

文章编号: 1000-7032(2010)04-0556-05

# NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 纳米粒子和六棱柱的水热控制合成与发光性质

冉营营<sup>1,2</sup>, 赵军伟<sup>1,2</sup>, 孔祥贵<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 激发态物理重点实验室, 吉林 长春 130033;  
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 以柠檬酸三钠为螯合剂, 通过控制反应条件, 利用水热法分别合成出立方相 NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 球形纳米粒子和六角相 NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 六角微米棱柱。利用 X 射线粉末衍射(XRD)、场扫描电子显微镜(SEM)、红外吸收(FTIR)以及发光光谱等手段对产物的物相结构、形貌和荧光性能进行了分析。结果显示产物的晶格结构和柠檬酸分子的选择性吸附是晶体形貌可控的主要原因。在 395 nm 光激发下, NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 样品显示出较强的橙色(588 nm)和红色(614 nm)发光, 分别来自于 Eu<sup>3+</sup> 离子<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 和<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 的跃迁。从<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 与<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 跃迁的强度比可以推断在立方相纳米粒子的晶格中 Eu<sup>3+</sup> 离子更多地占据反演中心的格位。

**关键词:** 柠檬酸三钠; 纳米粒子; NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>; 发光

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

## 1 引言

纳米材料通常是指在空间上至少有一个维度在 1 ~ 100 nm 之间的材料。由于纳米材料表现出独特的物理化学性质, 使该类材料具有不同于常规固体的性能特点。纳米材料的合成和性质研究已成为材料科学、物理学以及化学学科的前沿领域。

近年来, 纳米 NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 发光材料引起了人们的广泛关注。其形貌、尺寸、晶体结构对材料本身的物理、化学性能以及光电器件和生物应用方面都有较大影响<sup>[1]</sup>, 为了进一步探索和提高这种高效发光材料的发光性能和应用价值, 许多人采用了多种方法进行材料制备。如水热合成法<sup>[2,3]</sup>, 共沉淀法<sup>[4]</sup>等。与其它的合成方法相比, 水热合成方法具有以下优点: (1) 合成温度相对较低(通常低于 250 °C); (2) 在水热条件下, 样品的尺寸、结构和形貌易于控制; (3) 在水热反应体系里, 由于再结晶过程的存在, 样品的纯度较高; (4) 设备要求和实验过程简单。同时, 加入有

机添加剂, 如乙二胺四乙酸二钠、柠檬酸三钠等能降低纳米粒子的尺寸并改善粒径均匀性<sup>[2]</sup>。

本文中, 我们以柠檬酸为螯合剂和表面控制剂, 采用水热法, 通过优化水热反应参数, 成功地合成出水溶性较好的 NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 立方相的纳米粒子和六角相的微米棱柱。红外吸收光谱表明, 样品表面吸附有一定量的柠檬酸, 因此纳米粒子能够均匀的分散在水中。在紫外光激发下, 纳米粒子和六角微米棱柱均显示出较强的可见发光。并从<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 与<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 跃迁的强度比可以推断, 在立方相 NaYF<sub>4</sub> 纳米粒子的晶格中 Eu<sup>3+</sup> 离子更多地占据具有反演中心的格位。

## 2 实 验

### 2.1 试剂

实验中所有试剂均为分析纯。Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Ln = Y, Eu) 由对应的氧化物与稀硝酸反应制得。柠檬酸三钠购买于北京化工厂, 使用时没有进一步提纯。实验中所用去离子水阻值为 18.2 MΩ。

收稿日期: 2009-12-03; 修订日期: 2010-03-10

基金项目: 国家自然科学基金(20603035, 60601014, 10904142) 资助项目

作者简介: 冉营营(1984-), 女, 黑龙江大庆人, 主要从事纳米发光材料的研究。

E-mail: ranyy1022@hotmail.com

\*: 通讯联系人; E-mail: xgkong14@sohu.com

## 2.2 样品的制备

水热合成过程: 首先, 室温下将稀土离子 ( $\text{Ln}$ ) 的硝酸盐水溶液 (20 mL, 0.1 mol/L) 与适量柠檬酸钠水溶液 (0.1 mol/L) 在搅拌的条件下混和, 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  $\text{NaF}$  的水溶液 (60 mL, 0.4 mol/L) 加入上述反应体系, 反应 1 h; 之后把反应的前驱物转移到 50 mL 的水热反应釜中, 在设定的温度下 (180 °C 或 200 °C) 水热反应 2~3 h, 得到的样品以 3 500 r/min 离心 15 min, 将沉淀置于 60 °C 烘箱干燥 24 h, 得到最终产物。实验中通过改变柠檬酸三钠用量和反应温度调节样品尺寸和结构。

