

## 反应温度对 $\text{Na}_3\text{ScF}_6$ : Yb/Er 纳米晶的发光和形貌的影响

张礼刚<sup>1</sup>, 马丽红<sup>1\*</sup>, 赵谏玲<sup>2</sup>, 徐征<sup>2</sup>, 杨海军<sup>1</sup>, 李晨璞<sup>1</sup>,  
王克<sup>1</sup>, 刘桂霞<sup>1</sup>, 柏永清<sup>1</sup>, 沈文梅<sup>1</sup>

1. 河北建筑工程学院理学院, 河北 张家口 075000

2. 北京交通大学教育部发光与光信息重点实验室, 光电子技术研究所, 北京 100044

**摘要** 稀土离子掺杂上转换发光材料(UCNP)在太阳能电池、固体激光、彩色显示、生物成像等领域有着巨大的应用潜力,因而受到广泛的关注。在稀土元素中,钪(Sc)元素既处于第三主族的顶端,又处于过渡元素开始的地方,且具有最小的离子半径,因而具有异于Y, Gd和Lu基材料的物理、化学性质。 $\text{Na}_3\text{ScF}_6$ 化学性质稳定,声子能量低,是一种新型高效的基质材料,但是目前对其研究依然较少。基于此,采用熔剂热方法,以油酸(OA)和十八烯(ODE)作为溶剂,保持OA:ODE=10 mL:10 mL和NaF:Ln<sup>3+</sup>=4:1不变,调节反应温度为260, 280和300 °C时合成了一系列的单斜相 $\text{Na}_3\text{ScF}_6$ :Yb/Er纳米晶。研究结果表明:在合成温度为260 °C时,样品为单斜相的 $\text{Na}_3\text{ScF}_6$ :Yb/Er(PDF No. 47-1221)纳米晶,粒径在20 nm左右;反应温度为300 °C时,样品为单斜相的 $\text{Na}_3\text{ScF}_6$ :Yb/Er(PDF No. 20-1221)纳米晶,粒径在18 nm左右,结晶度高,分散性好。在280 °C时为单斜相的PDF No. 47-1221和PDF No. 20-1221二者的混合相,样品形貌均一,分散性好,粒径在30 nm左右。在980 nm激光的激发下,随着反应温度从260 °C升高到300 °C,样品上转换发光颜色从红光转化为绿色光,发射光强显著增加,约为原来的3.1倍。随后,在反应温度为300 °C时,讨论了样品形貌随时间的演化。仅通过调节反应温度,即实现了 $\text{Na}_3\text{ScF}_6$ :Yb/Er纳米晶上转换发光颜色的可控输出,这不仅提供了一种红绿光的调节方法,而且补充了钪基氟化物的研究,拓宽了钪基纳米材料的应用范围。

**关键词** 六氟钪三钠;上转换发光;反应温度;红光

**中图分类号:** O611.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)10-3068-05

### 引言

近年来,稀土离子掺杂上转换发光材料(UCNP),由于在生物成像、太阳能电池、光动力治疗、固体激光等领域具有巨大的潜在应用价值,因而受到广泛的关注<sup>[1-3]</sup>。新型稀土离子(Ln<sup>3+</sup>)掺杂的氟化物纳米粒子与有机荧光染料和量子点等传统发光材料相比,具有低声子能量,低毒性、长发光寿命、尖锐的发射带宽和高光稳定性等优点<sup>[4]</sup>。特别是,最近这些材料被开发出一类新的荧光探针,在生物成像和医学检测方面具有广阔的应用前景<sup>[5-6]</sup>。

过去的十年中, Y<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>和Lu<sup>3+</sup>基纳米材料,如

$\text{NaYF}_4$ ,  $\text{NaGdF}_4$ 和 $\text{NaLuF}_4$ 基质材料得到了广泛的研究<sup>[7-9]</sup>。然而, $\text{Na}_3\text{ScF}_6$ 作为另一种重要的基质材料却很少报道。在稀土元素中,钪元素具有最小的离子半径,处于III V主族的顶端,又处于过渡元素开始的地方。具有独特的电子结构和异于Y/Gd/Lu基氟化物的光学性质。Huang等使用油酸(OA)和1-十八烯(ODE)作为溶剂,采用熔剂热方法合成了 $\text{Na}_x\text{ScF}_{3+x}$ 纳米晶,并首次报道了 $\text{NaScF}_4$ 是一种优良的基质材料,当掺杂Yb<sup>3+</sup>和Er<sup>3+</sup>时,具有异于 $\text{NaYF}_4$ :Yb/Er的发光特性,表现出强烈的红色上转换发光。他们通过调节OA/ODE比例,NaF/Ln<sup>3+</sup>可控合成了 $\text{Na}_x\text{ScF}_{3+x}$ 的形貌和晶相<sup>[10-12]</sup>。Pang等采用热解氟乙酸盐合成单分散的 $\text{Na}_x\text{ScF}_{3+x}$ 纳米晶,通过改变Na<sup>+</sup>/Sc<sup>3+</sup>比例将单斜相

