

稀土离子掺杂 LaPO₄ 纳米结构材料形貌、物相的调控及发光性能

岳丹^{a,c} 李春阳^a 鲁伟^b 张新磊^a 常加忠^a 王振岭^{*,a}

(^a 周口师范学院分析测试中心 周口 466001)

(^b 香港理工大学应用物理学系 香港)

(^c 郑州大学化学与分子工程学院 郑州 450001)

摘要 利用水热合成技术, 通过改变掺杂稀土离子的种类、掺杂浓度及添加剂的种类可实现 LaPO₄ 纳米结构材料形貌及物相的调控, 同时还研究了合成材料的光致发光性能。结果表明: Ce³⁺ 离子掺杂浓度的增加可导致 LaPO₄ 纳米棒发生由单斜相向六方相的转变, 而 Tb³⁺ 离子掺杂浓度增加到相同的范围则不能够引起该相转变的发生; 具有较小尺寸的 LaPO₄ 纳米棒易于“肩并肩”聚集形成纳米棒束; 改变掺杂稀土离子的种类和浓度可调控纳米棒束的长度(150 nm~2.0 μm), 但对纳米棒束的直径影响不大(40~60 nm); 添加剂的加入使纳米棒束更均一, 对其相结构则基本没有影响; 在紫外光激发下, 单掺杂 Ce³⁺ 或 Tb³⁺ 离子的 LaPO₄ 纳米棒束分别表现出 Ce³⁺ 或 Tb³⁺ 离子的特征发射, 由于 Ce³⁺, Tb³⁺ 离子间存在有效的能量传递, Ce³⁺, Tb³⁺ 离子共掺杂的 LaPO₄ 纳米棒束表现出较强的 Tb³⁺ 离子的绿光发射。

关键词 稀土离子; 磷酸镧; 纳米棒束; 掺杂; 发光

Controllable Morphology, Phase and Luminescent Properties of Rare Earth Ion-doped LaPO₄ Nano-structural Materials

Yue, Dan^{a,c} Li, Chunyang^a Lu, Wei^b Zhang, Xinlei^a
Chang, Jiazhong^a Wang, Zhenling^{*,a}

(^a Analytical and Testing Center, Zhoukou Normal University, Zhoukou 466001)

(^b Department of Applied Physics, The Hong Kong Polytechnic University, Hongkong)

(^c College of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

Abstract Rare earth ions (Ce³⁺, Tb³⁺) doped LaPO₄ nano-structural materials were synthesized by hydrothermal treatment at 180 °C for 24 h, and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), photoluminescence (PL) spectra and kinetic decay curves. The morphology, phase and luminescent properties of the obtained samples can be controlled through altering the variety of additives and doped rare earth ions, and the doping concentration of rare earth ions. The results indicate that when the doping concentration is as low as 5 mol%, Ce³⁺ or Tb³⁺ ion-doped LaPO₄ materials are composed of single-crystalline nanorods with the length of 200~550 nm and the diameter of 12~30 nm, and have monoclinic phase structure. These nanorods with small size trend to assemble through shoulder-by-shoulder to form the nanorod bundles. When the concentration of Ce³⁺ ions increases from 5 to 30 mol%, the phase structure of LaPO₄ nanorods transforms from monoclinic to hexagonal phase, whereas the doping concentration of Tb³⁺ ions at the same range can not result in the phase transformation. The length of the obtained nanorod bundles is at the range from 150 nm to 2.0 μm and the value can be controlled by altering the variety and the doping concentration of the doped rare earth ions, while the diameter of the nanorod bundles is mainly kept at 40~60 nm. The addition of different additives can improve the uniform feature of the obtained nanorod bundles and lead to the alteration of the length of these nanorod bundles. Under the excitation of ultraviolet light, Ce³⁺ or Tb³⁺ ion-doped LaPO₄ nanorod bundles exhibit the characteristic emission of the corresponding doping ions, and the Ce³⁺ and Tb³⁺ ions co-doped samples exhibit strong green emission of Tb³⁺ ions due to the efficient energy transfer between Ce³⁺ and Tb³⁺ ions.

Keywords rare earth ion; LaPO₄; nanorod bundle; doping; luminescence

* E-mail: wangzhenling@zknz.edu.cn

Received March 24, 2012; published July 26, 2012.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21171179), the Program for Science & Technology Innovation Talents in University of Henan Province (No. 2011HASTIT030) and the Foundation for University Key Teacher by Henan Province (No. 2009GGJS-119).

项目受国家自然科学基金(No. 21171179)、河南省高校科技创新人才支持计划(No. 2011HASTIT030)和河南省高校青年骨干教师资助计划(No. 2009GGJS-119)资助。

1 引言

一维纳米结构材料(纳米棒、纳米线、纳米管等)具有特殊的结构特征及物理、化学特性,在下一代纳米尺度的电子及光电子器件、数据存储设备、传感器等方面具有重要的应用前景^[1,2]。具有单晶特征的一维纳米结构材料还可作为一种理想的候选材料,用于探讨材料形貌及维度控制等理论问题^[2]。作为一种重要的无机功能材料,稀土磷酸盐具有良好的物理化学惰性,高温、高能量激发下较稳定,不易分解等特点^[3],可用于等离子体平板显示器件、照明、核辐射废弃物的贮存等领域^[4~6]。近年来,随着纳米合成技术的不断发展,人们合成出了多种稀土离子掺杂的 LaPO_4 纳米结构材料,如纳米晶^[7,8]、亚微米级球形粒子^[9]、图案化的纳晶薄膜^[10]、纳米棒^[11]、纳米电缆^[12]、纳米管^[13]、纳米线^[1,2]、海胆状的三维结构^[14],产生近红外发射的 $\text{LaPO}_4:\text{Pr}$ 纳米粒子^[15]等。除上述已提及的应用领域外,由于稀土离子掺杂的磷酸盐生物毒性较低、光化学稳定、发光效率等,这些特性又赋予了该类材料在生物荧光标记等方面的应用^[16~18]。

