

文章编号: 1674-2869(2016)02-0139-06

# 单分散铕掺杂氧化钇空心微球的荧光性能研究

陈江涛, 邓 棋, 李晨健, 张 姣, 江学良\*

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074

**摘 要:**以单分散三聚氰胺-甲醛微球为模板,通过煅烧除去模板,制备出粒径均一的铕掺杂氧化钇空心微球荧光材料.利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、傅立叶变换红外光谱仪、X射线衍射仪、荧光分度计对氧化物空心微球荧光材料进行表征.结果表明:成功地制备了铕掺杂氧化钇单分散空心微球,铕元素掺杂进入氧化钇晶体后对氧化钇晶型没有影响,随着铕元素含量的增加,晶格常数逐渐增大.铕掺杂氧化钇空心球在613 nm处均表现出强烈的发射峰,当铕元素掺杂量为原分子数 $x=5\%$ 时,荧光强度最强;随着铕元素含量的增多,电荷迁移带红移,表明铕-氧键共价性逐渐减弱、离子性逐渐增强.

**关键词:**三聚氰胺-甲醛微球;铕掺杂氧化钇;荧光;空心球;单分散

中图分类号:O616 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2016.02.007

## Photoluminescence of Monodispersed Europium-Doped Yttria Hollow Microspheres

CHEN Jiangtao, DENG Qi, LI Chenjian, ZHANG Jiao, JIANG Xueliang\*

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** The hollow microspheres of uniform Europium-doped Yttria ( $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ) with different  $Eu^{3+}$  contents were prepared by a subsequent calcination process using monodispersed melamine-formaldehyde microspheres as templates. The scanning electron microscope, transmission electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffractometer and photoluminescence spectrophotometer were employed to characterize the hollow microspheres. The results indicate that the monodispersed  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  hollow microspheres were prepared successfully, in which the europium doping in the lattice of yttrium oxide has no effect on the crystal phase, and the cell parameter increases with the  $Eu^{3+}$  contents increasing.  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  hollow microspheres show a strong emission peak at 613 nm, and the fluorescence intensity of it is the strongest when  $Eu^{3+}$  concentration is 5 at%. The Charge Transfer Band position shows a red shift with the  $Eu^{3+}$  contents increasing, suggesting an increase in covalency or a decreases in ionicity.

**Keywords:** melamine-formaldehyde microspheres; europium-doped  $Y_2O_3$  ( $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ); photoluminescence; hollow microspheres; monodispersed

## 1 引 言

稀土元素具有独特的4f层电子结构和空5d轨道,稀土离子掺杂无机材料后可发出红、蓝、绿等不同波段的光,铕离子( $Eu^{3+}$ )掺杂无机材料无疑是

一类非常重要的发光材料<sup>[1]</sup>.氧化钇( $Y_2O_3$ )作为一种重要的稀土氧化物,具有优异的化学稳定性和热稳定性<sup>[2-3]</sup>,广泛应用于光学玻璃、高质量耐火材料、陶瓷材料等方面.其中,铕掺杂氧化钇作为一种优良的发光材料,在荧光灯以及平面显示器件

收稿时间:2016-01-04

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51273154)

作者简介:陈江涛,硕士研究生. E-mail: jtchen90@gmail.com

\*通讯作者:江学良,博士,教授. E-mail: sjtuxl@163.com

方面有着重要的应用。

无机空心球因其较低的密度、独特的中空结构,在药物释放控制系统、催化、光子晶体、生物技术和填料等诸多领域中有着重要的应用前景<sup>[4]</sup>。为制备出完好的无机空心球,众多学者提出了不同的方案。利用硬模板[包括二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)微球、聚苯乙烯(PS)微球、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、三聚氰胺-甲醛(MF)微球等]或软模板[包括微囊、乳液滴、微细胞、气泡等]法合成无机空心球是一种非常有效的方法<sup>[5-7]</sup>。自E. Donath等<sup>[8]</sup>报道用MF微球制备聚电解质微胶囊以来,利用MF微球制备空心结构材料受到越来越多研究人员的关注。

