

上转换发光晶体 β -NaYF₄ : Yb³⁺, RE³⁺ 的合成方法研究进展

代秋波¹, 张 军², 周建国²

(1. 赤峰市产品质量计量检测所, 内蒙古 赤峰 024005;

2. 内蒙包钢和发稀土有限公司, 内蒙古 包头 014030)

摘 要: 稀土上转换发光晶体在近红外光的激发下能够发出可见光, 化学组成为 β -NaYF₄ : Yb³⁺, RE³⁺ (RE = Tm, Ho 和 Er) 的晶体是发射绿色、蓝色和红色可见光的最佳材料。综述了用水热法、热分解法和有机溶剂热法合成稀土上转换发光晶体研究现状, 系统阐述了各种方法有机试剂、前驱体摩尔比、掺杂 Gd³⁺、反应温度和时间等条件对 β 相上转换晶体形貌和粒度的影响, 并对在生物医学领域应用的粒度 < 10 nm 的核壳型上转换发光晶体合成方法以及拓展其应用领域进行了展望。

关键词: 稀土; 上转换发光晶体; 合成方法; β -相

中图分类号: O614. 33

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2020)03-0129-10

近几十年稀土掺杂的氟化物作为上转换发光材料引起人们的广泛关注, 稀土上转换发光晶体是一种在近红外光激发下能够发出可见光的发光材料, 可在吸收两个或两个以上的低能量光子后发射一个高能量的光子, 上转换发光晶体在光通信、光学测温、三维显示、荧光标记、固体激光、光催化、太阳能电池、生物化学探针和医疗诊断方面具有独特的应用^[1,2]。

自从 1972 年 Menyuk 等首次合成 NaYF₄ 晶体以来, 由于其低毒性、高稳定性、低声子能量、高发光效率, 在宽波长范围内具有良好的光学透明性, 到目前为止, NaYF₄ 晶体被认为是上转换发光晶体的

最有效的基体材料之一^[3]。NaYF₄ 的晶体结构呈现两种结晶形式, 即高温亚稳态立方相(α 相) 和热力学稳定六方相(β 相), 众所周知, β 相比 α 相热力学更稳定, 因此从 α 相到 β 相变必须克服能垒, β 相的形成需要比 α 相更高的热能, β -NaYF₄ 晶体总是主导各向异性生长, 并呈现各种形状, 如板状、棒状和棱柱状, 而 α -NaYF₄ 主导各向同性生长并呈现球形。

β -NaYF₄ : Yb³⁺, RE³⁺ (RE = Tm, Ho 和 Er) 晶体是用于绿色、蓝色和红色上转换发光的最佳的晶体材料, 其中 Yb³⁺ 在 980 nm 处具有大吸收截面, 用作 980 nm 光的敏化剂, 具有恰当能级结构的 Er³⁺、

Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 用于激活剂, 激活剂是上转换晶体的发光中心, 而敏化剂增强了发光效率^[4]。众所周知, β 相晶体合成方法比 α 相晶体合成方法困难得多。本文将 2010 年以来文献报道合成 $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}$, RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Tm}, \text{Ho}$ 和 Er) 晶体进行综述总结, 主要对大量报道的水热法、热分解法和有机溶剂热法进行归纳总结, 虽然还有共沉淀法、低温燃烧法、溶胶凝胶法、火焰喷雾热解法等多种方法合成 β 相上转换晶体材料, 但近几年相对报道较少, 本文未进行归纳和总结。

1 水热法

用有机试剂辅助水热法合成上转换发光晶体, 有机试剂不仅可以与 RE^{3+} 生成配合物而且可以作为表面活性剂, 通过有机试剂、前驱体加入量、溶剂、反应温度和时间等因素控制晶体相结构、形貌和粒度。

1.1 EDTA 辅助水热法

EDTA 既是配位剂又是表面活性剂, EDTA 与 RE^{3+} 生成的配合物较稳定, EDTA 辅助水热法合成的上转换发光晶体粒度均在微米级, EDTA 能促进晶体从 α 相向 β 相转化, 并对晶体的形貌和粒度产生影响^[5]。Li^[6] 在 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中加入 EDTA 和 NaF, 溶液 pH 值调配到 5, 再将溶液转入到高压釜中, 在温度 190 °C 下反应 20 h, 得到 $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} 晶体。未添加 EDTA 合成的晶体为 α 和 β 混合相; 当添加 EDTA 过量 1~3 倍时, 晶体为纯 β 相, 并随着 EDTA 添加量增加, 晶体从不规则的蚕状转变为六角棱柱状。过量的 F^- 有利于促进晶体的 β 相的形成, 当 NaF 过量 0.5~1.5 倍时, 得到纯的 $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} , 形貌显示出有序的六角棱柱状, 晶体粒度随 NaF 加入量增加而逐渐增大。用 NaF 和 NH_4HF_2 代替单一的 NaF, 其摩尔比为 8 : 0.4 : 3.4 : 5 和 2 : 8 时, 合成的 $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}$, Ho^{3+} 晶体均为表面光滑的六角棱柱状, 而六角棱柱长度从 5 μm 提高到 15 μm , 六角棱柱两端从平面变成金字塔形状^[7]。黄清明^[8] 报道了掺杂 5% (摩尔分数) 的 Sc^{3+} 形成 $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}$, Tm^{3+} , Sc^{3+} 晶

体, 其平均粒度为 30 nm, 上转换发光效率是未掺杂 Sc^{3+} 的 2 倍, 其荧光寿命没有发生明显变化, 掺杂比 Y^{3+} 半径小的 Sc^{3+} 减小了晶胞体积、改变了晶格结构中的对称性, 影响了晶体场环境变化, 从而促进发生超敏跃迁, 大大提高电子的跃迁几率, 因此提高其荧光发射强度。