## 2.3 样品表征

样品的结构和形貌特征通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和红外吸收 (FTIR) 光谱表征。用 Y-4Q 型 X 射线衍射仪 (Cu  $\text{K}\alpha$ ,  $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$ ) 测定物相结构; 用 S4800 型 SEM 扫描电镜观察产物的形貌和粒度; 用 Kithachi260-50 型红外光谱仪测量样品的红外光谱; 用 F4500 型荧光分光光度计测定产物的激发和发射光谱。

## 3 结果与讨论

实验发现, 水热反应条件, 如水热温度、水热时间等, 以及反应物的量的比, 如柠檬酸与稀土离子的比例等, 对样品的形貌和结构有较大的影响。众所周知, 由于稀土离子掺杂的  $\text{NaYF}_4$  体系的六角相结构比立方相结构晶场对称性低, 这有利于稀土离子发光, 因此六角相结构比立方相结构的发光效率高。为了得到六角相的  $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米粒子, 我们通过调节反应参数, 可以有效控制样品的形貌和结构: 在  $n(\text{NaF}):n(\text{Citrate}):n(\text{Ln}) = 12:1.5:1$ , 水热温度 180 °C 条件下, 反应 2~3 h, 可以获得  $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米粒子, 标记为样品 a。在  $n(\text{NaF}):n(\text{Citrate}):n(\text{Ln}) = 12:0.5:1$ , 水热温度 200 °C, 反应 2~3 h, 可以获得六角形的  $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$  微米棱柱, 标记为样品 b。

### 3.1 XRD 与 SEM 测试

图 1 是两个样品的 XRD 谱图。从图中可以看出, 样品 a 是属于立方相结构, 各衍射峰与标准谱图 (JCPDS card No. 77-2042) 完全对应, 而样品 b 是属于六角相结构, 各衍射峰与标准谱图 (JCPDS card No. 16-0334) 完全对应。

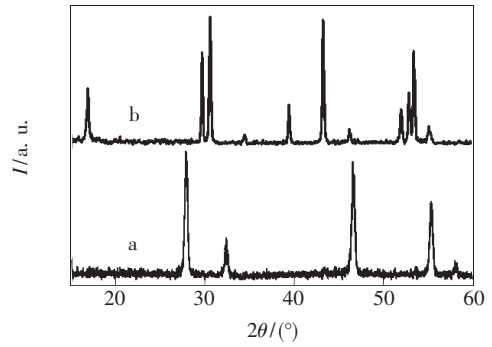


图 1  $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米粒子 (a) 和六棱柱 (b) 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 The XRD patterns of  $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles (a) and hexagonal prism (b).

图 2 中 (a) 和 (b) 分别对应于立方相和六角相的  $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$  的 SEM 图。从图 2(a) 可以看出, 样品 a 由球形纳米粒子组成, 粒子尺寸大约是 50 nm。从图 2(b) 可以看出, 样品 b 由六角棱柱组成, 其边长大约是 1  $\mu\text{m}$ , 厚度大约是 1.5  $\mu\text{m}$ 。根据我们之前的报道, 柠檬酸的量是控制粒子形貌和结构的关键因素之一<sup>[2]</sup>。在粒子生长过程中, 柠檬酸分子会选择性地吸附于不同的晶面, 被吸附晶面的表面能因而降低<sup>[5]</sup>。由于晶体的表面能越高, 晶体沿着该晶面的方向生长越快。在体系的柠檬酸分子量较少, 且反应温度较高的情