MF微球是由甲醛和三聚氰胺经缩聚反应得到的一种氨基树脂,相较于PS微球或PMMA微球,它具有众多优异的性能:高度交联特性使它具有极好的热稳定性和溶剂稳定性,以及高密度和高折光率<sup>[9]</sup>。MF微球能够缓慢地溶于氨水,这种特性为制备对高温、强酸、强碱、渗透压敏感的空心结构或核-壳结构材料提供了可能<sup>[8,10]</sup>。MF微球表面有大量均匀分布的亲水基团(—NH<sub>2</sub>、—NH、—OH),在水溶液中可电离,使其表面带上正电荷,有利于带电粒子的附着。

过去制备微米级的荧光材料时,通常先用高温固相反应法制备出块体材料,随后通过球磨制得1~3 μm的颗粒。然而,球磨在荧光材料表面带来大量的晶体缺陷,从而降低荧光材料的发光效率,并使得发射峰变宽<sup>[11-12]</sup>。本文以单分散MF微球(约2 μm)为模板通过均相沉淀法制备出粒径均一的铕掺杂氧化钇(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>)空心微球荧光材料,完全消除了由球磨给荧光材料带来的表面缺陷,并系统地研究了铕元素掺杂量对Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>空心微球结构及荧光性能的影响。此外,单分散Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>空心球可自发的形成光子晶体,有望提高显示面板的发光效率<sup>[13]</sup>。

## 2 实验部分

### 2.1 实验原料

三聚氰胺[C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>],CP,国药集团化学试剂有限公司;多聚甲醛[(CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>],AR,国药集团化学试剂有限公司;六水硝酸铕[Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O],AR,阿拉丁化学有限公司;六水硝酸钇[Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O],AR,阿拉丁化学有限公司;硝酸(65.0%~68.0%),西陇化工股份有限公司;尿素,AR,西陇化工股份有限公司;乙醇[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH],AR,西陇化工股份有限公司;去离子水,实验室自制。

### 2.2 三聚氰胺-甲醛(MF)微球合成

将2.6 g三聚氰胺、3.7 g多聚甲醛和50 mL去离子水加入三口烧瓶,缓慢加热至50 ℃,搅拌40 min。待悬浊液至澄清,过滤得到预聚物。量取适量的预聚物与稀硝酸(pH=3.5)按1:3体积混合,加入三口烧瓶,加热至100 ℃,搅拌反应30 min,得到乳状悬浊液。将所得悬浊液用离心机沉淀,用去离子水离心洗涤4次,放在60 ℃的烘箱中烘干得到MF微球备用<sup>[9]</sup>。

### 2.3 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:xEu<sup>3+</sup>空心球制备

取0.8 mmol六水硝酸铕、0.004 mmol六水硝酸钇( $\frac{n_{\text{Eu}}}{n_{\text{Y}}} = \frac{0.004 \text{ mmol}}{0.8 \text{ mmol}} = 0.5\%$ )加入30 mL去离子水,室温磁力搅拌使其溶解,得到无色澄清溶液。随后加入3.0 g尿素、0.2 g MF微球模板,将混合液超声15 min,使其分散均匀。最后,将分散均匀的悬浊液转移至50 mL三口烧瓶,水浴加热至85 ℃,磁力搅拌反应3 min。将产物分别用乙醇和去离子水离心洗涤3次,60 ℃烘干,得到白色粉末状前驱体铕掺杂碱式碳酸铕<sup>[14]</sup>包覆MF微球[Y(OH)CO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>@MF]。将前驱体置于马弗炉,按2 ℃/min升温至900 ℃恒温3 h得到Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.5%Eu<sup>3+</sup>空心球。改变合成过程中六水硝酸铕用量得到不同掺杂量的Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:xEu<sup>3+</sup>(x=1, 3, 5, 7, 9, 11%,原子分数,下同)空心球<sup>[15]</sup>。

