

文章编号:2095-0411(2016)01-0001-05

简单立方结构硫化物 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 的 制备及光学性能

方必军¹, 贾楠¹, 丁建宁¹, 赵祥永², 罗豪甦²

(1.常州大学 材料科学与工程学院,江苏 常州 213164;2.中国科学院 无机功能材料与器件重点实验室,上海 201800)

摘要:通过溶剂热法制备 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体。XRD、FESEM、TEM、纳米激光粒度分析表明制备的 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 是纳米级的粉体,颗粒细小、结晶良好,呈现简单立方结构。 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体的比表面积为 $6.582\text{ }0\text{ m}^2/\text{g}$,属于介孔材料。 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 在可见光区域透光率超过 95%,禁带宽度为 3.49 eV ,电阻较大,体积电阻率为 $10^8\text{ }\Omega\cdot\text{mm}$,呈现较好的绝缘性。 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 在 688 nm 左右发射一个较强的红光带,显示了较好的荧光性能,有望在 LED 器件中获得应用。

关键词: $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$; 纳米粒子; 透光率; 荧光性能

中图分类号:O 482

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2016.01.001

Study on the Preparation and Optical Properties of Simple Cubic Structure Sulfide $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$

FANG Bijun¹, JIA Nan¹, DING Jianning¹, ZHAO Xiangyong², LUO Haosu²

(1.School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Key Laboratory of Inorganic Function Material and Device, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract: $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ nanopowder was prepared by solvent-thermal method. XRD, FESEM, TEM and Nano-particle laser test analysis indicated that the synthesized $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ exhibits well crystallized simple cubic structure with nano grain size. The specific surface area of $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ is $6.582\text{ }0\text{ m}^2/\text{g}$, belonging to mesoporous materials. $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ exhibits high transmittance of more than 95% in the visible light range accompanied by large band gap of 3.49 eV , and high resistivity of $10^8\text{ }\Omega\cdot\text{mm}$, indicating it's large insulation. $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ exhibits excellent fluorescence performance, which emits rather strong red light around 688 nm and exhibits potential application in LED devices.

Key words: $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$; nano particle; transmittance; fluorescence property

20 世纪 90 年代,由于紫外激光二极管和蓝光发光二极管(Light-emitting diode, LED)在技术上的重大突破及其产业化发展,极大地促进了对白光 LED 的研究^[1]。白光 LED 是冷光源,发光效率高,

收稿日期:2015-09-17。

基金项目:国家自然科学基金(51577015);江苏省高校自然科学研究重大项目(15KJA43002);江苏高校优势学科建设工程资助项目(苏学科办[2014]9)。

作者简介:方必军(1971—),男,安徽巢湖人,博士,教授,主要从事压电铁电陶瓷晶体材料与器件和纳米功能材料研究。

不含铅、汞等重金属有害物质,符合国家的节能减排政策,业已成为备受瞩目的第四代照明光源^[2]。实现白光 LED 照明的方法之一是通过荧光粉转换法,LED 器件的芯片所发射的光激发荧光粉产生可见光,通过多种波长基色有机组合形成白光^[3]。因此,发掘能被蓝光、紫光或紫外光激发的高效荧光粉成为研究热点^[4-5]。

早在 17 世纪科学家就对荧光材料展开研究,20 世纪初,半导体发光二极管获得应用。1996 年,由蓝光 LED 芯片和黄光 YAG 荧光粉研发成功的白光 LED,被喻为继蜡烛、白炽灯、荧光灯之后的新一代照明光源^[6-7]。自 20 世纪 70 年代灯用稀土荧光粉商品化以来,荧光粉的研究进入了一个新的阶段^[8-10]。

碱土金属硫化物具有良好的荧光效应和电致发光功能^[11],在光学领域获得广泛应用^[12]。本实验通过溶剂热法制备分散性较好、粒度较细的硫铬钴基粉体,制备工艺简单、条件温和、成本低且无需高温热处理。通过对硫化物粉体进行 XRD、FESEM、TEM、紫外光谱和荧光光谱等测量,发现该粉体具有简单立方结构且荧光性能良好,在 LED 器件、真空紫外荧光粉和真空紫外量子剪裁方面具有潜在的应用价值。

1 实验部分

1.1 样品制备

以分析纯的乙酸钴($C_4H_6CoO_4 \cdot 4H_2O$)、乙酸镉($C_4H_6CdO_4 \cdot 2H_2O$)、氯化铬($CrCl_3 \cdot 6H_2O$)($\geq 99.0\%$)、硫脲(CH_4N_2S)($\geq 99.0\%$)、乙醇(C_2H_6O)($\geq 99.7\%$)为原料,通过溶剂热合成法制备 $Cd_{0.01}Co_{0.79}Cr_{0.8}S_2$ 粉体。

