

Ce³⁺对 YPO₄:Tb³⁺,Ce³⁺微米球的发光调制及 Tb³⁺与 Ce³⁺间的能量传递

高永毅¹, 占世平¹, 钟 慧²

(1. 湖南科技大学 物理与电子科学学院, 湘潭 411201;

2. 湖南科技大学 机电学院, 湘潭 411201)

摘 要: 以尿素为螯合剂、十二烷基硫酸钠(K12)为表面活性剂, 采用水热法合成 YPO₄:Tb³⁺,Ce³⁺微米球。利用 SEM、XRD、光致发光光谱、激发谱、荧光衰减曲线等分析手段对 YPO₄:Tb³⁺,Ce³⁺微米球的形貌、相结构、光学特性及相关激发与发射机制进行研究。结果表明: 合成的 YPO₄:Tb³⁺,Ce³⁺微米球荧光颗粒形貌规则, 呈纯净四方相。共掺 Ce³⁺离子使得微米球的 544 nm 绿光发射的相对强度得到有效调制; 对荧光衰减谱的双参数拟合, 证实 Ce³⁺与 Tb³⁺之间能量传递的存在。

关键词: Ce³⁺; Tb³⁺; 荧光颗粒; 敏化; 交叉弛豫; 双参数拟合; 衰减曲线

中图分类号: O432.31

文献标志码: A

Tuning of Ce³⁺ doping on emissions of YPO₄:Tb³⁺, Ce³⁺ microspheres and energy transfer between Ce³⁺ and Tb³⁺

GAO Yong-yi¹, ZHAN Shi-ping¹, ZHONG Hui²

(1. College of Physics and Electronic Science, Hunan University of Science and Technology,

Xiangtan 411201, China;

2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Hunan University of Science and Technology,

Xiangtan 411201, China)

Abstract: The YPO₄:Tb³⁺,Ce³⁺ microspheres were synthesized through hydrothermal method by using urea as chelatingagent and sodium dodecylsulfate (K12) as surfactant. The morphology, phase structure, optical property and relative excitation and emission mechanism of YPO₄: Tb³⁺,Ce³⁺ microspheres were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD), photoluminescence (PL) excitation spectra and decay spectra technique. The results reveal that the synthesized microspheres show uniform morphologies and pure tetragonal phase of YPO₄. The relative intensity of 544 nm green emission of Tb³⁺ to other emission bands can be efficiently tuned by codoping Ce³⁺. Finally, the energy transfer was confirmed to occur between Ce³⁺ and Tb³⁺ when the decay spectra of Tb³⁺ is fitted by a double-exponential function by fitting the decay spectra.

Key words: Ce³⁺; Tb³⁺; fluorescent particles; sensitization; cross-relaxation; double-exponential fitting; decay-curve

镧系元素 Tb 掺杂的荧光材料作为主要的绿光发射材料而被广泛用于照明及显示方面的研究^[1-3]。由于 Tb³⁺对基质材料的高敏感性, 对其发射谱带的调制仍

是研究者目前所面临的难点, 这也限制了其在防伪标签、生物标签及高精度检测方面的应用。通过结晶学和电子转移理论, 如果对电荷环境进行适当调整, Tb³⁺

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51175172); 国家自然科学基金重点项目(51174088, 51134005); 湖南省自然科学基金资助项目(10JJ6008); 湖南科技大学研究生创新基金资助项目(S100126)

收稿日期: 2011-06-01; **修订日期:** 2011-11-28

通信作者: 高永毅, 教授, 博士; 电话: 18973218822; E-mail: gaoyongyi2011@163.com

的发射谱带在一定程度上可以得到调制。目前关于硼酸盐^[4]、氟化物^[5]、氧化物^[6]和铝酸盐^[7]等基质的研究已见诸多报道,但是对于磷酸盐的研究相对较少。

稀土正磷酸盐 LnPO_4 具有热稳定性高、折光率大、声子能量低等突出优点,广泛应用于传感器、陶瓷、催化剂载体以及作为荧光材料的基质^[8-10]。而 Y^{3+} 半径较小,形成的 YPO_4 具有磷钇矿结构,晶体属四方晶系,因此稀土离子能够取代 YPO_4 中 Y^{3+} 的格位而不破坏晶体的结构,从而能为稀土离子提供合适的晶体环境。由于 YPO_4 具有这些优良特性而被广泛研究^[11-12],ZHANG 等^[13]利用胶体球充当基底,采用酸处理的方法获得了 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 空心纳米球,关于 Pr^{3+} 掺杂的 YPO_4 荧光颗粒的合成也有相关报道^[14]。