### 2.4 测试表征

采用JEOL JSM-5510LV型扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)观察样品形貌和粒径。采用JEOL JSM-2100型透射电子显微镜(Transmission electron microscopy, TEM)表征样品空心结构,工作电压200 kV。采用Magana-IR750型傅里叶红外分析测试仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR),溴化钾压片法测试样品吸收光谱。采用Bruker AXS D8 Advance型X射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)进行物相分析,使用 $\theta$ - $\theta$ 联动扫描方式,扫描速度为10(°)/min、步宽0.02°、Cu靶、管电压40 kV、管电流40 mA,扫描角度10°~85°。在室温下采用Hitachi F-4600型荧光分度计(Photoluminescence spectrophotometer, PL)测试样品激发光谱、发射光谱,光谱仪使用150 W氙灯作激发光源,扫描速度60 nm/min。

## 3 结果与讨论

### 3.1 形貌分析

图1是MF微球、Y(OH)CO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>@MF前驱体、

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 空心微球扫描电镜(SEM)图.如图1(a)、(b)所示,通过溶胶—凝胶法制备的MF微球表面光滑、粒径分散均一,可作为制备 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 空心微球的优良模版.图1(c)、(d)所示 $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3:\text{Eu}^{3+}$ @MF前驱体,其表面明显比MF微球表面粗糙,这是由于稀土碱式碳酸盐<sup>[14]</sup>包覆在MF微球表面所

致,同时前驱体继承了MF微球模板球形外貌和单一的分散性.图1(e)、(f)所示经过煅烧后的产物 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 空心微球SEM图,与图1(c)、(d)相比,其表面致密光滑,粒径(约 $2.3\ \mu\text{m}$ )比前驱体粒径(约 $2.1\ \mu\text{m}$ )略小,这是由于空心球在煅烧过程中收缩而导致的.

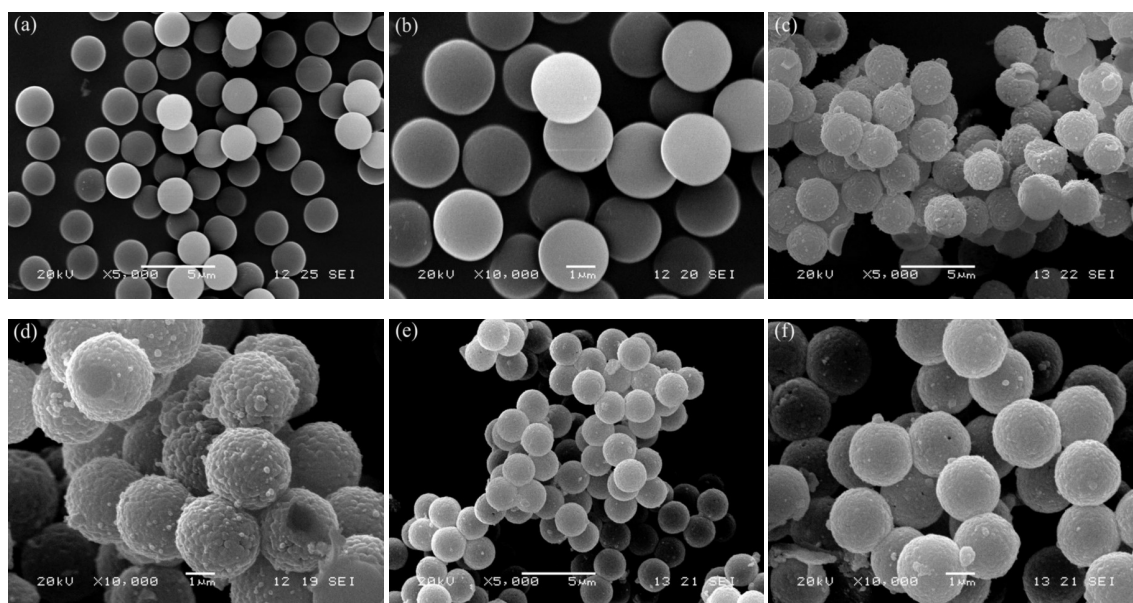


图1 不同微球的SEM图

(a, b) MF微球; (c, d)  $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3:\text{Eu}^{3+}$ @MF前驱体; (e, f)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 空心球

