

微波辅助水热法反应参数对 NaYF₄:Dy³⁺晶相、形貌、发光性能的影响

高 端 程丽红* 陈宝玖 刘盛意 李香萍 孙佳石 徐 赛 张金苏
(大连海事大学理学院, 大连 116026)

摘要: 采用微波辅助水热法快速制备了可重复性良好的 NaYF₄:Dy³⁺样品, 研究了一系列反应参数对 NaYF₄:Dy³⁺晶相、形貌、发光性能的影响。结果表明微波水热反应时间长短并未对产物的晶相、形貌、光谱性能产生明显的影响。Dy³⁺掺杂浓度的增加并未改变样品晶相、形貌和尺寸, 但发光强度发生改变, 发光强度的变化趋势为先增大后减小, 当 Dy³⁺掺杂浓度(物质的量分数)为 1% 时发光强度最强。根据具体的理论依据获得的电多极相互作用指数为 6, 表明 Dy³⁺之间的相互作用为电偶极-电偶极相互作用。研究了表面活性剂的种类与量对 NaYF₄:Dy³⁺晶相的影响。当使用柠檬酸钠和 CTAB 作为表面活性剂时, 可制备得到六方相 NaYF₄:Dy³⁺。增加柠檬酸钠和 CTAB 的量, 样品晶相未发生改变。使用 EDTA-2Na 作为表面活性剂时, 随着 EDTA-2Na 量的不断增加发生从六方相到立方相晶相的转变。3 种表面活性剂使用量不断增加后样品均出现尺寸减小现象。合成的一系列 NaYF₄:Dy³⁺荧光粉均在 350nm 紫外光激发下, 出现 Dy³⁺特征峰。蓝光发射中心为 479 nm, 对应于 Dy³⁺的 ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} 跃迁; 绿光发射中心为 572 nm, 对应于 Dy³⁺的 ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2} 跃迁, 样品可实现蓝、绿发光。

关键词: 微波辅助水热法; 反应时间; Dy³⁺掺杂浓度; 柠檬酸钠; CTAB; EDTA-2Na

中图分类号: O482.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2019)09-1623-12

DOI: 10.11862/CJIC.2019.203

Effect of Microwave-Assisted Hydrothermal Reaction Parameters on Phase, Morphology and Luminescence Properties of NaYF₄:Dy³⁺ Phosphors

GAO Duan CHENG Li-Hong* CHEN Bao-Jiu LIU Sheng-Yi

LI Xiang-Ping SUN Jia-Shi XU Sai ZHANG Jin-Su

(College of Science, Dalian Maritime University, Dalian, Liaoning 116026, China)

Abstract: The disadvantage of the traditional hydrothermal method was the poor repeatability. Therefore, the conclusions of the influence of various parameters on the morphology of rare earth doped NaYF₄ prepared by the traditional hydrothermal method reported by different research groups in the literature were different. In order to clarify the effects of hydrothermal parameters on the structure and morphology of rare earth doped NaYF₄, Dy³⁺ doped NaYF₄ phosphors were prepared by microwave hydrothermal method with good reproducibility and controllability. The effects of various parameters on the structure, morphology and luminescence of the products were systematically studied. The reproducible NaYF₄:Dy³⁺ samples were rapidly prepared by microwave-assisted hydrothermal method. The effects of reaction parameters on the crystal phase, morphology and luminescence properties of NaYF₄:Dy³⁺ phosphors were investigated. The results show that the microwave hydrothermal reaction time don't affect the crystal phase, morphology and spectral properties of the as-prepared phosphors. The increase of Dy³⁺ concentration do not change the crystal phase and morphology of the samples, but the luminescence intensity changes. The trends of luminescence intensity first increased and then decreased. The maximum

收稿日期: 2019-04-30。收修改稿日期: 2019-06-08。

国家自然科学基金(No.11704056, 11774042, 51772159), 中央高校基本科研业务费专项基金(No.3132016333, 3132018244), 中国博士后科学基金(No.2016M591420)和集成光电国家重点实验室开放基金(No.IOSKL2018KF02)资助项目。

*通信联系人。E-mail: cheng-lihong@126.com

luminescence intensity was obtained when the Dy^{3+} concentration was 1%(n/n). The electric multipole interaction index obtained according to the specific theoretical basis was 6. It is shown that the interaction between Dy^{3+} is dipole-dipole interaction. The effects of the type and amounts of surfactant on the $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ crystal phase were investigated. It was observed when $\text{Na}_3\text{Cit}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and CTAB were used as surfactants, hexagonal phase $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ phosphors were prepared. The amounts of $\text{Na}_3\text{Cit}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and CTAB were increased and the crystal phase of the sample was not changed. When EDTA-2Na was used as the surfactant, the transition from the hexagonal phase to the cubic phase crystal phase occurred as the amounts of the EDTA-2Na increased. As the amounts of surfactants continue to increase, the size of the sample decreased. Under the excitation of 350 nm, Dy^{3+} emission peaks appeared. The blue light emission peak centered at 479 nm, which corresponds to the $^4F_{9/2}\rightarrow^6H_{15/2}$ transition of Dy^{3+} . The green light emission peak centered at 572 nm, which corresponds to the $^4F_{9/2}\rightarrow^6H_{13/2}$ transition of Dy^{3+} .

Keywords: microwave-assisted hydrothermal method; reaction time; Dy^{3+} concentration; $\text{Na}_3\text{Cit}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; CTAB; EDTA-2Na

0 引言

近年来, 科研人员应用传统水热法在制备及调控 NaYF_4 形貌等方面进行了广泛和深入的研究, 但是不同课题组给出了不尽相同的结论^[1-4]。如 Cheng 等^[5]研究了水热法对 $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 荧光粉的结构和形貌影响时, 所得到的晶体结构和微观形貌与 Sun 课题组^[6]在相同实验条件下所得的结果不一致。应用传统水热法制备材料时, 热量都是以热传递的形式从外胆传递到内胆, 使反应物溶液在预先确定的反应温度下加热。这种加热过程是缓慢而低效的, 在已知的时间内, 很难控制反应物溶液达到预定的反应温度。

因此, 迫切需要一种高效且可重复性良好的合成方法使实验数据更加准确可靠。在微波辅助水热法制备材料时, 微波可以直接作用于反应物分子, 并通过分子之间的振动产生热量。这种加热过程更快, 反应溶液受热更均匀。微波辐射产生的热量可以代替传统的水热方法产热, 克服了传统水热法长的反应时间、不均匀的受热以及不易重复等缺点^[7-10]。因此, 微波辅助水热法能更广泛地应用于荧光粉样品的制备。特别是陈宝玖课题组的田跃等^[11]采用微波辅助水热法制备出 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 微米花, 并详细研究了微米花的光谱性质及温度猝灭发光机理。郑辉等^[12]采用微波辅助水热法成功地制备了 CaSnO_3 、 NaYF_4 、 YPO_4 、 $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ 和 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ 微纳结构材料, 证明了微波辅助水热合成在无机物体系合成中的普适性。郑辉等^[13]同时实现了微波水热条件下 $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ 多种微纳米结构的可控合成, 研究了反应物浓度、配合物浓度和反应溶液 pH 值等因素对

产物晶相和形貌的影响, 给出了 $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ 微纳米结构可能的生长机理。

