

文章编号: 1000-7032(2011)12-4233-05

NaGdF₄: Yb³⁺, Ho³⁺ 与 GdF₃: Yb³⁺, Ho³⁺ 纳米材料的合成、形貌控制与发光性质

曹 健^{1,2}, 张 霞¹, 郝振东¹, 张家骅^{1*}

(1. 中国科学院 激发态重点实验室 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 采用水热法通过调控 $n(F^-) : n(Ln^{3+})$ pH 值以及 $n(Citrate) : n(Ln)$ 等一系列反应条件, 合成了六方相的 NaGdF₄: Yb³⁺, Ho³⁺ 与 GdF₃: Yb³⁺, Ho³⁺ 纳米上转换材料, 实现了形貌的可控合成。利用 X 射线粉末衍射(XRD)、场扫描电子显微镜(SEM)以及发光光谱等手段对产物的物相结构、形貌和荧光性质进行了研究。在 980 nm 光激发下, 六方相的 NaGdF₄: Yb³⁺, Ho³⁺ 与 GdF₃: Yb³⁺, Ho³⁺ 样品均显示出绿光(541 nm)和红光(647 nm)发射, 分别来自于 Ho³⁺ 的⁵F₄-⁵S₂-⁵I₈ 和⁵F₅-⁵I₈ 的跃迁。结果显示 NaGdF₄: Yb³⁺, Ho³⁺ 六棱柱与六棱片结构的发光远强于 GdF₃: Yb³⁺, Ho³⁺ 的发光, 但在 pH = 7.0~9.0 时生成的 NaGdF₄: Yb³⁺, Ho³⁺ 球形结构发光效率低于 GdF₃: Yb³⁺, Ho³⁺。这表明六方相 NaGdF₄: Yb³⁺, Ho³⁺ 不同形貌样品的尺寸与结晶性对发光效率影响很大。

关 键 词: NaGdF₄: Yb³⁺, Ho³⁺; GdF₃: Yb³⁺, Ho³⁺; 形貌控制; 上转换发光

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55. Hx

PACC: 7855H

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20113212.1233

1 引 言

自从 20 世纪 60 年代 Auzel 等人发现了上转换现象后, 上转换材料在基础和应用两个方面得到了广泛的研究。近年来, 稀土掺杂的上转换发光材料在光通信、高密度光存储、照明与显示、红外探测与医学成像等方面均表现出了潜在的应用价值^[1-4]。由于相对于下转换材料具有低背景光与不褪色等优点, 上转换材料在荧光标定方面的应用成为新的研究热点。

Ho³⁺ 具有其极强的绿光发射特性, 非常适合在荧光共振能量转移探针以及其它面向生物学研究的应用^[5]。Yb³⁺ 只具有一个激发态能级非常适合作为共掺离子, 并且非常适于 980 nm 的二极管激光器进行激发。相对于其他具有相似的激发态能级的稀土离子来说, Yb³⁺ 具有的更大的吸收截面使其上转换与能量传递的过程更有效。虽然

现在大部分工作都集中在 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺的各种体系上^[6-8], 但 Ho³⁺/Yb³⁺ 的组合很有希望取代 Er³⁺/Yb³⁺ 因为后者的红/绿光强比会受到掺杂浓度与基质内在声子能量的很大影响。

氟化物 NaGdF₄ 晶格结构具有较低的声子能量, 在多声子弛豫辅助上转换发光过程中能够降低无辐射跃迁几率, 增大辐射跃迁几率。因此, 稀土掺杂的 NaGdF₄ 材料被认为是最有效的上转换材料之一。本文采用水热法, 通过控制反应物的 $n(F^-) : n(Ln^{3+})$ 来消除产物中的杂质, 合成了纯净的六方相 NaGdF₄: Yb³⁺, Ho³⁺ 上转换材料。通过控制 pH 值, 实现了 NaGdF₄ 六方相与 GdF₃ 样品之间的转换; 通过改变 pH 值与螯合剂量, 实现了形貌的可控合成。对材料的发光性质研究表明: NaGdF₄ 六方相与 GdF₃ 样品之间、NaGdF₄ 六方相的不同形貌之间的发光性质有很大的差别。