Fig. 1 SEM images of the different microspheres

(a, b) MF microspheres; (c, d)  $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3:\text{Eu}^{3+}$ @MF precursors; (e, f)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  hollow microspheres

图2是 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 空心微球透射电镜(TEM)和选取电子衍射(SAED)图.如图2(a)所示,各微球表面光滑、壳层厚度均一,其浅灰色中心与深黑色

边缘的强烈对比,证实了微球空心结构.图2(b)所示该区域的SAED图,各衍射环清晰明亮,表明空心球结晶性良好<sup>[16]</sup>.

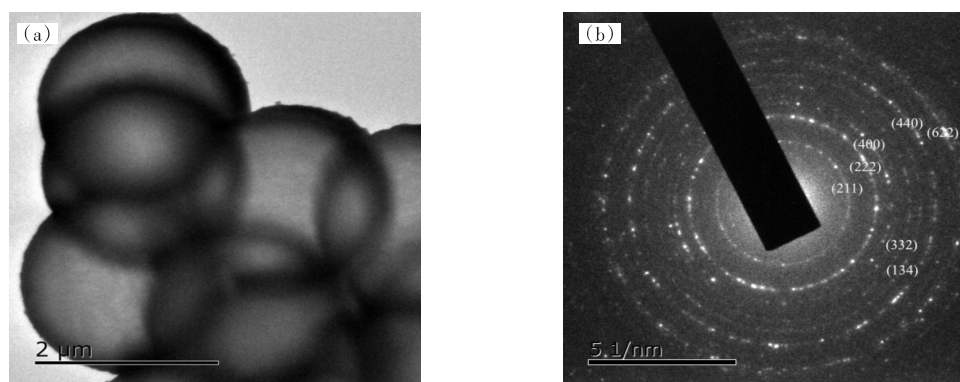


图2  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 空心微球TEM(a)和SAED(b)图

Fig. 2 TEM (a) and SAED (b) images of the  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  hollow microspheres

### 3.2 FTIR 光谱

图3分别为MF微球、 $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3:\text{Eu}^{3+}$ @MF前驱体和 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 空心微球红外吸收光谱。图3(a)中 $3361\text{ cm}^{-1}$ 处为亚胺基( $-\text{NH}-$ )/羟基( $-\text{OH}$ )振动伸缩振动峰, $2961\text{ cm}^{-1}$ 处为羟基( $-\text{OH}$ )伸缩振动峰, $1558(1494,1353)$ 、 $1164$ 、 $1007$ 和 $813\text{ cm}^{-1}$ 处分别对应于 $-\text{NH}_2$ 、 $\text{C}-\text{N}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 基团的振动吸收<sup>[9,15,17]</sup>。与图3(a)相比,图3(b)中位于 $1007$ 、 $813\text{ cm}^{-1}$ 附近吸收峰几乎消失,表明稀土成功地包覆在MF微球表面,与SEM测试结果一致[图1(c)、(d)]。图3(c)中,仅存在 $541\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{Y}(\text{Eu})-\text{O}$ 振动吸收峰,表明煅烧过程完全除去MF微球,得到 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 空心球<sup>[15,18]</sup>。

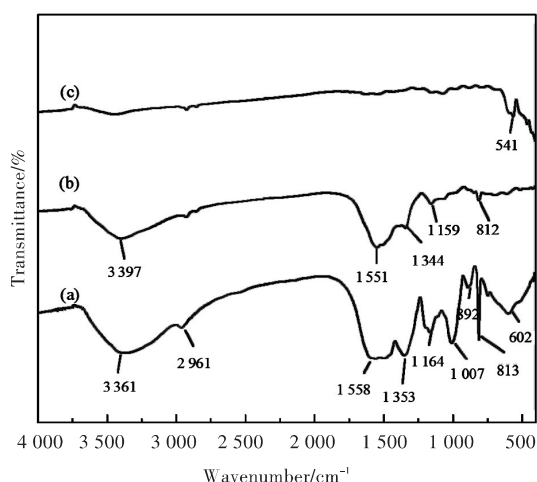


图3 不同微球的FTIR图

(a)MF微球;(b) $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3:\text{Eu}^{3+}$ @MF前驱体;  
(c) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 空心微球

