

## 静电纺丝制备 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$ : $\text{Ln}$ ( $\text{Ln}=\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ ) 纳米纤维及其发光性能研究

丁 狄, 王宏志, 李耀刚, 张青红

(东华大学 纤维材料改性国家重点实验室, 材料科学与工程学院, 上海 201620)

**摘 要:** 采用静电纺丝结合氨气高温气相还原的方法制备了  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂和  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂的  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  纳米纤维和微米带薄膜。XRD、FE-SEM、EDX 和 PL 等测试方法对材料进行表征。样品在  $1400^\circ\text{C}$  下保温 9 h 后的 XRD 图谱与  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  的标准卡片吻合,  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  的掺杂没有改变  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  的晶型。样品在宏观上仍保持薄膜状态。在 343 nm 附近紫外光的激发下,  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂的  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  纳米纤维在 450 nm 附近呈现出一个宽发射峰来自于  $\text{Ce}^{3+}$  5d-4f 电子跃迁的发射。 $\text{Ce}^{3+}$  掺杂的  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  纳米纤维的衰减曲线为双衰减曲线, 荧光寿命分别为 8.27 和 32.72 ns。而  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂的  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  纳米纤维在 409 nm 的近紫外光的激发下, 在 575、600、610 和 650 nm 处存在四个尖锐的窄峰来自于  $\text{Sm}^{3+}$  的 4f-4f 电子跃迁的发射。

**关 键 词:** 静电纺丝; 荧光; 氧氮化物

中图分类号: TB34

文献标识码: A

## Synthesis and Luminescence Properties of $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$ : $\text{Ln}$ ( $\text{Ln}=\text{Ce}^{3+}$ , $\text{Sm}^{3+}$ ) Nanofibers via Electrospinning

DING Di, WANG Hong-Zhi, LI Yao-Gang, ZHANG Qing-Hong

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:**  $\text{Ce}^{3+}$ -doped and  $\text{Sm}^{3+}$ -doped  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  nanofibers and microbelts were prepared by the electrospinning. The obtained samples were characterized by XRD, FE-SEM, EDS and PL. XRD patterns of sample nitrided at  $1400^\circ\text{C}$  for 9 h were crystallized well and assigned to JCPDF card of the monoclinic  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  crystal and the sample maintained  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  phase after doping  $\text{Ce}^{3+}$  or  $\text{Sm}^{3+}$  ions. The obtained sample not only keeps the morphology of nanofiber but also assembles as film. Under ultraviolet excitation (343 nm), the emission spectra of  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  sample consists a board peak near 430 nm and a shoulder at 460 nm, it results from  $\text{Ce}^{3+}$  5d-4f transition. The decay curve of  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  nanofibers exhibits double-exponential decay curve. The fast and slow decay lifetimes of  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  nanofibers are about 8.27 and 32.72 ns. The emission spectra of  $\text{Sm}^{3+}$ -doped  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  shows four sharp peaks situated at 575, 600, 610 and 650 nm when excited at 409 nm results from  $\text{Sm}^{3+}$  4f-4f transition.

**Key words:** electrospinning; luminescence; oxynitride

稀土掺杂的氮氧化物发光材料具有发射光谱丰富和激发能量较低的特点,  $\text{N}^{3-}$  的电负性要弱于  $\text{O}^{2-}$ , 因而相对于氧化物来说, 稀土掺杂的氧氮化物具有更为明显的电子云重排和能级劈裂效应, 其发射光

大多向长波方向推移, 与稀土掺杂的氧化物有明显区别<sup>[1]</sup>。氮氧化物的晶体结构稳定, 保证了氮氧化物发光材料的抗辐射能力和热稳定性。 $\text{Ce}^{3+}$  掺杂的  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  能够被紫外和近紫外光有效激发, 在

收稿日期: 2012-10-29; 收到修改稿日期: 2012-12-11

基金项目: 国家自然科学基金(51072034); 高等学校博士点基金(20110075130001); 上海市科委纳米科技专项(12nm0503900)

National Natural Science Foundation of China (51072034); Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (20110075130001); Specialized Research Fund for Nano Technology of Shanghai Science and Technology Committee (12nm0503900)

作者简介: 丁 狄(1988-), 男, 硕士研究生. E-mail: list\_d@yahoo.cn

通讯作者: 王宏志, 教授. E-mail: wanghz@dhu.edu.cn

450 nm 附近有一个较宽的发射峰<sup>[2]</sup>, 可以作为紫外和近紫外芯片激发的三基色白光 LED 中的蓝光荧光粉, 在大功率白光 LED 中有潜在应用价值。