另一方面,发光中心离子的电荷环境能够通过掺入其他离子而得到调整。由于 Ce^{3+} 的 4f 层只有一个电子,在补偿电荷环境及敏化 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 等激发中心方面有着突出的贡献。YU 等^[15]研究了 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 纳米线中 Ce^{3+} 与 Tb^{3+} 之间的电子转移和能量传递;张献明等^[16]报道了 $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Eu}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ 体系中 Ce^{3+} 对 Eu^{3+} 的红光发射强度的影响;朱国贤等^[17]研究了 $\text{KZnF}_3:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 纳米粒子合成与发光,探讨了 KZnF_3 中 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 之间的能量传递。LEE 等^[18]在 YAlO_3 体系中也观测到了 Ce^{3+} 对 Eu^{3+} 离子的敏化作用,改善了 Eu^{3+} 的荧光特性;这些研究为本项研究工作提供了相应的理论依据。此外,微观形貌与粒径大小同样对 Tb^{3+} 的发射有影响^[19-20],纳米级别荧光颗粒中相对大尺度的荧光颗粒更容易发生荧光谱带的红移或蓝移,因此,从理论上实现 Tb^{3+} 发射谱带的调制是可行的。

本文作者采用直接通过水热反应合成了微观形貌规则的 $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ 微纳米球。通过对 Ce^{3+} 掺入量的控制,可以有效地调节 Tb^{3+} 的 544 nm 发射的相对强度,基于激发谱和衰减曲线的分析,证实了 Ce^{3+} 与 Tb^{3+} 之间的能量传递。

1 实验

采用一种无需基底材料的水热法合成 $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ 微米球荧光材料。稀土氧化物 Y_2O_3 (99.9%), Tb_2O_3 (99.9%), Ce_2O_3 (99.9%), 实验中所用其余试剂均为分析纯。样品的不同成分比例见表 1。

$\text{Y}_{0.95-x}\text{Tb}_{0.05}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ ($x=0, 0.3, 0.6$) 的合成过程如下: 首先称取适量稀土氧化物 Y_2O_3 、 Tb_2O_3 和 Ce_2O_3 溶于浓硝酸,在 80 °C 温度下充分搅拌制取一定浓度的硝酸

表 1 合成 $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ 微米球样品的不同组成

Table 1 Different compositions of $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ microspheres

Sample	x/%		
	Y_2O_3	Tb_2O_3	Ce_2O_3
$(\text{Y}_{0.95}\text{Tb}_{0.05})\text{PO}_4$ (T1)	47.5	2.5	0
$(\text{Y}_{0.947}\text{Tb}_{0.05}\text{Ce}_{0.003})\text{PO}_4$ (T2)	47.35	2.5	0.15
$(\text{Y}_{0.944}\text{Tb}_{0.05}\text{Ce}_{0.006})\text{PO}_4$ (T3)	47.2	2.5	0.3

盐溶液;称取尿素 1.2 g、十二烷基硫酸钠(K12) 0.1 g 溶于去离子水中,再加入硝酸盐溶液,混合溶液总体积为 20 mL。将溶液继续充分搅拌 12 min 后加入磷酸 0.4 mmol,最终混合溶液充分搅拌 2.5 h。

然后将反应前驱物转移至 40 mL 的高压反应釜中,在 85 °C 进行水热反应 14 h,将反应获得的物质用去离子水清洗数次,并离心收集,然后置于 60 °C 恒温箱中干燥 18 h。最后将所得到的白色物质在 500 °C 下进行逐级退火处理,即得到 $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ 微米球。

使用 FE-SEM JEOL JSM-6700F 电镜进行微观组织观察,利用 X 射线衍射(XRD)检测样品晶体结构($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$)。采用 Hitachi F-4500 荧光分光光度计测量样品的室温激发和发射光谱。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

图 1 所示为 $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ 微米球的 SEM 像。通过图 1 可以发现,制备的微米球分散性较好,粒径较均匀,约为 800~1 000 nm。图 2 所示为微米球的 XRD 谱。

