

Eu³⁺掺杂的多孔锆酸镧粉体制备及发光性能研究

杨金萍^{1,2,3}, 季文玲¹, 张浩¹, 刘盼¹, 崔焱^{1,2,3}, 魏恒勇^{1,2,3}

(华北理工大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 河北省无机非金属材料重点实验室; 3. 唐山市环境功能材料重点实验室, 唐山 063210)

摘要: 本文以 LaCl₃、ZrClO₂·8H₂O 为原料, 乙醇和去离子水为溶剂, 采用溶胶-凝胶法制得烧绿石型的锆酸镧粉体, 并引入模板剂 P123 调控粉体中的孔道结构。采用 XRD、SEM 和 BET 研究了粉体的结构和形貌, 并采用荧光光谱仪测量了 Eu³⁺掺杂的锆酸镧粉体的发光性能。研究表明, 模板剂 P123 的引入有助于提高大孔数量, 当溶液中 P123 含量为 6.56 g·mL⁻¹时, 得到的锆酸镧颗粒中孔道丰富, 平均孔径为 43 nm, 孔容为 0.15 cm³·g⁻¹, 在该锆酸镧粉体中掺杂 Eu³⁺后样品的发光性能显著增强, 且猝灭浓度从 9mol%提高到 11mol%。

关键词: 锆酸镧; 多孔材料; 掺杂; 发光性能

中图分类号: TQ175 文献标识码: A

Preparation and Luminescence Property of Eu³⁺ Doped Porous Lanthanum Zirconate Powder

YANG Jin-Ping^{1,2,3}, JI Wen-Ling¹, ZHANG Hao¹, LIU Pan¹, CUI Yi^{1,2,3}, WEI Heng-Yong^{1,2,3}

(1. College of Materials Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China; 2. Key Laboratory of Inorganic Material of Hebei Province, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China; 3. Key Laboratory of Environment Functional Materials of Tangshan, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: Pyrochlore type of lanthanum zirconate powder was prepared by Sol-Gel method using LaCl₃ and ZrClO₂·8H₂O as raw materials, ethanol and deionized water as solvents, and the template P123 was introduced to control the pore structure in the powder. XRD, SEM and BET were used to determine the powder structure and morphology, and the luminescence property of Eu³⁺ doped lanthanum zirconium samples were measured by fluorescence spectra. The results show that the introduction of template P123 is helpful to increase the number of large pores. When 6.56 g·mL⁻¹ of P123 was used in the solution, there are lots of pores in the lanthanum zirconate particles, which have an average size of 43 nm and average capacity of 0.15 cm³·g⁻¹. The luminescence property of Eu³⁺ doped lanthanum zirconium samples were significantly enhanced, and the quenching concentration increased from 9mol% to 11mol%.

Key words: lanthanum zirconate; porous material; doping; luminescence property

锆酸镧(La₂Zr₂O₇)材料以熔点高(2573 K), 热稳定性好, 抗热震性强, 稀土掺杂发光性能优异等优

点被广泛应用于高温涂层、保温隔热以及发光等领域^[1-4]。众所周知, 多孔材料由于具有较大的比表面

收稿日期: 2018-09-17; 收到修改稿日期: 2018-10-30

基金项目: 国家自然科学基金(51302064); 华北理工大学杰出青年基金(JQ201712); 河北省科技型中小企业技术创新基金项目(16C1303151015)

National Natural Science Foundation of China (51302064); Outstanding Young Fund of North China University of Science and Technology (JQ201712); Technology Innovation Fund for Small and Medium-Sized Science and Technology Enterprises of Hebei Province (16C1303151015)

作者简介: 杨金萍(1973-), 女, 博士, 副教授. E-mail: imjp_yang@163.com

通讯作者: 魏恒勇, 教授. E-mail: why-why2000@163.com

积, 多孔孔道可以增加发光离子负载量, 提供较多的氧负离子, 能够与稀土离子形成强配位作用, 引起氧离子与稀土离子间的电荷跃迁, 同时多孔结构起到光散射作用, 增强了材料的发光性能^[5-7]。研究表明, 通过嵌段聚合物控制孔道结构的大小和数量, 在较低的热处理温度下便可形成结晶度高并且具有较大比表面积的多孔 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 微球, 而通过稀土掺杂可以提高 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 材料的光催化活性, 在光催化领域有较好的应用潜力^[8-11]。

溶胶-凝胶法因具有工艺简单, 原料价格低廉, 产物纯度高等优点, 目前被广泛用于合成新材料^[12-14]。因此, 本研究在采用溶胶-凝胶法合成粉体的基础上引入模板剂有机嵌段聚合物 P123 来制备稀土 Eu^{3+} 掺杂的多孔锆酸镧粉体, 以提高材料的发光性能。