Fig. 3 FTIR spectra of the different microspheres  
(a) MF spheres; (b)  $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3:\text{Eu}^{3+}$ @MF precursors;  
(c)  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  hollow microspheres

### 3.3 结构分析

图4为不同含量铕元素( $x=0.5\%$ 、 $1\%$ 、 $3\%$ 、 $5\%$ 、 $7\%$ 、 $9\%$ 、 $11\%$ )掺杂 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 空心微球 $900^\circ\text{C}$ 煅烧后的XRD图。图中各样品均表现出很强的衍射峰,不同含量铕元素掺杂的 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 空心微球各衍射峰位均能很好的与 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 标准衍射卡JCPDS 43-1036相匹配且无杂峰存在,表明制备的各样品均为纯立方相(Ia-3206)结构,与SAED结果一致[图2(b)]。随着 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 空心球中铕元素含量的增加,(622)衍射峰逐渐向低角方向移动,由立方晶系晶格常数公式(1)<sup>[19]</sup>:

$$\frac{1}{d_{(hkl)}} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (1)$$

此处, $d_{(hkl)}$ 为(hkl)晶面间距, $h$ 、 $k$ 、 $l$ 为(hkl)晶

面衍射指标, $a$ 为晶格常数,可求得 $\text{Y}_2\text{O}_3:x\text{Eu}^{3+}$ ( $x=0.5\%$ 、 $1\%$ 、 $3\%$ 、 $5\%$ 、 $7\%$ 、 $9\%$ 、 $11\%$ )晶格常数分别为 $1.0611\text{ nm}$ 、 $1.0619\text{ nm}$ 、 $1.0620\text{ nm}$ 、 $1.0625\text{ nm}$ 、 $1.0628\text{ nm}$ 、 $1.0631\text{ nm}$ 、 $1.0635\text{ nm}$ ,晶胞尺寸逐渐增大,表明铕元素成功地掺杂进入 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 晶格。

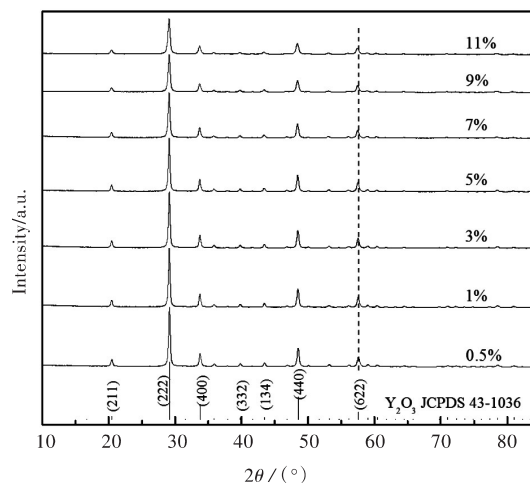


图4  $\text{Y}_2\text{O}_3:x\text{Eu}^{3+}$ ( $x=0.5\%$ 、 $1\%$ 、 $3\%$ 、 $5\%$ 、 $7\%$ 、 $9\%$ 、 $11\%$ )空心微球的XRD谱图

Fig. 4 XRD patterns of the  $\text{Y}_2\text{O}_3:x\text{Eu}^{3+}$ ( $x=0.5\%$ 、 $1\%$ 、 $3\%$ 、 $5\%$ 、 $7\%$ 、 $9\%$ 、 $11\%$ ) hollow microspheres