具有纳米结构的稀土磷酸盐发光材料的合成方法主要有水热法^[2,7]、微乳液法^[3]、溶胶-凝胶法^[13]、微波合成法^[19]、超声波法^[20]、溶剂热法^[21]等。通过改变合成方法及合成条件实现对材料的形貌、结构及发光性能的调控一直是纳米材料领域研究的热点课题之一。例如,Haase 等^[7]在水热条件下,通过改变反应体系的 pH 值,可实现稀土离子掺杂的 LaPO_4 纳米粒子与纳米线的调控;Qian 等^[14]通过调节溶液的 pH 值及改变稀土离子与 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 的物质的量之比,可实现对 $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ 形貌(刺猬状的球形、纳米棒、空心球)及相结构(六方相、单斜相)的调控;Lin 等^[11]的研究表明,向反应体系中加入 EDTA,有利于 $\text{LaPO}_4:\text{Ln}^{3+}$ (Ln^{3+} 为掺杂的稀土离子)纳米结构材料的取向生长, $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 发光粉还可以通过溶胶-凝胶法沉积到不同粒径的单分散的 SiO_2 微球上,从而得到不同尺寸、粒度均匀、非团聚且具有核-壳结构的球形发光粉;在微乳液法合成纳米级磷酸盐的研究中,通过改变微乳液的组成,可以得到不同长度的纳米棒^[3];采用溶胶-凝胶结合模板法,可制备出 $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米管,模板的加入还可影响样品的相结构^[13];此外,反应体系的溶剂组成、起始原料浓度、反应温度、溶液的 pH 值、添加剂的加入、掺杂稀土离子浓度等也可影响合成材料的相结构、形貌及发光性能^[22~24]。利用掺杂技术(如稀土离子掺杂)不但可赋予基质材料新的功能,而且还可以实现材料物相、形貌及性能的调控,这一技术已成功应用于 NaYF_4 上转换发光体系中^[25]。本工作以水溶液为反应介质,采用水热法在较低的反应温度下制备出了一系列的稀土离子掺杂的 LaPO_4 纳米结构材料,利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描及透射电子显微镜(SEM, TEM)、荧光光谱仪(PL)等手段对样品进行表征。

结果表明:通过改变掺杂稀土离子的种类、掺杂浓度及添加剂的种类可实现 LaPO_4 纳米棒束长度、均一性、相结构及不同发光性能的调控。

2 结果与讨论

2.1 样品的相结构和形貌

图 1 为 $\text{LaPO}_4:5\% \text{Tb}^{3+}$ 及 $\text{LaPO}_4:5\% \text{Ce}^{3+}$ 的 XRD 谱。由图可知,未加入添加剂及加入柠檬酸(CA)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)后得到的样品,其 XRD 谱相似,对应于 LaPO_4 体相材料的独居石结构(JCPDS Card No. 32-0493),属单斜晶系,空间群为 $P2_1/m$,晶胞参数 $a=0.6837 \text{ nm}$, $b=0.7077 \text{ nm}$, $c=0.6510 \text{ nm}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=103.23^\circ$ 。XRD 分析结果表明,在给定添加剂用量(0.1 g)及稀土离子掺杂浓度较低(5 mol%)的条件下,添加剂的加入与否、添加剂及掺杂稀土离子的种类对合成样品的相结构影响不大。然而添加剂的加入与否对样品的形貌有一定的影响,图 2 为未加入及加入添加剂后得到 $\text{LaPO}_4:5\% \text{Tb}^{3+}$ 纳米棒的 TEM(左图)及 SEM(右图)照片,从 TEM 照片(图 2a)可以看出,未加入添加剂得到的 $\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 为棒状,其直径为 12 nm 左右,长度为 150~200 nm;结合 SEM 照片可以看出,这些纳米棒易于“肩并肩”聚集形成纳米棒束,纳米棒束的大小不均匀,直径为 50~60 nm、长为 700 nm~1.5 μm ,且存在一定程度的团聚,如图 2b 所示;加入 CTAB 后,TEM 照片(图 2c)表明 $\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 纳米棒的直径及长度均有所增加,分别为 20 nm 左右及 200~300 nm,SEM 照片(图 2d)显示这些纳米棒聚集形成的纳米棒束分散性较好,其平均长度为 1.2 μm ,直径为 60 nm 左右;加入 CA 后得到的纳米棒较均匀,其直径为 30 nm 左右,长度为 450~550 nm,如 TEM 照片(图 2e)所示,SEM(图 2f)表明这些纳米棒聚集形成纳米棒束的平均长度为 1.0 μm ,直径为 55 nm 左右;三种样品的高分辨 TEM(辅助材料图 S1)表明得到的 $\text{LaPO}_4:5\% \text{Tb}^{3+}$ 均为单晶纳米棒,添加 CTAB 或 CA 后,产物均为单斜相的 LaPO_4 ,三种样品中纳米棒的生长方向一致,即都是沿与(001)面垂直的方向生长。上述形貌分析结果表明:未加入添加剂,纳米棒的直径和长度较小,易于团聚,加入添加剂如 CTAB, CA 后,其直径和长度均有所增加;得到的纳米棒易于“肩并肩”聚集形成纳米棒束,添加剂的加入与否对聚集形成的纳米棒束的直径影响不大,但能够显著改变纳米棒束的分散性,对纳米棒束的长度也有一定程度的影响。