1.2 柠檬酸辅助水热法

柠檬酸 (CA) 作为 RE^{3+} 的络合剂以实现控制释放参与反应 RE^{3+} 量, 通过 F^- 和 CA 之间对 RE^{3+} 的竞争来控制成核和生长速率, 有助于防止颗粒团聚。CA/ RE^{3+} 摩尔比明显对晶体相结构和形貌影响较大, 较高的 CA/ RE^{3+} 摩尔比有利于相和形貌的转变, 在 100 °C 水热反应 2 h 条件下, 未添加 CA 合成的晶体为 α 相团聚体, 随着 CA/ RE^{3+} 摩尔比增大到 2 时, 为纯的 β 相微球状; 随着 CA/ RE^{3+} 摩尔比继续增大, 六角棱柱状晶体外径增大、长度减小, 归因于晶体顶部和底部表面吸附 CA, 抑制了晶体沿长度方向生长。Wang^[9] 在水热温度 200 °C 反应 24 h, pH 为 5 时, CA/ RE^{3+} 摩尔比从 2 到 6, 晶体粒度平均外径 $\times$ 长度从 3.1 $\mu\text{m} \times 4.1 \mu\text{m}$ 变为 4 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 。CA/ RE^{3+} 摩尔比从 1.15 升高到 27 时, 水热反应时间从 24 h 缩短到 2 h^[10]。

反应溶液的 pH 对柠檬酸根质子化具有一定的影响, 较低的 pH 值会削弱 CA 与 RE^{3+} 络合能力, pH 值还影响 CA 与晶面吸附能力和选择性吸附, 进而影响晶体形貌和粒度。初始溶液 pH 从 3 升高到 7 时, 合成的晶体均为 $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} , 晶体形貌从六角空心微米管状演变为两端为光滑平面的六角棱柱状, 晶体粒度增大; 初始溶液在碱性条件 pH 为 10 时, 晶体形貌还是六角棱柱体状, 晶体粒度外径和长度均为 2.1 μm 。在初始溶液中增加 NaNO_3 对晶体形貌和粒度影响较大, 在初始溶液 CA/ RE^{3+} 摩尔比为 2、pH 为 10 时, $\text{NaNO}_3/\text{RE}^{3+}$ 摩尔比从 30 升高到 90 时, 未改变 $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} 晶相, 形貌从六棱柱状转变为盘状, 晶体粒度减小^[9]。

F^- 作为 CA 辅助水热合成晶体的化学试剂和矿化剂, 溶剂组成和 $\text{F}^-/\text{RE}^{3+}$ 摩尔比协同决定晶体相

结构。当溶剂中水和乙醇体积比为1:0、2:1和1:1,相对应的F⁻和RE³⁺摩尔比分别为20、12和10时,合成的晶体为纯的 β -NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺晶体,形貌为六角棱柱状;随着增加乙醇在溶剂中的量,降低了无机盐的溶解度,形成过饱和溶液,因此有利于形成热力学相,降低了形成 β 相晶体的F⁻/RE³⁺摩尔比,同时过量的F⁻存在下还有利于降低结晶温度和促进 β 相的形成^[11]。

1.3 油酸辅助水热法

油酸(OA)既作为与RE³⁺配合剂又作为表面活性剂。OA辅助水热反应过程中通常用NaOH调配溶液pH值,调配溶液pH值过程中OA生成了NaOA,NaOA与RE³⁺形成稳定的配合物,在较高的水热温度和压力下,RE(OA)₃配合物的配合能力会减弱,从而逐渐释放出的RE³⁺与溶液中Na⁺和F⁻形成晶核、并生长成晶体;作为表面活性剂的OA可以与晶面通过吸附和解吸的相互作用,动力学控制晶体不同晶面的生长速率,选择性吸附在某些结晶表面上的OA可显著降低其生长速率,并导致高度各向异性的生长,添加OA诱导晶体形貌从无规则结构向六方棱柱状转变。

Ding^[12]研究了NaOA/RE³⁺摩尔比为4:1、NaF/RE³⁺摩尔比为12:1,水热温度260℃反应24 h,合成了纯的 β -NaYF₄: Yb³⁺, RE³⁺(RE=Er, Tm和Ho)晶体,形貌为非常均匀的六角棱柱状,外径和长度分别为150 nm和1 μm,其两端和侧面具有光滑的表面,并排列有序的二维纳米阵列。NaF/RE³⁺摩尔比从8:1升高到14:1时,晶体形貌均为六角棱柱状,晶粒平均外径×长度从0.17 μm×0.61 μm变为0.08 μm×1.22 μm,表明NaF具有抑制侧向生长的功能。

在晶体从 α 相向 β 相转变过程中,需要较高反应温度或较长的反应时间来积累足够的能量来完成相变过程;而掺杂离子半径较大的Gd³⁺大大缩短转化反应时间,由于掺杂Gd³⁺增加了偶极极化率而呈现高趋势的电子云畸变,因此有利于诱导晶体从 α 相向 β 相发生相转变。Wang^[13]用油酸作为表面

活性剂,在反应温度200℃时,未掺杂Gd³⁺需要反应20 h才能得到纯的 β -NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺晶体;随着掺杂Gd³⁺浓度逐渐升高,诱导从 α 相向 β 相转变,当掺杂Gd³⁺浓度为30%时,仅需反应2 h即可得到纯的 β -NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺, Gd³⁺。