收稿日期: 2011-07-27; 修订日期: 2011-08-23

基金项目: 国家自然科学基金(10834006, 10774141, 10904141, 10904140); 国家科技部(2006CB601104); 吉林省科技发展计划(20090134, 20090524); 中国科学院创新项目资助

作者简介: 曹健(1987-), 男, 辽宁海城人, 主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: jliueducj@126.com, Tel: (0431) 86708875

* : 通讯联系人; E-mail: zhangjh@ciomp.ac.cn, Tel: (0431) 87176317

2 实验

2.1 样品合成

实验中所有试剂均为分析纯。柠檬酸购于国药集团，NaF 购于北京化工厂，使用时没有进一步提纯。所有 $Ln(NO_3)_3$ ($Ln = Gd, Yb, Ho$) 溶液都由对应的氧化物与稀硝酸反应制得。实验中所用去离子水阻值为 $18.25\text{ M}\Omega$ 。

水热合成过程：首先，在室温下按 $NaGdF_4 : 0.2Yb^{3+} \parallel 0.02Ho^{3+}$ 的量取稀土离子 (Ln) 的硝酸盐水溶液 (0.1 mol/L)，并与适量的柠檬酸在搅拌的条件下混合，反应 0.5 h ，得到稀土离子与柠檬酸根离子的络合物；然后将适量的 NaF 加入到上述反应体系，反应 1 h ；进行 pH 值的调节之后，把反应得到的前驱物转移到 50 mL 的水热反应釜中，在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 2 h ，得到的样品以 6000 r/min 的转速离心 10 min ，将沉淀置于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中保温 12 h ，得到最终产物。实验中通过改变 pH 值与柠檬酸用量来控制 $NaGdF_4$ 六方相与 GdF_3 之间的转换以及形貌的可控合成。

2.2 样品表征

样品的结构与形貌特征通过 X 射线衍射谱 (XRD) 与扫描电镜 (SEM) 表征。用 Y-4Q 型 X 射线衍射仪 ($Cu K\alpha, \lambda = 0.15406\text{ nm}$) 测定物相结构；用 S4800 型 SEM 扫描电镜观察产物的形貌与粒径；用 F4500 型荧光分光光度计测量产物的上转换光谱。

3 结果与讨论

3.1 X 射线衍射图谱

图 1 是在不同 $n(F^-) : n(Ln^{3+})$ 条件下制备的样品 XRD 图。反应中其它条件均一致，即反应温度为 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 2 h 、 $pH = 6.0$ 。图中 JCPDS 27-0699 是 $NaGdF_4$ 六方相的 XRD 标准卡片。JCPDS 49-1804 是 GdF_3 相的 XRD 标准卡片。图中由上到下是 $n(F^-) : n(Ln^{3+})$ 比值由小到大时产物的 XRD 图。

从图 1 中可以看到，当 $n(F^-) : n(Ln^{3+}) = 4:1$ 时，产物为 $NaGdF_4$ 六方相与 GdF_3 的混相；而当 $n(F^-) : n(Ln^{3+}) = 12:1$ 时，产物变成了纯 $NaGdF_4$ 六方相。因此，为了得到纯净的 $NaGdF_4$ 六方相，在实验中取 $n(F^-) : n(Ln^{3+}) = 12:1$ 。

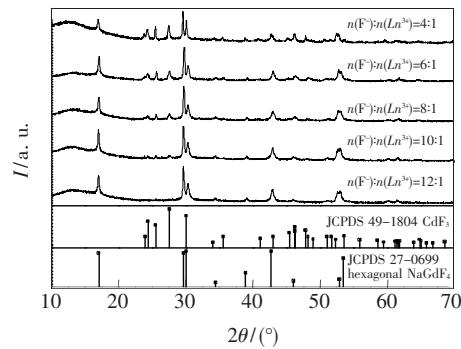


图 1 不同 $n(F^-) : n(Ln^{3+})$ 条件下制备的样品 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of samples fabricated at different $n(F^-) : n(Ln^{3+})$

图 2 是在水热反应 $180\text{ }^\circ\text{C}, 2\text{ h}$ 、 $n(F^-) : n(Ln^{3+}) = 12:1$ 等实验条件不变的情况下，在不同 pH 值下得到产物的 XRD 图。图中 JCPDS 27-0699 是 $NaGdF_4$ 六方相的 XRD 标准卡片。JCPDS 49-1804 是 GdF_3 相的 XRD 标准卡片。