研究证实,改变掺杂稀土离子(如 Ce^{3+} , Gd^{3+})的浓度可实现对某些发光材料(如 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$, $\text{YPO}_4:\text{Ce}, \text{Eu}$)的物相及形貌的调控^[24,25]。对于常见的具有良好发光性能的 $\text{LaPO}_4:\text{Ln}^{3+}$ 体系,有必要系统地研究稀土离子的掺杂浓度及种类对 LaPO_4 纳米发光材料相结构及形貌的影响。图 3 为加入 CA 后得到的 $\text{LaPO}_4:x\% \text{Ce}^{3+}$ 及 $\text{LaPO}_4:x\% \text{Tb}^{3+}$ 纳米棒束的 X 射线衍射谱,从图 3a 可以

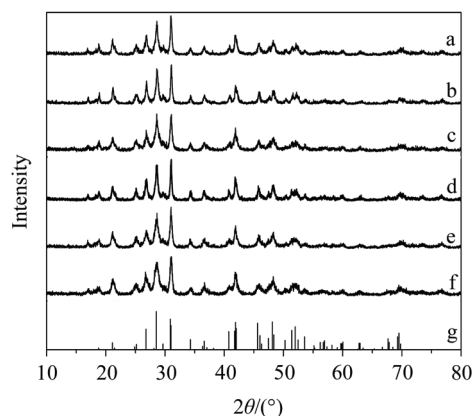


图 1 LaPO₄:5% Tb³⁺ [CTAB (a), CA (b), 未加入添加剂(c)], LaPO₄:5% Ce³⁺ [CTAB (d), CA (e), 未加入添加剂(f)]的XRD谱及磷酸镧体相材料的标准卡片(g, JCPDS card No.32-0493)

Figure 1 XRD patterns of LaPO₄:5% Tb³⁺ [CTAB (a), CA (b), without additives (c)], LaPO₄:5% Ce³⁺ [CTAB (d), CA (e), without additives (f)] and the standard data for bulk LaPO₄ (g, JCPDS card No.32-0493)

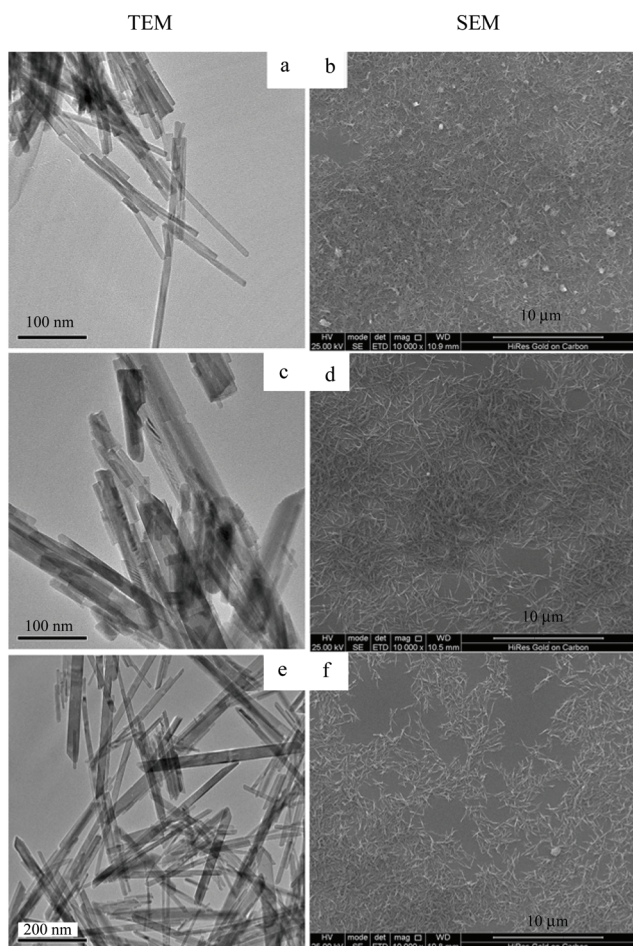


图 2 未加入(a, b)、加入 CTAB (c, d)和 CA (e, f)后得到 LaPO₄:5% Tb³⁺纳米棒的 TEM 及 SEM 照片

Figure 2 TEM and SEM images of LaPO₄:5% Tb³⁺ nanorods without any additives (a, b), and with the addition of CTAB (c, d) and CA (e, f)

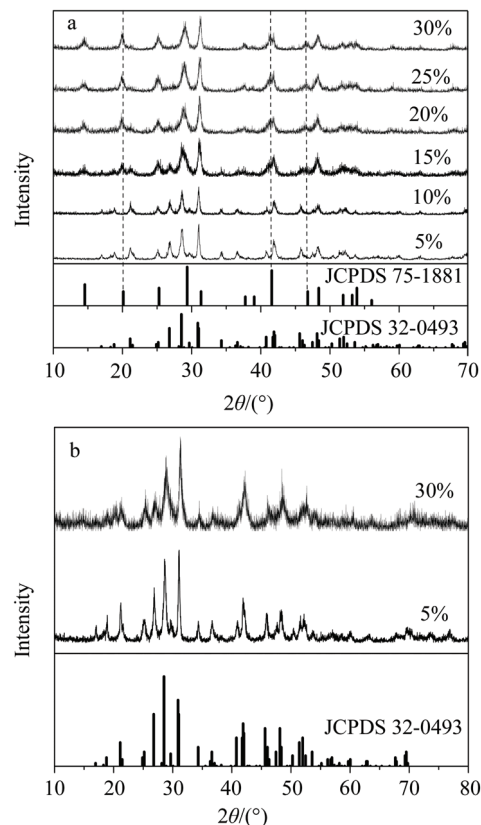


图 3 LaPO₄:x% Ce³⁺ (a), LaPO₄:x% Tb³⁺ (b)纳米棒束的XRD谱及磷酸镧体相材料的标准卡片(单斜相: JCPDS card No.32-0493; 六方相: JCPDS card No. 75-1881)