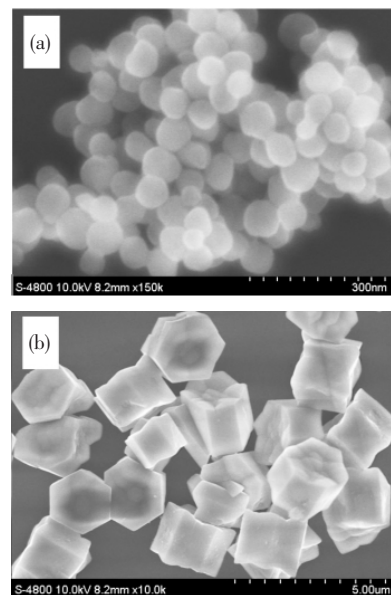


图 2  $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米粒子 (a) 和六棱柱 (b) 样品的 SEM 图

Fig. 2 The SEM images of  $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles (a) and hexagonal prism (b)

况下(200 °C),体系的能量很高,粒子在生长过程中很容易发生相变,由于六角相  $\text{NaYF}_4$  比立方相稳定,因而趋向于以六角相结构存在。相变后,六角相的  $\text{NaYF}_4$  晶核不同的晶面具有不同的表面能,柠檬酸分子会选择性的吸附(0001)晶面,从而降低了该面的表面能,粒子沿该晶面的生长变慢;在(1010)晶面方向,粒子的表面能较高,粒子生长较快,最终粒子生长成图2(b)中所示的六棱柱的形貌<sup>[2]</sup>。在柠檬酸分子较多,反应温度(180 °C)较低的情况下,整个反应体系的能量较低,容易保持稳定状态。在没有相变的情况下,立方相的纳米粒子各个晶面对柠檬酸分子的吸附能力相同,粒子容易生成球形的纳米粒子<sup>[2]</sup>。因此,在本文中,晶体本身的晶格结构和柠檬酸分子的选择性吸附是晶体形貌可控的主要原因。

### 3.2 红外吸收和发光光谱

图3是  $\text{NaYF}_4$  纳米粒子(a)和六角片(b)的红外吸收光谱。从图中可以看出,在  $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$  左右的吸收带是羟基的吸收,来自于  $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$  样品表面吸附的水和柠檬酸分子的羟基振动<sup>[6]</sup>。位于  $1\ 570$  和  $1\ 400\ \text{cm}^{-1}$  的吸收归于柠檬酸分子的羧基的振动<sup>[6-7]</sup>。红外数据的结果很好的证明了  $\text{NaYF}_4$  样品表面柠檬酸分子的存在。由于柠檬酸分子具有很好的亲水基团,因此制备的纳米粒子可以很好的分散在水中。为后续生物应用实验提供必要条件。

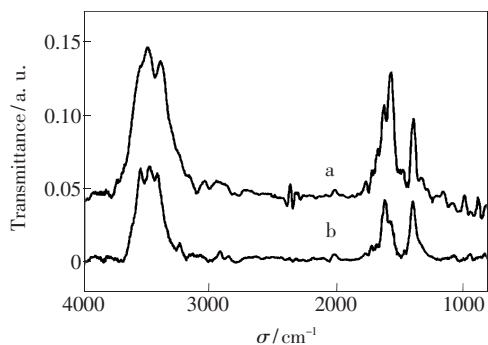


图3  $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米粒子(a)和六棱柱(b)样品的FTIR图谱

Fig. 3 The FTIR spectra of  $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles (a) and hexagonal prism (b)

$\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$  样品的激发和发射光谱如图4所示。谱线a和b分别是  $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米粒子和六棱柱的激发光谱,监测波长是614 nm。从激发光谱可以看出,样品对395 nm的光有较强的吸收。

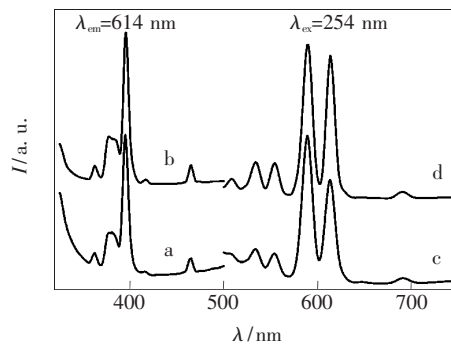


图4  $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米粒子(a, c)和六棱柱(b, d)样品激发和发射谱

Fig. 4 Excitation and emission spectra of  $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles (a, c) and hexagonal prism (b, d).