### 3.4 荧光分析

图5为不同含量铕元素掺杂 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 空心微球光致荧光激发(左侧)和发射谱图(右侧)。图5(a)是监视波长为 $613\text{ nm}$ (对应 $\text{Eu}^{3+}$ 离子 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁)时,掺杂不同量铕元素氧化钇空心微球的光致荧光激发谱。图中,随着铕元素含量的增加,位于 $200 \sim 275\text{ nm}$ 的电荷迁移带<sup>[20]</sup>(Charge Transfer Band, CTB)中心由 $232.2\text{ nm}$ 逐渐红移至 $245.0\text{ nm}$ ,表明随着铕元素含量的增加, $\text{Eu}-\text{O}$ 键共价性减弱、离子性增强<sup>[21-22]</sup>。

采用电荷迁移带中心处波长激发各样品,得到发射光谱[图5(b),右侧]。各样品发射光谱峰型、峰位一致,主要由几个锐线峰组成,分别对应 $\text{Eu}^{3+}$ 的 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ( $537\text{ nm}$ )、 $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ( $555\text{ nm}$ )、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ( $581\text{ nm}$ )、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ( $588, 593, 599\text{ nm}$ )、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ( $613\text{ nm}, 627\text{ nm}$ )、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ ( $653\text{ nm}$ )跃迁<sup>[12-15], [22-26]</sup>,其中,由位于 $613\text{ nm}$ 处的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 发射峰主导。图中, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 空心微球荧光材料荧光强度受铕元素浓度严重影响,为量化铕元素浓度对荧光材料荧光强度的影响,给出了从 $510\text{ nm}$ 到 $690\text{ nm}$ 范围内相对积分荧光强度(以 $\text{Y}_2\text{O}_3:0.5\%\text{Eu}^{3+}$ 积分荧光强度为标准计算)随铕元素含量变化图,见图6。由图6,当铕元素含量低时,荧光材料的积分荧光强



度随铕元素含量的增加逐渐增强,当铕元素含量原子分数为5%时,发光强度最强;当铕元素含量原子分数超过5%时,出现荧光淬灭,荧光材料发光强度逐渐减弱。N. Dhananjaya等<sup>[22]</sup>、G. Goglio等<sup>[24]</sup>、Q. Chen等<sup>[25]</sup>认为,当 $\text{Eu}^{3+}$ 含量较低时,随着 $\text{Eu}^{3+}$ 含量的增多,基体中发光中心逐渐增多,荧光强度逐渐增强;当 $\text{Eu}^{3+}$ 含量继续增加并超过阈值(本实验为5%)时,由于激活剂间有效的共振能量传递,将吸收的能量传递到晶体表面的淬灭中心导致荧光淬灭。O. Meza等<sup>[26]</sup>则认为,随着铕元素含量的增多, $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 间声子辅助能量迁移、 $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 间交叉弛豫能量迁移增强,导致荧光淬灭。

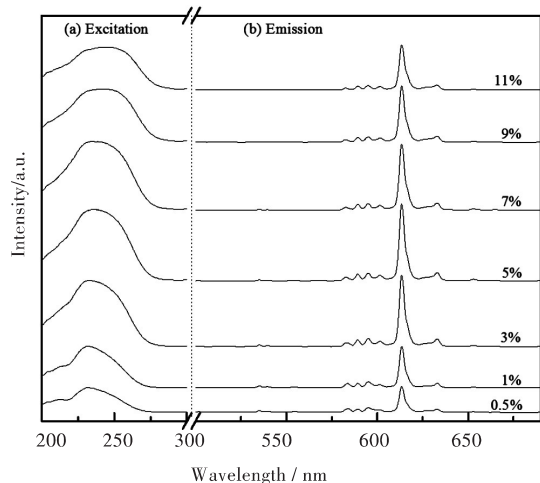


图5  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{xEu}^{3+}$  ( $x=0.5\%, 1\%, 3\%, 5\%, 7\%, 9\%, 11\%$ ) 空心微球光致荧光激发(a)和发射谱(b)

Fig. 5 Photoluminescence excitation (a) and emission (b) spectra of the  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{xEu}^{3+}$  ( $x=0.5\%, 1\%, 3\%, 5\%, 7\%, 9\%, 11\%$ ) hollow microspheres