Figure 3 XRD patterns of LaPO₄:x% Ce³⁺ (a), LaPO₄:x% Tb³⁺ (b) nanorod bundles, and the standard data for bulk LaPO₄ [monoclinic phase (JCPDS card No. 32-0493) and hexagonal phase (JCPDS card No. 75-1881)]

看出,当 Ce³⁺离子的掺杂浓度为 5%和 10%时,得到的 LaPO₄ 纳米结构发光材料仍为单斜相结构(JCPDS card No. 32-0493);当掺杂浓度增加到 15%时,开始有六方相的 LaPO₄ 出现,此时合成的发光材料仍主要由单斜相的 LaPO₄ 组成;当掺杂浓度继续增加到 20%, 25%, 30% 时,得到的 LaPO₄:Ce³⁺归属于 LaPO₄ 体相材料的六方相结构(JCPDS card No. 75-1881),空间群为 *P*₆22,晶胞参数 *a*=*b*=0.7081 nm, *c*=0.6468 nm, *α*=*β*=90°, *γ*=120°. 对于 LaPO₄:Tb³⁺样品,如图 3b 所示, Tb³⁺离子的掺杂浓度为 5%和 30%时,得到的样品均属于 LaPO₄ 的单斜相结构,这表明 LaPO₄ 的相结构除受掺杂稀土离子的浓度影响外,还与掺杂稀土离子的种类有关。在一定的掺杂浓度范围内(5%~30%), Ce³⁺离子掺杂浓度的增加易于使 LaPO₄ 基质材料发生由单斜相向六方相的转变,这一结果与 YPO₄:Ce³⁺体系中随着 Ce³⁺离子掺杂浓度的增加而发生的由四角相向六方相转变的情况类似^[24];然而,对于 Tb³⁺离子掺杂的 LaPO₄ 体系,掺杂浓度的增加则不能使基质材料发生由单斜相向六方相的转变。在相同的掺杂浓度范围内、采用类似的合成方法及相同的溶剂组成, Ce³⁺或 Tb³⁺离子掺杂浓度的改变对

LaPO_4 纳米棒的相结构产生不同的影响, 其本质原因可能与掺杂离子的半径(Ce^{3+} : 0.1146 nm; Tb^{3+} : 0.1040 nm)同被替代的基质离子的半径(La^{3+} : 0.1160 nm)的差异有关^[26]. LaPO_4 由单斜相向六方相结构的转变, 导致其阳离子核外电子云的扭曲程度不同, 具有较大离子半径的轻镧系元素离子(Ce^{3+})由于其偶极极化性较大, 其核外的电子云更容易扭曲以适应这一相结构的转变, 因此比具有较小离子半径的重镧系元素离子(Tb^{3+})更容易形成六方相结构, 这与此前报道的关于掺杂离子引起的 NaYF_4 的相转变的结果类似^[25].

为了研究掺杂离子的浓度和种类对样品形貌的影响, 图 4 给出了加入 CA 后得到的 $\text{LaPO}_4:x\% \text{Ce}^{3+}$ ($x=10, 15, 20, 25, 30$)及 $\text{LaPO}_4:30\% \text{Tb}^{3+}$ 纳米结构材料的 SEM 照片. 对于 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 体系, 当掺杂浓度为 10% 时, 纳米棒束的直径为 40~50 nm, 长度为 1.1 μm 左右; 当掺杂浓度继续增加至 15% 时, 得到的纳米棒束的形貌不太均匀, 其直径为 30~60 nm, 长度为 600 nm~1.2 μm , 这可能与此时发生的由单斜相向六方相的相转变有关; 当掺杂浓度达到 20%, 此时样品主要由六方相组成, 纳米棒束的直径变化不大, 长度为 800 nm~1.1 μm ; 当掺杂浓度继续增加至 25%, 30% 时, 得到的六方相纳米棒

束的平均直径为 45 nm 左右, 长度分别为 1.0~1.5 μm 及 650~900 nm. 以上结果表明, 随着 Ce^{3+} 离子掺杂浓度的增加, 伴随着由单斜相向六方相的转变, LaPO_4 纳米棒束的形貌由均匀、到不均匀、再到均匀的变化, 其直径受掺杂浓度的影响不大, 长度随掺杂浓度的增加有变短的趋势. 对于 $\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 体系, 当掺杂浓度为 30% 时, 具有六方相结构的纳米棒束的直径为 45 nm 左右, 长度为 150~300 nm, 由于 Tb^{3+} 离子掺杂浓度的增加不能导致 LaPO_4 物相的转变, 其纳米棒束长度减小较为明显.

正如预期的那样, 在 $\text{LaPO}_4:20\% \text{Ce}^{3+}, 5\% \text{Tb}^{3+}$ 纳米结构材料的 XRD 谱中没有其它杂质衍射峰的出现, 表明合成的样品具有单一的六方相结构, 如图 5a 所示; 图 5b 为该样品的 SEM 照片, 可以看出, 其棒状形貌较均匀, 直径为 55 nm 左右, 平均长度为 1.5 μm 左右. 为了进一步研究 $\text{LaPO}_4:20\% \text{Ce}^{3+}, 5\% \text{Tb}^{3+}$ 纳米棒的微观结构, 图 6 给出了该样品的 TEM、高分辨 TEM (HRTEM) 照片及选区电子衍射 (SAED). 从 TEM 照片 (图 6a) 上可以看出, 纳米棒的直径为 15~23 nm, 不同的纳米棒也易于“肩并肩”聚集形成纳米棒束, 因此, 由于放大倍数较低, 从 SEM 照片中测得的直径是几根纳米棒聚集