1.4 草酸辅助水热法

在草酸辅助水热反应过程中,草酸既作为配位剂又作为表面活性剂。Tao^[14]在RE(NO₃)₃溶液中加入NaOH和草酸溶液,形成草酸稀土,再加入NaF,用NaOH调配pH,在温度200℃水热反应24 h,得到 β -NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺晶体,形貌为六角片状,晶体边光滑,结晶度很高,晶体外径和厚度分别为3.2 μm和90 nm。RE₂(C₂O₄)₃的配合能力会受到pH值等局部环境的影响,合适的pH值可以动力学控制晶体的生长速率,pH值对选择性吸附到不同生长晶体表面上的草酸根具有显著影响,进而影响晶体的生长和取向,产生不同结晶方向生长速率的差异,因此晶体的形貌有很大的变化;当pH值为3时,该晶体颗粒是由3~5个厚度约为50 nm圆形片堆叠在一起的3D结构,直径约为1.7 μm;当pH值从5增加到7时,晶体形貌由光滑的圆片演变为六角片状,由于水热反应过程中同时发生Ostwald熟化,在晶体表面通过吸附、扩散控制晶体的生长,最终形成正六边形薄片^[15]。pH值为9时,晶体形貌由许多长条状晶体构成微球,直径为5 μm。

1.5 胺类试剂辅助水热法

1.5.1 聚乙烯亚胺

用EDTA和CA作为表面活性剂来合成上转换发光晶体,晶体表面上缺乏足够的亲水基团,晶体难以长时间分散在水中。亲水性表面活性剂如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和聚乙烯亚胺(PEI)已成功用作配合剂,使水溶性上转换晶体具有温和的表面性能,然而,合成的晶体通常是 α 相或 α 和 β 的混合相,由于亲水剂通常诱导各向同性生长并抑制六方各向异性纳米结构的形成,因此直接合成具有受控尺寸和所需光学性质的水溶性 β 相上转换晶体仍然是一个巨大的挑战。掺杂离子半径比Y³⁺大的

RE^{3+} 可以合成出 β -相上转换晶体,由于 RE^{3+} 半径越大的掺杂剂越能降低能量势磊,越倾向于向 β 相转化,PEI 表面活性剂作用是用于稳定反应过程和控制颗粒表面性质,合成水溶性晶体。 $\text{Yu}^{[16]}$ 将 RECl_3 和 NaCl 溶解在水中,再分别加入乙醇、PEI 和 NH_4F 溶液,混合溶液经 200 ℃ 水热反应 24 h,得到纯的 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+},\text{Ce}^{3+}$;掺杂 Ce 量从 4% 升高到 10% 时,形貌均为六角棱柱状,外径 $\times$ 长度从 85 nm $\times$ 200 nm 变为 76 nm $\times$ 1 100 nm。

1.5.2 四乙烯五胺

表面活性剂对上转换晶体生长和团聚起到非常重要作用。 $\text{Wu}^{[17]}$ 在 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中加入乙醇和四乙烯五胺 (TEPA),再加入 NaF 溶液,然后在 200 ℃ 水热反应 6 h,得到 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$,当 RE/TEPA 比例为 2 : 1、1 : 1 和 1 : 2 时,晶体粒度分别为 135 nm、160 nm 和 222 nm。

1.6 几种有机试剂对晶体形成的影响

在 RECl_3 溶液中加入有机试剂,再加入 NaCl 和 NH_4F 的混合溶液,混合均匀后经 200 ℃ 水热处理,改变有机试剂对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 相结构没有影响,而对形貌和粒度产生影响,选择与稀土离子不同配位能力的有机试剂,可以控制合成不同粒度和形貌的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 上转换发光材料^[18]。见表 1。

表 1 表面活性剂对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 相结构、形貌和粒度的影响

Table 1 Effect of surfactant on the phase and maorphologies and particle sizes of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$				
Surfactant	Phase	Morphology	Length/ nm	Diameter/ nm
Sodium tartrate	Hexagonal	Tubular	/	2000
Citric acid	Hexagonal	Nanospheres	/	100
Tartaric acid	Hexagonal	Nanospheres	/	100
Poly acrylic acid	Hexagonal	Nanospheres	/	30~60
EDTA	Hexagonal	Hexagon prism	5000	3000
Sodium citrate	Hexagonal	Hexagon prism	2000	2000

由于 EDTA、酒石酸钠和柠檬酸钠配位剂具有很强的配位能力,与 RE^{3+} 形成很强的配合物,水热反应在一定温度和压力下,配合物释放 RE^{3+} 量较低, RE^{3+} 与体系中 Na^+ 和 F^- 形成晶核数量相对较少,晶体颗粒极易长大;而酒石酸和柠檬酸配位剂与 RE^{3+} 配位能力较弱,在水热反应中与 Na^+ 和 F^- 形成晶核数量相对较多,易产生小晶体颗粒;当用脂肪酸辅助水热法合成上转换发光晶体时,随着脂肪酸配体碳链长度的增加,配体与晶体表面附着力增强,晶体尺寸长度(沿 C 轴)方向收缩,形貌从微米棒状变为六角片状。用聚丙烯酸作为表面活性剂合成的纳米晶体可以长时间分散在水中^[19]。

水热法是在相对较低的温度和一定压力下合成上转换晶体材料的有效方法,通过表面活性剂的选择和条件控制可以精确控制尺寸、形貌、晶相结构和结晶度,但水热法合成的晶体无论条件怎样优化粒度均在 20 nm 以上,很难合成出粒度在 10 nm 以下、单分散的上转换晶体材料。