近年来, 无背景成像的应用潜力引起了人们对上转换发光的研究兴趣。 NaYF_4 作为上转换发光的基质材料具有许多优点, 如: 高的转换效率、良好的化学稳定性和优异的机械性能, 因此科研人员广泛将其用作上转换发光的基质材料^[14-19]。Wang 等^[20]制备了 Dy^{3+} 掺杂 NaYF_4 上转换发光纳米晶体, 探讨了稀土 Dy^{3+} 掺杂浓度和反应温度对 $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ 纳米晶的形貌、结构和发光的影响。 NaYF_4 可以被近红外光激发并发射可见光, 这可以防止生物样品的自发荧光和光散射^[21-22]。然而, 生物分析应用需要更加优良的表面性质。因此, 必须精心设计和表征 NaYF_4 的表面性质, 以赋予更强的上转换发光和更小的尺寸使其在众多领域有所应用。近来, Mandl 等^[23]研究 $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 纳米颗粒用于比率测温, 其中温度测量的灵敏度随着颗粒尺寸的减小而降低, 归因于随着表面积与体积比的增加而增加的电子-声子相互作用。Cao 等^[24]研究了 Dy^{3+} 掺杂 NaYF_4 微晶的水热合成与发光, 实验结果表明, 所获得的 Dy^{3+} 掺杂的 NaYF_4 微晶在白光材料中具有潜在的应用。You 课题组^[25]研究了 $\text{Pr}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ 掺杂的 NaYF_4 和 NaGdF_4 的能量传递和发光, 实现了从真空紫外光到近白光的转换。因 Dy^{3+} 是良好的高效蓝绿光输出稀土离子, 蓝绿光波段在大屏幕显示、高密度数据存储、激光医疗、荧光防伪等领域有着广泛的应用^[26-30]。有文献^[31]报道了 Dy^{3+} 掺杂的 NaYF_4 在白光领域的潜在应用。而应用不同表面活性剂种类以及同种表面活性剂不同用量在微波辅助水热合成中对于 $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ 纳米晶发光的影响还未见报道。因此, 将微波辅助水热法应用

于研究不同反应参数对制备高效 NaYF₄:Dy³⁺发光材料的影响,具有十分重要的理论及应用研究价值。

我们应用微波辅助水热法快速地制备出可重复性良好、形貌可控的 NaYF₄:Dy³⁺荧光粉,研究了不同反应参数如反应时间、Dy³⁺掺杂浓度、表面活性剂种类以及表面活性剂用量对 NaYF₄:Dy³⁺荧光粉形貌、结构和发光性能的影响。

1 实验部分

本实验所用试剂均为分析纯。通过 Ln₂O₃ 与硝酸反应,制备了 Ln(NO₃)₃·6H₂O(Ln=Y,Dy)。将 Y(NO₃)₃·6H₂O 和 Dy(NO₃)₃·6H₂O 水溶液缓慢滴入表面活性剂溶液后,将 NaF 溶液滴入该混合溶液中,加速搅拌形成反应前驱体溶液。此前驱体溶液倒入微波管

后放入微波反应器中在 180 ℃下反应。所得样品洗涤、烘干后即得目标产物。所制备样品的反应参数见表 1。

微波水热反应选用瑞典 Biotage 公司 Initiator 微波反应仪。荧光粉样品的物相鉴定和晶体结构分析选用日本岛津的 XRD-6000 粉末 X 射线衍射仪,辐射源选用 Cu 靶 K α 辐射,波长为 0.154 6 nm,工作电压 40 kV,工作电流 30 mA,扫描范围 10°~75°。荧光光谱通过日本日立公司生产的 F-4600 荧光光谱仪测量,由 150 W 连续氙(Xe)灯作为激发光源。采用德国 ZEISS 公司生产的 Supra 55 Sapphire 场发射扫描电子显微镜进行样品的微观形貌观察,加速电压 3 kV。

表 1 微波辅助水热法制备样品的反应参数及样品特征

Table 1 Characterization of samples prepared via a microwave-assisted hydrothermal method under different conditions

Sample	Content of Dy ³⁺ / % (n/n)	Ligand	Amount of ligand / mmol	Time / min	Phase	Morphology	Length / nm	Figure	
1	1	Na ₃ Cit·2H ₂ O	2	15	Hexagonal	Rod	~600	Fig.1(a)	Fig.2(a)
2	1	Na ₃ Cit·2H ₂ O	2	30	Hexagonal	Rod	~600	Fig.1(b)	Fig.2(b)
3	1	Na ₃ Cit·2H ₂ O	2	45	Hexagonal	Rod	~600	Fig.1(c)	Fig.2(c)
4	1	Na ₃ Cit·2H ₂ O	2	60	Hexagonal	Rod	~600	Fig.1(d)	Fig.2(d)
5	1	Na ₃ Cit·2H ₂ O	2	90	Hexagonal	Rod	~600	Fig.1(e)	Fig.2(e)(f)
6	0.5	Na ₃ Cit·2H ₂ O	2	30	Hexagonal	Rod	~450	Fig.4(a)	Fig.7(a)
7	1	Na ₃ Cit·2H ₂ O	2	30	Hexagonal	Rod	~450	Fig.4(b)	Fig.7(b)
8	3	Na ₃ Cit·2H ₂ O	2	30	Hexagonal	Rod	~450	Fig.4(c)	Fig.7(c)
9	5	Na ₃ Cit·2H ₂ O	2	30	Hexagonal	Rod	~450	Fig.4(d)	Fig.7(d)
10	7	Na ₃ Cit·2H ₂ O	2	30	Hexagonal	Rod	~450	Fig.4(e)	Fig.7(e)
11	9	Na ₃ Cit·2H ₂ O	2	30	Hexagonal	Rod	~450	Fig.4(f)	Fig.7(f)
12	1	Na ₃ Cit·2H ₂ O	0.5	30	Hexagonal	Rod	~900	Fig.8(a)	Fig.9(a)
13	1	Na ₃ Cit·2H ₂ O	1	30	Hexagonal	Rod	~650	Fig.8(b)	Fig.9(b)
14	1	Na ₃ Cit·2H ₂ O	2	30	Hexagonal	Rod	~600	Fig.8(c)	Fig.9(c)
15	1	Na ₃ Cit·2H ₂ O	4	30	Hexagonal	Flake	~200	Fig.8(d)	Fig.9(d)
16	1	CTAB	0.5	30	Hexagonal	Rod-like	~1 500	Fig.11(a)	Fig.12(a)
17	1	CTAB	1	30	Hexagonal	Rod-like	~1 400	Fig.11(b)	Fig.12(b)
18	1	CTAB	2	30	Hexagonal	Rod-like	~1 300	Fig.11(c)	Fig.12(c)
19	1	CTAB	4	30	Hexagonal	Rod-like	~800	Fig.11(d)	Fig.12(d)
20	1	EDTA-2Na	0.5	30	Hexagonal cubic	Rod grain	~1 550 ~200	Fig.14(a)	Fig.15(a)
21	1	EDTA-2Na	1	30	Hexagonal cubic	Rod sphere	~1 420 ~110	Fig.14(b)	Fig.15(b)
22	1	EDTA-2Na	2	30	Hexagonal cubic	Sphere	~70	Fig.14(c)	Fig.15(c)
23	1	EDTA-2Na	4	30	Cubic	Sphere	~40	Fig.14(d)	Fig.15(d)

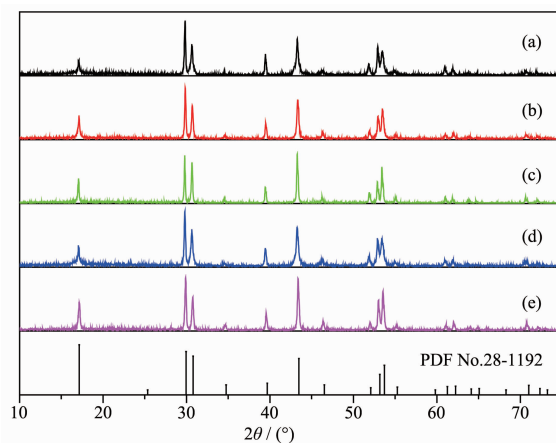
2 结果与讨论

2.1 不同微波水热反应时间对 $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ 晶相、形貌、发光性能的影响