谱线c和d分别是  $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米粒子和六棱柱在395 nm光激发下的发射光谱。从图中可以看出,在550~725 nm光谱是由几组锐的发射峰组成,它们由分属于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 的跃迁发射组成<sup>[7]</sup>。位于588 nm的黄光带和614 nm的红光带发射较强,分别来自于  $\text{Eu}^{3+}$  离子 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的跃迁。众所周知, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的发射是电偶极跃迁,该跃迁遵循 $|J|=2, |L| \leq 2$ 的选择定则,在镧系离子光谱中称为“超敏跃迁”; $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁是磁偶极跃迁。当  $\text{Eu}^{3+}$  处于有严格反演中心的格位时,将以允许的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (约590 nm)的磁偶极跃迁为主,当  $\text{Eu}^{3+}$  处于无反演中心的格位时,常以 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (约615 nm)的电偶极跃迁发射红光为主,根据 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 与 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁的强度比可以知道  $\text{Eu}^{3+}$  所处格位的不对称性<sup>[8]</sup>。从两个样品的发射光谱可以看出,在  $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$  样品中  $\text{Eu}^{3+}$  取代  $\text{Y}^{3+}$  的格位后,电偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 与磁偶极跃迁 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 是允许的,并且磁偶极跃迁强度较大。通过计算两个样品的红光与黄光强度比,即  $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米粒子和六角棱柱的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 与 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁的强度比分别是0.74和0.84。由此可以判断,与六角相的纳米片的晶格相比,在立方相纳米粒子的晶格中, $\text{Eu}^{3+}$ 取代  $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 晶体中  $\text{Y}^{3+}$  离子的格位后, $\text{Eu}^{3+}$ 离子更多的位于具有反演中心的格位。

## 4 结 论

以柠檬酸三钠为螯合剂和形貌控制剂,通过

调节柠檬酸三钠用量并控制反应温度,利用水热法分别合成出立方相 NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 球形纳米粒子和六角相 NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 六角微米棱柱。晶体本身的晶格结构和柠檬酸分子的选择性吸附是晶体形貌可控

的主要原因。在 395 nm 光激发下,样品显示出较强的橙色和红色发光。从<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> 与<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 跃迁的强度比可以推断在立方相纳米粒子的晶格中 Eu<sup>3+</sup> 离子更多的位于具有反演中心的格位。

## 参 考 文 献:

- [1] Milliron D J, Hughes S M, Cui Y, *et al.* Colloidal nanocrystal heterostructures with linear and branched topology [J]. *Nature*, 2004, **430**( 6996 ): 190-195.
- [2] Zhao J, Sun Y, Kong X, *et al.* Controlled synthesis, formation mechanism, and great enhancement of red upconversion luminescence of NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> nanocrystals/submicroplates at low doping level [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**( 49 ): 15666-15672.
- [3] Li Yue, Zhai Haiqing, Yang Kuisheng, *et al.* The upconversion luminescence properties of nanocrystal NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> synthesized by hydrothermal method [J]. *Chin. J. Lumin.* ( 发光学报 ), 2009, **30**( 2 ): 239-242 ( in Chinese ).
- [4] Sun Jiayue, Yang Zhiping, Du Haiyan. Upconversion luminescence properties of NaYF<sub>4</sub>: Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> synthesized by co-precipitation method [J]. *Chin. J. Lumin.* ( 发光学报 ), 2009, **30**( 2 ): 195-200 ( in Chinese ).
- [5] Tian Z R, Voigt J A, Liu J, *et al.* Complex and oriented ZnO nanostructures [J]. *Nat. Mater.*, 2003, **2**( 12 ): 821-826.
- [6] Lin-Vien D, Norman B Colthup, William G Fateley, *et al.* *The Handbook of IR and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules* [M]. New York: Academic Press, 1991, 137.
- [7] Wang Y, Wong J F, Teng X W, *et al.* Pulling nanoparticles into water: phase transfer of oleic acid stabilized monodisperse nanoparticles into aqueous solutions of  $\alpha$ -cyclodextrin [J]. *Nano Lett.*, 2003, **3**( 11 ): 1555-1559.
- [8] Li Yanhong, Hong Guangyan. Synthesis and spectra properties of nanocrystalline GdPO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> [J]. *Chin. J. Lumin.* ( 发光学报 ), 2005, **26**( 5 ): 587-591 ( in Chinese ).