对于荧光粉体来说, 颗粒的尺寸、形状和分散形式都会影响粉体的发光性能。氧氮化物的合成温度较高, 颗粒尺寸较大且易发生团聚。谷鋈鑫等利用模板法气相还原在较低温度下制备了  $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ :  $\text{Eu}^{2+}$  ( $M=\text{Ca}, \text{Ba}$ ) 荧光粉, 并实现了荧光粉颗粒形貌的可控制备<sup>[3-4]</sup>。然而荧光粉体粒径的可控分布仍是一个有待解决的问题。

静电纺丝是一种制备一维纳米纤维的方法, 具有能耗低, 简单方便等优势, 能够制备包括有机、无机以及有机无机复合的纳米纤维。包括  $\text{BCNO}^{[5-6]}$ 、 $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+ [7]}$ 、 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+ [8]}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+ [9]}$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+ [10]}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+ [11]}$ 、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+ [12]}$ 、 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+ [13]}$   $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+ [14]}$  等各种体系的荧光材料都可以通过静电纺丝法制备<sup>[15]</sup>。有报道指出尺寸均匀, 分散性良好的荧光薄膜的发光强度要强于单纯的荧光粉颗粒薄膜<sup>[16]</sup>。谷鋈鑫等<sup>[17]</sup>则利用静电纺丝结合氨气气相还原法制备了  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$  纳米荧光纤维薄膜, 并将这种薄膜直接贴附在 LED 蓝光芯片的表面, 实现了荧光粉体从制备到分散控制的一步完成。此外, 利用静电纺丝得到的纳米纤维具有长径比大, 形成的无纺布孔隙率较高, 能够提高反应活性, 降低反应温度。

本工作通过静电纺丝和氨气气相还原技术分别制备了  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂和  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂的  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  纳米纤维和微米带, 并对  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂和  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂的  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  纳米纤维的发光性能进行了研究, 两者在近紫外光激发的白光 LED 灯中有着广泛的应用前景。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

硝酸钐( $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 硝酸镧( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 硝酸铈( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )和正硅酸四乙酯( $\text{TEOS}$ ), 聚乙烯吡咯烷酮( $\text{PVP}, k-30$ )由国药试剂有限公司提供, 聚乙烯吡咯烷酮( $\text{PVP}$ , 数均分子量  $M_n = 1300000$ )由 Aldrich Chemical Co. Ltd 提供, 无水乙醇, 去离子水。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 静电纺丝

纺丝液中无机盐的比例直接决定了氮化后产物的成分, 因此按照  $\text{La}:\text{Ce}:\text{Si}=3(1-x):3x:8$  的化学计量比进行配料。将  $0.75(1-x)$  mmol  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和

$0.75x$  mmol  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  加入到 4 mL 去离子水中, 持续搅拌 30 min 后, 加入 1 g  $\text{PVP}(k-30)$  和 0.5 g  $\text{PVP}(M_n=1300000)$  以调节溶液的粘性。然后在剧烈搅拌下将 0.41 g  $\text{TEOS}$  逐滴加入上述溶液中。最后将 6 mL 无水乙醇加入到上述溶液中, 继续搅拌 8 h 得到均匀透明的纺丝液。

纺丝初始电压为 10 kV, 接收距离为 16 cm。推速为  $30 \mu\text{L}/\text{min}$ 。经过一定时间的静电纺丝后, 在接收铝箔上收集到一层均匀的白色纤维薄膜。

#### 1.2.2 前驱体的煅烧

将上述方法制备的前驱体复合纤维置于玻璃培养皿中, 放于马弗炉中进行煅烧。煅烧的升温速度为  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , 煅烧温度为  $500^\circ\text{C}$ , 保温时间为 6 h, 自然冷却, 得到  $\text{La-Si-O-Ce}$  纳米纤维。

#### 1.2.3 $\text{La-Si-O-Ce}$ 纳米纤维的氮化

将制备的  $\text{La-Si-O-Ce}$  纳米纤维置于刚玉瓷舟中, 置于管式气氛炉中, 在  $300 \text{ mL}/\text{min}$  的氨气气氛下, 以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升至不同氮化温度, 保温一定时间在氨气气氛中自然冷却至室温。

采用相同的方法制备  $\text{La}_{3(1-y)}\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:3y\text{Sm}^{3+}$  纳米纤维。

## 1.3 测试表征

采用 Rigaku D/max-2550Pc 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析。测试条件为  $\text{Cu}$  靶,  $K\alpha$  辐射 ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ , 管电压 40 kV, 电流 200 mA, 扫描速度为  $0.02^\circ/\text{s}$ )。采用日本 SU8010 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)对制备的初生纤维、煅烧后纤维和氮化后纤维进行形貌观察。采用 JASCO FP-6600 荧光光谱仪测试样品的激发和发射光谱, 激发狭缝为 3 nm, 发射狭缝为 2 nm, 响应时间均为 0.2 s, 扫描速度为  $200 \text{ nm}/\text{min}$ 。采用 PTI QM/TM 稳态/瞬态荧光光谱仪测试样品的荧光衰减曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的物相分析