按照化学计量比准确称量乙酸钴、乙酸镉、氯化铬、硫脲(硫脲过量 50%),用量筒准确量取 30mL 乙醇,将以上原料溶解在乙醇中混合均匀,转移入水热反应釜中,混合溶液占水热釜体积的 80%。水热釜放入干燥箱中从室温缓慢升温至 160℃,保温 10h 发生溶剂热反应。反应结束后取出反应产物,置于离心瓶中,以无水乙醇为溶剂,在 TD5M-WS 多管架自动平衡离心机上以 1 300 r/min 离心(上海卢湘仪离心机仪器有限公司)。去除清液,再用无水乙醇洗涤,重复上述离心过程数次,得到 $Cd_{0.01}Co_{0.79}Cr_{0.8}S_2$ 粉体。

1.2 样品测试

采用 D/max-2500/PC X-射线衍射仪、以 $Cu K\alpha$ 辐射线($\lambda = 0.154\ 1\text{nm}$)测定粉体的晶体结构(日本 Rigaku 公司),测试电压 40kV,测试电流 40mA。采用 SUPRA55 SAPHIRE 场发射扫描电镜(FESEM,德国 Carl Zeiss 公司)和 JEOL JEM-2100 高分辨率通用型透射电子显微镜(日本 JEOL 株式会社)观察粉体形貌、测定晶体结构,用 FESEM 附带的 20 X-Man^N X 射线能谱仪(EDS,英国 Oxford 仪器公司)测定元素含量。采用 Nano ZS ZEN3600 纳米激光粒度及 zeta 电位分析仪(英国 Malvern 仪器公司)测定粉体的粒度分布。采用 Surface Area and Porosity Analyzer ASAP2010C 表面孔径吸附仪(美国 Micromeritics 仪器公司)测定粉体的吸附曲线。采用 Shimadzu UV-2450 UV-visible Spectrophotometer 紫外-可见分光光度计测试粉体的紫外-可见光谱(UV-vis,日本 Shimadzu 公司)。采用 Cary Eclipse fluorescence spectrophotometer 荧光光度计测定粉体的荧光发射光谱(美国 Agilent Technologies Inc.公司)^[13]。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 给出最佳条件制备的 $Cd_{0.01}Co_{0.79}Cr_{0.8}S_2$ 粉体的 X 射线衍射曲线,图中给出 MDI Jade 5.0 软件拟合的曲线及偏差。通过 MDI Jade 5.0 软件对 XRD 曲线进行拟合,发现与简单立方结构吻合,因为制备的是纳米粉体(见图 2),XRD 衍射峰存在明显的宽化现象,并且高角度(200)、(211)衍射峰相对于标准的简单立方结构产生很小的位移。 2θ 在 24°

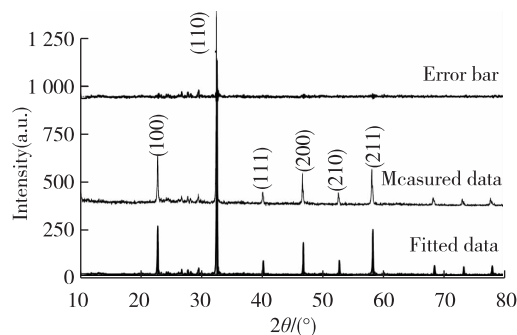


图 1 $Cd_{0.01}Co_{0.79}Cr_{0.8}S_2$ 粉体的 X 射线衍射曲线
Fig.1 XRD pattern of the $Cd_{0.01}Co_{0.79}Cr_{0.8}S_2$ powder prepared by solvent-thermal method

$\sim 30^\circ$ 出现微量杂相的衍射峰,其强度很低,相对含量小于 5%,因此可以看出,溶剂热法制备的 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 呈现较纯的简单立方结构。按照简单立方结构对 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 的 XRD 曲线进行指标化(图 1),利用 Wincell 1.1 软件(F. A. Rajabalee)计算得到 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体的晶胞参数: $a=b=c=0.387\ 77\text{nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ [13]。

