(2): 260-264.
- [16] Ji S L, Yin L L, Liu G D, et al. Synthesis of rare earth ions-doped ZnO nanostructures with efficient host-guest energy transfer [J]. *J. Phys. Chem.*, 2009, 113: 16439-16444.
- [17] 邱桂明,许成科,黄翀. $Ca_2SnO_4:Tb^{3+}$ 绿色荧光粉的制备及光致发光研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(11): 2096-2099.
- [18] Ping yang, Meng Kailu, Chun Fengsong, et al. Photoluminescence properties of alkaline metallic ions doped sol-gel silica glasses [J]. *Materials Science and Engineering*, 2002, 90(1-2): 99-102.
- [19] Nozawa K, Gaihanou H, Ratson L, et al. Smart control monodisperse stober silica particles: effect of reactant addition rate on growth process [J]. *Langmuir*, 2005, 21: 1516-1529.