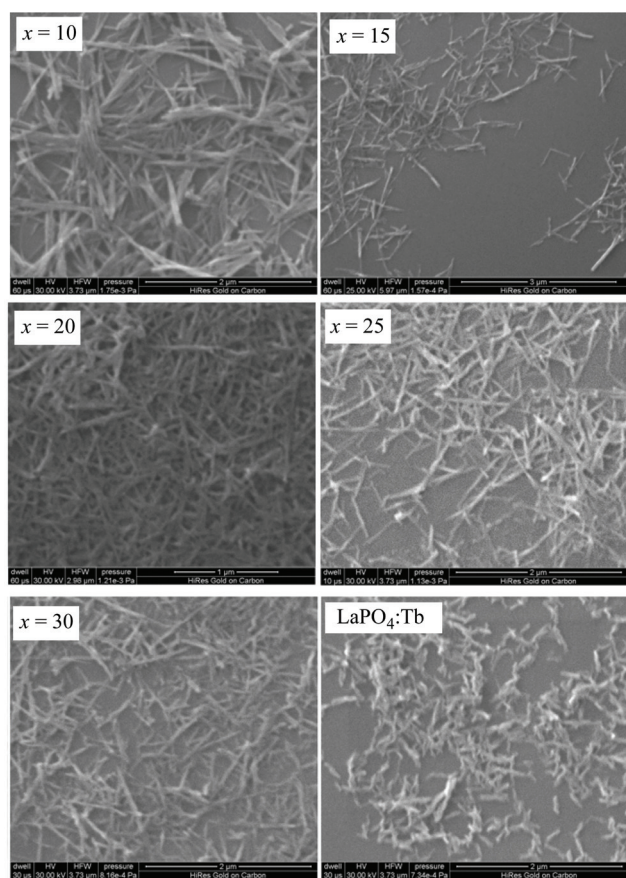


图 4 $\text{LaPO}_4:x\% \text{Ce}^{3+}$ 及 $\text{LaPO}_4:30\% \text{Tb}^{3+}$ 纳米棒束的 SEM 照片

Figure 4 SEM images of $\text{LaPO}_4:x\% \text{Ce}^{3+}$ and $\text{LaPO}_4:30\% \text{Tb}^{3+}$ nanorod bundles

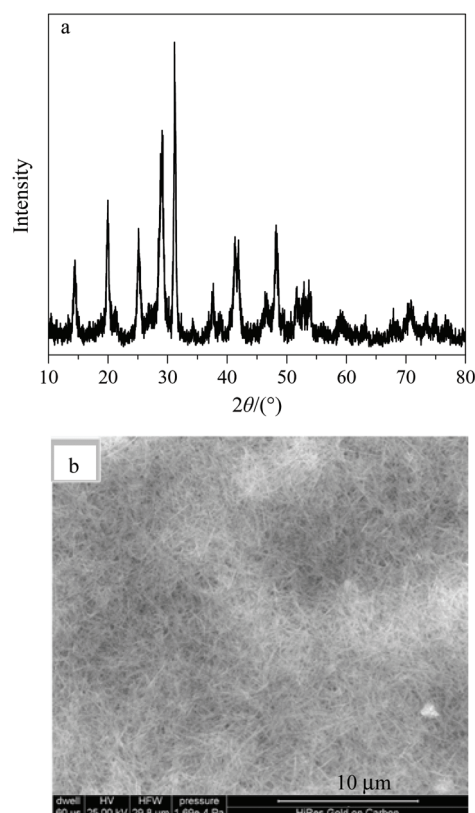


图 5 加入 CA 后得到 $\text{LaPO}_4:20\% \text{Ce}^{3+}, 5\% \text{Tb}^{3+}$ 纳米棒束的 XRD 谱(a) 及 SEM 照片(b)

Figure 5 XRD patterns (a) and SEM image (b) of $\text{LaPO}_4:20\% \text{Ce}^{3+}, 5\% \text{Tb}^{3+}$ nanorod bundles with the addition of CA

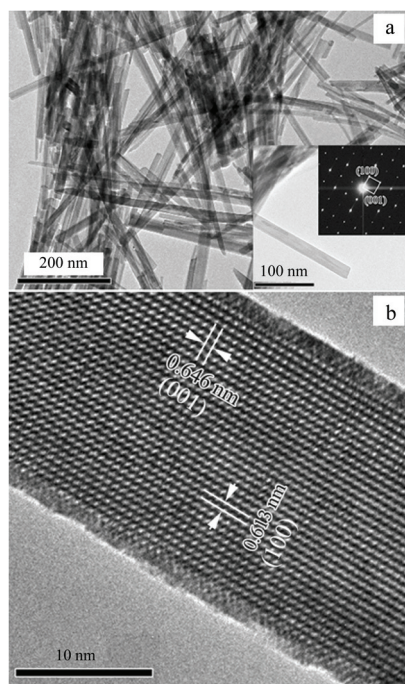


图6 加入CA后得到LaPO₄:20% Ce³⁺, 5% Tb³⁺纳米棒束的TEM (a)及HRTEM (b)照片(插图为单根纳米棒的放大TEM照片及SAED)
Figure 6 TEM (a) and HRTEM (b) images of LaPO₄:20% Ce³⁺, 5% Tb³⁺ nanorod bundles with the addition of CA (Inset is the high-magnification TEM image and SAED of the single nanorod)

形成的纳米棒束的直径. 单根纳米棒的TEM照片及SAED(图6a中插图)表明, 合成的纳米棒为单晶, SAED中的(100)及(001)晶面归属于LaPO₄单晶纳米棒的六方相结构, 这与XRD分析结果相一致; 在HRTEM照片(图6b)上标出的晶面间距为0.646及0.613 nm, 分别对应于六方相LaPO₄的(001)及(100)晶面, 纳米棒的生长方向为[001], 即沿 c 轴方向生长.