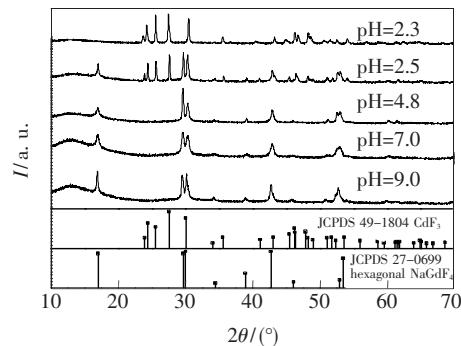


图 2 不同 pH 值下制备的样品 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of samples fabricated at different pH value

从图 2 中可以看出，在 $pH = 4.8, 7.0, 9.0$ 时得到的产物都是 $NaGdF_4$ 六方相。而当 $pH = 2.5$ 时得到的是 $NaGdF_4$ 六方相与 GdF_3 的混相。继续减小 pH，当 $pH = 2.3$ 时得到的是单一的 GdF_3 相。可见，通过改变 pH 值这单一的实验条件即可实现从 $NaGdF_4$ 六方相向 GdF_3 相的转换，以及二者之间的可控合成。

3.2 SEM 形貌测量

接下来的实验固定水热反应时间与温度，即反应 $180\text{ }^\circ\text{C}, 2\text{ h}$ ，仅通过对 pH 值与柠檬酸量的调节来实现样品的合成与形貌的控制。图 3 为当 $pH = 2.3$ 时得到的纯净 GdF_3 相的 SEM 图， $n(Citrate) : n(Ln)$ 的值分别是 $0.75:1$ 与 $2:1$ 。

从图中可以看出，当 $n(Citrate) : n(Ln) = 0.75:1$

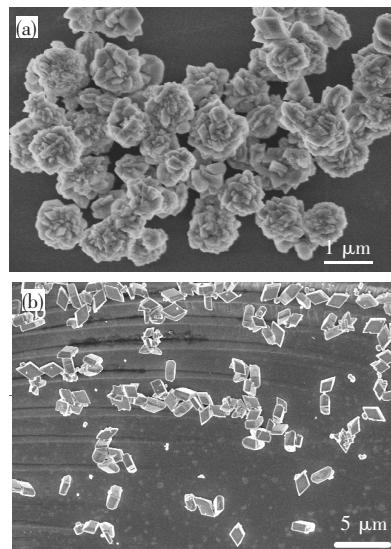


图3 $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$ 的 SEM 图(a) $n(\text{Citrate}) : n(\text{Ln}) = 0.75:1$; (b) $n(\text{Citrate}) : n(\text{Ln}) = 2:1$ 。

Fig. 3 The SEM images of $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$ samples , (a) $n(\text{Citrate}) : n(\text{Ln}) = 0.75:1$; (b) $n(\text{Citrate}) : n(\text{Ln}) = 2:1$.

时,生成的 GdF_3 相是菱形,但是聚集到一起形成花状团聚;但当 $n(\text{Citrate}) : n(\text{Ln}) = 2:1$ 时,生成的 GdF_3 相为单个的、分散性很好的菱形样品。

这是因为当柠檬酸的量少时在形成 GdF_3 相时其螯合能力不足,导致菱形形成不充分并且产生聚集。当柠檬酸的量增加时螯合能力增强,进而形成单个的、分散好的菱形产物。

图4是在 $\text{pH} = 4.8, 5.1, 7.0, 9.0, n(\text{Citrate}) : n(\text{Ln})$ 分别是 $0.75:1$ 与 $2:1$ 的情况下生成的六方相 $\text{NaGdF}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的形貌变化 SEM 图。