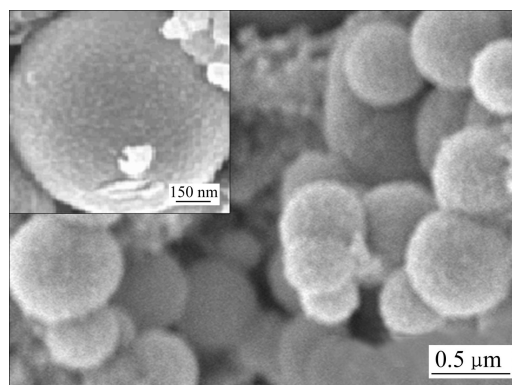


图 1 掺杂 0.3% Ce^{3+} 的 $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ 微米球的 SEM 像
Fig. 1 SEM image of 0.3% Ce^{3+} doped $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ microsphere (Insert is SEM image with higher magnification)

由图 2 可知, 图中无杂质峰出现, 结晶良好, 物相纯净, 所有衍射峰均与 YPO_4 的四方晶相(JCPDS.No.11-0254)吻合得很好。另外, Tb^{3+} 离子半径($0.92 \text{ \AA}$)与 Ce^{3+} 离子半径($1.03 \text{ \AA}$)均大于 Y 离子半径($0.89 \text{ \AA}$), Tb^{3+} 与 Ce^{3+} 在替代 Y 的过程中, 理论上会致使 YPO_4 晶格发生畸变, 从而导致杂相的出现, 如六方相。而本实验中所制备的 $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ 为纯四方相, 这表明适量的 Tb^{3+} 与 Ce^{3+} 掺杂并不会改变 YPO_4 的本征结构。这一发现与之前的报道也基本一致^[21]。

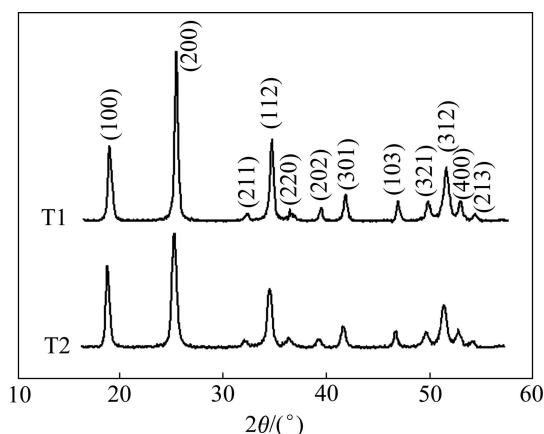


图 2 无 Ce^{3+} 掺杂和 0.3% Ce^{3+} 掺杂的 $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ 微球的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of 0 Ce^{3+} and 0.3% Ce^{3+} doped $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ microsphere

2.2 荧光特性

图 3 所示为 365 nm UV 激发下归一化处理的 $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ 的荧光光谱。由图 3 可知, 1 个主要位于 544 nm 处的发射峰和 3 个分别位于 488、585、620 nm 的发射峰, 分别对应 Tb 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 和 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 跃迁。同时可以发现, 544 nm 的发射相对其他发射的强度随掺入的 Ce^{3+} 浓度增加而明显增强。这说明掺入的 Ce^{3+} 对 Tb^{3+} 的荧光发射起到了良好的促进作用。

对图 3 中的光谱进行能量积分, 结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, Ce^{3+} 离子在改变 Tb^{3+} 离子总体发光强度的同时, 对其发光谱带的形状也有明显的影响(实际上即同时改变了样品的发光颜色)。随着 Ce^{3+} 离子的增加, 样品的 544 nm 绿光发射带与 488 nm 蓝光发射带的强度比逐渐增加。这说明 Ce^{3+} 离子将吸收的激发光子能量传递给 Tb^{3+} 离子的同时, 也导致 Tb^{3+} 离子的各能级电子分布的非线性改变。这是因为, 如果是线性地增强各电子态的布局电子数, 那么 544 nm 绿光发射带与 488 nm 蓝光发射带的强度比应该是固定不变的。