图 1 为静电纺丝得到的初生纤维、煅烧后纳米纤维和不同条件氮化得到的  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  纳米纤维的 XRD 图谱。如图 1(a)所示, 曲线在  $2\theta=22^\circ$  附近的宽峰是  $\text{PVP}$  的衍射峰, 复合纤维主要为无定形态。经过  $500^\circ\text{C}$  煅烧后, 硝酸镧逐渐分解为氧化镧, 衍射谱中存在的宽峰表明有少量  $\text{PVP}$  残留(图 1(b))。对照 JCPDF 卡片(48-1597)可以看出, 煅烧后  $\text{La-Si-O-Ce}$  纳米纤维在氨气气氛下升温至  $1400^\circ\text{C}$  后(图 1(d)), 反应产物开始转变为单斜晶形的

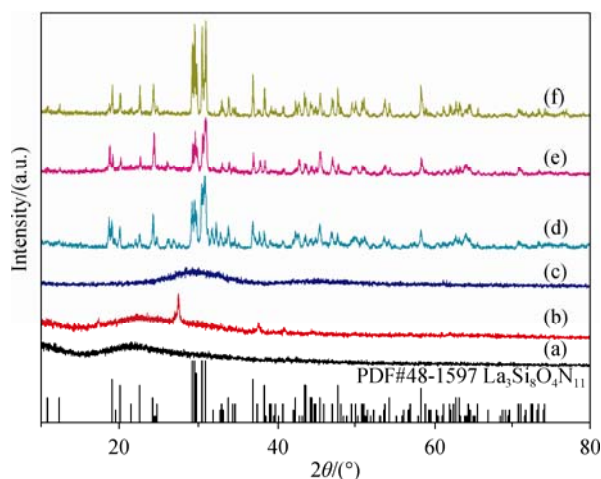


图 1 纤维样品的 XRD 图谱

(a) 初生纤维; (b) 500℃煅烧后; (c) 1300℃氮化 6 h 后; (d) 1400℃氮化 6 h 后; (e) 1500℃氮化 6 h 后; (f) 1400℃氮化 9 h 后

Fig. 1 XRD patterns of (a) as-formed precursor nanofibers; (b) fibers annealed at 500℃;  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  nanofibers nitrated at (c) 1300℃ for 6 h; (d) 1400℃ for 6 h; (e) 1500℃ for 6 h; (f) 1400℃ for 9 h

$\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$ , 而样品在  $2\theta=27^\circ$  和  $2\theta=32^\circ$  附近的衍射峰表明仍有少量镧的硅酸盐存在, 氮化反应并不完全。进一步延长保温时间至 9 h, 镧的硅酸盐的衍射峰完全消失, 产物基本转变为  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$ 。当氮化温度达到 1500℃, 保温 6 h 后, 样品也基本转变为  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$ 。图 2 为  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:20\text{mol}\%\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:5\text{mol}\%\text{Sm}^{3+}$  纳米纤维的 XRD 图谱。从图 2(a)可以看出  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Sm}^{3+}$  的掺杂没有导致物相的变化。由图 2(b)可以看出  $\text{Sm}^{3+}$  的掺杂使得主峰向大角度方向位移。说明  $\text{Sm}^{3+}$  的掺杂缩小了  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  的晶胞体积。

## 2.2 样品的形貌分析

图 3 为静电纺丝初生纳米纤维(a)和微米带(b)的 FE-SEM 照片。影响静电纺丝的主要工艺参数包括: 前驱体溶液的性质、纺丝的工艺参数以及纺丝的环境参数<sup>[18]</sup>。通过调节上述参数可以得到微米带结构。微米带的形成与从针头喷出溶液射流的表面和内部溶剂的蒸发速率有关。如果射流表面溶剂的蒸发速率明显快于内部溶剂的蒸发速率, 射流表面的聚合物在内部溶剂完全蒸发之前就已经固化完全因而产生了中空纳米管, 随后纳米管坍塌形成微米带结构<sup>[19]</sup>。本实验通过控制溶液中 PVP (k-30) 质量分数能够实现一维纳米结构在纳米纤维和微米带间的转变。若溶液中 PVP(k-30) 的质量分数在 8% 左右, 则接收板上所得产物为初生复合纤维, 直径在 200~300 nm 之间, 表面光滑。当溶液中 PVP(k-30) 的质量分数在 11% 左右时, 如图 3(b)所示, 接收板上得到产物为厚度在 25 nm 左右, 宽度为 2 μm 的微米带。