2.2 发光性能

在紫外光激发下, 稀土离子掺杂的LaPO₄纳米棒束分别表现出掺杂稀土离子的特征发射. 图7a为加入CA后得到的LaPO₄:5% Ce³⁺纳米棒束的激发和发射光谱. 以316 nm为检测波长得到的激发光谱, 在246和275 nm处有两个宽的吸收带, 对应于Ce³⁺离子基态²F_{5/2}能级到5d能级间的f-d跃迁; 在275 nm紫外光的激发下得到的发射光谱在316 nm处有一宽的发射带, 在340 nm处有一肩峰, 这归属于从Ce³⁺离子5d能级最低激发态到双重基态²F_{5/2}和²F_{7/2}能级的跃迁. 加入CA后得到的LaPO₄:5% Tb³⁺纳米棒的激发和发射光谱如图7b所示, 以543 nm作为检测波长得到的激发光谱在242, 350及378 nm处的激发峰, 来自于Tb³⁺离子的f-f跃迁; 以242 nm作为激发波长, 得到的发射光谱由Tb³⁺的⁵D₄-⁷F_J ($J=6, 5, 4, 3$)特征发射组成, 即在489, 543, 585, 621 nm处的峰分别对应于⁵D₄-⁷F₆, ⁵D₄-⁷F₅, ⁵D₄-⁷F₄, ⁵D₄-⁷F₃能级间的跃迁, 其中在543 nm处的⁵D₄-⁷F₅能级

间的跃迁为最强峰.

在稀土离子掺杂的LaPO₄发光体系中, 由于Tb³⁺离子的电子构型(4f⁸)属于非允许跃迁, 对紫外光的吸收效率较低, 因此在Tb³⁺离子掺杂的发光材料中, 往往加入敏化离子, 从而提高其发光性能. Ce³⁺离子可有效敏化Tb³⁺离子的绿光发射, Ce, Tb共掺杂的LaPO₄发光体系是一种具有较高发光性能的发光粉^[27]. 图7c为加入CA后得到的LaPO₄:20% Ce³⁺, 5% Tb³⁺纳米棒束的激发和发射光谱, 从图上可以看出, 以Tb³⁺离子在543 nm处的发射作为检测波长得到的激发光谱在250~310 nm范围内有一宽的激发带, 即在293 nm处有一发射峰, 在272 nm处出现一弱的肩峰, 这分别归属于Ce³⁺离子从基态4f (²F_{5/2})能级向不同的激发态能级间的跃迁, 这些不同的激发态能级是由激发态5d能级在晶体场的作用下劈裂而成的; 在350~400 nm范围内来自于Tb³⁺离子的f-f跃迁产生的激发峰则较弱, 这表明LaPO₄:Ce³⁺, Tb³⁺纳米棒束中Ce³⁺, Tb³⁺离子间存在有效的能量传递; 以Ce³⁺离子在293 nm处的f-d跃迁为激发波长, 得到的发射光谱在形状上与LaPO₄:5% Tb³⁺纳米棒束的类似, 即也由Tb³⁺的⁵D₄-⁷F_J ($J=6, 5, 4, 3$)特征发射组成, 但是比较图7b和7c可知, 在543 nm处的发射峰强度要高出20多倍, 其发射光谱强度显著提高的原因主要与Ce³⁺, Tb³⁺离子间的有效能量传递有关; 此外, 不同的相结构(单斜相和六方相)也可能对材料发光性能有一定的影响. 图7d为以293 nm为激发波长、以543 nm为检测波长得到的LaPO₄:Ce³⁺, Tb³⁺纳米棒束的荧光衰减曲线, 由图可知, 该荧光衰减曲线符合双指数衰减行为, 根据双指数函数(Eq. 1)^[28]:

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (1)$$

Eq. 1中 I 为发射光谱强度; τ_1 和 τ_2 分别是荧光寿命中的慢过程和快过程的寿命; A_1 和 A_2 分别是慢过程和快过程的拟合参数, 经拟合可得 $\tau_1 = 3.99$ ms, $A_1 = 82.6$, $\tau_2 = 1.01$ ms, $A_2 = 19.39$, 其中慢过程和快过程的寿命数值与最近报道的LaPO₄:Ce, Tb纳米晶的结果一致^[29]. 荧光衰减曲线的双指数衰减行为表明在纳米发光材料中有两种不同类型的发光中心. 当掺杂Tb³⁺离子位于LaPO₄纳米棒的“体相”区域时, 其荧光寿命的数值接近于该体相材料(≈ 4 ms), 即慢过程的荧光寿命(τ_1); 当掺杂Tb³⁺离子位于LaPO₄纳米棒的“表面”区域时, 由于受表面态的影响, 表面掺杂离子所处的局部对称性低于“体相”材料的掺杂离子, 因此, 处于“表面”的掺杂离子其荧光寿命变短, 即快过程的荧光寿命(τ_2)^[29]. 所谓平均荧光寿命, 可看成是综合了慢过程和快过程两种荧光寿命贡献后的荧光寿命, 其数值可根据Eq. 2^[28], 由 τ_1 , A_1 , τ_2 , A_2 的数值进行估算, 经计算可知, 平均荧光寿命为3.65 ms.

$$\langle \tau \rangle = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2) \quad (2)$$