2.2 形貌观察和晶体结构解析

图 2 给出 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体的 FESEM 图。溶剂热法制备的 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体颗粒尺寸分布较为均匀,大小在数十纳米,存在一定的团聚现象。利用 XRD 结果、通过谢乐公式进一步计算晶粒尺寸。

$$d = 0.89 \lambda / B \cos \theta$$

式中: d 为晶粒大小, λ 为 X 射线的波长, B 为 X 射线半峰宽, θ 为所取晶面的衍射峰对应的布拉格衍射角。在晶粒计算中利用 MDI Jade 5.0 软件自带的多晶硅作为标样,扣除仪器本身的线型展宽,以 (100)、(110)、(111)、(200)、(210) 5 个最强的衍射峰计算出粉体晶粒大小的平均值为 58.1nm,是纳米材料。通过 FESEM 附带的 EDS 测定 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体的元素含量,可以看出 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 中各元素的原子比例均在误差范围内。

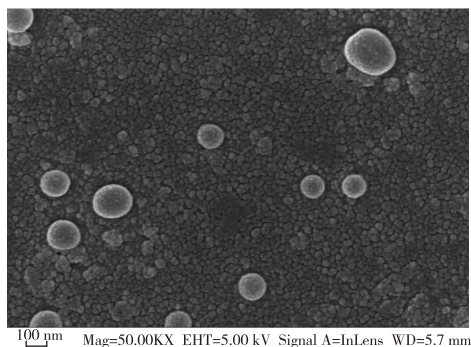


图 2 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体的 FESEM 照片

Fig.2 FESEM image of the $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ powder

$\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体颗粒细小,存在一定的团聚现象,团聚的颗粒包含精细结构。图 3 给出 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体的 TEM 照片,插图中给出 TEM 形貌照片和 [111] 带轴选区电子衍射。可以看出,在 TEM 观察时的高能电子作用下 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体颗粒形成片层状结构。[111] 带轴的选区电子衍射花样呈现规整的六方对称性特征,表明该片层是单晶结构。在 高能电子作用下形成片

层状结构的原因和机制有待深入研究。利用 SAED 图像指标化,可以计算出 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体的晶胞参数 $a \approx 0.381\ 04\text{nm}$ [14],与 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体的 XRD 图经过 Willcell 软件计算出的晶胞参数 $a=b=c=0.387\ 77\text{nm}$ 相比略小。高分辨 TEM 显示,晶面间距 0.36nm,与 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 简单立方结构的 (100) 晶面间距一致。

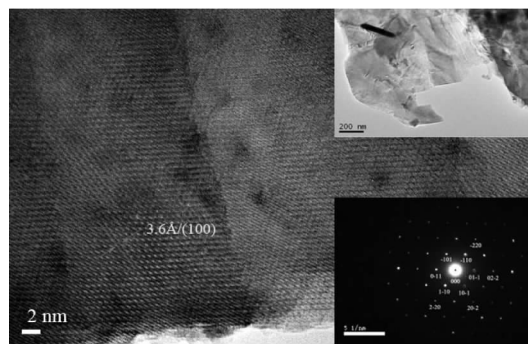


图 3 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体的高分辨 TEM 照片

Fig.3 High resolution TEM image of the $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ powderHeavy

2.3 粒度分布和吸附特征

图 4 给出 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体的氮气吸附-脱附曲线,插图中给出纳米激光粒度分布。可以看出,纳米激光粒度分析仪测量得到 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体的平均粒径为 271.8nm,比谢乐公式计算出的粉体晶粒尺寸 58.1 nm 和 FESEM 观察到的颗粒尺寸数十纳米明显偏大,与纳米激光粒度分析仪是利用光的散射现象、测量的是团聚体的颗粒尺寸有关。氮气吸附-脱附曲线显示,在 $P/P_0=0.4\sim 0.6$ 时, $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体的吸附曲线有一定的突跳,呈现出 IV 型滞后环,表现出典型的介孔材料结构

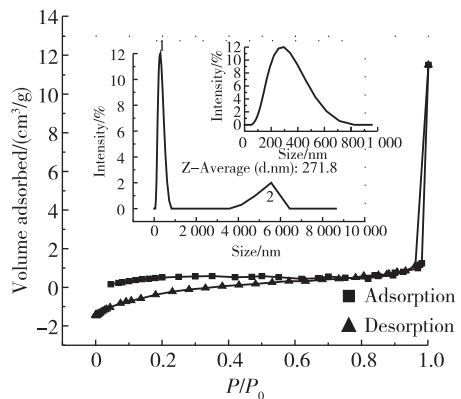


图 4 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体的氮气吸附-脱附曲线

Fig.4 Adsorption-desorption curve in nitrogen of the $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ powder