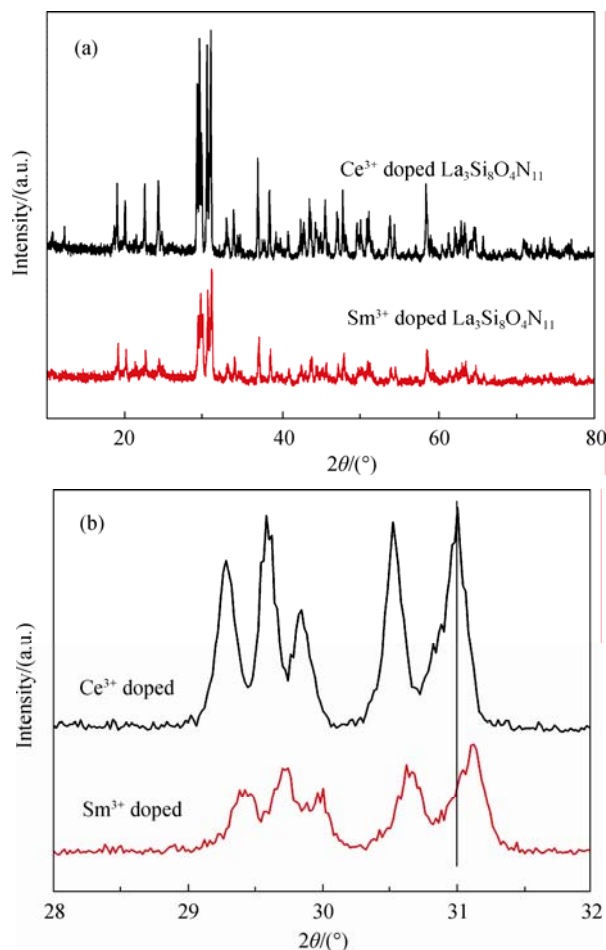


图 2  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:20\text{mol}\%\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:5\text{mol}\%\text{Sm}^{3+}$  纳米纤维的 XRD 图谱(a)和局部放大图(b)

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:20\text{mol}\%\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:5\text{mol}\%\text{Sm}^{3+}$  nanofibers (a); the peak profile in the angle range of  $28^\circ < 2\theta < 32^\circ$

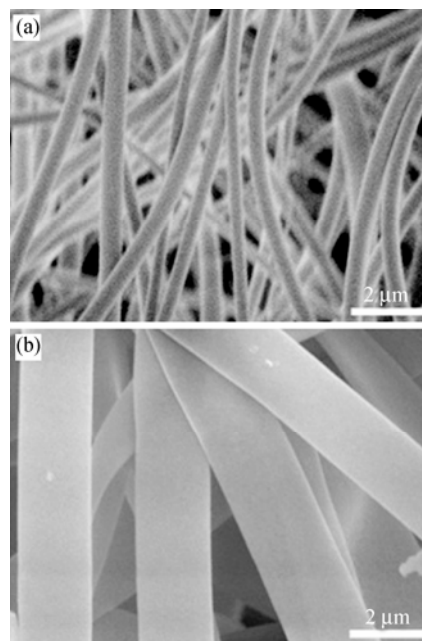


图 3 静电纺丝初生纳米纤维(a)和微米带(b)的 FE-SEM 照片  
Fig. 3 FE-SEM images of (a) nanofiber precursor and (b) belt-like precursor

图 4 为初生纤维空气中经过 500℃煅烧后的 FE-SEM 照片, 可以看到初生纤维在除去聚合物模板后仍保持了纤维形貌, 表面光滑, 直径处于 150~300 nm 之间, 与初生没有明显区别。而煅烧后纤维薄膜在宏观尺度上明显收缩, 这表明随着有机物的分解, 纳米纤维主要沿着纤维的径向收缩。

图5为煅烧后的纤维在氨气气氛下, 高温氮化后的 FE-SEM 照片。图5(a)为1400℃氨气气氛中保温9 h 后得到的  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$  FE-SEM 照片, 氮化后样品仍能保持一维纳米结构的形貌, 表面由细小颗粒组成, 尺寸在150~250 nm 左右。而当氮化温度升高到1500℃时, 样品的纤维形貌大部分消失, 出现明显的板结团聚现象(图5(b)), 这表明样品的氮化反应

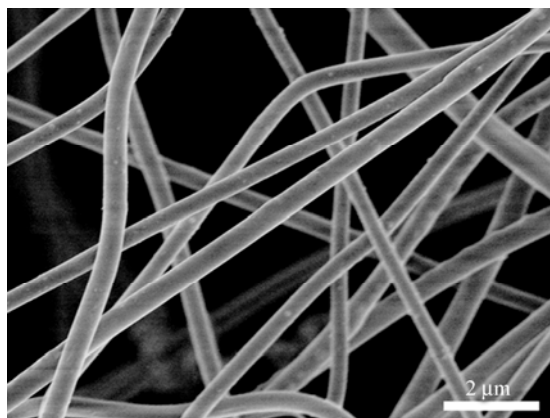


图 4 500℃煅烧后纳米纤维的 FE-SEM 照片  
Fig. 4 FESEM images of the fibers calcined at 500℃

过程存在液相辅助固相反应。图 5(c)和图 5(d)分别为  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:\text{20mol\% Ce}^{3+}$  和  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:\text{3mol\% Sm}^{3+}$  纳米纤维的 EDS 能谱, 可见经过氮化后的样品中  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Sm}^{3+}$  元素的存在。