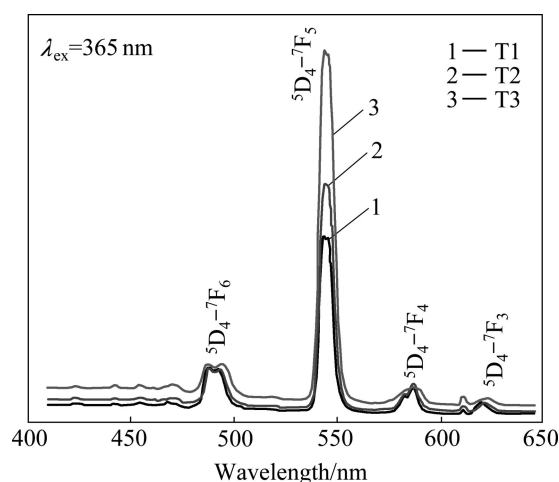


图 3 365 nm 激发下不同 Ce^{3+} 掺杂 $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ 微球的荧光光谱

Fig. 3 PL emission spectra of $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ microsphere doped with different mole fractions of Ce^{3+} under 365 nm excitation and room-temperature

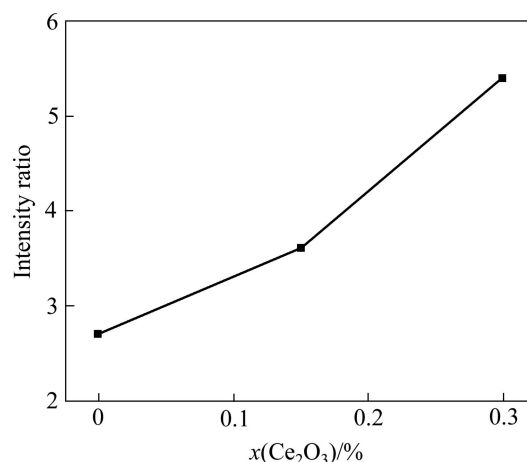


图 4 544 nm 绿光发射带与 488 nm 蓝光发射带的强度比随 Ce_2O_3 含量的变化

Fig. 4 Intensity ratio of 544 nm green to 488 nm blue emission (IRGBE) varying with concentration of Ce_2O_3

2.3 可能的激发和发射机制

能量传递在调节 Tb 的荧光光谱过程中起着重要的作用。通常情况下, $4f^n$ 内层电子跃迁是禁止的, 然而在加入敏化离子后, 可使能量通过可能的电子跃迁从敏化剂转移至激活中心, 使之前禁止的跃迁变为可能。

为了研究 Ce^{3+} 与 Tb^{3+} 之间的能量转移, 对 $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ 微球的激发光谱(以 544 nm 为监测波长)进行了测定, 结果如图 5 所示。从图 5 可以观测到 Ce^{3+} 的 f-d 跃迁吸收以及 Tb^{3+} 的 f-f 跃迁吸收。文

献[22]表明, 在 350 nm 的紫外光激发下, Ce^{3+} 掺杂荧光颗粒的荧光光谱中会出现一个明显的发射峰, 位于 530 nm 处。而 BLASSE 和 BRILA^[23] 认为 Ce^{3+} 通常有峰值位于 223、340 和 460 nm 的 3 个特征吸收峰, 这对应于 Ce^{3+} 的 4f-5d 能级的跃迁。在本实验制得的 YPO_4 微米球中也发现了相近的吸收峰。

Ce^{3+} 的发射谱带与 Tb^{3+} 的激发谱带之间有光谱重叠。在 365 nm 激发下, Ce^{3+} 离子的 f-d 跃迁发射的能量可能有效地被 Tb 吸收, 从而实现对 Tb^{3+} 的能量传递。在 YPO_4 体系中, 几乎没有发现 Ce^{3+} 离子的发射峰, 这说明 Ce^{3+} 离子被 365 nm 光源激发后, 将能量以能量传递以及交叉弛豫的方式转移到 Tb^{3+} 离子上。因此也可以推断, Ce^{3+} 离子在 YPO_4 系统中主要充当敏化离子。