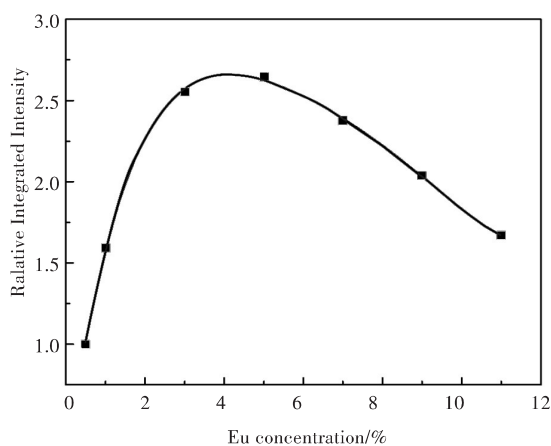


图6  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{xEu}^{3+}$  空心微球相对积分荧光强度随 $\text{Eu}^{3+}$ 含量 $x$  ( $x=0.5\% \sim 11\%$ )变化关系

Fig. 6 Relationship between the relative integral fluorescence intensity of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{xEu}^{3+}$  ( $x=0.5\% \sim 11\%$ ) hollow microspheres and  $\text{Eu}^{3+}$  concentration

## 4 结 语

1)利用单分散MF微球为模板,通过煅烧去除模板成功制备出表面光滑、粒径均一的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 空心微球。XRD结果表明制得的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 空心球为立方相结构,且随着 $\text{Eu}^{3+}$ 含量的增多,晶格常数逐渐增大。

2)制备的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{xEu}^{3+}$  ( $x=0.5\% \sim 11\%$ )空心微球荧光材料在613 nm处均表现出强烈的发射峰,荧光强度随 $\text{Eu}^{3+}$ 浓度的增加先增后降,当 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂量为5%时,荧光强度最强;CTB中心逐渐红移,表明 $\text{Eu}-\text{O}$ 键共价性减弱、离子性增强。

### 参考文献:

- [1] BOUKERIK A, GUERBOUS L. Annealing effects on structural and luminescence properties of red  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanophosphors prepared by sol-gel method [J]. Journal of luminescence, 2014, 145(1): 148-153.
- [2] ROBINDRO S L, NINGTHOUJAM R S, SUDARSAN V, et al. Luminescence study on  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanoparticles: particle size, concentration and core-shell formation effects [J]. Nanotechnology, 2008, 14(5): 055201.
- [3] RAY S, LEÓN-LUIS S F, MANJÓN F J, et al. Broad-band, site selective and time resolved photoluminescence spectroscopic studies of finely size-modulated  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  phosphors synthesized by a complex based precursor solution method [J]. Current applied physics, 2014, 14(1): 72-81.
- [4] GAO Y, ZHAO Q, FANG Q H, et al. Facile fabrication and photoluminescence properties of rare-earth-doped  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  hollow spheres via a sacrificial template method [J]. Dalton transactions, 2013, 42(31): 11082-11091.
- [5] 吉钰纯, 江学良, 张玉婷, 等.  $\text{SiO}_2$ 空心球的制备与表征[J]. 武汉工程大学学报, 2010, 32(3): 82-88.  
JI Y C, JIANG X L, ZHANG Y T, et al. Preparation and characterization of  $\text{SiO}_2$  hollow spheres [J]. Journal Wuhan institute of technology, 2010, 32(3): 82-88.
- [6] HU J, CHEN M, FANG X S, et al. Fabrication and application of inorganic hollow spheres [J]. Chemical society reviews, 2011, 40(11): 5472-5491.
- [7] LIU Y D, GOEBL J, YIN Y D. Templated synthesis of nanostructured materials [J]. Chemical society reviews, 2013, 42(7): 2610-2653.
- [8] CHOI W S, KOO H Y, KIM D Y. Facile fabrication of core-in-shell particles by the slow removal of the core and its use in the encapsulation of metal nanoparticles