收稿日期:2021-11-16, 修订日期:2022-06-15

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFB0401302),北京市科技新星计划项目(Z19110001119005),河北省教育厅自然科学重点项目(ZD202141),河北建筑工程学院博士启动金项目(B-201904, B-202004),河北建筑工程学院学术团队创新能力提升项目(TD202011)资助

作者简介:张礼刚,1978年生,河北建筑工程学院理学院副教授 e-mail: zlg\_33@163.com

\* 通讯作者 e-mail: mlh\_022@163.com

$\text{Na}_3\text{ScF}_6$  调整为六方相  $\text{NaScF}_4$ <sup>[13]</sup>；Cao 等通过调节 Na/F/Sc 的比例和  $\text{Ln}^{3+}$  掺杂浓度，可控合成了  $\text{ScF}_3$  或  $\text{NaScF}_4$  纳米/微晶体的相、形貌和尺寸<sup>[14]</sup>。Ai 等使用单晶 X 射线衍射确定了  $\text{NaScF}_4$  晶体的晶体结构<sup>[15]</sup>。Pang 等使用简便的水热法和乙醇作为溶剂，首次合成水溶性的具有强烈的红色发光的六方相  $\text{NaScF}_4$  : Yb/Er 纳米晶<sup>[16]</sup>。Zhang 等使用水热法合成水溶性六方  $\text{NaScF}_4$  : Yb/Er 纳米晶，并通过调整反应时间使  $\text{NaScF}_4$  : Yb/Er 纳米晶中的绿色变为红色<sup>[17]</sup>。Mao 等采用去离子水这一单一溶剂成功的合成了  $\text{NaScF}_4$  : Yb/Er 晶体，样品表现出强烈的绿色和红色 UC 发射，并表现出温度敏感性；通过改变添加剂的类型来实现形貌控制，并探索形貌与发光性能之间的关系<sup>[18]</sup>。Xiang 等采用熔剂热方法合成了一系列  $\text{NaScF}_4$  :  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  晶体，通过  $\text{Mn}^{2+}$  离子掺杂实现了强烈的单红光发射，并表现出优异的温度传感特性<sup>[19]</sup>。然而反应温度和反应时间对晶相、光谱、形貌的也具有重要的影响。以油酸和 1-十八烯作为溶剂，采用熔剂热方法合成了一系列  $\text{Na}_3\text{ScF}_6$  纳米晶体；通过调节反应温度和反应时间，讨论了反应温度和时间对形貌、晶相和发光性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

实验所用的药品有：六水氯化铒 ( $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.99%)、六水氯化铈 ( $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.99%)、六水氯化镱 ( $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.99%) 购置与济宁天亿新材料有限公司，氟化钠 (NaF) 购自北京化工厂；油酸 (OA)、1-十八烯 (ODE) 和无水乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) 为分析纯，购自四川西陇化学试剂有限公司。所有试剂均直接使用。

### 1.2 样品制备

样品采用熔剂热方法制备，具体合成步骤如下：

(1) 按照先自来水后纯水，无水乙醇的顺序，将需要用到的实验容器和量器洗好，并用吹风机吹干备用。

(2) 用天平按照 78 : 20 : 2 的比例称取  $\text{ScCl}_3$ 、 $\text{YbCl}_3$  和  $\text{ErCl}_3$  稀土氯化物共 2 mmol，分别放入 50 mL 三口瓶中，分别加入油酸(OA)和十八烯(ODE)各 10 mL；在氮气保护下，不断用磁力搅拌器搅拌，加热至 160 °C，并保持 30 min，使形成均一的浅黄色溶液。

(3) 停止加热，自然冷却至室温，将 8 mmol NaF 溶于 5 mL 无水甲醇，缓慢加入到上述溶液中，搅拌、加热到 60 °C，保持 40 min，蒸发掉溶液中的甲醇。