特征^[15]。由比表面积和孔径分布测试可知, $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体的比表面积为 $6.582\ 0\ \text{m}^2/\text{g}$, 孔的尺寸大部分位于 $2\sim 50\ \text{nm}$ 。

2.4 紫外-可见吸收光谱分析

图 5 给出 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体乙醇溶液的紫外-可见光谱。可以看出, 在可见光范围, $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 呈现很高的透光率, 超过 95%。当波长小于 $340\ \text{nm}$ 时, 吸收迅速增加, 表示本征吸收开始。

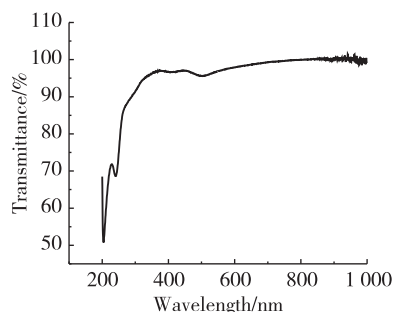


图 5 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体乙醇溶液的紫外-可见透射光谱
Fig. 5 UV-visible transmittance spectrum of the $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ powder in ethanol solution

Tauc 方程探讨了光波能量与禁带宽度的关系。

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

式中: α 为光学吸收系数, h 为普朗克常数, ν 为光波频率, A 为常数, E_g 为带隙宽度。将 $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 与 $h\nu$ 作图可以得到光学禁带宽度和间接禁带宽度, 其中 $n=1/2$ 为直接带隙, $n=2$ 为间接带隙^[16-17], 如图 6 所示。利用 Tauc 方程, 得到 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体的光学禁带宽度——直接禁带宽度^[18] E_{gd} 为 $5.55\ \text{eV}$ 。间接跃迁时光子的动量很小, 通过 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体的 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系图, 可以

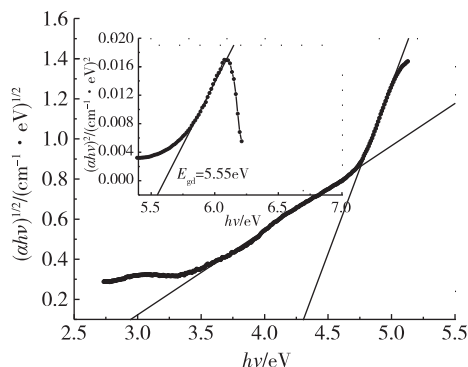


图 6 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体的 $(\alpha h\nu)^n$ 与 $h\nu$ 的关系
Fig. 6 Relationship between $(\alpha h\nu)^n$ and $h\nu$ of the $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ powder

得到 2 条直线, 这 2 条直线在横坐标的截距的中点即为间接带隙宽度 E_i 为 $3.49\ \text{eV}$ 。上述结果表明, $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 属于绝缘体, 与其具有较高的体积电阻率 ($10^8\ \Omega \cdot \text{mm}$) 一致。

2.5 荧光光谱

图 7 给出溶剂热法制备的 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体的荧光光谱。 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体的激发光谱覆盖了 $450\sim 470\ \text{nm}$ 蓝光波段的光谱范围, 其激发峰位于 $458\ \text{nm}$ 附近。在 $458\ \text{nm}$ 激发波长激发下, $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体在红光区域发射了一个强而宽的发射带, 发射峰位于 $688\ \text{nm}$ 附近。该现象与激子发射有关。 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体经光线照射后能通过电子俘获将吸收的能量储存起来, 随后, 在一定波长的蓝光激发下, 通过电子与空穴的复合, 将电子俘获储存的能量释放出来, 实现将蓝光转换为红光。随着样品制备后放置时间的延长, S^{2-} 离子会形成缺陷能级, 阻碍电子与空穴的复合, 使得激子发射减弱^[19]。因此, $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体的荧光发光性能存在老化现象。

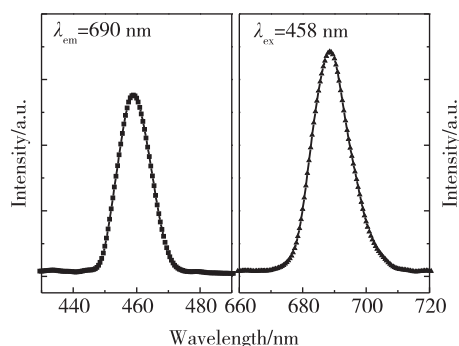


图 7 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体的荧光光谱
Fig. 7 Fluorescence spectra of the $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ powder