2 热分解法

热分解法是将前驱体三氟醋酸盐溶解在配位溶剂(表面活性剂)和非配位溶剂(高沸点有机溶剂)组成的混合溶剂中通过高温进行分解反应,合成出单分散、形貌规则、相纯度高的纳米上转换发光晶体。以油酸(OA)、油胺(OM)和三辛基膦氧化物(TOPO)作为表面活性剂,表面活性剂覆盖在纳米颗粒表面有助于阻止团聚;十八烷烯(ODE)、石蜡油作为高沸点有机溶剂,提供高温环境;其中 TOPO 既是高沸点溶剂又是表面活性剂。通过控制反应条件(Na/RE 摩尔比、反应温度和反应时间),有利于合成具有窄粒度分布、良好结晶度的纯 β 相 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{RE}^{3+}$ (RE = Er, Ho 和 Tm)上转换发光晶体^[20]。

$\text{Ye}^{[21]}$ 将 $\text{RE}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ 和 $\text{Na}(\text{CF}_3\text{COO})$ 加入到 OA 和 ODE 体积比为 1 : 1 的混合溶液中,在真空下溶液加热到 100 ℃,形成透明的黄色溶液,通入氮气驱赶残留气体,然后放到 $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ 熔盐浴

中,温度控制在 342 ℃,在氮气保护下反应 20 min ~ 35 min,冷却后再加入 ODE,形成沉淀,沉淀经过洗涤、过滤、干燥,形成 β -NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺/Ho³⁺/Tm³⁺ 上转换纳米颗粒;通过控制延长反应时间或提高前驱体 Na⁺ 和 RE³⁺ 摩尔比,可以合成出形貌为球形、棒状、六角棱柱和六角片状上转换发光晶体,粒度从球形直径约 20 nm 逐渐变为六角片状边长×厚度为 133 nm×104 nm。Tian^[22] 用热注射法合成 β 相纳米晶体可以降低最高反应温度,将 CF₃COONa 和 (CF₃COO)₃RE 溶解在 OA/TOP/ODE 混合溶液并加热到 100 ℃,注射到在氮气保护下温度为 250 ℃ ~ 310 ℃ 的 OA/TOP/ODE 混合溶液中,然后再将反应温度升高到 320 ℃ 反应 1 小时,在此温度范围内均得到 β -NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ 纳米晶体。用 OM 代替 OA/TOP/ODE 混合溶液,用热注射法只有 OM 温度为 310 ℃ 时才能合成出 β 相纳米晶体,平均粒度为 11 nm。OA/TOP/ODE 混合溶液比 OM 更有利于促进相转化。

反应温度高于 330 ℃ 时,一步法即可形成纯 β -NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺/Tm³⁺; 当反应温度低于 330 ℃ 时,需要用二步法合成,首先合成 α 相纳米颗粒,再用 α 相纳米颗粒作为前驱体,加入到 OA 和 ODE 混合溶剂中,在 330 ℃ 下发生 Ostwald 熟化过程或添加 CF₃COONa,晶体结构由 α 相逐渐转化为 β 相。虽然单分散和粒度可调的上转换发光晶体可以通过三氟乙酸盐前体的热分解而成功制备,但三氟乙酸盐在反应过程中分解产生的氟化碳和氧氟化碳均属有毒化合物且价格昂贵,因此,该方法应用受到限制。

3 有机溶剂热法

有机溶剂热法就是在一定温度的有机溶剂中前驱体进行的化学反应,它是合成高质量、均匀上转换发光晶体有效方法。通常应用的有机溶剂为乙二醇和乙醇、OA 和 ODE 等组成的有机溶剂混合物。

3.1 乙二醇和乙醇作为反应溶剂

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)属于两亲表面活性剂,

用于控制晶体生长的稳定剂,通常采用乙二醇(EG)或用乙醇和 EG 混合溶剂作为反应溶剂。乙醇作为低沸点溶剂,能够在相对较低的温度下在高压釜中产生高压,促进反应进行,但由于稀土盐在乙醇中溶解度较低,单一的乙醇不适宜作为溶剂热反应的溶剂,EG 能改善稀土盐的溶解性能,又能与乙醇形成均匀的溶液,所以通常乙醇和 EG 被用作共溶剂。Wang^[23] 将 RECl₃ (RE = Y, Yb, Er)、NaCl 和 PVP 溶解到 EG 和乙醇的混合溶液中,加入 NH₄F 的 EG 溶液,在高压釜中温度为 220 ℃ 反应 24 h,得到 β -NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ 晶体;溶剂中乙醇体积比从 0 升高到 60% 时,晶体平均粒度从 30 nm 升高到 124 nm。PVP 修饰的 NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ 上转换发光纳米粒子具有较好的生物兼容性,在生物荧光标记领域具有潜在的应用价值,但该方法存在反应温度相对偏低,需要较长的反应时间才能合成出六方相上转换发光材料。

3.2 油酸和十八烷烯作为反应溶剂

高沸点有机溶剂热法也可以称为高温共沉淀法,该方法与热分解法相同之处是用 OA 作为表面活性剂,ODE 作为高沸点有机溶剂;不同之处是用稀土无机盐或有机盐代替价格昂贵的三氟乙酸盐作为原料。

3.2.1 稀土无机盐作为前驱体

将 RECl₃ 或 RE(NO₃)₃ 加入到配位和非配位混合溶剂中,加热到一定温度形成均匀的溶液,冷却后加入 NaOH 和 NH₄F 或 NaF 的甲醇溶液,蒸发甲醇后,反应温度升到 300 ℃ 以上,通过 Ostwald 熟化后,合成出具有优良的发光性能、高结晶度的上转换纳米晶体。由于 ODE 作为非配位溶剂,如果在纯的 ODE 中,前驱体稀土盐在 ODE 中溶解度较低,导致成核速度较低,成核过程主要在前驱体表面发生,合成的晶体为大颗粒团聚体;前驱体在 OA 存在下溶解度较大,具有较高的成核和生长速度,有利于控制 β 相纳米晶的粒度和形貌,如降低 OA/ODE 体积比,晶体粒度增大,说明 OA 对 NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺/Tm³⁺ 纳米晶体粒度和形貌影响较大,而增加