晶体的生长是逐步发展的过程,经历成核、聚集、生长等过程,鉴于反应时间和表面活性剂对产物的生长有重要的影响,我们首先研究了不同反应时间对荧光粉晶相、形貌、发光性能的影响。反应参数与样品的特征如表 1 所示。图 1 是 $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ 样品分别在反应时间为 15、30、45、60 和 90 min 时测得的 X 射线衍射图,其对应表 1 中样品 1~5。图 1 中在不同反应时间制备得到的 $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉样品的所有衍射峰位置均与 $\beta\text{-NaYF}_4$ 标准卡片 PDF No.28-1192 中衍射峰位置完全吻合,说明所得产物全部是纯六方相 NaYF_4 。六方相 NaYF_4 有 3 种类型的阳离子位点,其中 Y^{3+} 占据 1 个位点,另 1 个位点被 Na^+ 和 Y^{3+} 各占据一半,双重位点被 Na^+ 和空位随机占据^[32]。而立方相中 Na^+ 、 Y^{3+} 随机占据阳离子晶格,因此六方相比立方相更加有序。根据报道^[1],应用水热法在反应温度 180 °C 至少反应 10 h 才能获得 $\beta\text{-NaYF}_4$ 。在微波辅助水热路线法中,利用高频微波动

力场增强反应动力学,提高了反应速率,大大缩短了反应时间。由于六方相自身结构特点,应用微波辅助水热法,可在极短时间内得到较为有序的六方相 NaYF_4 ,随着反应时间的增加,晶相不发生改变。

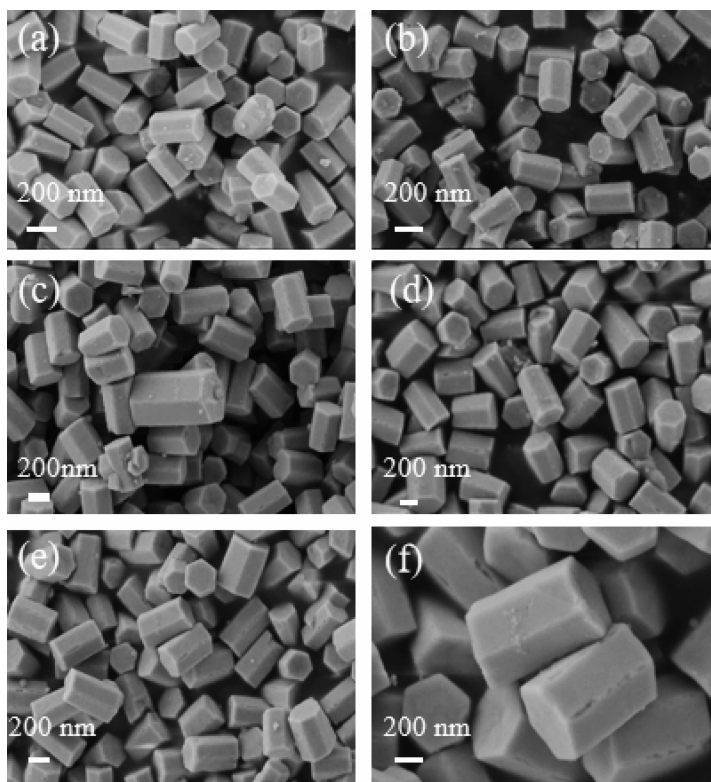
图 2 是微波辅助水热法在不同反应时间下制备



(a) 15 min, (b) 30 min, (c) 45 min, (d) 60 min, (e) 90 min

图 1 不同反应时间下制备的 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ phosphors prepared after various reaction times



(a) 15 min, (b) 30 min, (c) 45 min, (d) 60 min, (e, f) 90 min

图 2 不同反应时间下制备的 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的 SEM 图

Fig.2 SEM images of $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ after various reaction times

NaYF₄:Dy³⁺荧光粉的 SEM 图。反应 15 min (a) 时样品主要由表面光滑, 棱角分明, 尺寸相对均一的六棱柱晶体构成, 晶体的平均长度为 600 nm, 两端面的平均直径为 200 nm。反应 30 min (b)、45 min (c)、60 min (d)、90 min (e, f) 时, 产物形貌、尺寸与反应 15 min 时基本无变化。由此可得, 微波辅助水热法延长反应时间对 NaYF₄:Dy³⁺ 形貌、尺寸的影响并不明显。

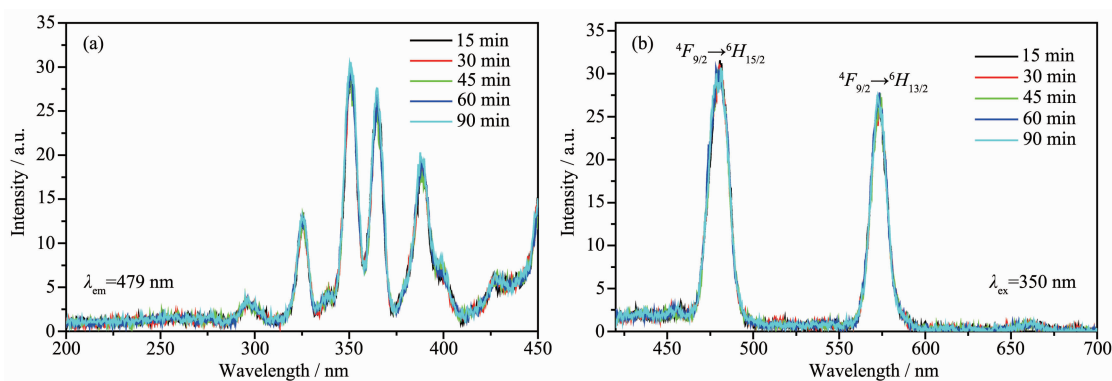
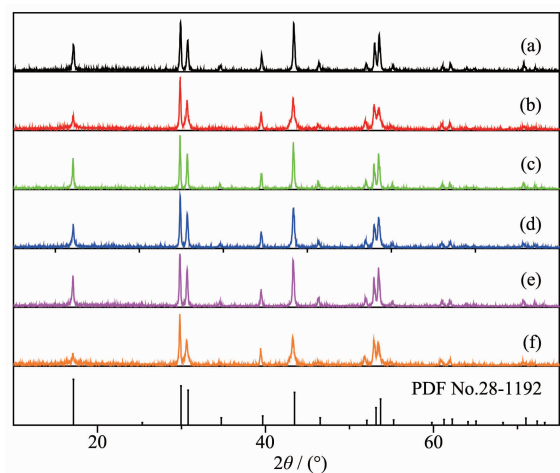


图 3 不同反应时间下制备的 β -NaYF₄:Dy³⁺ 的激发 (a) 和发射 (b) 光谱

Fig.3 Excitation (a) and emission (b) spectra of β -NaYF₄:Dy³⁺ prepared after various reaction times

2.2 不同 Dy³⁺ 掺杂浓度对 NaYF₄:Dy³⁺ 晶相、形貌、发光性能的影响

图 4 给出了不同 Dy³⁺ 掺杂浓度的 NaYF₄ 样品 XRD 图, 其对应表 1 中样品 6~11。图中衍射峰位置与 β -NaYF₄ 标准卡片 PDF No.28-1192 中各个衍射峰位置一致, 没有杂峰, 说明我们制备的样品为纯相。稀土离子掺入基质 NaYF₄ 中并没有改变 X 射线衍射图的形状, 均为 β 相 NaYF₄。由于 Y³⁺ 和 Dy³⁺ 半径相差很小, 所以稀土 Dy³⁺ 很容易进入 NaYF₄ 的晶