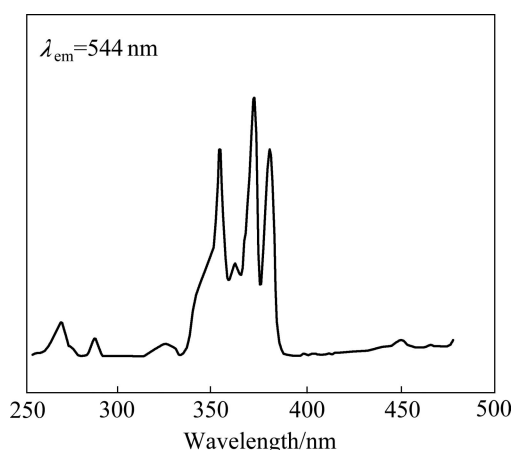


图 5 掺杂 0.3% Ce^{3+} 的 $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ 微米球的激发光谱

Fig. 5 Excitation spectrum of 0.3% Ce^{3+} doped $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ microsphere monitored at 544 nm

为了验证这一推论, 测量了 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4-^7\text{F}_5$ 的荧光衰减曲线, 如图 6 所示。如果测得 Tb^{3+} 离子的 $^5\text{D}_4$ 态寿命在掺入 Ce^{3+} 离子后明显延长, 则可以证实 Ce^{3+} 与 Tb^{3+} 之间确实存在能量传递。

在本项工作中, 对荧光衰减曲线用含长衰系数和短衰系数的双参数拟合函数进行拟合。荧光强度 $I(t)$

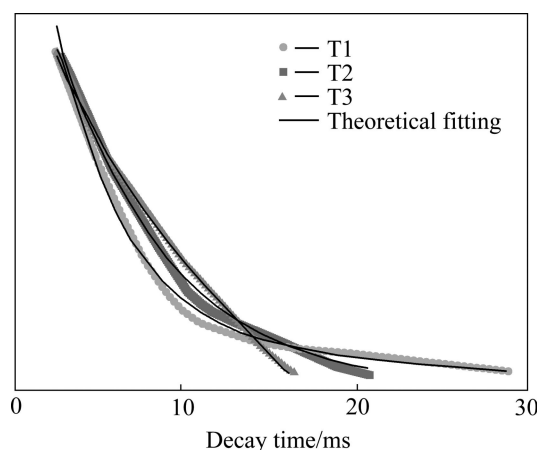


图 6 不同 Ce^{3+} 含量 $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ 微米球中 Tb 的 544 nm 荧光发射衰减谱

Fig. 6 Fluorescence decay curves of 544 nm emission of $^5\text{D}_4$ (Tb^{3+}) level of $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ microsphere doped with different concentrations of Ce^{3+}

可用下列函数关系式表示^[24]:

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (1)$$

式中: τ_1 为短衰系数, τ_2 为长衰系数, A_1 和 A_2 为拟合常数。有效的寿命 τ_{eff} 由下列公式算出^[25]:

$$\tau_{\text{eff}} = \left[\int_0^\infty I(t) dt \right] / I(0) \quad (2)$$

参数 τ_1 、 τ_2 、 A_1 和 A_2 从拟合过程中可以得到。从式(2)计算得到的有效寿命如表 2 所列。从表 2 可以明显发现: 有效寿命随 Ce^{3+} 掺入浓度的增加而明显增长, 与上述推论结果一致, 即验证 Ce^{3+} 与 Tb^{3+} 之间存在能量传递。

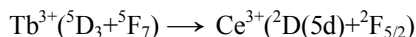
图 7 所示为可能的激发与发射及能量转移机制图。由图 7 可以观察到能量的吸收和转移, 以及荧光发射的全过程。主要有两条能量传递途径: 首先, Ce^{3+} 有效地吸收激发光子, 从 $^2\text{F}_{7/2}$ 态跃迁至 5d 态分裂能级, 由于晶格震动损失部分能量, 弛豫到 $^2\text{D}(5\text{d})$ 态致使该能级电子数增多。由于 Ce^{3+} 的与 Tb^{3+} 的某激发态

表 2 拟合过程中得到的参数及计算出的有效寿命 τ_{eff}

Table 2 Parameters and effective lifetime (τ_{eff}) achieved from fitting procedure

Sample	A_1	$\tau_1/\mu\text{s}$	A_2	$\tau_2/\mu\text{s}$	$\tau_{\text{eff}}/\mu\text{s}$
$(\text{Y}_{0.95}\text{Tb}_{0.05})\text{PO}_4$ (T1)	18 827.8	3.7	2 687.2	18.7	5.6
$(\text{Y}_{0.947}\text{Tb}_{0.05}\text{Ce}_{0.003})\text{PO}_4$ (T2)	5 585.4	6.5	11 800.6	6.3	6.4
$(\text{Y}_{0.944}\text{Tb}_{0.05}\text{Ce}_{0.006})$ (T3)	14 719.8	9.7	-340.4	-8.3	10.1