ODE 量对晶体粒度和形貌几乎没有影响; β 相晶体的成核和生长过程可以使用相对较高的 OA 与前驱体比率来有效控制^[24]。

Li^[25] 研究了反应温度对 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 晶体结构、形貌和粒度的影响。反应温度从 290 °C 升高 330 °C, 反应时间为 1 h, 晶体形貌逐渐从不规则到类球形纳米晶演变, 平均粒度从 7.84 nm 升高到 19.24 nm; 温度从 290 °C 升高 310 °C, 晶体结构从纯的 α 相逐渐转变成纯的 β 相。用该方法还可以合成核壳结构上转换发光材料。Zhang^[26] 报道了在氮气保护下 310 °C 反应 1 小时, 得到 $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 晶体, 将 $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 作为核用相同方法合成了核壳结构的 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}, \text{Er} @ \text{NaYF}_4 : \text{Yb}, \text{Tm}$, 结构均为 β 相, 形貌为六角形状, 核和核壳的平均粒度分别为 19.2 nm 和 23.2 nm, 核壳结构比核表现出更有效的光热转换性能^[27]。Kale^[28] 用 KOH 代替相同数量的 NaOH, 合成的 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}, \text{Tm}$ 晶相和形貌仍为 β 相和六角棱柱状, 只是增大晶体粒度, K^+ 没有进入到 NaYF_4 晶格中, 添加 K^+ 含量为 20% (摩尔分数) 比未添加 K^+ 上转换发光强度增加 4 倍。

3.2.2 有机稀土作为前驱体

用油酸稀土、乙酸稀土和硬脂酸稀土等有机稀土作为前驱体, 在 OA 和 ODE 的混合溶剂温度高于 300 °C 下, 合成出 $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 晶体。Liu^[29] 将硬脂酸稀土、NaF 加入到 OA 和 ODE 体积比为 1 : 1 的混合溶液中, 在 Ar 保护下, 在温度 320 °C ~ 330 °C 反应 15 min ~ 60 min, 合成的 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 均为 β 相; 反应温度 330 °C 反应 15 min, 得到单分散、平均直径为 50 nm 的晶体。

具有上转换发光强和相对小粒度的纳米晶体是其生物医学应用的基本要求, 然而, 合成具有发射强的上转换光、粒度小的和单分散的 β -相纳米晶仍然是一个巨大的挑战, 因此, 提高 β 相成核速率并同时减缓其生长速率对于合成小尺寸的 $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{RE}^{3+}$ (RE = Er, Ho 和 Tm) 纳米晶体是至关重

要的。Li^[30] 在油酸稀土中加入油酸钠、OA、OM 和 ODE, 在氩气保护下溶液加热到 100 °C 反应 60 min, 然后加入 NH_4F , 在 300 °C 反应 30 min, 合成出 $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 晶体。Na⁺ 和 F⁻ 含量对晶体颗粒尺寸起着重大作用, 当 Na⁺ : RE³⁺ : F⁻ 摩尔比由 2.5 : 1 : 4 变为 6 : 1 : 4 时, 晶体粒度从 8 nm 升高到 12.7 nm, 但在摩尔比为 4 : 1 : 4 和 6 : 1 : 4 时, 晶体中存在副产品 NaF。当 Na⁺ : RE³⁺ : F⁻ 摩尔从 4 : 1 : 4 升高到 8 : 1 : 8 时, 晶体粒度从 9.06 nm 降低到 5.4 nm, 调整 Na⁺ : RE³⁺ : F⁻ 摩尔比也可以合成出粒度 < 10 nm 的 β 相上转换发光晶体。OM 可调节 $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 颗粒尺寸, 随着 OM 量增大晶体粒度减小, 最小晶体直径为 5 nm; 由于 OA 有利于形成 α 相, 在反应温度 > 250 °C 时, OM 与 OA 发生缩合反应形成 N-油酰胺 (OOA), 当 OA 浓度高于 OM 时, OM 在成核过程中就消耗完, 形成的 OOA 与纳米晶表面亲和能力介于 OA 和 OM 之间, 在反应过程中 OA 浓度降低有利于 α 相向 β 相转化, 中性 OOA 与 OM 一样促进形成 β 相; 通过控制反应条件, 合成具有 4.5 nm ~ 15 nm 的可控直径的 $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米晶体^[31]。

3.2.3 高温熟化相转变

利用溶剂热法在低温首先合成小颗粒的 $\alpha\text{-NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 晶体, 然后在高温下通过 Ostwald 熟化法转变为纯的 $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 晶体, 在熟化过程中 α 相晶体快速溶解, 形成溶解度较低的 β 相晶核, 随着 α 相晶体溶解, β 相晶体迅速增大。Rinkel^[32] 在合成 α 相晶体前驱体时, Na⁺ : RE³⁺ : F⁻ 摩尔比对在 Ostwald 熟化过程中 α 相转化 β 相具有一定的影响。当 Na⁺ : RE³⁺ : F⁻ 摩尔比为 5 : 9 : 32 时, 合成的 α 相 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 晶体不能转化为 β 相; 而摩尔比为 8 : 1 : 11 时, 在反应时间 1 h 内就可以完全转化为 β 相, 并且晶体具有平均粒度为 5.3 nm; β 相晶体平均粒度随 Na⁺ : RE³⁺ 摩尔比升高而降低。