(a) $x=0.5$, (b) $x=1$, (c) $x=3$, (d) $x=5$, (e) $x=7$, and (f) $x=9$

图 4 β -NaYF₄: $x\%$ Dy³⁺ 荧光粉的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of β -NaYF₄: $x\%$ Dy³⁺ phosphors

图 3(b) 给出了 NaYF₄:1% Dy³⁺ 在 350 nm 紫外光激发下测得的发射谱。其中, 479 nm 发射光来自于 Dy³⁺ 的 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ 跃迁, 572 nm 发射光则来自于 Dy³⁺ 的 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 跃迁。从图 3(b) 可观察到, 不同反应时间下 479、572 nm 处发射峰的形状和位置相同, 发射峰强度并无明显变化, 由此可得微波反应时间对样品的发光性能影响不大。

格中。从图 4 XRD 图中可以得知, Y³⁺ 的位置成功被 Dy³⁺ 占据, 没有晶格畸变的发生。不同浓度的 Dy³⁺ 掺杂均对基质的微结构没有产生影响。

从图 5 中可以看出在 350 nm 紫外光激发下, 发射光谱图中出现 Dy³⁺ 的特征峰, 实现了蓝、绿发光。蓝光发射峰范围为 450~500 nm, 发射中心为 479 nm, 对应于 Dy³⁺ 的 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ 跃迁。绿光发射峰范围为 550~600 nm, 发射中心为 572 nm, 对应于 Dy³⁺ 的 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 跃迁。随着 Dy³⁺ 掺杂浓度的增加, 样品 NaYF₄:Dy³⁺ 的发光峰位没有明显变化, 但是发光强度有较大的变化, 发光强度先增大后减小, Dy³⁺ 掺杂浓度为 1% 时的发光最强。稀土离子浓度过高时会使发光中心之间距离变小, 离子之间相互作用增强, 离子之间发生能量传递引起浓度猝灭, 导致发光强度减小。Van Uitert^[33] 由发光强度对浓度依赖关系的唯像模型, 给出了发光中心之间相互作用, 得到发光强度与发光中心之间掺杂浓度的关系如下公式(1):

$$I = \frac{C}{K(1 + \beta C^{Q/3})} \quad (1)$$

公式中 I 表示发光强度, K 和 β 均为常数, C 代表激活剂离子的掺杂浓度, Q 表示稀土离子相互作用的电多极指数, $Q=6, 8, 10$, 其中 6 表示电偶极-电偶极相互作用, 8 代表电偶极-电四极相互作用, 10 代表电四极-电四极相互作用。为了进一步确定发光中

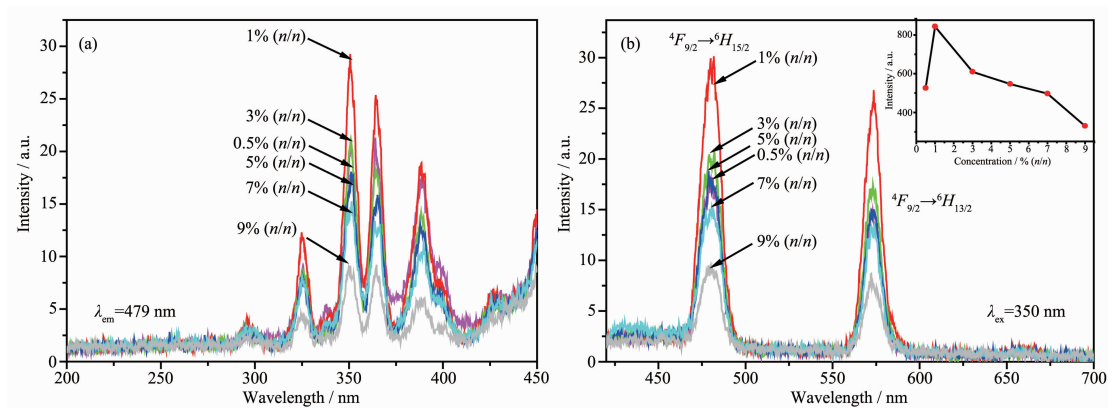


图 5 不同 Dy^{3+} 掺杂浓度的 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ 样品的激发(a)和发射(b)光谱

Fig.5 Excitation (a) and emission (b) spectra of $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ phosphors with different doping concentrations of Dy^{3+}

心之间的相互作用,试验时进行光谱测试并记录。对图 5(b)发射光谱进行积分,可得到如图 6 所示在不同 Dy^{3+} 浓度掺杂下 $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ 发光光谱积分强度值。由图 6 和公式(1)我们可以对实验数据进行拟合。其中,实心圆点为实验通过对 550~600 nm 发射峰进行面积计算得到的积分强度值,平滑曲线为拟合曲线。根据拟合 Q 为 6.13,接近于 6,表明 Dy^{3+} 之间的相互作用为电偶极-电偶极相互作用。结合 XRD 图可以确定掺杂浓度增加引起样品发光强度降低的原因主要是浓度猝灭,与晶相无关。

从图 7 中可以观察到样品由尺寸均一、分散性良好的六棱柱状纳米棒组成,纳米棒的长度约为 450 nm,两端面的直径约为 200 nm。可见, Dy^{3+} 掺杂浓度的增加并未改变样品的形貌、尺寸。

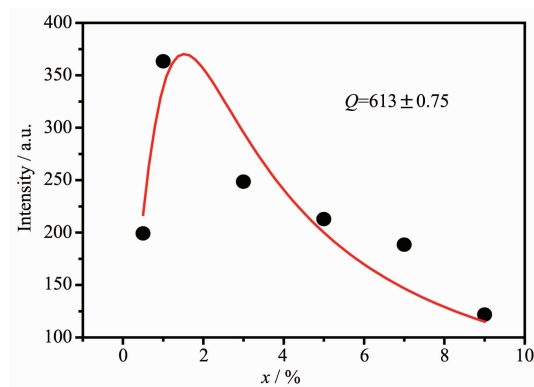
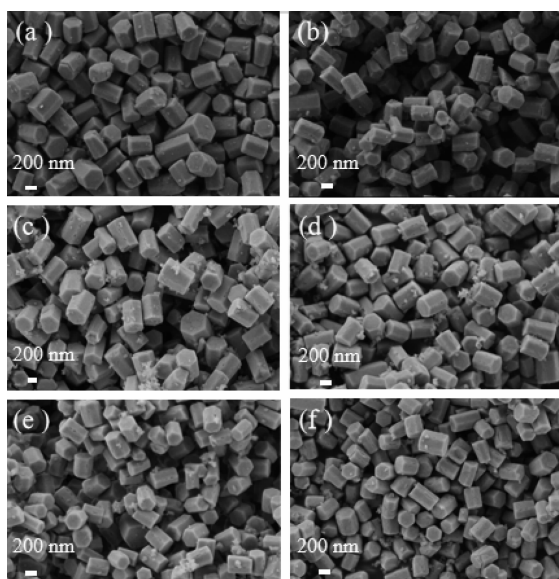


图 6 不同 Dy^{3+} 掺杂浓度的 $\text{NaYF}_4:x\%$ Dy^{3+} 发光光谱的积分强度值

Fig.6 Integral intensity value of luminescence spectra of $\text{NaYF}_4:x\%$ Dy^{3+} with different doping concentrations of Dy^{3+}