- [J]. *Langmuir*, 2008, 24(9): 4633–4636.
- [9] WU Y S, LI Y, QIN L, et al. Monodispersed or narrow-dispersed melamine-formaldehyde resin polymer colloidal spheres: preparation, size-control, modification, bioconjugation and particle formation mechanism [J]. *Journal of materials chemistry B*, 2013, 1(2): 204–212.
- [10] CHOI W S, KOO H Y, KIM D Y. Scalable synthesis of chestnut-bur-like magnetic capsules loaded with size-controlled mono- or bimetallic cores [J]. *Advanced materials*, 2007, 19(3): 451–455.
- [11] WAKEFIELD G, HOLLAND E, DOBSON P J, et al. Luminescence properties of nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  [J]. *Advanced materials*, 2001, 13(20): 1557–1560.
- [12] LI J G, ZHU Q, LI X D, et al. Colloidal processing of  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  red phosphor monospheres of tunable sizes: solvent effects on precipitation kinetics and photoluminescence properties of the oxides [J]. *Acta materialia*, 2011, 59(9): 3688–3696.
- [13] LEE Y K, OH J R, DOY R. Enhanced extraction efficiency of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  thin-film phosphors coated with hexagonally close-packed polystyrene nanosphere monolayers [J]. *Applied physics letters*, 2007, 91(4): 041907.
- [14] LI J G, LI X D, SUN X D, et al. Monodispersed colloidal spheres for uniform  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  red-phosphor particles and greatly enhanced luminescence by simultaneous  $\text{Gd}^{3+}$  doping [J]. *Journal of physical chemistry C*, 2008, 112(31): 11707–11716.
- [15] GUANG J, YOU H P, LIU K, et al. Highly uniform  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  hollow microspheres: template-directed synthesis and luminescence properties [J]. *Langmuir*, 2009, 26(7): 5122–5128.
- [16] 杨南如. 无机非金属材料 [M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2011: 129–137.
- [17] FRIEDEL B, GREULICH-WEBER S. Preparation of monodisperse, submicrometer carbon spheres by pyrolysis of melamine-formaldehyde resin [J]. *Small*, 2006, 2(7): 859–863.
- [18] SOM S, SHARMA S K.  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -codoped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanophosphors: Rietveld refinement, bandgap and photoluminescence optimization [J]. *Journal of physics D: applied physics*, 2012, 45(41): 415102.
- [19] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构 [M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2011: 78–80.
- [20] YE X Y, ZHUANG W D, HU Y S, et al. Preparation, characterization, and optical properties of nano- and submicron-sized  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  phosphors [J]. *Journal of applied physics*, 2009, 105(6): 064302.
- [21] KUMAR R G A, HATA S, IKEDA K, et al. Luminescence dynamics and concentration quenching in  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  nanophosphor [J]. *Ceramics international*, 2015, 41(4): 6037–6050.
- [22] DHANANJAYAN, NAGABHUSHANA H, CHAKRADHAR R P S, et al. Synthesis, characterization and photoluminescence properties of  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanophosphors prepared by solution combustion method [J]. *Physica B: condensed matter*, 2010, 405(17): 3795–3799.
- [23] ZYCH E, KARBOWIAK M, DOMAGALA K, et al. Analysis of  $\text{Eu}^{3+}$  emission from different sites in  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  [J]. *Journal of alloys and compounds*, 2002, 341(1–2): 381–384.
- [24] GOGLIO G, KAUR G, PINHO S L C, et al. Glycine-nitrate process for the elaboration of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  bimodal nanoparticles for biomedical applications [J]. *European journal of inorganic chemistry*, 2015(7): 1243–1253.
- [25] CHEN Q W, SHI Y, CHEN J Y, et al. Photoluminescence of  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  phosphors obtained by glycine-nitrate combustion synthesis [J]. *Journal of materials research*, 2005, 20(6): 1409–1414.
- [26] MEZA O, VILLABONA-LEAL E G, DIAZ-TORRES L A, et al. Luminescence concentration quenching mechanism in  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  [J]. *The journal of physical chemistry A*, 2014, 118(8): 1390–1396.

本文编辑: 龚晓宁