油酸钠和油酸稀土摩尔比变化对 β 相晶种成

核具有一定的影响。当 Na⁺: RE³⁺ 摩尔比较低时, 易形成 α 相晶体, 随后在高温下反应形成的 β 相晶种数量较少, 易于产生大颗粒 β 相晶体; 当增大 Na⁺: RE³⁺ 摩尔比, β 相晶种数量也增加, 易于形成小颗粒 β 相晶体^[33]; Na⁺: RE³⁺: F⁻ 摩尔比分别为 2:1:5 和 8:1:11 时, 首先生成的 α 相晶体粒度均为 3 nm~4 nm, α 相晶体在新的 OA 和 ODE 溶剂中反应, 温度为 300 °C, 完全转化为 β 相晶体反应时间分别为 100 min 和 40 min, 粒度分别为 42 nm 和 5 nm^[34]。

3.2.4 掺杂稀土离子

α 相晶体结构具有高对称性阳离子位点, 其中 Na⁺ 和 RE³⁺ 随机占据萤石结构阳离子位置; β 相晶体结构由 F⁻ 有序阵列组成, 有序的 F⁻ 阵列提供两种类型的阳离子位点: 一个被 Na⁺ 占据, 另一个被 RE³⁺ 和 Na⁺ 随机占据, 导致阳离子电子云畸变以适应结构变化。掺杂离子半径比 Y³⁺ 小的敏化剂 Yb³⁺ 和激活剂 Er³⁺ 对 NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ 晶体粒度具有一定的影响, 随着 Yb³⁺ 掺杂增大, 晶体平均粒度增大; 随着 Er³⁺ 掺杂量增大, 晶体平均粒度降低^[25]。近年来, 研究重点是掺杂离子半径较大的 Gd³⁺, 掺杂 Gd³⁺ 增加了偶极极化率而呈现高趋势的电子云畸变, 因此有利于诱导 NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺/Tm³⁺ 晶体从 α 相向 β 相转变。Wang^[13] 研究了未掺杂 Gd³⁺ 需要在反应温度 300 °C 以上才能合成的 β -NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ 晶体, 晶体平均直径为 25 nm; 而掺杂 30% Gd³⁺ 的晶体, 不但降低了晶体尺寸还降低了形成 β 相晶体的反应温度, 晶体平均直径为 10 nm, 反应温度降低到 230 °C 时仍为 β 相晶体。通常情况下, 在反应温度 300 °C 以下, 合成的 NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ 为 α 和 β 混合相; 而在相同反应温度下, 掺杂 Gd³⁺ 合成的 NaYF₄: Gd³⁺, Yb³⁺, Tm³⁺ 为纯的 β 相, 它的外径为 18 nm、形貌为纯六边形板状; 表明掺杂离子半径大于 Y³⁺ 的 Gd³⁺ 有助于稳定 β 相, α 相的 NaYF₄ 比 NaGdF₄ 更具能量稳定性, β 相的 NaGdF₄ 比 NaYF₄ 更具能量稳定性^[35]。Gd³⁺ 掺杂量从 0 增加到 20%

(摩尔分数), β -NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺, Gd³⁺ 平均粒度从 25 nm 降低到 8 nm, 较大半径 Gd³⁺ 代替较小半径 Y³⁺, 晶体表面的电子电荷密度增加, 由于电荷排斥增加, 减缓负离子 F⁻ 向表面的扩散, 导致 β -NaYF₄ 纳米颗粒的减小, 随着 Gd³⁺ 掺杂量的增加, 颗粒减小更加明显^[36]。用有机溶剂热法可以合成粒度 < 10 nm、高均匀性、单分散性和发射明亮的上转换发光晶体^[37]。

4 展望

综述了用各种方法合成 β -NaYF₄: Yb³⁺, RE³⁺ (RE=Er、Tm 和 Ho) 上转换发光晶体, 总结了合成条件、表面活性剂和掺杂离子对上转换荧光材料相结构、粒度和形貌的影响。

1. 水热法是在相对较低的温度和一定压力下合成上转换发光晶体材料的有效方法, 用有机试剂辅助水热法, 有机试剂不仅可以与 RE³⁺ 生成配合物又可以作为表面活性剂, 通过有机试剂的选择和条件控制可以精确控制粒度、形貌、晶相结构和结晶度, 但水热法合成的晶体无论条件怎样优化粒度均在 20 nm 以上, 很难合成出粒度在 10 nm 以下、单分散的上转换晶体材料。

2. 用有机溶剂热法既可以合成微米级上转换晶体材料, 又可以合成粒度 < 10 nm、高均匀性、单分散性的晶体材料, 通过调配前驱体比例、反应温度和掺杂 Gd³⁺ 等条件, 合成不同粒度、形貌的 β 相上转换晶体, 有望成为上转换晶体材料首选合成方法, 但该方法还存在有机试剂加入量大、成本高等不足, 需进一步研究有机试剂的回收、再利用技术。

3. 尽管近年来取得了令人瞩目的进展, 但寻找新方法以获得更好的上转换发光材料性能或所需的纳米尺度特性, 特别是在生物医学领域应用的粒度 < 10 nm 的核壳型上转换发光材料合成方法以及拓展晶体材料应用领域, 仍然是重点研究方向。

参考文献:

- [1] 马亚鑫, 门正兴, 郑金辉, 王晓霞. 镧系离子掺杂 NaLuF_4 纳米晶的可控合成及上转换发光性质研究[J]. 稀土, 2019, 40(3):102-108.
- Ma Y X, Men Z X, Zheng J H, Wang X X. Controllable synthesis and upconversion luminescence of lanthanide-doped[J]. Chinese Rare Earths, 2019, 40(3):102-108.
- [2] Dutta J, Rai V K. APTES modified GO-PEI- $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: NaYF_4 upconverting nanoparticles hybrid film based optical pH sensor and NIR photoelectric response[J]. IEEE Sensors Journal, 2019, 19(10):3609-3615.
- [3] Li X, Yang L, Zhu Y, Zhong J, Chen D. Upconversion of transparent glass ceramics containing $\beta\text{-NaYF}_4$: Yb^{3+} , Er^{3+} nanocrystals for optical thermometry[J]. RSC Advances, 2019, 9(14):7948-7954.
- [4] 王松, 程晓红, 梁桂杰, 钟志成. 稀土上转换发光纳米晶的发光调控及传感应用[J]. 稀土, 2017, 38(1):114-125.
- Wang S, Cheng X H, Liang G J, Zhong Z C. Rare earth upconversion nanocrystals: optical properties tuning and application in sensing[J]. Chinese Rare Earths, 2017, 38(1):114-125.
- [5] Qi W, Wu Q, Shapter J G, Duan M, Yang S, Gao G. Enhancing upconversion luminescence efficiency via chiral $\beta\text{-NaYF}_4$: $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ microcrystals based on mesoscale regulation[J]. ACS Omega, 2018, 3(12):18730-18738.
- [6] Li X, Ma Z, Wang Y, Ren F, Xu R. The effect of reaction parameters on the structural NaYF_4 microcrystals[J]. Advanced Materials Research, 2014, 1044-1045:141-144.
- [7] Chen Y S, Hao X L, Zhou J P, Jiao Y, He W, Wang H H, Lu J X, Yang S E. The size-dependent upconversion luminescence properties of $\beta\text{-NaYF}_4$: Yb^{3+} , Ho^{3+} , microprisms[J]. Materials Letters, 2012, 83:49-51.
- [8] 黄清明, 俞建长. $\text{Sc}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺六方 NaYF_4 纳米粒子的上转换发光特性[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(7):1170-1174.
- Huang Q M, Yu J C. Up-conversion luminescence characteristic of $\text{Sc}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tridoped nano hexagonal NaYF_4 [J]. Journal of Chinese Ceramic Society, 2011, 39(7):1170-1174.
- [9] Wang C, Cheng X. Controlled hydrothermal growth and tunable luminescence properties of $\beta\text{-NaYF}_4$: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ microcrystals[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 617:807-815.
- [10] Dyck N C, van Veggel F C, Demopoulos G P. Size-dependent maximization of upconversion efficiency of citrate-stabilized β -phase NaYF_4 : Yb^{3+} , Er^{3+} crystals via annealing[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2013, 5(22):11661-11667.
- [11] Wang Y, Cai R, Liu Z. Controlled synthesis of NaYF_4 : Yb, Er nanocrystals with upconversion fluorescence via a facile hydrothermal procedure in aqueous solution[J]. Crystengcomm, 2011, 13(6):1772-1774.
- [12] Ding M Y, Lu C H, Song Y, Ni Y, Xu Z. Hydrothermal synthesis of ordered $\beta\text{-NaYF}_4$ nanorod self-assemblies with multicolor up- and down-conversions[J]. Crystengcomm, 2014, 16(6):1163-1173.
- [13] Wang F, Han Y, Lim C S, Lu Y H, Wang J, Xu J, Chen H Y, Zhang C, Hong M H, Liu X G. Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping[J]. Nature, 2010, 463(7284):1061-1065.
- [14] Tao F, Shen Z, Wang Z, Shu D, Liu Q, Sun Y F. Oxalic acid-assisted hydrothermal synthesis and luminescent of hexagonal NaYF_4 : Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}/\text{Er}$) micro/nanoplates[J]. Journal of Nanomaterials, 2017, 2017:1-10.
- [15] Wang J, Du Z, Hojamberdiev M, Zheng S, Xu Y. Oxalate-assisted morphological effect of NaYF_4 : Yb^{3+} , Er^{3+} on photoelectrochemical performance for dye-sensitized solar cells[J]. Journal of Rare Earths, 2018, 36(4):353-358.
- [16] Yu X, Li M, Xie M, Chen L, Li Y, Wang Q. Dopant-controlled synthesis of water-soluble hexagonal NaYF_4 , nanorods with efficient upconversion fluorescence for multicolor bioimaging[J]. Nano Research, 2010, 3