3 结 论

通过溶剂热法制备 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体, 研究了其晶体结构、微观形貌和光学性能。XRD、SAED 测量表明, $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体结晶良好, 呈现较纯的简单立方结构。FESEM、纳米激光粒度分析和 TEM 测试显示, $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 是纳米级的粉体。氮气吸附-脱附测试表明 $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体是典型的介孔材料, 其吸附特征呈现 IV 型滞后环。紫外-可见吸收光谱测试显示, $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 在可见光区域具有较高的透光率, $\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体的光学禁带宽度为 $5.55\ \text{eV}$, 间接禁带宽度为 $3.49\ \text{eV}$ 。荧光光谱测试表明,

$\text{Cd}_{0.01}\text{Co}_{0.79}\text{Cr}_{0.8}\text{S}_2$ 粉体在 688nm 左右产生较强的荧光发射。

参考文献:

- [1] ZHANG R X, WANG H B, HUANG R X, et al. Preparation and package performances of red phosphor for LED[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2010, 31(3): 305-310.
- [2] 刘伟, 李西林, 刘娟, 等. Gd^{3+} 掺杂对 $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$: Eu^{3+} 荧光粉发光性能影响的研究[J]. 化学学报, 2011, 69(13): 1565-1569.
- [3] WEGH R T, DONKER H, OSKAM K D, et al. Visible quantum cutting in LiGdF_4 : Eu^{3+} through downconversion[J]. Science, 1999, 283(5402): 663-666.
- [4] 陈琳, 陈永杰, 耿秀娟, 等. 蓝绿色荧光粉 $\text{Ba}_{1.3}\text{Ca}_{0.7-x-y}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$: $y\text{Eu}^{2+}$ 的晶体结构和光谱性能[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(3): 321-325.
- [5] 翟晗, 于永丽, 成利艳, 等. YVO_4 :Eu 荧光纳米粒子的制备及其测定孔雀石绿的研究[J]. 化学学报, 2011, 69(10): 1205-1210.
- [6] SCHLOTTER P, SCHMIDT R, SCHNEIDER J. Luminescence conversion of blue light emitting diodes[J]. Applied Physics A, 1997, 64(4): 417-418.
- [7] SCHUBERT E F, KYUKIM J. Solid-state light sources getting smart[J]. Science, 2005, 308(5726): 1274-1278.
- [8] 张其土, 张乐, 韩朋德, 等. 白光 LED 用光转换无机荧光粉[J]. 化学进展, 2011, 23(6): 1108-1122.
- [9] RAO R P. Tb^{3+} activated green phosphors for plasma display panel applications[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(8): 165-170.
- [10] YANG P, YAO G Q, LIN J H. Energy transfer and photoluminescence of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ co-doped with Eu^{2+} and Mn^{2+} [J]. Optical Materials, 2004, 26(3): 327-331.
- [11] 曲华, 曹立新, 苏革, 等. $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 纳米发光材料的制备及光谱性质[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(2): 305-308.
- [12] 陈朝阳, 刘艳平, 范艳伟, 等. 一种光致荧光材料的制备方法及其光谱特性研究[J]. 功能材料, 2007, 38(1): 141-143.
- [13] FANG B, WANG M, YUAN N, et al. Structural phase transition, optical and pyroelectric properties of lead-free single crystals[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(33): 4064-4071.
- [14] 刘文西, 黄孝瑛, 陈玉如. 材料结构电子显微分析[M]. 天津: 天津大学出版社, 1989: 152-157, 503-507.
- [15] 龚云, 陈航榕, 崔香枝, 等. Pd 负载型介孔 ZrO_2 - TiO_2 复合材料的设计合成及其 CO 催化氧化性能研究[J]. 无机材料学报, 2013, 28(9): 992-996.
- [16] DONG P M, ZHANG M, DONG G B, et al. The optical and electrical properties of Zn-doped CuAlO_2 thin films deposited by RF magnetron sputtering[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(5): 319-322.
- [17] DONG G B, ZHANG M, ZHAO X P, et al. Influence of working gas pressure on structure and properties of CuAlO_2 films [J]. Journal of Crystal Growth, 2009, 311: 1256-1259.
- [18] TAUC J C. Optical properties of solids [M]. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1972.
- [19] 孙聆东, 徐波, 付雪峰, 等. 聚合物为模板制备 CdS , ZnS 及其掺杂纳米材料[J]. 中国科学(B辑), 2001, 31(2): 146-152.

(责任编辑: 李艳)