## 2.3 样品的发光性能分析

### 2.3.1 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$ 样品

图6为  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:\text{20mol\% Ce}^{3+}$  纳米纤维在室温下的激发(图6a)和发射光谱(图6(b))。如图6(a)所示,  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:\text{20mol\% Ce}^{3+}$  纳米纤维的激发光谱在250和400 nm 之间包含了370、343、290、260 nm 等4个激发峰。在343 nm 近紫外光的激发下,  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:\text{20mol\% Ce}^{3+}$  纳米纤维的发射光谱在427 nm 出现了一个较宽的发射峰, 并且在460 nm 附近出现了一个肩峰。这是由  $\text{Ce}^{3+}$  在  $5d^1$  轨道上的激发态电子向  $4f^1$  ( $^2F_{5/2}$  和  $^2F_{7/2}$ ) 的基态轨道跃迁导致的。利用色坐标计算软件 GoCIE 计算后得  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:\text{20mol\% Ce}^{3+}$  的坐标位置为( $X=0.15$ 、 $Y=0.06$ ), 如图7中点1所示。这表明  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:\text{20mol\% Ce}^{3+}$  纳米纤维能够很好地被紫外和近紫外光激发, 在紫外近紫外芯片激发的白光 LED 中可以作为蓝色基粉。

实验还研究了  $\text{Ce}^{3+}$  的掺杂浓度对样品发光性能的影响。在  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂的  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  样品中,  $\text{Ce}^{3+}$  取代了  $\text{La}^{3+}$  的原子位置<sup>[2]</sup>, 由于  $\text{Ce}^{3+}$  与  $\text{La}^{3+}$  的离子半径相近, 因而大量 Ce 能够掺杂进入  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  的晶格中且没有引起明显的晶格畸变<sup>[20]</sup>。如图8所示,  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂的  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  ( $\lambda_{\text{ex}}=343$  nm)的发射强度首

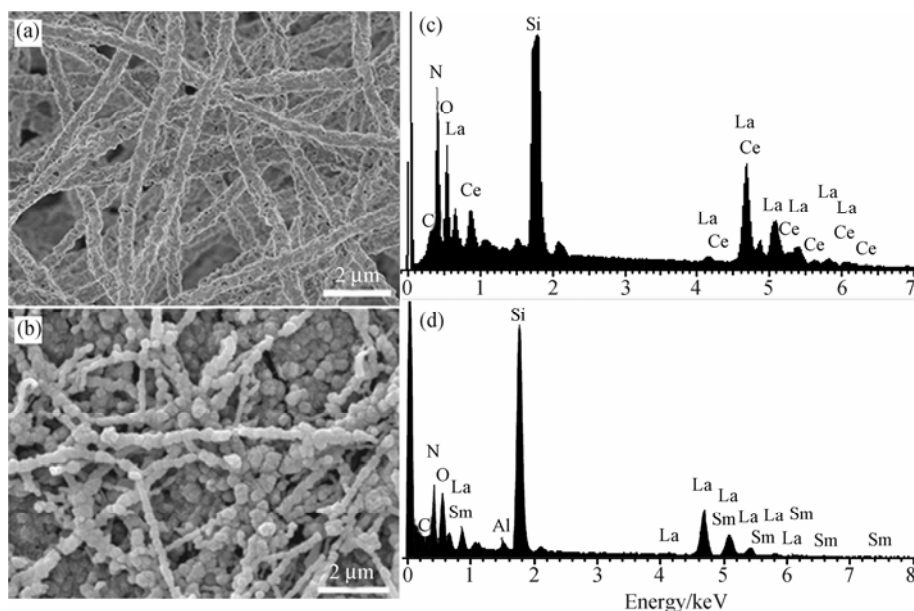


图 5 1400℃ 9 h (a)、1500℃ 6 h (b)、氮化后  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$  的 FE-SEM 照片; (c)  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:\text{20mol\% Ce}^{3+}$  的 EDS 能谱; (d)  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:\text{3mol\% Sm}^{3+}$  的 EDS 能谱

Fig. 5 FE-SEM images of  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$  samples nitride at (a) 1400℃ for 9 h and (b) 1500℃ for 6 h and EDS spectra of (c)  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:\text{20mol\% Ce}^{3+}$  nanofibers; (d)  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:\text{3mol\% Sm}^{3+}$  nanofibers