1 实验方法

1.1 试剂

本实验所用的主要试剂氯化镧、八水合氧氯化锆、氧化锆、无水乙醇、硝酸、*N,N*-二甲基甲酰胺和 P123(MR=5800)均为市售分析纯试剂。

1.2 仪器与设备

采用日本理学株式会社 D/MAX2500PC X 射线衍射仪对粉体进行物相分析。利用日本日立公司 S-4800 型场发射扫描电子显微镜观察样品的形貌结构。3H-2000PS2 型 BET 分析仪测试样品的 N_2 吸附/脱附曲线, 并通过 BJH 公式计算出样品的比表面积和孔径分布。采用北京卓立汉光仪器有限公司的荧光光谱仪测试粉体的发光性能, 激发光波长 240 nm, 发射光谱范围 550~650 nm, 扫描速度均为 240 nm/min。

1.3 实验过程

首先, 将适量的模板剂 P123 溶于 41.05 mL 乙醇和 6.33 mL 去离子水的混合溶液中, 室温搅拌 30 min 至澄清, 然后将 2.8326 g 氧氯化锆和 2.235 g 氯化镧依次加入上述溶液中得到锆酸镧粉体的前驱体溶液(A)。其次, 将浓硝酸与去离子水按 1:1 摩尔比进行稀释得到稀硝酸。取 5 mL 稀硝酸于烧杯中, 然后按配比称量氧化锆加入该烧杯中, 将该烧杯置于烘箱中在 110 °C 干燥 12 h 后呈凝胶状, 再将 20 mL 乙醇加入该烧杯中即得到硝酸锆乙醇溶液(B)。最后, 将硝酸锆乙醇溶液(B)加入到锆酸镧溶液(A)中, 于干燥箱中 110 °C 干燥 16 h 后, 以 $2\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 1000 °C, 保温 8 h, 得到 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 粉体。

2 结果与讨论

2.1 模板剂 P123 对制备多孔锆酸镧粉体的影响

2.1.1 XRD 分析

图 1 为加入不同量 P123 制备的锆酸镧凝胶经 1000 °C 煅烧得到的粉体的 XRD 图谱, 其中溶液中 P123 的含量分别为 0、3.27、6.56、10.15 和 13.15 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。从图 1 可以看出, 添加 P123 和未添加 P123 所合成粉体的 XRD 图谱中的衍射峰均与烧绿石型锆酸镧晶体的特征衍射峰基本一致, 说明模板剂 P123 的加入并未改变样品的晶相, 均得到了烧绿石结构的锆酸镧粉体。

2.1.2 SEM 分析

图 2 为加入不同含量 P123 合成的锆酸镧粉体的 SEM 照片。由图可知, 当未加模板剂时, 样品中颗粒的分散性较好, 平均粒径约为 40 nm, 粉体中出现了明显的颗粒堆积形成的孔道结构, 孔径较大, 平均孔尺寸在 30 nm 左右。当加入 P123 后, 合成的酸镧粉体近似呈现球形, 而且这些球形颗粒是由许多细小颗粒团聚堆积形成, 球形颗粒表面有较丰富的细小孔道。这是因为模板剂 P123 在溶液中生成亲水和憎水双亲性高分子链段, 当其含量超过临界胶束浓度时, 憎水基链段 PPO 逐渐形成球状胶束, 亲水基链段 PEO 伸向溶胶中与 Zr^{4+} 和 La^{3+} 离子通过氢

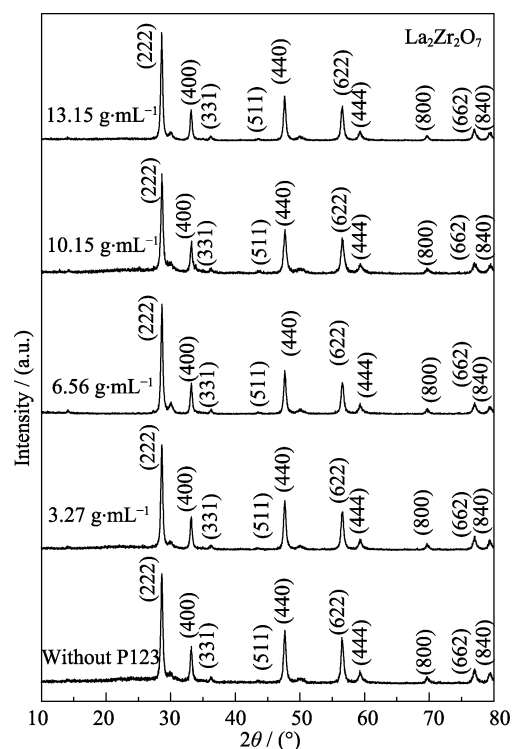


图 1 添加不同量 P123 制备的锆酸镧粉体的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of lanthanum zirconate powders with different dosage of P123