从图中可以看到,不论 pH 取值如何,在 $n(\text{Citrate}) : n(\text{Ln}) = 2:1$ 时,产物的形貌形成都更完整,再次说明了柠檬酸多时其螯合能力更强、更有利于产生比较完整的相貌。当 $\text{pH} = 4.8$ 时,生成的 NaGdF_4 为六棱柱,平均长度约为 $2 \mu\text{m}$,截面宽度约为 $1 \mu\text{m}$ 。当 $\text{pH} = 5.1$ 时,生成的 NaGdF_4 为六棱片,厚度约为 400 nm ,截面宽度约为 $1 \mu\text{m}$ 。可见与 $\text{pH} = 4.8$ 相比 $\text{pH} = 5.1$ 时的产物形貌的变化主要是长度变短,六棱柱结构变成了六棱片结构。当 $\text{pH} = 7.0$ 时,生成的 NaGdF_4 为球形,其平均直径约为 400 nm 。而当 $\text{pH} = 9.0$ 时,生成的 NaGdF_4 为球形与小粒子的混合形貌,球形的平均直径还是 400 nm 左右,而小粒子的大小约为 100 nm 。

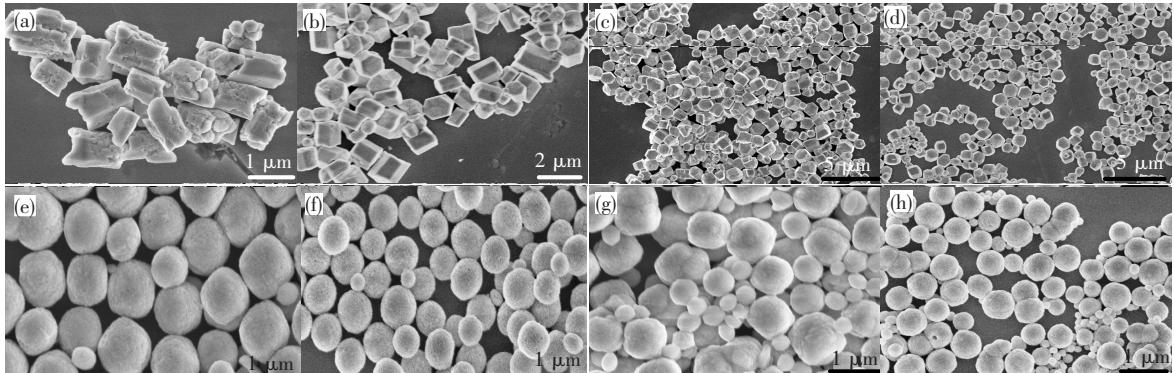


图4 六方相 $\text{NaGdF}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的 SEM 图(a) $\text{pH} = 4.8, n(\text{Citrate}) : n(\text{Ln}) = 0.75:1$; (b) $\text{pH} = 4.8, n(\text{Citrate}) : n(\text{Ln}) = 2:1$; (c) $\text{pH} = 5.1, n(\text{Citrate}) : n(\text{Ln}) = 0.75:1$; (d) $\text{pH} = 5.1, n(\text{Citrate}) : n(\text{Ln}) = 2:1$; (e) $\text{pH} = 7.0, n(\text{Citrate}) : n(\text{Ln}) = 0.75:1$; (f) $\text{pH} = 7.0, n(\text{Citrate}) : n(\text{Ln}) = 2:1$; (g) $\text{pH} = 9.0, n(\text{Citrate}) : n(\text{Ln}) = 0.75:1$; (h) $\text{pH} = 9.0, n(\text{Citrate}) : n(\text{Ln}) = 2:1$ 。

Fig. 4 SEM of hexagonal $\text{NaGdF}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (a) $\text{pH} = 4.8, n(\text{Citrate}) : n(\text{Ln}) = 0.75:1$; (b) $\text{pH} = 4.8, n(\text{Citrate}) : n(\text{Ln}) = 2:1$; (c) $\text{pH} = 5.1, n(\text{Citrate}) : n(\text{Ln}) = 0.75:1$; (d) $\text{pH} = 5.1, n(\text{Citrate}) : n(\text{Ln}) = 2:1$; (e) $\text{pH} = 7.0, n(\text{Citrate}) : n(\text{Ln}) = 0.75:1$; (f) $\text{pH} = 7.0, n(\text{Citrate}) : n(\text{Ln}) = 2:1$; (g) $\text{pH} = 9.0, n(\text{Citrate}) : n(\text{Ln}) = 0.75:1$; (h) $\text{pH} = 9.0, n(\text{Citrate}) : n(\text{Ln}) = 2:1$ 。