(4) 在氮气保护下缓慢加热至 100 °C，保温 10 min，促使溶液形核，并蒸发掉溶液中的水蒸气。

(5) 以 20 °C · min<sup>-1</sup> 的升温速率快速加热至 300 °C，并保持 90 min。

(6) 自然冷却到室温，加入 10 mL 乙醇和环己烷的混合溶液，超声 10 min 清洗，采用 10 000 r · min<sup>-1</sup> 的速度离心，反复洗涤、离心 4~5 次，得到  $\text{NaScF}_4$  : Yb/Er 白色样品，将一部分样品分散保存在环己烷中，用以做透射电镜实验；其余白色固体样品分别置于烘箱中 60 °C 保温干燥 24 h，获

得白色粉末。

(7) 改变反应温度分别为 260 和 280 °C，重复上述实验，合成一系列  $\text{NaScF}_4$  : Yb/Er 白色纳米晶。

### 1.3 表征

采用 Mini Flex 600 X 射线衍射仪测试材料的结构，采用 HEOL-3000F 透射电镜观察样品的形貌和尺寸；激发光源为 980 nm 半导体激光器，采用卓立汉光 Zolix-Omni-500λ 荧光光谱仪记录上转换发射光谱；采用佳能 1Da Mark II 拍摄发光颜色照片，所有样品测试均在室温下进行。

## 2 结果与讨论

图 1 是采用熔剂热方法在反应温度为 260, 280 和 300 °C 时合成样品的 XRD 图，与标准卡片比对可以看出，在 260 °C 时，样品衍射图样和 PDF 标准卡片 No. 47-1221 完全一致，说明生成了单斜相的  $\text{Na}_3\text{ScF}_6$  晶体，未见多余的衍射峰，样品比较纯。随着温度升高至 280 °C，24.55° 的衍射峰逐渐减小，到 300 °C 时，该衍射峰完全消失。在温度为 300 °C，样品的衍射峰和 PDF 卡片 No. 20-1153 一致，说明生成了另一种单斜相的  $\text{Na}_3\text{ScF}_6$  晶体，在 280 °C 时，样品为两种单斜结构的混合相。

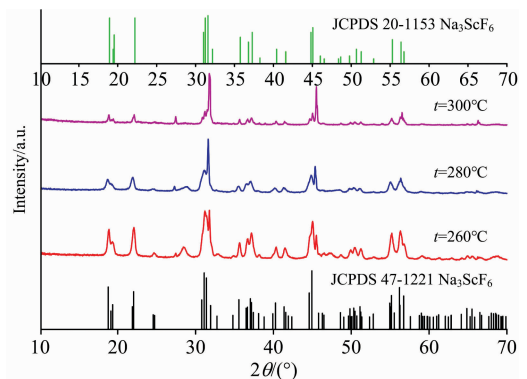


图 1 不同合成温度的  $\text{Na}_3\text{ScF}_6$  : Yb/Er 纳米晶 X 射线衍射图  
Fig. 1 XRD diffraction patterns of  $\text{Na}_3\text{ScF}_6$  : Yb/Er nanocrystals synthesized under different reaction temperatures

图 2 为反应温度分别为 260, 280 和 300 °C 时合成  $\text{Na}_3\text{ScF}_6$  样品的 TEM 图，从图中可以看出样品呈球形，粒径有 20 nm 左右，粒径均一，部分粒子发生了团聚。在反应温度为 280 °C 时，样品的形貌没有发生太大的变化，粒径有所增加，约有 30 nm，样品形貌均一，分散性好。当反应温度到 300 °C 时，此时样品的形貌非常清晰，结晶度高，分散性好，呈六角形的晶体。

不难看出，反应温度对样品形貌，粒径有较大影响，反应温度为 260 和 280 °C 时，样品均为球形，粒径分别为 20 和 30 nm；300 °C 时样品呈六角形，粒径在 18 nm 左右。这说明反应温度增加有利于六角形粒子的形成。