(a) $x=0.5$, (b) $x=1$, (c) $x=3$, (d) $x=5$, (e) $x=7$, (f) $x=9$

图 7 $\beta\text{-NaYF}_4:x\%$ Dy^{3+} 的 SEM 图

Fig.7 SEM images of $\beta\text{-NaYF}_4:x\%$ Dy^{3+} phosphors

2.3 不同使用量的柠檬酸钠对 $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ 晶相、形貌、发光性能的影响

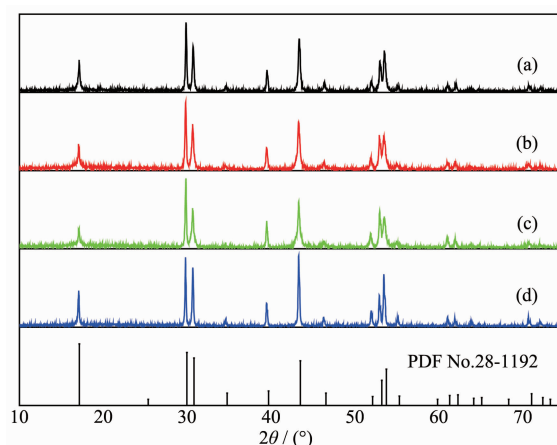
在微波水热反应的前驱体溶液中,通常添加表面活性剂来调节荧光粉样品的尺寸和形貌。在前驱体溶液中金属离子会和表面活性剂形成金属螯合物。在水热反应过程中,金属螯合物减慢了粒子的成核和晶体的生长,已经形成粒子的表面会被表面活性剂作为官能团附着,同时影响晶体某一晶面的生长速度。在不改变其他反应参数的情况下,表面活性剂的类型和添加量对荧光粉样品的晶相、尺寸和形貌有很大的影响。

图8为不改变其他反应条件,仅改变表面活性剂柠檬酸钠的量所制备样品的XRD图,其对应表1中样品12~15。图中各个衍射峰位置与 $\beta\text{-NaYF}_4$ 标准卡片PDF No.28-1192中的衍射峰位置一致,且无杂质峰出现,说明柠檬酸钠的加入量对于样品的晶相没有影响,都是纯的 $\beta\text{-NaYF}_4$ 。

图9为加入不同量的柠檬酸钠制备的样品的SEM图像。加入0.5 mmol(a)柠檬酸钠时,晶体具有六棱柱的轮廓,两端凹陷,纳米棒的长度约为900 nm;加入1 mmol(b)柠檬酸钠时,晶体已经具备了完整的六棱柱结构,虽然两端面仍然有凹陷,但是边缘已经变得比较平滑,此时纳米棒长度约为650 nm;加入2 mmol(c)柠檬酸钠时,两端面凹陷大部分已经修复,结晶的质量有所提高,纳米棒的长度约为600 nm;加入4 mmol(d)柠檬酸钠时,晶体呈现薄的,均匀的六棱柱片状结构,厚度约为200 nm。实验

表明通过增加柠檬酸钠的量可以提高 $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ 纳米材料的结晶质量并缩短其长度。

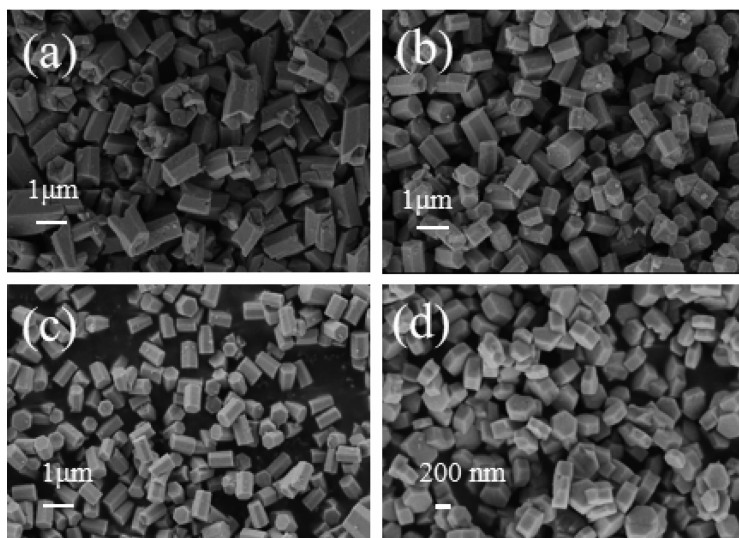
图10为加入不同量柠檬酸钠时制得产物的激发和发射光谱。随柠檬酸钠量的增加,样品的发光峰位没有明显变化,但是发光强度有较大的变化,发光强度先减小后增大。结合SEM图可知随着柠檬酸钠加入量增加结晶的质量有所提高。同时样品尺寸减小,表面积增加,表面缺陷增多,量子效率变低,这导致了发光强度发生变化,总体趋势为发光变弱。形状不定时,装载样品量未定,当样品长度缩短为200 nm时,同样的激发面积内,发光中心数量变多,虽然



(a) 0.5 mmol, (b) 1 mmol, (c) 2 mmol, (d) 4 mmol

图8 加入不同量的柠檬酸钠制得的 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的XRD图

Fig.8 XRD patterns of $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ prepared with different amounts of $\text{Na}_3\text{Cit}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$



(a) 0.5 mmol, (b) 1 mmol, (c) 2 mmol, (d) 4 mmol

图9 加入不同量的柠檬酸钠制得的 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的SEM图

Fig.9 SEM images of $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ prepared with different amounts of $\text{Na}_3\text{Cit}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

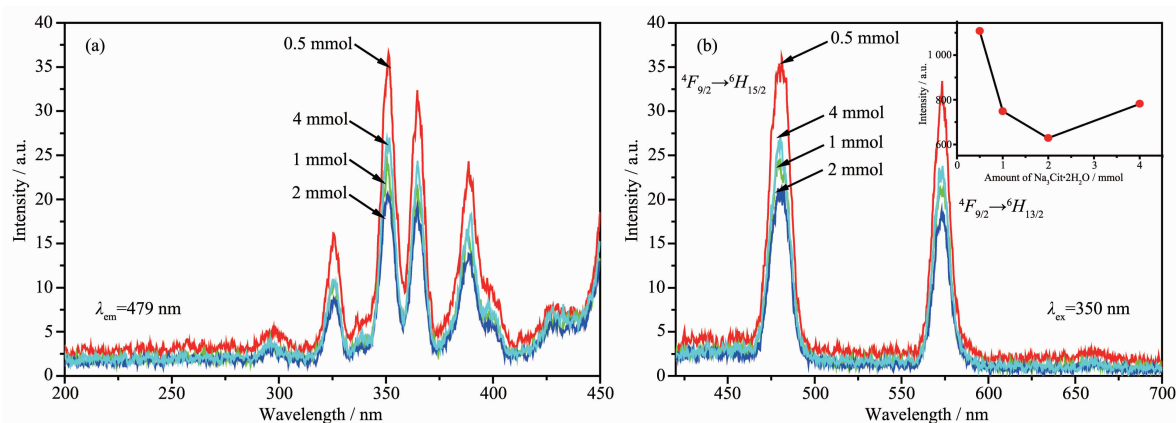


图 10 加入不同量的柠檬酸钠制得的 β - $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的激发 (a) 和发射 (b) 光谱

Fig.10 Excitation (a) and emission (b) spectra of β - $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ prepared with different amounts of $\text{Na}_3\text{Cit}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

量子效率变低,但是发光增强。

2.4 不同 CTAB 使用量对 $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ 晶相、形貌、发光性能的影响