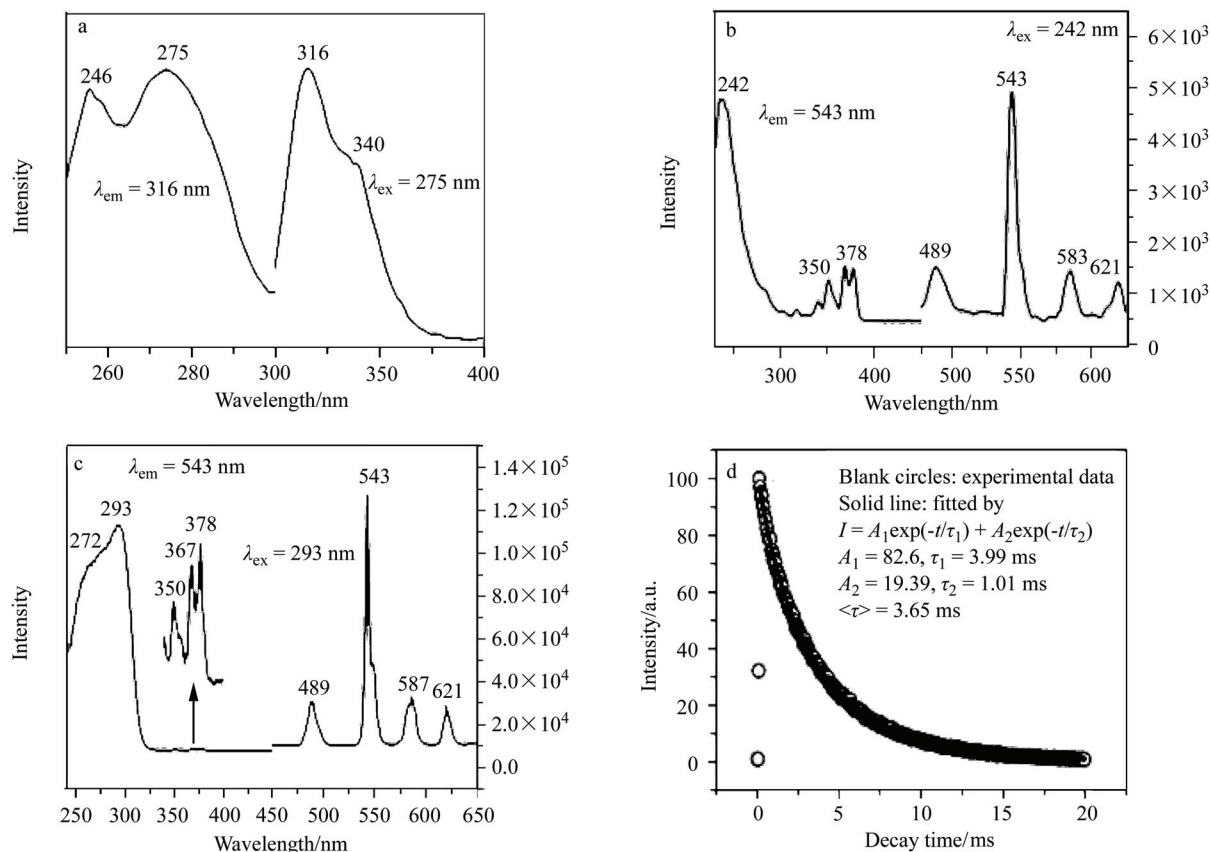


图 7 $\text{LaPO}_4:5\% \text{Ce}^{3+}$ (a) 和 $\text{LaPO}_4:5\% \text{Tb}^{3+}$ (b) 纳米棒束的激发、发射光谱及 $\text{LaPO}_4:20\% \text{Ce}^{3+}, 5\% \text{Tb}^{3+}$ 纳米棒束的激发、发射光谱(c)和荧光衰减曲线(d)

Figure 7 PL spectra of $\text{LaPO}_4:5\% \text{Ce}^{3+}$ (a) and $\text{LaPO}_4:5\% \text{Tb}^{3+}$ (b) nanorod bundles, PL spectra (c) and decay curve (d) of $\text{LaPO}_4:20\% \text{Ce}^{3+}, 5\% \text{Tb}^{3+}$ nanorod bundles

3 结论

在水热条件下, 通过改变掺杂稀土离子的种类、掺杂浓度及添加剂的种类成功实现了 LaPO_4 纳米棒束相结构及形貌的调控, 并研究了其光致发光性能。当 Ce^{3+} 或 Tb^{3+} 离子的掺杂浓度较低时, 得到的 LaPO_4 纳米棒束为单斜相结构; 随着掺杂浓度的增加, 掺杂 Ce^{3+} 离子可导致 LaPO_4 纳米棒束由单斜相向六方相的转变, 而掺杂 Tb^{3+} 离子则不能导致该相转变的发生; 掺杂稀土离子及使用添加剂主要影响纳米棒束的长度及均一性, 对纳米棒束的直径则影响不大; 在紫外光激发下, 单掺杂 Ce^{3+} 或 Tb^{3+} 离子的 LaPO_4 纳米棒束分别表现出 Ce^{3+} 或 Tb^{3+} 离子的特征发射, 由于 Ce^{3+} , Tb^{3+} 离子间的有效能量传递, Ce^{3+} , Tb^{3+} 离子共掺杂的 LaPO_4 纳米棒束则表现出较强的 Tb^{3+} 离子的绿光发射。

4 实验部分

采用水热法合成稀土离子(Ce^{3+} , Tb^{3+})掺杂的 LaPO_4 纳米结构材料, 实验所用的试剂见辅助材料。具体的制备方法如下: 向 20.0 mL $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln}=\text{La}$, Ce , Tb) 溶液中加入 2.0 mmol 的磷酸氢二铵, 再加入 0.1 g 的

添加剂 CA 或 CTAB, 搅拌均匀后转移到不锈钢反应釜内衬中, 将反应釜密闭后于 180 °C 下恒温 24 h, 自然冷却至室温, 离心分离, 将沉淀用蒸馏水、无水乙醇各洗涤几次后, 于 70 °C 下干燥 12 h 得样品。样品的相结构、形貌及发光性能表征见辅助材料。