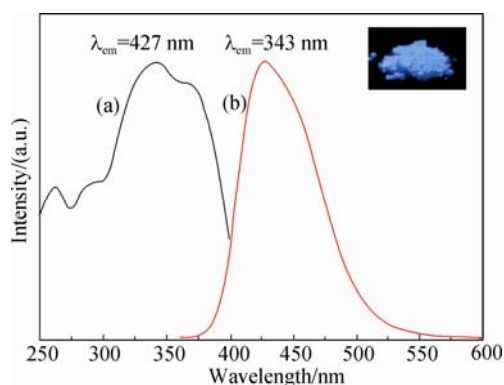


图 6  $\text{Ce}^{3+}$  (20mol%) 掺杂  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  纳米纤维的(a)激发光谱和(b)发射光谱, 插图为样品在 365 nm 紫外光下数码照片

Fig. 6 Excitation (a) and emission (b) spectra of  $\text{Ce}^{3+}$  (20mol %) doped  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  nanofibers. Inset is the photo of the nanofibers under 365 nm ultraviolet light irradiation

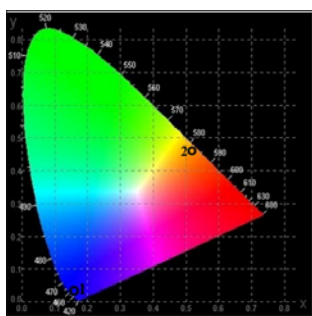


图 7  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:\text{Sm}^{3+}$  的色度坐标图

Fig. 7 Corresponding CIE chromaticity diagram of  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:\text{Sm}^{3+}$  nanofibers

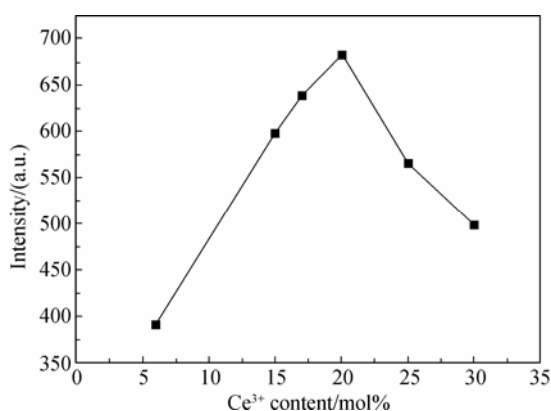


图 8  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂的  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  纳米纤维的发光强度随  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂浓度变化的曲线

Fig. 8 PL emission intensity of the  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  nanofibers with different doping concentrations

先随着掺杂量的提高而提高,  $\text{Ce}^{3+}$  的最佳掺杂浓度为 20mol%。随着  $\text{Ce}^{3+}$  的掺杂浓度不断增加, 导致  $\text{Ce}^{3+}$  浓度猝灭效应, 发射光谱的强度逐渐降低。

图 9 为  $\text{Ce}^{3+}$  (20mol%) 掺杂的  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  纳米纤维的荧光衰减曲线, 经拟合发现曲线为双衰减曲线, 其中快衰减和慢衰减的荧光寿命分别为 8.27 和 31.72 ns。 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  晶格存在两种不同配位的 La 原子: La1 离子与 6 个阴离子相配位而 La2 离子与 8 个阴离子相配

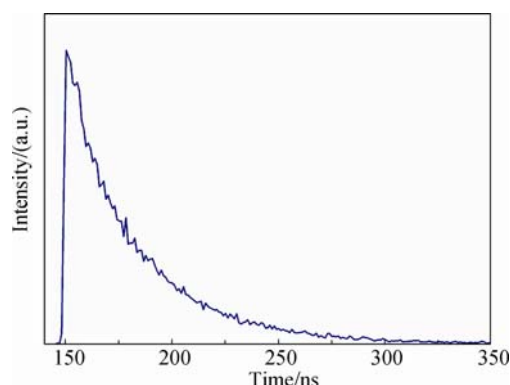


图 9 20mol%  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂的  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  纳米纤维的的荧光衰减曲线

Fig. 9 Fluorescence decay curve of 20mol%  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  nanofibers

位。 $\text{Ce}^{3+}$  在  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  中分别取代了这两种不同配位环境中的 La 离子, 因而产生了两种不同的荧光寿命。