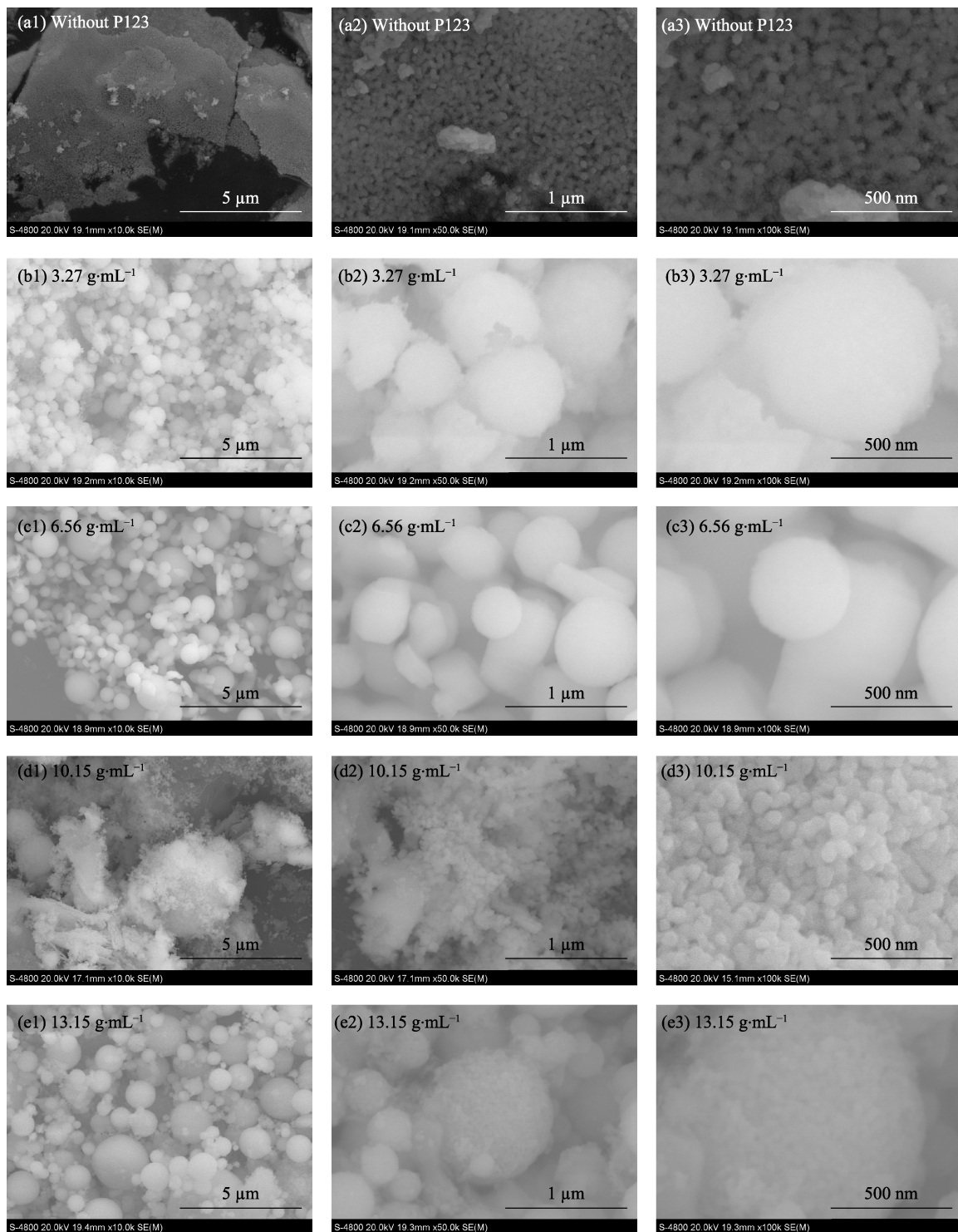


图 2 添加不同量 P123 合成的锆酸镧粉体的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of lanthanum zirconate powders with different dosage of P123

键等作用进行自组装, 经凝胶化及后续热处理去除模板剂 P123 后得到近似球形的锆酸镧粉体, 而 P123 的高温挥发也在球形颗粒的晶粒间留下孔道结构。从图 2 还可以发现, 随着 P123 加入量的增多, 锆酸镧粉体粒径逐渐增大, 且粒径分布较宽, 呈现细小颗粒和大颗粒共存的现象, 当溶液中 P123 含量为 10.15 和 13.15 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 尤为显著。

2.1.3 BET 测试

添加不同含量 P123 合成的锆酸镧粉体的 N_2 吸附/脱附等温线及孔径分布曲线如图 3 所示。图 3 表明, 加入与未加 P123 的粉体的 N_2 的吸附/脱附等温曲线均为 Langmuir IV 型。根据 IUPAC 分类, p/p_0 在 0.8~1.0 时均为 H3 型回滞环, 表明样品都具有一定的孔道结构。且在相对压力较低时, 吸附等温线相对缓