3.3 上转换发光的测量

图5是在 $n(\text{Citrate}) : n(\text{Ln}) = 2:1$ 条件下, pH 分别取 $2.3, 4.8, 5.1, 7.0, 9.0$ 时得到样品的上转换发光光谱。其中 $\text{pH} = 2.3$ 时为 $\text{GdF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$

Ho^{3+} 其余为六方相的 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$ 材料。图中占主导地位的以 541 nm 为中心的绿光发射对应 Ho^{3+} 离子 $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2$ 能级向基态能级 $^5\text{I}_8$ 的跃迁。相比绿光明显弱的多的以 647 nm 为中心的

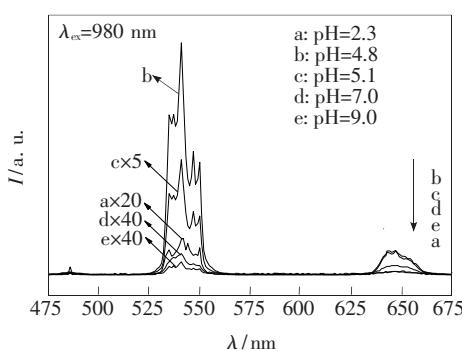


图5 样品的上转换发光 (a) GdF_3 : 20% Yb^{3+} 2% Ho^{3+} ; (b) ~ (e) 不同形貌的六方相 NaGdF_4 : 20% Yb^{3+} , 2% Ho^{3+} 。

Fig. 5 Upconversion spectrum of (a) GdF_3 : 20% Yb^{3+} 2% Ho^{3+} ; (b) ~ (e) different morphology of hexagonal NaGdF_4 : 20% Yb^{3+} 2% Ho^{3+} .

红光发射对应于 Ho^{3+} 离子 $^5\text{F}_5$ 能级向基态能级 $^5\text{I}_8$ 的跃迁。

从图中可以看到,当 pH 值从低到高时,生成 NaGdF_4 六方相样品的红绿比逐渐增加,即绿光能级向红光能级的弛豫速度逐渐增加。表明 pH 值增加时,生成的样品的结晶性变差,即当生成的样品由六棱柱向球形转变时其结晶性逐渐变差。 NaGdF_4 : Yb^{3+} , Ho^{3+} 六棱柱的发光强度最强,远强于 NaGdF_4 : Yb^{3+} , Ho^{3+} 的其它形貌与 GdF_3 : Yb^{3+} , Ho^{3+} 的发光。我们相信,在六方相 NaGdF_4 的体系中其形貌尺寸越大,发光效率就越高。在六方相的 NaYF_4 中也有类似的现象^[9]。所以 NaGdF_4 : Yb^{3+} , Ho^{3+} 六棱柱的发光最强,效率最高。随着

尺寸的减小, NaGdF_4 : Yb^{3+} , Ho^{3+} 六棱片结构的发光也随着减弱。而当 pH = 7.0 时,可以看到一方面尺寸进一步减小,另一方面由于生成的球形形貌样品结晶性的变差,降低了发光效率,导致其发光强度急剧下降。而当 pH = 9.0 时生成了尺寸更小的粒子,所以在尺寸减小与结晶性差的作用下,发光强度继续下降。另外, NaGdF_4 : Yb^{3+} , Ho^{3+} 六棱柱与六棱片结构的发光远强于 GdF_3 : Yb^{3+} , Ho^{3+} 的发光,表明 NaGdF_4 六方相的上转换效率高于 GdF_3 的上转换效率。但是受尺寸减小与结晶性的影响,pH = 7.0, 9.0 时生成的 NaGdF_4 六方相的发光效率反而低于 GdF_3 的发光效率。这表明 NaGdF_4 : Yb^{3+} , Ho^{3+} 上转换发光的效率受尺寸与样品结晶性的影响很大。