## Controlled Synthesis and Luminescence Properties of NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> Nanoparticles/Hexagonal Prism

RAN Ying-ying<sup>1,2</sup>, ZHAO Jun-wei<sup>1,2</sup>, KONG Xiang-gui<sup>1</sup>

(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:** NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanoparticles/hexagonal prism are successfully prepared by hydrothermal method using trisodium citrate as chelator. The obtained samples were characterized by X-ray powder diffraction ( XRD ), scanning electron microscopy ( SEM ), Fourier transform infrared ( FT-IR ) spectra and luminescence spectra. The morphology and crystal structure can be well controlled by adjusting the hydrothermal reaction parameters and the molar ratio of Citrate/Ln. The size of NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanoparticles is about 50 nm, and the size of NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> hexagonal prism is about 1 000 nm × 1 500 nm ( side length × thickness ). The possible formation mechanism of NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanoparticles/hexagonal prism are proposed based on the experimental results. It was found that the morphology of samples is determined by the intrinsic crystal structure and the selective adsorption of citrate. The FT-IR spectra prove the presence of the citrate ligands at the surface of the nanoparticles/hexagonal prism. Therefore, the NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanoparticles can be dispersed in the water. The

NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> samples exhibit strong orange (588 nm) and red (614 nm) emissions under 395 nm excitation, which are assigned to the <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> and <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> transition, respectively. From the intensity ratio of <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> and <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> transitions, it can be concluded that more Eu<sup>3+</sup> ions are occupied the sites of inversion centers in the cubic-phase NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanoparticles.

**Key words:** trisodium citrate; nanoparticle; NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>; luminescence

**CLC number:** O482.31

**PACS:** 78.55.Hx

**PACC:** 3250F; 7855

**Document code:** A

Received date: 2009-12-03

## 《发 光 学 报》

——中文核心期刊(物理学类;无线电电子学、电信技术类)

《发光学报》是中国物理学会发光分会与中国科学院长春光学精密机械与物理研究所共同主办的中国物理学会发光分会的学术会刊。该刊是以发光学、凝聚态物质中的激发过程为专业方向的综合性学术刊物。

《发光学报》于1980年创刊,曾于1992年,1996年,2000年和2004年连续四次被《中文核心期刊要目总览》评为“物理学类核心期刊”,并于2000年同时被评为“无线电电子学、电信技术类核心期刊”。2000年获中国科学院优秀期刊二等奖。现已被《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》和“万方数据资源系统”等列为源期刊。英国《科学文摘》(SA)自1999年;美国《化学文摘》(CA)和俄罗斯《文摘杂志》(AJ)自2000年;美国《剑桥科学文摘社网站》自2002年;日本《科技文献速报》(CBST, JICST)自2003年已定期收录检索该刊论文;2008年被荷兰“Elsevier Bibliographic Databases”确定为源期刊;2010年被美国“EI”确定为源期刊。2001年在国家科技部组织的“中国期刊方阵”的评定中,《发光学报》被评为“双效期刊”。2002年获中国科学院2001~2002年度科学出版基金“择重”资助。2004年被选入《中国知识资源总库·中国科技精品库》。本刊内容丰富、信息量大,主要反映本学科专业领域的科研和技术成就,及时报道国内外的学术动态,开展学术讨论和交流,为提高我国该学科的学术水平服务。

《发光学报》为双月刊,A4开本,144页,国内外公开发行。国内定价:40元,全年240元,全国各地邮局均可订阅。《发光学报》欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃投稿。

地 址: 长春市东南湖大路3888号

《发光学报》编辑部

邮 编: 130033

电 话: (0431) 86176862, 84613407

E-mail: fgxbt@126.com

国内统一刊号: CN 22-4116/04

国际标准刊号: ISSN 1000-7032

国内邮发代号: 12-312

国外发行代号: 4863BM

http: //www. fgxb. org