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)是一种表面活性剂,而应用表面活性剂通常被认为是纳米材料定向生长的必要条件。表面活性剂可以使晶体中不同晶面进行选择性的包覆钝化,诱导晶体的各向异性生长,最终形成一种特定形状的纳米材料。因此,我们研究了 CTAB 用量对荧光粉样品最终产物的影响。其他反应条件在实验中保持不变,只改变 CTAB 的用量则可发现 CTAB 对荧光粉样品的影响规律。

图 11 为加入不同量 CTAB 制得样品的 XRD 图,其对应表 1 中样品号 16~19。图中各个衍射峰位置与 β - NaYF_4 标准卡片 PDF No.28-1192 中的衍射

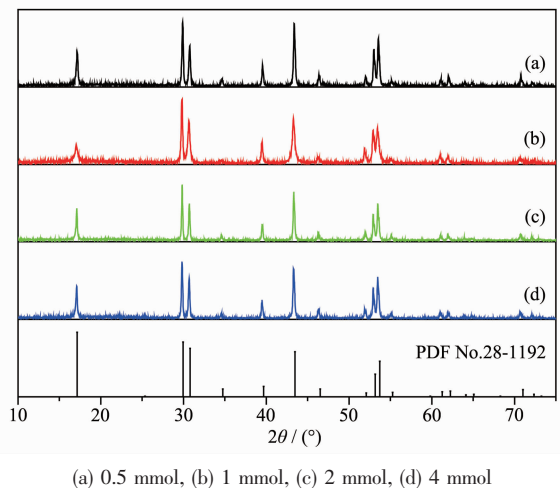


图 11 加入不同量 CTAB 制得的 β - $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的 XRD 图

Fig.11 XRD patterns of β - $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ prepared with different amounts of CTAB

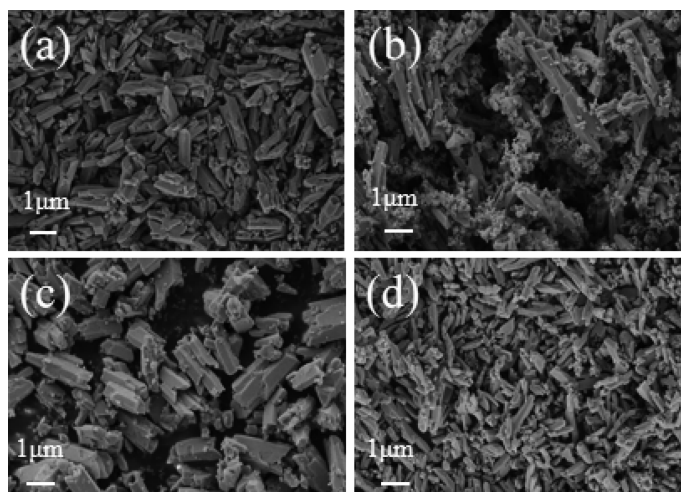
峰位置一致,无杂质峰出现,说明样品都是纯六方相 NaYF_4 ,改变 CTAB 的加入量对于样品的晶相没有影响。

图 12 是样品的扫描电镜图片,可以看出当 CTAB 的加入量为 0.5 mmol(a)时,样品主要是不规则的类棒状形貌,平均长度为 1.5 μm ;加入 1 mmol CTAB(b)时,观察到样品为平均长度为 1.4 μm 不规则的类棒状。加入 2 mmol CTAB(c)时微米棒的平均长度缩短为 1.3 μm 。加入 4 mmol CTAB(d)时棒状样品平均长度为 0.8 μm 。从 SEM 图片可知,随着 CTAB 量的增加, $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ 微米棒的长度逐渐缩短。有很多研究工作是通过添加辅助试剂如配体或表面活性剂来控制无机材料的尺寸和形状。然在本工作中,当将表面活性剂 CTAB 加入到微波水热系统中时,除了尺寸的下降外对产物的形貌没有明显的影响。

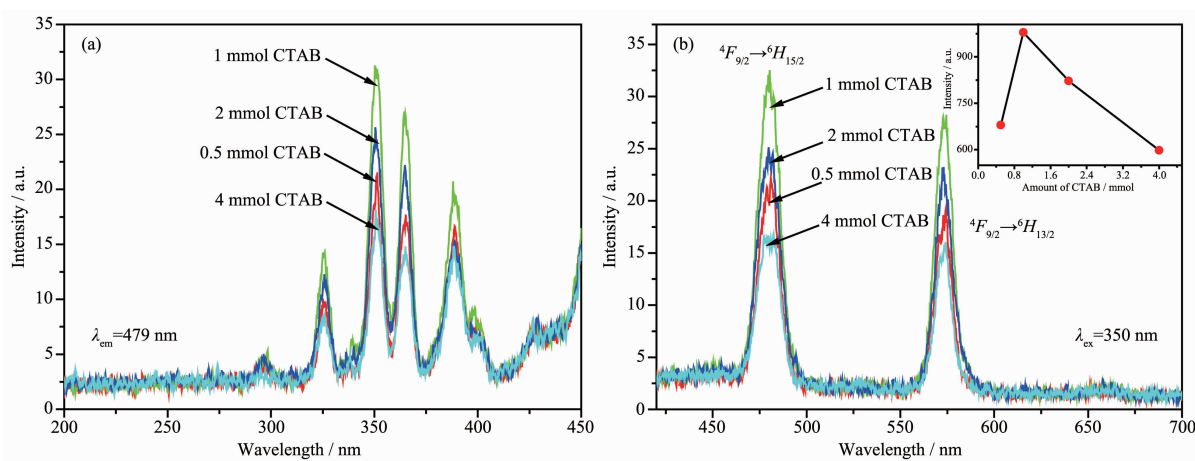
图 13(b)给出了 $\text{NaYF}_4:1\% \text{Dy}^{3+}$ 在 350nm 紫外光激发下得到的发射光谱。光谱图中同样出现了 479 和 572 nm 发射峰,随着 CTAB 量的增加,发光强度先增大后减小。发光强度随样品尺寸的减小而有所改变。

2.5 不同 EDTA-2Na 使用量对 $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ 晶相、形貌、发光性能的影响

根据 Lamer 模型,形成均匀颗粒的首要条件是成核和生长阶段的明确分离。EDTA-2Na 是一种强螯合剂,其螯合常数($\lg \beta_1$)对应 Y^{3+} 和 Dy^{3+} 分别为 18.09 和 18.30。 Ln-EDTA 复合物中的稀土阳离子受控制释放有助于成核和生长阶段的分离。EDTA 在制备的纳米材料表面上的捕获阻止了进一步的聚集,有益于均匀颗粒的生成。为了制备均匀的 NaYF_4



(a) 0.5 mmol, (b) 1 mmol, (c) 2 mmol, (d) 4 mmol

图 12 加入不同量 CTAB 制得的 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的 SEM 图Fig.12 SEM images of $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ prepared with different amounts of CTAB图 13 加入不同量 CTAB 制得的 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的激发 (a) 和发射 (b) 光谱Fig.13 Excitation (a) and emission (b) spectra of $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ prepared with different amounts of CTAB

纳米材料,采用 EDTA-2Na 为表面活性剂,探究了 EDTA-2Na 的量对样品的影响。

图 14 为使用不同量的 EDTA-2Na 为表面活性剂时制得产物的 XRD 图,其对应表 1 中样品号 20~23。当加入 0.5 mmol (a) 以及 1 mmol (b) EDTA-2Na 时样品大部分衍射峰位置与 $\beta\text{-NaYF}_4$ 的标准卡片 PDF No.28-1192 的峰位置一致,还有较少弱衍射峰(用空心圆表示)位置与 $\alpha\text{-NaYF}_4$ 中衍射峰位置一致,此时样品由大部分的六方相 NaYF_4 和少部分的立方相 NaYF_4 组成。当加入 2 mmol (c) EDTA-2Na 时样品大部分衍射峰位置与 $\alpha\text{-NaYF}_4$ 的标准卡片 PDF No.77-2042 中给出的峰的位置一致,还有较弱的衍射峰(用实心圆表示)位置与 $\beta\text{-NaYF}_4$ 中衍射峰位置一致,说明上述条件下制得的样品为大部分的立方