辅助材料

辅助材料为实验所用试剂、表征手段及 HRTEM 照片。

References

- [1] (a) Song, H. W.; Yu, L. X.; Lu, S. Z.; Wang, T.; Liu, Z. X.; Yang, L. M. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 470; (b) Zhao, L. W.; He, P.; Du, X.; He, J. H. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 1087. (赵立薇, 何溥, 杜鑫, 贺军辉, 化学学报, **2011**, 69, 1087.)
- [2] Bu, W. B.; Zhang, L. X.; Hua, Z. L.; Chen, H. R.; Shi, J. L. *Cryst. Growth Des.* **2007**, 7, 2305.
- [3] de Sousa Filho, P. C.; Serra, O. A. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 636.
- [4] (a) Han, B.; Liang, H. B.; Ni, H. Y.; Su, Q.; Yang, G. T.; Shi, J. Y.; Zhang, G. B. *Opt. Express* **2009**, 17, 7138; (b) Rao, R. P.; Devine, D. J. *J. Lumin.* **2000**, 87~89, 1260.
- [5] Hashimoto, N.; Yakada, Y.; Sato, K.; Ibuki, S. *J. Lumin.* **1991**, 48~49, 893.
- [6] Glorieux, B.; Matechi, M.; Fayon, F.; Coutures, J. P.; Palau, S.; Douy, A.; Peraudeau, G. *J. Nucl. Mater.* **2004**, 326, 156.
- [7] Meyssamy, H.; Riwozki, K.; Kornowski, A.; Naused, S.; Haase, M.

- Adv. Mater.* **1999**, *11*, 840.
- [8] Riwotzki, K.; Meyssamy, H.; Schnablegger, H.; Kornowski, A.; Haase, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 573.
- [9] Nuñez, N. O.; Liviano, S. R.; Ocaña, M. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *349*, 484.
- [10] Yu, M.; Lin, J.; Fu, J.; Zhang, H. J.; Han, Y. C. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1413.
- [11] (a) Dong, H. X.; Liu, Y. C.; Yang, P. P.; Wang, W. X.; Lin, J. *Solid State Sci.* **2010**, *12*, 1652; (b) Yu, M.; Wang, H.; Lin, C. K.; Lin, J. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 3245.
- [12] Bu, W. B.; Hua, Z. L.; Chen, H. R.; Shi, J. L. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14461.
- [13] Fisher, M. J.; Wang, W.; Dorhout, P. K.; Fisher, E. R. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1901.
- [14] Zhang, X. W.; Zhang, M. F.; Zhu, Y. C.; Wang, P. F.; Xue, F.; Gu, J.; Bi, H. Y.; Qian, Y. T. *Mater. Res. Bull.* **2010**, *45*, 1324.
- [15] Hebbink, G. A.; Stouwdam, J. W.; Reinhoudt, D. N.; van Veggel, F. C. J. M. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1147.
- [16] Meiser, F.; Cortez, C.; Caruso, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5954.
- [17] Buissette, V.; Giaume, D.; Gacoin, T.; Boilot, J. P. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 529.
- [18] Zhang, F.; Wong, S. S. *ACS Nano* **2010**, *4*, 99.
- [19] Zharkouskaya, A.; Feldmann, C.; Trampert, K.; Heering, W.; Lemmer, U. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 873.
- [20] Yu, C. C.; Yu, M.; Li, C. X.; Liu, X. M.; Yang, J.; Yang, P. P.; Lin, J. *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 339.
- [21] Riwotzki, K.; Meyssamy, H.; Kornowski, A.; Haase, M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2824.
- [22] (a) Mi, K.; Ni, Y. H.; Xu, Y. W.; Ma, X.; Hong, J. M. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *356*, 490; (b) Li, C. X.; Hou, Z. Y.; Zhang, C. M.; Yang, P. P.; Li, G. G.; Xu, Z. H.; Fan, Y.; Lin, J. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 8.
- [23] Phaomei, G.; Singh, W. R.; Ningthoujam, R. S. *J. Lumin.* **2011**, *131*, 1164.
- [24] (a) Luwang, M. N.; Ningthoujam, R. S.; Srivastava, S. K.; Vatsa, R. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2759; (b) Zhang, C. M.; Li, C. X.; Peng, C.; Chai, R. T.; Huang, S. S.; Yang, D. M.; Cheng, Z. Y.; Lin, J. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5672; (c) Yang, D. M.; Kang, X. J.; Shang, M. M.; Li, G. G.; Peng, C.; Li, C. X.; Lin, J. *Nanoscale* **2011**, *3*, 2589.
- [25] Wang, F.; Han, Y.; Lim, C. S.; Lu, Y.; Wang, J.; Xu, J.; Chen, H.; Zhang, C.; Hong, M.; Liu, X. G. *Nature* **2010**, *463*, 1061.
- [26] Su, Q. In *Chemistry of Rare Earths*, Henan Science and Technology Press, Zhengzhou, **1993**, pp. 1~39. (苏镭, 稀土化学, 河南科学与技术出版社, 郑州, **1993**, pp. 1~39.)
- [27] (a) Bourcet, J. C.; Fong, F. K. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 34; (b) Wang, Z. L.; Quan, Z. W.; Lin, J. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, *5*, 1532.
- [28] (a) Murakami, S.; Herren, M.; Rau, D.; Morita, M. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300*~*302*, 1014; (b) Wang, Z. L.; Li, G. Z.; Quan, Z. W.; Kong, D. Y.; Liu, X. M.; Yu, M.; Lin, J. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, *7*, 602.
- [29] Pankratov, V.; Popov, A. I.; Chernov, S. A.; Zharkouskaya, A.; Feldmann, C. *Phys. Status Solidi B* **2010**, *9*, 2252.

(Zhao, C.)