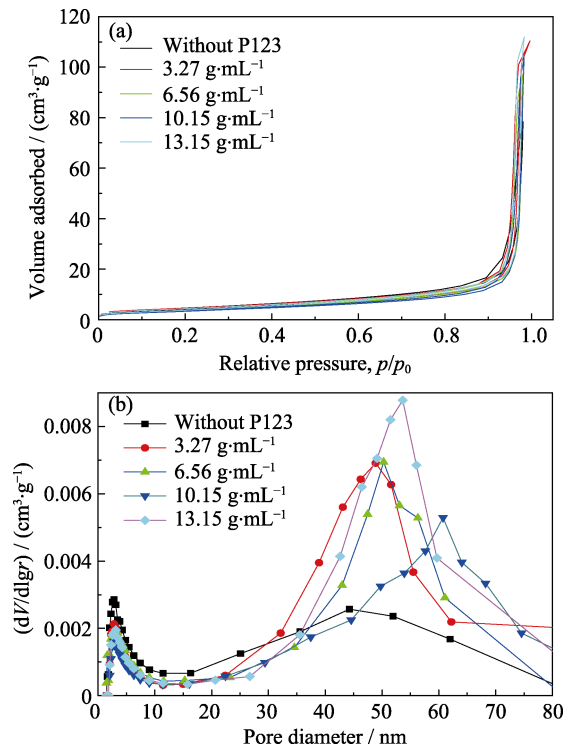


图 3 不同 P123 含量的样品的 N_2 吸附/脱附等温线(a)及孔径分布曲线(b)

Fig. 3 N_2 adsorption/desorption (a) and pore size distribution curves (b) of the samples with different P123

慢,随着相对压强增大至 0.9,吸附等温线出现快速增长,说明样品中存在一定的介孔结构。从图 3 还可以发现,未加 P123 的样品孔径分布中 10 nm 以下的孔结构较多,平均孔径为 31 nm,总孔容为 $0.12 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,而当 P123 含量为 $6.56 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,粉体的平均孔径为 43 nm,孔容为 $0.15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。随着 P123 含量的增加,样品的孔径整体呈增大趋势,样品的孔径分布主要集中在 40~60 nm,10 nm 以下的孔道显著减少。这与前面 SEM 照片一致,说明造孔剂 P123 的引入有助于提高大孔的数量,这可能是因为造孔剂 P123 在煅烧过程中去除后留下更大孔道结构。

2.2 Eu^{3+} 掺杂多孔锆酸镧粉体发光性能研究

2.2.1 发光性能分析

为探究多孔结构对样品发光性能影响,分别考察了加入不同含量 P123 的不同浓度 Eu^{3+} 掺杂的多孔锆酸镧粉体在激发波长为 240 nm 时的发射光谱,如图 4 所示。其中溶液中 P123 的含量分别为 0、3.27、6.56、10.15 和 $13.15 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, Eu^{3+} 掺杂浓度为 0、9mol% 和 11mol%。由图 4 可知, Eu^{3+} 掺杂多孔锆酸镧粉体均有一定的光致发光特性,在 240 nm 激发光的照射下,所有样品均发出波长为 586、607 和 627 nm 三个荧光峰,它们归因于 $\text{Eu}^{3+} 4f$ 能级的电子从基态到激发态的跃迁,其中发射峰 586 nm 为 Eu^{3+}

的 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_1$ 磁偶极子跃迁,发射峰 607 和 627 nm 均为 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ 电偶极子引起的红光发射^[15-16]。从图 4 还可以看出,随着模板剂 P123 含量的增加,样品的发光强度均呈现先增大后减小的趋势,当 P123 含量为 $6.56 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,样品出现了最强的发光强度。这是由于随 P123 的加入,样品的介孔孔径增大,可以提高稀土离子的有效负载量,同时多孔结构具有较强的激发光吸收能力,多孔孔壁还可以通过光散射作用提高光发射和光致发光效率。但当 P123 浓度过大时,可能由于锆酸镧粉体球形颗粒直径增大引起稀土离子发光强度反而下降。

进一步探究引入 P123 对 Eu^{3+} 猝灭浓度的影响,图 5 分别为 P123 加入量为 0、6.56 和 $13.15 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时不同铕离子掺杂量的锆酸镧粉体荧光光谱图, $\lambda_{\text{ex}}=240 \text{ nm}$ 。由图 5 可知,240 nm 紫外激发下的