4 结 论

采用水热法。通过控制反应物的 $n(\text{F}^-)$: $n(\text{Ln}^{3+})$ 与 pH 值实现了 NaGdF_4 与 GdF_3 之间的可控合成,得到了纯净的 NaGdF_4 六方相与 GdF_3 相。通过控制 pH 值与柠檬酸的量,实现了样品形貌的可控合成。最后研究了不同形貌样品的发光效率的变化,发现 NaGdF_4 六方相的不同形貌由于其尺寸与结晶性不同会对发光效率产生很大影响。六棱柱与六棱片的 NaGdF_4 : 20% Yb^{3+} 2% Ho^{3+} 六方相发光效率较高,发光远强于 GdF_3 : 20% Yb^{3+} 2% Ho^{3+} ;而球形的 NaGdF_4 : 20% Yb^{3+} 2% Ho^{3+} 六方相由于其尺寸减小与结晶性的影响,发光效率反而不如 GdF_3 : 20% Yb^{3+} 2% Ho^{3+} 。

参 考 文 献:

- [1] Joubert M F. Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials [J]. *Opt. Mater.*, 1999, 11(2): 181-203.
- [2] Bloembergen N. Solid state infrared quantum counters [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1959, 2(3): 84-85.
- [3] Chivian J S, Case W E, Eden D D. The photon avalanche: A new phenomenon in Pr^{3+} -based infrared quantum counters [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1979, 35(2): 124-125.
- [4] Downing E, Hesselink L, Ralston J, et al. A three-color, solid-state, three-dimensional display [J]. *Science*, 1996, 273(5279): 1185-1189.
- [5] Wang L, Yan R, Huo Z, et al. Fluorescence resonant energy transfer biosensor based on upconversion-luminescent nanoparticles [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44(37): 6054-6057.
- [6] Chen Z, Chen H, Hu H, et al. Versatile synthesis strategy for carboxylic acid-functionalized upconverting nanophosphors as biological labels [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(10): 3023-3029.
- [7] Buissette V, Huignard A, Gacoin T, et al. Luminescence properties of YVO_4 : Ln ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Yb}$, and $\text{Yb}-\text{Er}$) nanoparticles [J]. *Surf. Sci.*, 2003, 532-535(10): 444-449.

- [8] Du Y P, Zhang Y W, Sun L D, et al. Luminescent monodisperse nanocrystals of lanthanide oxyfluorides synthesized from trifluoroacetate precursors in high-boiling solvents [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(2): 405-415.
- [9] Krämer K W, Biner D, Frei G, et al. Hexagonal sodium yttrium fluoride based green and blue emitting upconversion phosphors [J]. *Chem. Mater.*, 2004, **16**(7): 1244-1251.

NaGdF₄:Yb³⁺,Ho³⁺ and GdF₃:Yb³⁺,Ho³⁺ Nanocrystals: Controlled Synthesis and Morphology Dependent Upconversion Luminescence

CAO Jian^{1,2}, ZHANG Xia¹, HAO Zhen-dong¹, ZHANG Jia-hua¹

(1. Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;
2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The up-conversion NaGdF₄:Yb³⁺,Ho³⁺ and GdF₃:Yb³⁺,Ho³⁺ nanocrystals were successfully prepared by hydrothermal method. The samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and luminescence spectra. The crystal structure and morphology can be well controlled by adjusting the molar ratio of $n(F^-) : n(Ln^{3+})$, the value of pH and the molar ratio of $n(\text{Citrate}) : n(Ln)$. The hexagonal NaGdF₄:Yb³⁺,Ho³⁺ and GdF₃:Yb³⁺,Ho³⁺ samples exhibit green(541 nm) and red(647 nm) emissions under 980 nm excitation, which are assigned to the transition of $^5F_4, ^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ and $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ in Ho³⁺, respectively. It was found that the upconversion efficiency of the hexagonal prism and flake NaGdF₄:Yb³⁺,Ho³⁺ samples are much stronger than that of GdF₃:Yb³⁺,Ho³⁺ samples, but the spherical NaGdF₄:Yb³⁺,Ho³⁺ samples are weaker than GdF₃:Yb³⁺,Ho³⁺ samples. This indicates that the upconversion efficiency of hexagonal NaGdF₄:Yb³⁺,Ho³⁺ samples are greatly impacted by the different size and crystalline for different morphology.

Key words: NaGdF₄:Yb³⁺,Ho³⁺; GdF₃:Yb³⁺,Ho³⁺; morphology controlled; upconversion emission

CLC number: O482.31 **PACS:** 78.55. Hx **PACC:** 7855H **Document code:** A

DOI: 10.3788/fgxb20113212.1233

Received date: 2011-07-27