相样品和少部分的六方相样品组成。当 EDTA-2Na 的加入量达到 4 mmol (d) 时,样品的所有衍射峰与 $\alpha\text{-NaYF}_4$ 的标准卡片 PDF No.77-2042 中给出峰的位置一致,说明此条件下制得的样品全部是立方相。EDTA-2Na 加入量不同,会使目标产物在不同晶面上的选择性吸附有所不同,从而生成不同晶相的 NaYF_4 。

从图 15 可以看到,当 EDTA-2Na 加入量为 0.5 mmol 时(a),样品主要为六棱柱晶体,长度约为 1.55 μm ,其上附着少数细小的类球形颗粒,颗粒平均直径约 200 nm。当 EDTA-2Na 加入量为 1 mmol 时(b),样品为长度约 1.42 μm 的六棱柱和平均直径 110 nm 类球形颗粒的混合态。当 EDTA-2Na 加入量为 2 mmol (c) 时,SEM 图中全部为球形颗粒状晶体,其

直径约为 70 nm, 尺寸十分均匀。XRD 图中显示此时样品中含微量的六方相杂质, 而 SEM 图中并未观测到六棱柱状纳米棒存在, 可能扫描电子显微镜扫描范围是局部的微米区域, 而 X 射线衍射中衍射的是亿万个晶胞。因此, X 射线衍射图中出现的微量六方相杂质并未在 SEM 扫描区域中观察到。EDTA-2Na 加入量为 4 mmol(d) 时, 样品为直径约 40 nm 的均匀球形颗粒, 此时有团聚现象发生。随着 EDTA-2Na 增加, 样品尺寸更加均匀, 形貌发生改变, 整体

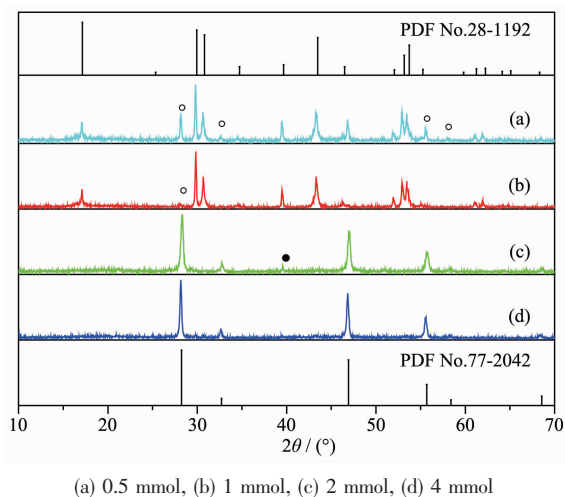


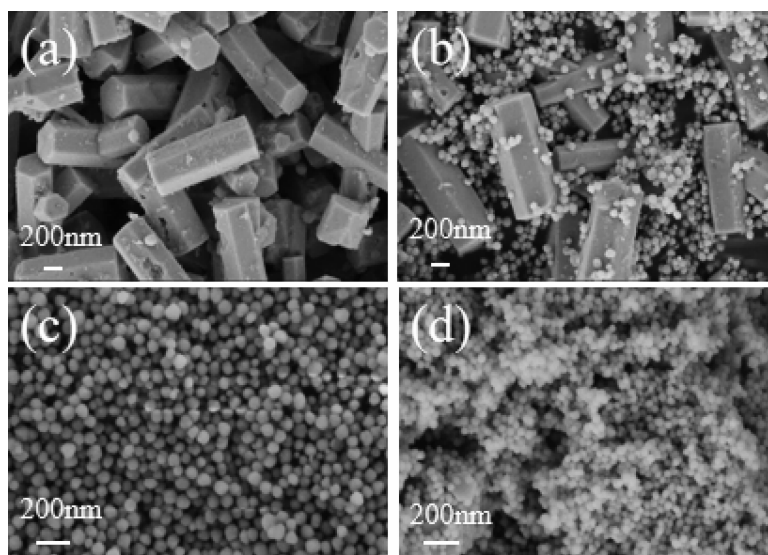
图 14 加入不同量 EDTA-2Na 制备的 $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的 XRD 图

Fig.14 XRD patterns of $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ prepared with different amounts of EDTA-2Na

趋势为六棱柱状向球形颗粒过渡, 这个结果与 XRD 中的结果是吻合的。反应体系中 EDTA-2Na 的量的变化导致样品形貌变化的原因, 可能是 EDTA-2Na 量的增加影响了纳米粒子主晶轴和辅晶轴的生长速率, 晶轴间生长速率的差异有利于纳米粒子各项异性的生长, 因此引起了形貌的改变。

根据报道^[34], 共沉淀法合成 NaYF_4 使用 EDTA-2Na 作为螯合剂可以降低产物尺寸。Yi 等^[35]研究了 EDTA-2Na 对稀土阳离子浓度比的影响, 得出 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的大小受 $n_{\text{EDTA}}/n_{\text{Ln}^{3+}}$ 的影响很大的结论, 即低的 $n_{\text{EDTA}}/n_{\text{Ln}^{3+}}$ 导致大的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米材料尺寸, 本实验结果与之一致。

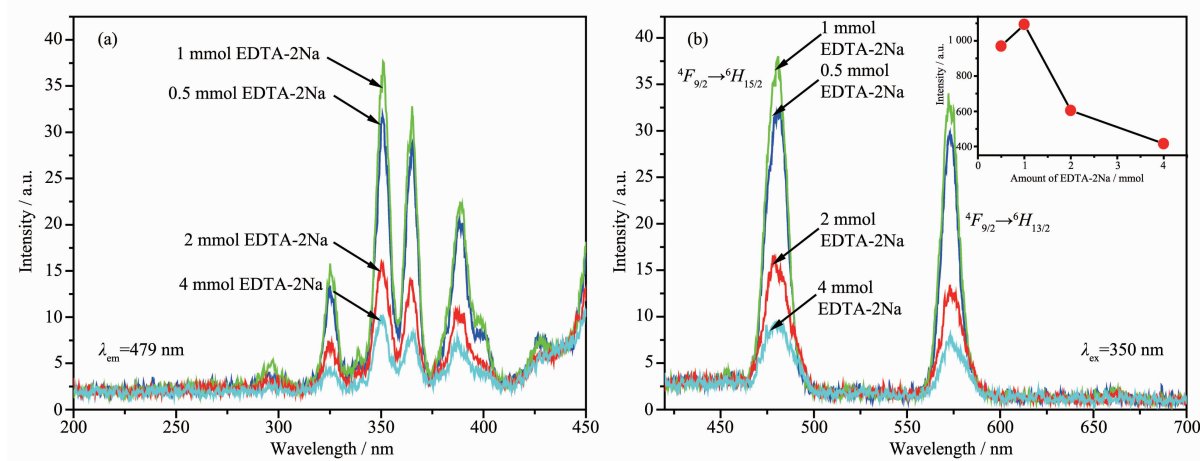
图 16 为使用不同量 EDTA-2Na 制得产物的荧光激发谱(a)和发射谱(b)。从图 16(b)中可观察到, 在 350 nm 紫外光激发下, 样品在 479 和 572 nm 出现发射峰, 实现了蓝、绿发光。加入 EDTA-2Na 的量不同导致样品发光强度各不相同, 随着 EDTA-2Na 量的增加, 样品晶相由 β 相向 α 相转变, 样品的发光强度逐渐减弱, 表明 β 相 NaYF_4 发光强度高于 α 相 NaYF_4 发光强度。田跃等^[36]研究了 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺杂 α 相和 β 相 NaYF_4 微晶的发光性质, 发现在 980 nm 激发下, β 相 NaYF_4 材料的上转换发光强度远强于 α 相。具有高上转换发光效率的六方相 NaYF_4 材料可能在光子器件中具有潜在的应用。最近 Zhang^[37]和 Wang 等^[38]通过水热法对 NaYF_4 主体进行了类似的