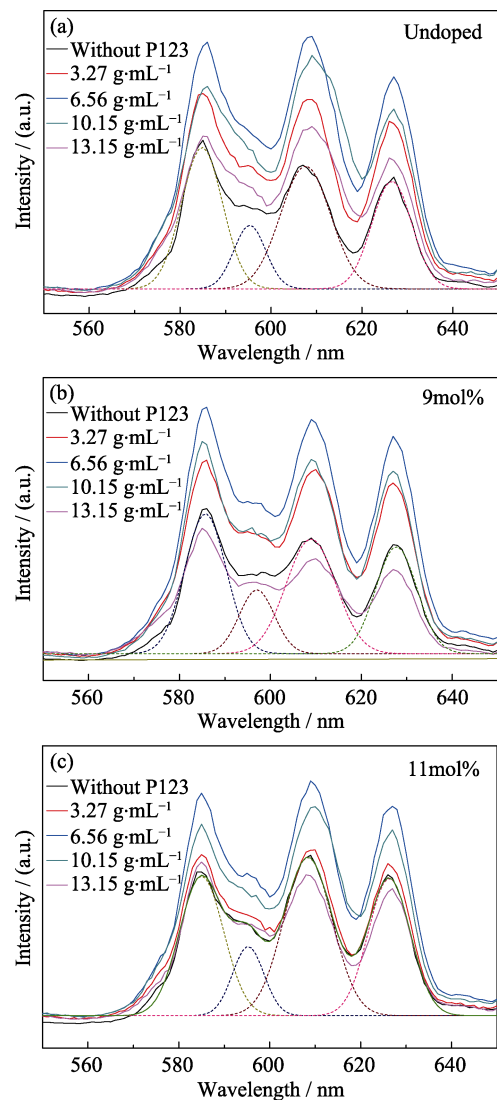


图 4 不同浓度铕离子掺杂多孔 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉体的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=240 \text{ nm}$)

Fig. 4 Emission spectra of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ powders doped with different concentration of Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}}=240 \text{ nm}$)

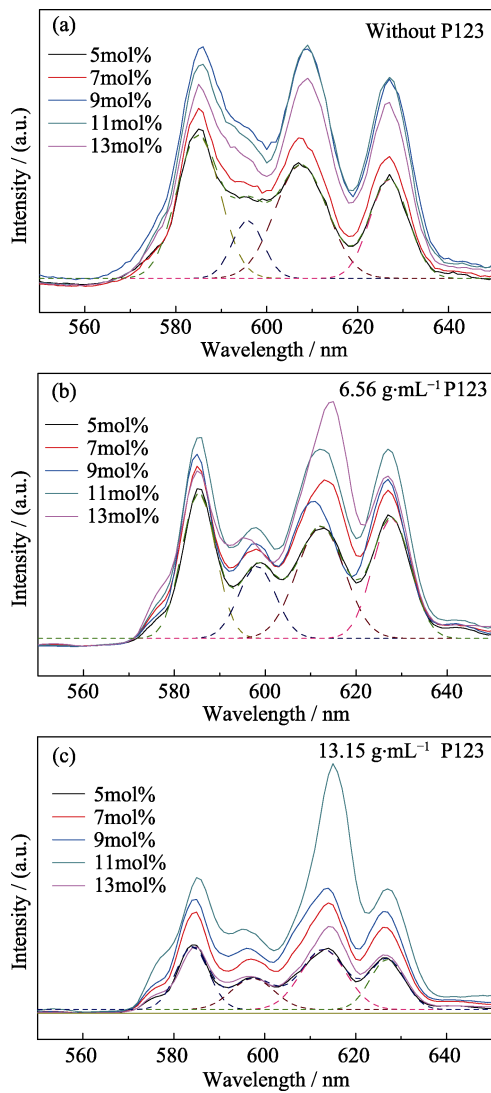


图 5 不同含量 P123 合成的多孔 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7: x\text{mol}\% \text{Eu}^{3+}$ 粉体的发射光谱 ($x=5\text{mol}\%$, $7\text{mol}\%$, $9\text{mol}\%$, $11\text{mol}\%$, $13\text{mol}\%$)
 Fig. 5 Emission spectra of porous $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7: x\text{mol}\% \text{Eu}^{3+}$ powders synthesized with different dosage of P123 ($x=5\text{mol}\%$, $7\text{mol}\%$, $9\text{mol}\%$, $11\text{mol}\%$, $13\text{mol}\%$)

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱存在 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_1$ 磁偶极子跃迁引起的 586 nm 发射峰, 以及与 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ 电偶极子跃迁相关的 607 和 627 nm 的发射峰。而且, 随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加, 样品的发射光谱强度出现先增加后降低的趋势, 这是 Eu^{3+} 浓度猝灭引起的。其中, 未加 P123 样品的 Eu^{3+} 最大猝灭浓度为 9mol%, 而 P123 含量为 6.56 和 13.15 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 样品的 Eu^{3+} 离子猝灭浓度有所提高, 为 11mol%。稀土离子掺杂体系中浓度猝灭现象是由稀土离子间的相互作用引起的。引入 P123 后, 样品猝灭浓度从 9mol% 提高到 11mol%, 这是因为模板剂 P123 的引入会改变样品中孔道尺寸分布, 这些多孔结构不仅有利于吸收紫外光而且增加了铕离子相互作用的距离, 从而影响样品中发光中心体的数量。此外, 根据