能级相近, 导致能级之间的能量共振转移的发生。另外, 由于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_3$ 态与 $^5\text{F}_7$ 态能级差与 Ce^{3+} 的 $^2\text{D}(5\text{d})$ 态与 $^2\text{F}_{5/2}$ 态的能级差匹配良好, 它们之间发生交叉弛豫:



交叉弛豫的发生也使 $^5\text{D}_3$ 态电子数增多。

这两种有效的能量转移途径均使得 $^5\text{D}_3$ 态布居电子数显著增多, $^5\text{D}_3$ 态损失部分能量弛豫至 $^5\text{D}_4$ 态, 从 $^5\text{D}_4$ 态返回基态发射 544 nm 绿光, 从而导致绿光发射相对强度增强, 且随 Ce^{3+} 掺入浓度的增加而增强。

另一方面, $^5\text{D}_4$ 到 $^7\text{F}_6$ 和 $^7\text{F}_5$ 的跃迁电子数也明显受到 Ce^{3+} 离子能量传递的影响。基于图 4 中的绿光与蓝光的强度比可以推知, Ce^{3+} 离子 $^5\text{D}_4$ 到 $^7\text{F}_5$ 跃迁的影响较大, 而对增加 $^5\text{D}_4$ 到 $^7\text{F}_6$ 跃迁的影响较小, 由此导致上述绿光与蓝光的强度比随 Ce^{3+} 离子增加而增加的结果。

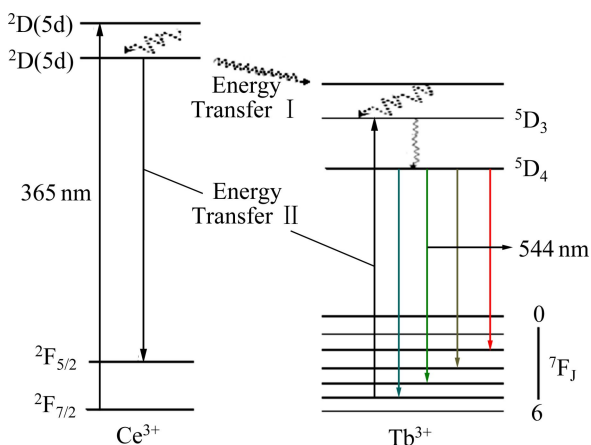


图 7 Tb^{3+} , Ce^{3+} 的简化能级及激发与发射机制

Fig.7 Simplified energy level of Tb^{3+} and Ce^{3+} and possible excitation and emission mechanism

3 结论

1) 采用一种新的水热方法合成了 $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ 微米球荧光颗粒, 其粒径均匀, 形貌规则, 适量的 Tb^{3+} 与 Ce^{3+} 掺杂并未破坏 YPO_4 的纯净四方晶相本征相结构。

2) $\text{Y}_{0.95-x}\text{Tb}_{0.05}\text{Ce}_x\text{PO}_4(x=0, 0.3, 0.6)$ 微米球荧光粉的 544 nm 绿光的相对发射强度可以通过改变掺入 Ce^{3+} 离子的浓度得到有效调制, 实现荧光谱带相对可控。

3) $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ 微米球荧光颗粒的荧光特性受

到 Ce^{3+} 敏化作用的影响, 并通过对 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 跃迁的荧光衰减曲线进行双参数拟合, 计算有效寿命, 证实了 Ce^{3+} 与 Tb^{3+} 之间存在能量转移。

4) 该微米球合成流程相对便捷, 试剂的消耗相对较少, 在实现对相对荧光强度有效调制的基础上节约了实验成本。荧光谱带相对可控的 $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ 微米球在生物标签及平板显示等领域有着潜在的应用。