(a) 0.5 mmol, (b) 1 mmol, (c) 2 mmol, (d) 4 mmol

图 15 加入不同量 EDTA-2Na 制备的 $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的 SEM 图

Fig.15 SEM images of $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ prepared with different amounts of EDTA-2Na

图 16 加入不同量 EDTA-2Na 制备的 $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的激发 (a) 和发射 (b) 光谱Fig.16 Excitation (a) and emission (b) spectra of $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ prepared with different amounts of EDTA-2Na

工作,也得到了相同的结论。本文所得结果与上述工作一致。

3 结 论

应用微波水热法反应快速、可重复性好等优点,探讨了一系列反应参数对 $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ 晶相、形貌和发光性能的影响。结果表明微波水热反应时间并未对产物的晶相、形貌、光谱性能产生明显的影响。微波辅助加热时样品中溶解的带电粒子在微波电场的作用下会来回振荡,并与相邻的分子或原子碰撞摩擦产生的热量可快速均匀地使反应物受热,短时间内使化学反应充分进行,晶格中离子达到热力学稳定态,其物化性质不再发生改变,充分说明微波水热法可重复性很高。荧光粉均在 350 nm 紫外光激发下,出现 Dy^{3+} 特征峰。蓝光发射中心为 479 nm,对应于 Dy^{3+} 的 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ 跃迁,绿光发射中心为 572 nm,对应于 Dy^{3+} 的 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 跃迁。 Dy^{3+} 掺杂浓度的增加并未改变样品晶相和形貌尺寸,但发光强度发生改变,趋势为先增大后减小,当 Dy^{3+} 掺杂浓度(物质的量分数)为 1% 时发光强度最强,根据具体的理论依据获得的电多极相互作用指数为 6,表明 Dy^{3+} 之间的相互作用为电偶极-电偶极相互作用。研究了表面活性剂的种类与用量对 $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$ 的晶相及发光性能的影响。当使用柠檬酸钠和 CTAB 作为表面活性剂时,得到纯六方相 $\text{NaYF}_4:\text{Dy}^{3+}$; 使用 EDTA-2Na 作为表面活性剂时,样品发生从六方相到立方相的晶相转变。随着表面活性剂加入量的增加,样品的尺寸均随之减小,表面积增加,表面缺陷增多,量子效率变低,这导致了发光强度发生变化,总体趋势为发

光变弱。

参考文献:

- [1] Oliva J, Meza O, Diaz-Torres L A, et al. *J. Opt. Soc. Am. B*, **2011**,**28**:649-656
- [2] Hsu C H, Lu C H. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**:2932-2939
- [3] Wawrzynczyk D, Piatkowski D, Mackowski S, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2015**,**3**:5332-5338
- [4] Lin Y H, Das S, Yang C Y, et al. *J. Alloys Compd.*, **2015**,**632**: 354-360
- [5] Cheng C H, Wu Y N, Xiong Z X. *Key Eng. Mater.*, **2008**,**368**: 394-397
- [6] Sun Y J, Chen Y, Tian L J, et al. *Nanotechnology*, **2007**,**18**: 27-36
- [7] Kappe C O, Dallinger D, Murphree S S. *Angew. Chem.*, **2009**,**121**:2866-2867
- [8] HU Rong-Xuan(胡荣璇), WANG Hui-Yun(王慧云), ZHENG Tong(郑彤), et al. *Chinese Journal of Luminescence*(发光学报), **2015**,**36**:20-26
- [9] Qian Y, Wang R, Zhang B, et al. *Opt. Lett.*, **2013**,**38**:3731-3734
- [10] Klier D T, Kumke M U. *J. Phys. Chem. C*, **2015**,**39**:3363-3373
- [11] Tian Y, Chen B J, Hua R N, et al. *CrystEngComm*, **2012**,**14**: 1765-1769
- [12] ZHENG Hui(郑辉). *Thesis for the Doctorate of Dalian Maritime University*(大连海事大学博士论文). **2017**.
- [13] Zheng H, Chen B J, Yu H Q, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**5**:56337-56347
- [14] Boyer J C, Vetrone F, Cuccia L A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**:7444-7445

- [15] Mai H X, Zhang Y W, Yan C H. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**:13721-13729
- [16] Lin C K, Berry M T, May P S. *Chem. Mater.*, **2009**, **21**:3406-3413
- [17] Qian H S, Zhang Y. *Langmuir*, **2008**, **24**:12123-12125
- [18] ZHANG Qing-Bing(张庆彬), CHENG Cheng(程成). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(1):81-86
- [19] MAO Lan-Lan(毛兰兰), ZHANG Li-Ming(张立明), DENG Yang(邓燕), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**, **32**(12):2095-2101
- [20] WANG Ya-Jing(王雅静), ZHANG Zheng(张征), XIAO Lin-Jiu(肖林久), et al. *Chinese Journal of Luminescence*(发光学报), **2012**, **33**:258-262
- [21] Sedlmeier A, Gorris H H. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, **44**:1526-1560
- [22] CHEN Zhi-Gang(陈志钢), KUANG Xing-Yu(匡兴羽), SONG Lin-Lin(宋琳琳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**, **29**(8):1574-1590
- [23] Mandl G A, Cooper D R, Hirsch T, et al. *Methods Appl. Fluores.*, **2019**, **7**:1-9
- [24] Cao C, Yang H K, Chung J W, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2011**, **94**:3405-3411
- [25] You F T, Zhang X G, Peng H S, et al. *J. Rare Earths*, **2013**, **31**:1125-1129
- [26] Ma D K, Huang S M, Dong Y Q. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**:8136-8142
- [27] LIN Jun(林君), LI Chun-Xia(李春霞). *Chinese Journal of Luminescence*(发光学报), **2011**, **32**:519-534
- [28] Liang H B, Zeng Q, Su Q, et al. *Spectrosc. Lett.*, **2007**, **40**:317-331
- [29] Liu C M, Zhou W J, Shi R, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2017**, **35**:9012-9020
- [30] Han B, Liang H B, Lin H H, et al. *J. Opt. Soc. Am. B*, **2008**, **25**:2057-2063
- [31] Zhuang J L, Yang X F, Fu J X, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2013**, **13**:2292-2297
- [32] Liang X, Wang X, Zhuang J, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, **17**:2757-2765
- [33] Van Uiter L Q. *J. Electrochem. Soc.*, **1967**, **114**:1048-1053
- [34] Yi G S, Lu H C, Zhao S Y, et al. *Nano Lett.*, **2004**, **4**:2191-2198
- [35] Qian H S, Guo H C, Ho P C, et al. *Small*, **2009**, **5**:2285-2290
- [36] Tian Y, Hua R N, Yu N S, et al. *J. Alloys Compd.*, **2011**, **509**:9924-9929
- [37] Zhang J H, Hao Z D, Li J, et al. *Light: Sci. Appl.*, **2015**, **4**:1-6
- [38] Wang C, Cheng X. *J. Alloys Compd.*, **2014**, **617**:807-815