BET 数据可知, 加入 P123 后, 样品的总孔容增大, 这可能使铕离子进入孔道后, 其与样品中羟基基团的相互作用受到限制, 避免了通过这种作用产生的发光猝灭。此外, 引入 P123 后样品发射光谱的峰相对强度对称性降低, 例如, 对应于铕离子 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁发光峰强度大于 ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_1$ 磁偶极子跃迁引起发射峰峰强。这可能与 P123 的引入改变了铕离子配位环境的对称性改变有关。

2.2.2 XRD 分析

添加 P123 合成的铕离子掺杂多孔锆酸镧粉体的 XRD 图谱如图 6 所示。由图 6 可知, 引入 Eu^{3+} 后, 样品的 2θ 值基本相似, 均与立方 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (JCPDS: 73-0450, $Fd\bar{3}m$) 的特征衍射峰相匹配, 说明引入 Eu^{3+} 后样品的物相几乎不变。根据 XRD 数据计算, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ 的晶格常数为 $a=b=c=1.0783 \text{ nm}$, 这与 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (JCPDS: 73-0450) 的理论晶格参数 $a=b=c=1.0793 \text{ nm}$ 基本相似, 但 (222) 晶面间距增大, 这是由于 Eu^{3+} (0.107 nm) 的离子半径比 La^{3+} (0.118 nm) 小, 容易形成置换固溶体引起的^[17-18]。

2.2.3 XPS 分析

图 7 和图 8 分别是未加和加 P123 合成的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7: 9\text{mol}\% \text{Eu}^{3+}$ 粉体的 XPS 图谱。由图 7 可知, Zr3d 拟合轮廓包含两个主要峰, 分别为 181.0 和 183.2 eV 下的 $2\text{d}_{5/2}$ 和 $2\text{d}_{3/2}$ 能级, 其与自旋轨道耦合有关。图 7 显示了 La3d 光电电子峰在 834.9、838.8、851.7 和 855.6 eV 下的结合能分别对应 La $3\text{d}_{5/2}$ 和 $3\text{d}_{3/2}$ 能级。从 O1s 拟合的光谱结合能可以看出, 在 529.0 和 531.2 eV 结合能处分别出现两个峰。这是由于在烧绿石型 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶体结构中, 48f 和 8b 轨道被氧原子占据, 每 7 个氧原子中有 6 个占据 48f 位置, 且每一个都由 2 个镧和 2 个锆离子进行相互协调。第 7 个氧离子占据了 8b 的位置, 周围是 4 个