### 2.3.2 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:\text{Sm}^{3+}$ 样品

图 10 为  $\text{Sm}^{3+}$  (5 mol%) 掺杂的  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  纳米纤维的激发光谱和发射光谱。如图 10(a) 所示, 尖锐的激发峰来自于  $\text{Sm}^{3+}$  的 4f-4f 跃迁吸收, 它们分别对应于  $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{K}_{17/2}$  (347 nm)、 $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{L}_{17/2}$  (370 nm)、 $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{K}_{11/2}$  (409 nm)<sup>[21]</sup>。其中  $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{K}_{11/2}$  的 409 nm 近紫外光激发时, 发射峰强度最强, 这为近紫外和蓝光光区有效的激发提供了可能。图 10(b) 是  $\text{Sm}^{3+}$  (5 mol%) 掺杂的  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  纳米纤维在 409 nm 激发下的发射光谱。发射光谱中可以观察到 4 个主要的发射峰: 560 nm ( $\text{Sm}^{3+}$  的  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ )、600 nm ( $\text{Sm}^{3+}$  的  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ )、610 nm ( $\text{Sm}^{3+}$  的  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ )、642.6 nm ( $\text{Sm}^{3+}$  的  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ ), 其中最强峰出现在 600 nm 处<sup>[22]</sup>。利用色坐标计算软件 GoCIE 计算后得  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:\text{5 mol% Sm}^{3+}$  的坐标位置为 ( $X=0.52$ ,  $Y=0.46$ ), 如图 7 中点 2 所示。

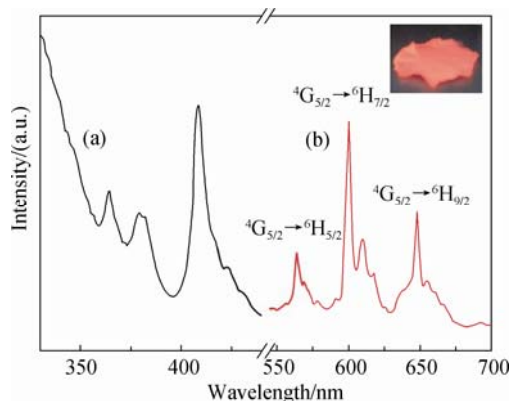


图 10  $\text{Sm}^{3+}$  (5mol%) 掺杂的  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  纳米纤维的(a)激发光谱和(b)发射光谱, 插图为样品在 365 nm 紫外光下的数码照片

Fig. 10 Excitation (a) and emission (b) spectra of  $\text{Sm}^{3+}$  (5mol %) doped  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  nanofibers. Inset is the photo of the nanofibers under 365 nm ultraviolet light irradiation

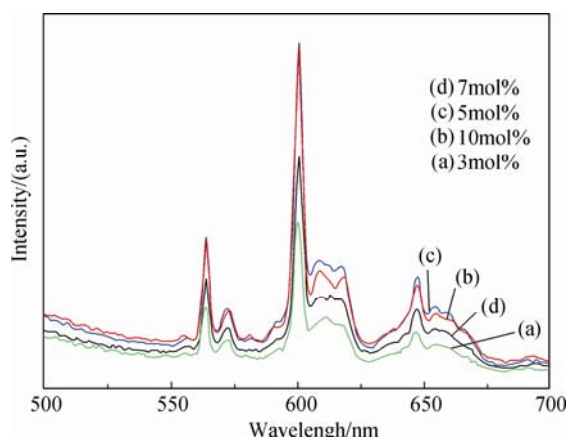


图 11 不同  $\text{Sm}^{3+}$  浓度掺杂的  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  纳米纤维发射光谱  
Fig. 11 Emission spectra of  $\text{Sm}^{3+}$ -doped  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  nanofibers with different doping concentrations

图 11 为不同  $\text{Sm}^{3+}$  浓度掺杂的  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  纳米纤维的发射光谱。 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}:\text{Sm}^{3+}$  样品 ( $\lambda_{\text{ex}}=409\text{ nm}$ ) 的发射强度先随着掺杂量的增加而提高,  $\text{Sm}^{3+}$  的最佳掺杂浓度为 7 mol%。随着  $\text{Sm}^{3+}$  的掺杂浓度不断增加, 导致  $\text{Sm}^{3+}$  浓度猝灭效应, 发射光谱的强度反而降低。

### 3 结论

采用静电纺丝技术, 结合氨气高温气相还原的方法制备了  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂和  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂的  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  纳米纤维和微米带。样品在氨气气氛中  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  下保温 9 h 后能够得到比较纯的单斜相的  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Sm}^{3+}$  的掺杂没有改变  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  的晶相, 表明两者均取代了  $\text{La}^{3+}$  的位置。343 nm 附近紫外光的激发下,  $\text{Ce}^{3+}$  掺杂的  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  纳米纤维在 450 nm 附近呈现出一个宽发射峰, 表明其在紫外和近紫外光激发的白光 LED 中能够作为蓝色基荧光粉。 $\text{Sm}^{3+}$  掺杂的  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  纳米纤维在 409 nm 的近紫外光的激发下, 在 575、600 和 650 nm 处存在三个发射峰, 其中 600 nm 处的发射峰最强, 发射出橘红光。 $\text{Sm}^{3+}$  掺杂的  $\text{La}_3\text{Si}_8\text{O}_4\text{N}_{11}$  进一步丰富了白光 LED 用荧光粉体系, 有望应用于不同色品质(冷、暖)的白光 LED 灯中。