REFERENCES

- [1] LI Yu-chun, CHANG Yen-hwei, CHANG Yee-shin, LIN Yi-jing, LAING Chih-hao. Luminescence and energy transfer properties of Gd^{3+} and Tb^{3+} in $\text{LaAlGe}_2\text{O}_7$ [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(28): 10682–10688.
- [2] CHEN Guo-zhu, SUN Si-xiu, ZHAO Wei, XU Shu-ling, YOU Ting. Template synthesis and luminescence properties of $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ nanotubes[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(51): 20217–20221.
- [3] WANG Li-li, HOU Zhi-yao, QUAN Ze-wei, LI Chun-xia, YANG Jun, LIAN Hong-zhou, YANG Piao-ping, LIN Jun. One-dimensional Ce^{3+} - and/or Tb^{3+} -doped $\text{X}_1\text{-Y}_2\text{SiO}_5$ nanofibers and microbelts: Electrospinning preparation and luminescent properties[J]. Inorganic Chemistry, 2009, 48(14): 6731–6739.
- [4] 赵文玉, 樊彬, 李松波, 张国斌, 戴亚堂. 绿色荧光粉 $\text{Gd}_2\text{Ba}_3\text{B}_3\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 的发光性能研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(3): 617–620.
ZHAO Wen-yu, FAN Bin, LI Song-bo, ZHANG Guo-bin, DAI Ya-tang. Photoluminescence of green phosphors $\text{Gd}_2\text{Ba}_3\text{B}_3\text{O}_{12}$ doped with Tb^{3+} [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(3): 617–620.
- [5] LI Chun-xia, LIU Xiao-ming, YANG Piao-ping, ZHANG Cui-miao, LIAN Hong-zhou, LIN Jun. LaF_3 , CeF_3 , $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$, and $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{LaF}_3$ (Core-Shell) nanoplates: Hydrothermal synthesis and luminescence properties[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(8): 2904–2910.
- [6] 左成钢, 卢安贤, 肖卓豪, 李秀英, 朱立刚. Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 掺杂的 $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃的发光性质[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2009, 40(6): 1522–1528.
ZUO Cheng-gang, LU An-xian, XIAO Zhuo-hao, LI Xiu-ying, ZHU Li-gang. Luminescent properties of Ce^{3+} and Tb^{3+} doped $\text{BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2009, 40(6): 1522–1528.
- [7] ROGRIGUEZ R, VALIENTE R, POLIZZI S, BETTINELLI M, SPEGHINI A, PICCINELLI F. Upconversion luminescence in nanocrystals of $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ doped with $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ and $\text{Eu}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(28): 12195–12200.
- [8] DI Wei-hua, WANG Xiao-jun, CHEN Bao-jiu, LU Shao-zhe, ZHAO Xiao-xia. Effect of OH^- on the luminescent efficiency