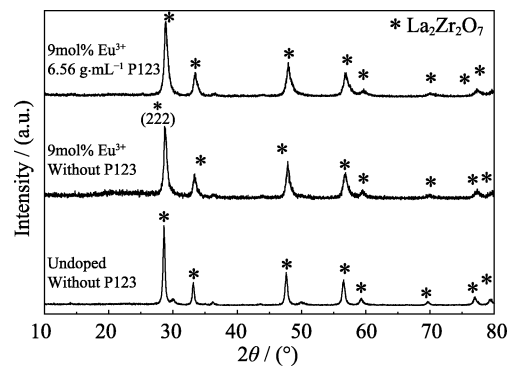
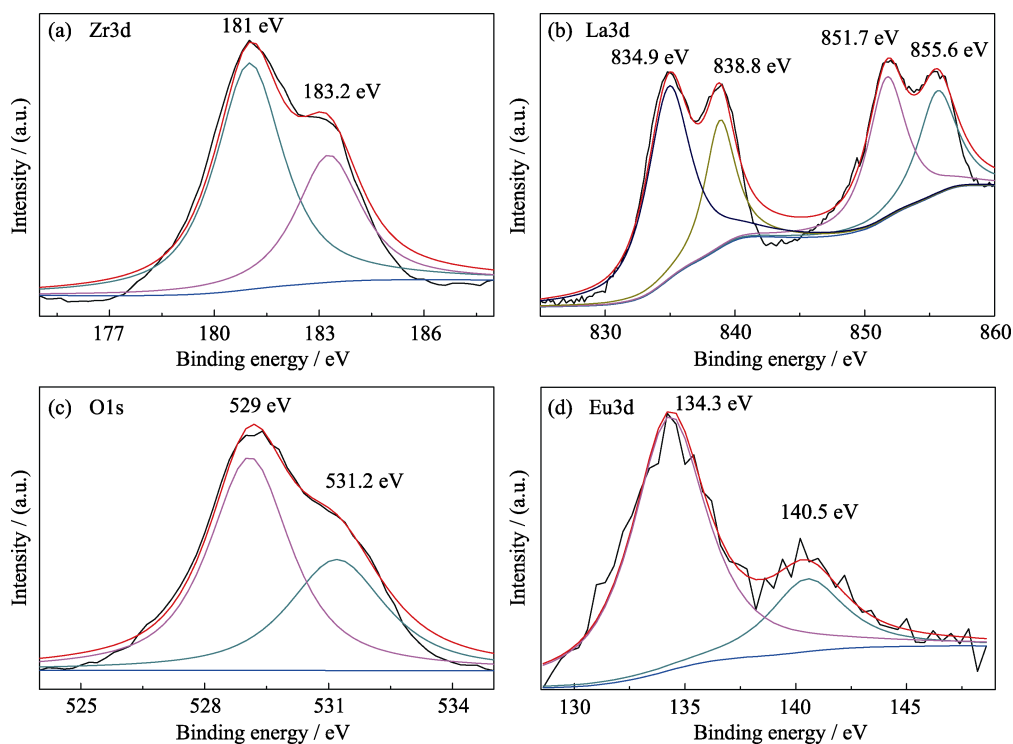
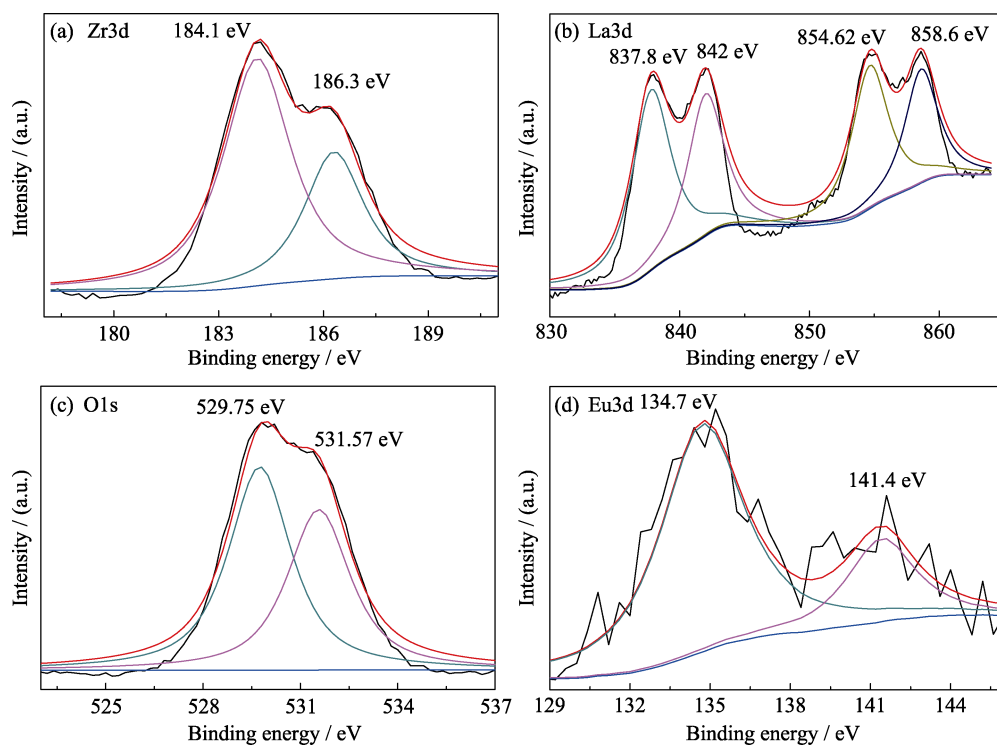


图 6 引入 P123 合成的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7: x\text{mol}\% \text{Eu}^{3+}$ 粉体的 XRD 图谱 ($x=0, 9$)
 Fig. 6 XRD patterns of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7: x\text{mol}\% \text{Eu}^{3+}$ powders synthesized by adding P123 ($x=0, 9$)

图 7 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7: 9\text{mol}\%\text{Eu}^{3+}$ 粉体 Zr3d, La3d, O1s 和 Eu3d 的 XPS 光谱图Fig. 7 XPS spectra of Zr3d, La3d, O1s, and Eu3d peaks from $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7: 9\text{mol}\%\text{Eu}^{3+}$ NPs powders图 8 引入 $6.56\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ P123 后 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7: 9\text{mol}\%\text{Eu}^{3+}$ 粉体 Zr3d, La3d, O1s 和 Eu3d 的 XPS 光谱图Fig. 8 XPS spectra of Zr3d, La3d, O1s and Eu3d peaks from $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7: 9\text{mol}\%\text{Eu}^{3+}$ NPs powders with $6.56\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ of P123

锆离子, 这就意味着, La-O 键中氧的电子密度比 Zr-O 键高, 因此, 在 O1s 拟合光谱结合能谱图中产生两个截然不同的峰。图 8 与图 7 的 XPS 光谱图基本一致, 均可以发现引入 $9\text{mol}\%\text{Eu}^{3+}$ 的 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 晶

体的 O1s 轮廓较宽, 这可能是由于氧离子在晶体等效位点上分布更加随机造成的。而图 8 中在引入 P123 后, $\text{Eu}^{3+}3\text{d}$ 的 XPS 光谱变得更无序且宽泛, 这可能是由于造孔剂 P123 的引入有助于提高大孔的数