### 参考文献:

- [1] Ye S, Xiao F, Pan Y X, *et al.* Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. *Mater. Sci. Eng. R*, 2010, **71**(1): 1–34.
- [2] Dierre B, Xie R J, Hirosaki N, *et al.* Blue emission of Ce in lanthanide silicon oxynitride phosphors. *J. Mater. Res.*, 2007, **22**(7): 1933–1941.
- [3] Gu Y X, Zhang Q H, Wang H Z. Synthesis of LED-phosphors  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$  from reactive spherical templates with hollow structures. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**(3): B388–B399.
- [4] Gu Y X, Zhang Q H, Wang H Z. Nitridation from core-shell oxides

- for tunable luminescence of  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$  LED phosphors. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**(29): 6050–6056.
- [5] Dong G P, Liu X F, Xiao X D, *et al.* Tunable emission of BCNO nanoparticle-embedded polymer electrospun nanofibers. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2009, **12**(8): K53–K55.
- [6] Suryamas A B, Munir M M, Ogi T, *et al.* Intense green and yellow emissions from electrospun BCNO phosphor nanofibers. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**(34): 12629–12631.
- [7] Liu D L, Wang G L, Dong B, *et al.* Electrospinning preparation and properties of  $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanowires. *Solid State Sci.*, 2010, **12**(10): 1837–1842.
- [8] Song H W, Yu H Q, Pan G H, *et al.* Electrospinning preparation, structure, and photoluminescence properties of  $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanotubes and nanowires. *Chem. Mater.*, 2008, **20**(14): 4762–4767.
- [9] Dong G P, Xiao X D, Chi Y Z, *et al.* Size-dependent polarized photoluminescence from  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  single crystalline nanofiber prepared by electrospinning. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**(8): 1587–1593.
- [10] Zhao J G, Zhang W Y, Xie E Q, *et al.* Structure and photoluminescence of  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  nanofibers prepared by electrospinning. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**(11): 4968–4972.
- [11] Du P F, Song L X, Xiong J, *et al.* Preparation and the luminescent properties of  $\text{Tb}^{3+}$ -doped  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  fluorescent nanofibers via electrospinning. *Nanotechnology*, 2011, **22**(3): 035602.
- [12] Cheng Y L, Zhao Y, Zhang Y F, *et al.* Preparation of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  fibers by electrospinning combined with Sol-Gel process. *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, **344**(2): 321–326.
- [13] Dong G P, Xiao X D, Zhang L L, *et al.* Preparation and optical properties of red, green and blue afterglow electrospun nanofibers. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**(7): 2194–2203.
- [14] Li Z, Geng J Q, Liu W. Fabrication of One-dimensional  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  micro-nanofibers by electrospinning. *J. Inorg. Mater.*, 2011, **26**(3): 271–274.
- [15] Hou Z Y, Li G G, Lin J. One-dimensional luminescent materials derived from the electrospinning process: preparation, characteristics and application. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**(12): 5254–5276.
- [16] Greiner A, Wendorff J H. Oriented monolayer film of  $\text{Gd}_2\text{O}_3:0.05\text{Eu}$  crystallites: quasi-topotactic transformation of the hydroxide film and drastic enhancement of photoluminescence properties. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**(21): 3846–3849.
- [17] Gu Y X, Zhang Q H, Wang H Z.  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$  nanofiber mat based on electrospinning: facile synthesis, uniform arrangement, and application in white LEDs. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**(44): 17790–17797.
- [18] Li S S, He S W, Hu Z M, *et al.* Research progress in electrospinning process. *China Synthetic Fiber Industry*, 2009, **32**(4): 44–47.
- [19] Reneker D H, Yarin A. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*, 2008, **49**(10): 2387–2425.
- [20] Wu Z C, Shi J, Wang J, *et al.* A novel blue-emitting phosphor  $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  for white LEDs. *J. Solid State Chem.*, 2006, **179**(8): 2356–2360.
- [21] Hou Z Y, Yang P P, Li C X, *et al.* Preparation and luminescence properties of  $\text{YVO}_4:\text{Ln}$  and  $\text{Y(V, P)O}_4:\text{Ln}$  ( $\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ ) nanofibers and microbelts by Sol-Gel/electrospinning process. *Chem. Mater.*, 2008, **20**(21): 6686–6696.
- [22] Lin H, Yang D, Liu G, *et al.* Optical absorption and photoluminescence in  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  doped rare-earth borate glasses. *J. Lumin.*, 2005, **113**(1/2): 121–128.