- (1):51-60.
- [17] Wu S, Ning Y, Zhang S. Hydrothermal synthesis of β -NaYF₄:Yb,Er nanocrystals with upconversion fluorescence using tetraethylene pentamine as chelating ligand[J]. Journal of Nanomaterials, 2012, 2012:1-8.
- [18] 武利民,李瑞霞,付文强,陈研文,杜红丽,郭栋才. β -NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺上转换发光材料的可控合成及其发光性能[J]. 中国有色金属学报,2014, 24(7):1831-1838.
- Wu Limin, Li Ruixia, Fu Wenqiang, Chen Yanwen, Du Hongli, Guo Dongcai. Controlled synthesis and up-conversion luminescence properties of β -NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ nanocrystals[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(7):1831-1838.
- [19] 唐雨榕,张玉,刘睿,苏颖颖 吕弋. NaYF₄:Yb,Er 纳米粒子作为过氧化物模拟酶用于尿酸检测[J]. 分析化学,2013, 41(3):330-336.
- Tang Yurong, Zhang Yu, Liu Rui, Su Yingying Lu Yi. Application of NaYF₄:Yb,Er nanoparticles as peroxidase mimetics in uric acid detection[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, 41(3):330-336.
- [20] Liu S T, De G, Xu Y S, Wang X, Liu Y, Cheng C Y, Wang J X. Size, phase-controlled synthesis, the nucleation and growth mechanisms of NaYF₄:Yb/Er nanocrystals[J]. Journal of Rare Earths, 2018, 36(10):1060-1066.
- [21] Ye X, Collins J E, Kang Y, Chen J, Chen D T N, Yodh A G, Murray C B. Morphologically controlled synthesis of colloidal upconversion nanophosphors and their shape-directed self-assembly[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2010, 107(52):22430-22435.
- [22] Tian Q, Tao K, Li W, Sun K. Hot-injection approach for two-stage formed hexagonal NaYF₄:Yb,Er nanocrystals[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(46):22886-22892.
- [23] Wang Q, Tan M C, Zhuo R, Kumar G A, Riman R E. A solvothermal route to size- and phase-controlled highly luminescent NaYF₄:Yb,Er up-conversion nanocrystals[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2010, 10(3):1685-1692.
- [24] Li D, Shao Q, Dong Y, Jiang J. A facile synthesis of small-sized and monodisperse hexagonal NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ nanocrystals[J]. Chemical Communications, 2014, 50(97):15316-15318.
- [25] Li Z, Li Y, Zhang X, Wang L, Hu B, Zhang Y, Gu H, Chen W. Systematic synthesis and optical property studies of monodisperse NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ nanocrystals with pure hexagonal phase[J]. Science of Advanced Materials, 2017, 9(3-4):624-629.
- [26] Zhang Y, Chen B, Xu S, Li X, Zhang J, Sun J, Zheng H, Tong L, Sui G, Zhong H, Xia H, Hua R. Dually functioned core-shell NaYF₄:Er³⁺/Yb³⁺@NaYF₄:Tm³⁺/Yb³⁺ nanoparticles as nano-calorifiers and nano-thermometers for advanced photothermal therapy[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1):11849(1-12).
- [27] Ye S, Xiao P, Liao H, Li S, Wang D. Fast synthesis of sub-10 nm β -NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺@NaYF₄ core-shell upconversion nanocrystals mediated by oleate ligands[J]. Materials Research Bulletin, 2018, 103:279-284.
- [28] Kale V, Soukka T, Hölsä J, Lastusaari M. Enhancement of blue upconversion luminescence in hexagonal NaYF₄:Yb,Tm by using K and Sc ions[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2013, 15(8):1850(1-12).
- [29] Liu D, Zhao D, Zhang D, Zheng K, Qin W. Synthesis and characterization of upconverting NaYF₄:Er³⁺,Yb³⁺ nanocrystals via thermal decomposition of stearate precursor[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011, 11(11):9770-9773.
- [30] Li H, L Xu, G Chen. Controlled synthesis of monodisperse hexagonal NaYF₄:Yb/Er nanocrystals with ultrasmall size and enhanced upconversion luminescence[J]. Molecules, 2017, 22(12):2113(1-10).
- [31] Ostrowski A D, Chan E M, Gargas D J, Katz E M, Han G, Schuck P J, Milliron D J, Cohen B E. Controlled synthesis and single-particle imaging of bright, sub-10 nm lanthanide-doped upconverting nanocrystals[J]. Acs Nano, 2012, 6(3):2686-2692.
- [32] Rinkel T, Nordmann J, Raj A N, Haase M. Ostwald-ripening and particle size focussing of sub-10 nm NaYF₄

- upconversion nanocrystals. [J]. *Nanoscale*, 2014, 6 (23):14523-14530.
- [33] Homann C, Krukewitt L, Frenzel F, Grauel B, Würth C, ReschGenger U, Haase M. $\text{NaYF}_4 : \text{Yb,Er}/\text{NaYF}_4$ Core/shell nanocrystals with high upconversion luminescence quantum yield[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(28):8765-8769.
- [34] Rinkel T, Raj A N, Dühnen S, Haase M. Synthesis of 10 nm $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Yb,Er}/\text{NaYF}_4$ core/shell upconversion nanocrystals with 5 nm particle cores[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(3):1164-1167.
- [35] Yin D, Song K, Ou Y, Wang C, Liu B, Wu M. Synthesis of NaYF_4 , NaLuF_4 and NaGdF_4 -based upconversion nanocrystals with hydro (solvo) thermal methods [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, 13(6):4162-4167.
- [36] Shi F, Zhao Y. Sub-10 nm and monodisperse $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Yb,Tm,Gd}$ nanocrystals with intense ultraviolet upconversion luminescence[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(12):2198-2203.
- [37] Hesse J, Klier D T, Sgarzi M, Nsubuga A, Bauer C, Grenzer J, Hebner R, Wislicenus M, Joshi T, Kumke M U, Stephan H. Rapid synthesis of sub-10 nm hexagonal NaYF_4 -based upconverting nanoparticles using thermol[®] 66[J]. *Chemistry Open*, 2018, 7(2):159-168.

Research Progress on Synthesis Methods of Upconversion Luminescent

Crystals $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{RE}^{3+}$

DAI Qiu-bo¹, ZHANG Jun², ZHOU Jian-guo²

(1. Chifeng Product Quality and Measurement Inspection Institute, Chifeng 024005, China;

2. Inner Mongolia Baotou Steel Hefa Rare Earth Co., Ltd., Baotou 014030, China)

Abstract: Rare earth up-converting luminescent crystals emit visible light under the excitation of near-infrared light. Crystals with chemical composition of $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{RE}^{3+}$ (RE=Tm, Ho and Er) are the best materials for emitting green, blue and red visible light. The research status of synthesis of rare earth upconversion luminescent crystals by hydrothermal method, thermal decomposition method and organic solvothermal method are reviewed. The effects of various factors such as organic reagents, molar ratio of precursors, doping Gd^{3+} , reaction temperature and time on the morphology and particle size of β -phase upconversion crystals were systematically described. The synthesis method of core-shell upconversion luminescence crystal with particle size <10 nm applied in biomedical field and the expansion of its application field are prospected.

Key words: rare earth; upconversion luminescent crystal; synthesis method; β -phase