量, 三维孔和部分填充的 $\text{La}^{3+}4f$ 壳层之间的交换作用, 或是 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7: 9\text{mol}\% \text{Eu}^{3+}$ NPs 表面上的 Eu^{3+} 被多孔结构氧化所造成的^[17-18]。

3 结论

1) 以 LaCl_3 、 $\text{ZrClO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 乙醇和去离子水为溶剂, 采用溶胶-凝胶法经 1000°C 热处理合成了烧绿石型的锆酸镧粉体, 粉体颗粒细小且具有一定的孔道结构。

2) 在溶液中引入有机嵌段模板剂 P123, 其加入量为 $6.56 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时, 制得的多孔锆酸镧粉体物相较纯, 样品比表面积为 $21.72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径 43 nm , 孔容为 $0.15 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3) 引入 Eu^{3+} 后多孔锆酸镧粉体的发光性能较高, 其猝灭浓度从 $9\text{mol}\%$ 提高到 $11\text{mol}\%$ 。

参考文献:

- [1] ZHOU H M, QING Y D, YU Z M, *et al.* Preparation and thermo-physical properties of CeO_2 doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic for thermal barrier coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, **438(1/2)**: 217–221.
- [2] CHEN H F, GAO Y F, LIU Y, *et al.* Coprecipitation synthesis and thermal conductivity of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. *Journal of Alloys & Compounds*, 2009, **480(2)**: 843–848.
- [3] YANG J, WAN C L, ZHAO M, *et al.* Effective blocking of radiative thermal conductivity in $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaPO}_4$ composites for high temperature thermal insulation applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36(15)**: 3809–3814.
- [4] TONG Y P, ZHU J W, LU L D, *et al.* Preparation and characterization of $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{La}$ and Nd) nanocrystals and their photocatalytic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **465**: 280–284.
- [5] YANG X J, CHEN Y H, SHI C S, *et al.* Luminescence of Gd^{3+} , Eu^{3+} loaded in mesoporous zirconia. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2002, **20(6)**: 531–534.
- [6] ZHAO C X. The Research on Modification of Ordered Mesoporous Silica and Synthesis, Structure and Properties of Composite Mesoporous Materials. Wuhan: Doctoral Dissertation of Wuhan University of Technology, 2006.
- [7] BAO N, LIU Y, LI Z W, *et al.* Construction of order mesoporous (Eu-La)/ ZnO composite material and its luminescent characters. *Journal of Luminescence*, 2016, **177**: 409–415.
- [8] CHEN G W, TAO S, YANG C S, *et al.* Facile preparation and fluorescence enhancement of mesoporous Eu -doped- Y_2O_3 phosphors. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2015, **26(8)**: 5970–5974.
- [9] ZHANG A Y, LU M K, ZHOU G J, *et al.* Combustion synthesis and photoluminescence of Eu^{3+} , Dy^{3+} doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanocrystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, **67**: 2430–2434.
- [10] SONG H J, ZHOU L Q, HUANG Y, *et al.* Synthesis, characterization and luminescent properties of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{3+}$ nanorods. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2013, **26(1)**: 83–87.
- [11] TAGAYA M, IKOMA T, YOSHIOKA T. Synthesis and luminescence properties of Eu(III) -doped nanoporous silica spheres. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2011, **363(2)**: 456–464.
- [12] HIROYASU K, SRIDHAR K, RUSTUM R. Preparation of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by Sol-Gel route. *Journal of American Ceramic Society*, 1991, **74(2)**: 422–424.
- [13] GARCIAMACEDO J A, E T H, FRANCO A. Luminescence studies on solid and nanostructured $\text{SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ spheres obtained by Sol-Gel route. *Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering*, 2014, **9161**: 916112–916111.
- [14] WANG S X, LI W, WANG S, *et al.* Synthesis of nanostructured $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by a non-alkoxide Sol-Gel method: from gel to crystalline powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **35(1)**: 105–112.
- [15] HU K J, LIU Z G, WANG J Y, *et al.* Influence of calcination temperature on synthesis and photoluminescence properties of Eu^{3+} -doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ particles. *Journal of Alloys & Compounds*, 2013, **576(44)**: 177–180.
- [16] LUO Q L, SHEN S D, LU G Z, *et al.* Synthesis of cubic and hexagonal ordered mesoporous $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ and their photoluminescence properties. *RSC Advances*, 2011, **2(2)**: 616–621.
- [17] POKHREL MADHAB, BURGER AMOLD, GROZA MICHAEL, *et al.* Enhance the photoluminescence and radioluminescence of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ core nanoparticles by coating with a thin Y_2O_3 shell. *Optical Materials*, 2017, **68**: 35–41.
- [18] POKHREL MADHAB, ALCOUTLABI MATAZ, MAO YUAN-BING. Optical and X-ray induced luminescence from Eu^{3+} doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **693**: 719–729.