- and lifetime of Tb^{3+} -doped yttrium orthophosphate synthesized by solution precipitation[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(27): 13154–13158.
- [9] ZHENG Hai-rong, WANG Xiao-jun, DEINEKA M J, YEN W M, MELTZER R S. Up-converted emission in Pr^{3+} -doped fluoride nanocrystals-based oxyfluoride glass ceramics[J]. *Journal of Luminescence*, 2004, 108(1): 395–399.
- [10] LI Wei, LEE J. Microwave-assisted sol-gel synthesis and photoluminescence characterization of $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^{+}$ nanophosphors[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(31): 11679–11684.
- [11] LUWANG N, NINGTHOUJAM S, JAGANNATH, SRIVASTAVA S K, VASTA R K. Effects of Ce^{3+} codoping and annealing on phase transformation and luminescence of Eu^{3+} -doped YPO_4 nanorods: D_2O solvent effect[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(8): 2759–2768.
- [12] SONG Hong-wei, YU Li-xin, LU Shao-zhe, WANG Tie, LIU Zhong-xin, YANG Lin-mei. Remarkable differences in photoluminescent properties between $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ one-dimensional nanowires and zero-dimensional nanoparticles[J]. *Applied Physics Letter*, 2004, 85(3): 470–472.
- [13] ZHANG Li-hui, JIA Guang, YOU Hong-peng, LIU Kai, YANG Mei, SONG Yan-hua, ZHENG Yu-hua, HUANG Ye-ju, GUO Ning, ZHANG Hong-jie. Sacrificial template method for fabrication of submicrometer-sized $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ hierarchical hollow spheres[J]. *Inorganic Chemistry*, 2010, 49(7): 3305–3309.
- [14] LECOINTRE A, BESSIERE A, BOS J, DORENBOS P, VIANA B, JACQUART S. Designing a red persistent luminescence phosphor: The example of $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+},\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$)[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(10): 4217–4227.
- [15] YU Li-xin, SONG Hong-wei, LIU Zhong-xin, YANG Lin-mei, LU Shao-zhe, ZHENG Zhu-hong. Electronic transition and energy transfer processes in $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ nanowires[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(23): 11450–11455.
- [16] 张献明, 苏海全, 叶泽人, 贾志宏, 臧春雨, 石春山. $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Ce}, \text{Eu}$ 中 $\text{Ce}^{3+}\rightarrow\text{Eu}^{2+}$ 的能量传递和 $\text{Ce}^{3+}\rightarrow\text{Eu}^{3+}$ 的电子转移[J]. *高等学校化学学报*, 2001, 22(3): 358–361.
- ZHANG Xian-ming, SU Hai-quan, YE Ze-ren, JIA Zhi-hong, ZANG Chun-yu, SHI Chun-shan. Energy transfer from Ce^{3+} to Eu^{2+} and electron transfer from Ce^{3+} to Eu^{3+} in $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Ce}, \text{Eu}$ systems[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2001, 22(3): 358–361.
- [17] 朱国贤, 李永大, 闫景辉, 石春山. $\text{KZnF}_3:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 纳米粒子合成与发光[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(3): 534–537.
- ZHU Guo-xian, LI Yong-da, YAN Jing-hui, SHI Chun-shan. Synthesis and fluorescence of $\text{KZnF}_3:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ nanoparticles[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(3): 534–537.
- [18] LEE J W, LEE J H, WOO E J, AHN H, KIM J S, LEE C H. Synthesis of nanosized $\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ -codoped YAG phosphor in a continuous supercritical water system[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(16): 5994–6000.
- [19] LI Chun-xia, HOU Zhi-yao, ZHANG Cui-miao, YANG Piao-ping, LI Guo-guang, XU Zhen-he, FAN Yong, LIN Jun. Controlled synthesis of Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Eu}, \text{Dy}$) and V^{5+} ion-doped YPO_4 nano-/microstructures with tunable luminescent colors[J]. *Chemistry Material*, 2009, 21(19): 4598–4607.
- [20] YANG Mei, YOU Hong-peng, LIU Kai, ZHENG Yu-hua, GUO Ning, ZHANG Hong-jie. Low-temperature coprecipitation synthesis and luminescent properties of $\text{LaPO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+}=\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) nanowires and $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}/\text{LaPO}_4$ core/shell nanowires[J]. *Inorganic Chemistry*, 2010, 49(11): 4996–5002.
- [21] 苏毅国, 刘琼, 李广社, 李莉萍, 韩炜. Eu^{3+} 掺杂 YPO_4 的合成、结构及发光特性研究[J]. *中国稀土学报*, 2008, 26(2): 221–224.
- SU Yi-guo, LIU Qiong, LI Guang-she, LI Li-ping, HAN Wei. Synthesis, structure and luminescence of YPO_4 doped with Eu^{3+} [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2008, 26(2): 221–224.
- [22] 石云, 潘裕柏, 冯锡淇, 李江, 郭景坤. Ce^{3+} 掺杂 YAG 透明陶瓷的制备与光性能研究[J]. *无机材料学报*, 2010, 15(2): 125–128.
- SHI Yun, PAN Yu-bai, FENG Xi-qi, LI Jiang, GUO Jin-kun. Fabrication and luminescence study of Ce^{3+} -doped YAG transparent ceramics[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, 15(2): 125–128.
- [23] BLASSE G, BRILA. Investigation of some Ce^{3+} -activated phosphors[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1967, 47(12): 5139–5145.
- [24] LIU Yun-xin, PISARSKI A, ZENG Song-jun, XU Chang-fu, YANG Qi-bin. Tri-color upconversion luminescence of rare earth doped BaTiO_3 nanocrystals and lowered color separation[J]. *Optic Express*, 2009, 17(11): 9089–9098.
- [25] JACINTO C, OLIVERIRA S, NUNES L, MYERS J, MYERS M, CATUNDA T. Normalized-lifetime thermal-lens method for the determination of luminescence quantum efficiency and thermo-optical coefficients: Application to Nd^{3+} -doped glasses[J]. *Physical Review B*, 2006, 73(12): 125107–125116.

(编辑 龙怀中)