为探讨反应保温时间对形貌的影响，保持其他的反应条件不变(保持稀土离子的摩尔比例不变，反应温度为 300 °C，

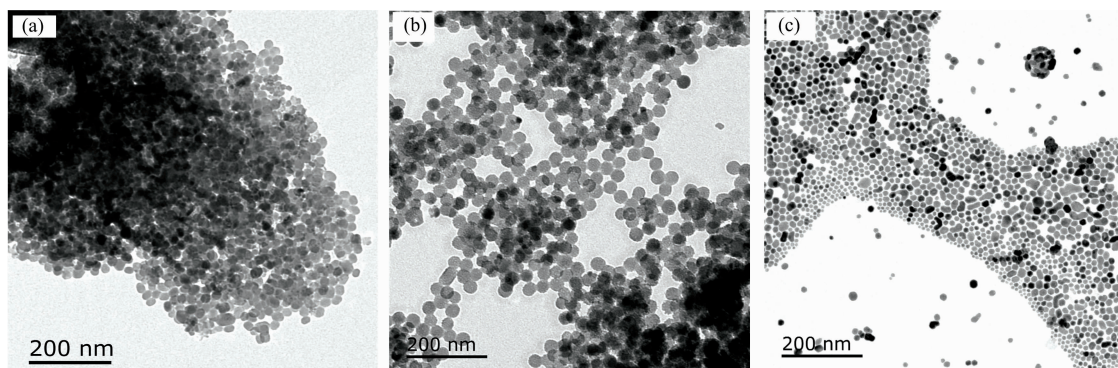


图 2 不同反应温度合成的  $\text{Na}_3\text{ScF}_6$  样品 TEM 图

(a): 260 °C; (b): 280 °C; (c): 300 °C

Fig. 2 Transmission electron microscope (TEM) patterns of  $\text{Na}_3\text{ScF}_6 : \text{Yb/Er}$  samples obtained at different reaction temperatures

(a): 260 °C; (b): 280 °C; (c): 300 °C

OA : ODE=10 mL : 10 mL), 在反应温度达到 300 °C 保温时, 开始计时, 在第 0, 30, 60 和 90 min 时, 用注射器抽取样品, 滴入环己烷中, 做透射电镜测试, 样品形貌随时间的演化如图 3 所示。

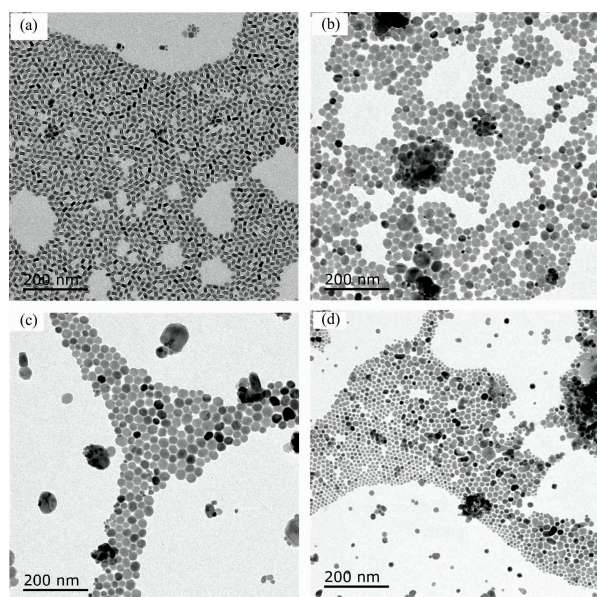


图 3 不同保温时间的  $\text{Na}_3\text{ScF}_6 : \text{Yb/Er}$  透射电镜图

(a): 0 min; (b): 30 min; (c): 60 min; (d): 90 min

Fig. 3 Transmission electron microscope images of  $\text{Na}_3\text{ScF}_6 : \text{Yb/Er}$  samples with different soaking times

(a): 0 min; (b): 30 min; (c): 60 min; (d): 90 min

当反应保温时间为 0 min 时, 制备的样品呈纺锤形, 宽约 5 nm, 长约 10 nm, 分散性好, 粒径均一。当反应保温时间为 30 min 时, 样品演化为六角形, 粒径在 25 nm 左右, 结晶度较低, 分散性好。当反应保温时间为 60 min 时, 样品呈现六角形, 粒径在 30 nm 左右, 粒径均一。当反应保温时间为 90 min 时, 样品呈六角形结晶度好, 形貌没有太大变化, 样品粒径不太均一。

从图 4(a) 中可以看到样品在 520, 540, 650 和 660 nm

处有四个发光峰, 绿光的发光峰主要集中在 520 和 540 nm 处, 随着温度的提高, 绿光的发光峰急剧的升高; 而红光的发光峰(650, 660 nm)略有增大, 使得样品整体上看去, 发光颜色由红色光向绿色光转变, 如图 4(b) 所示。

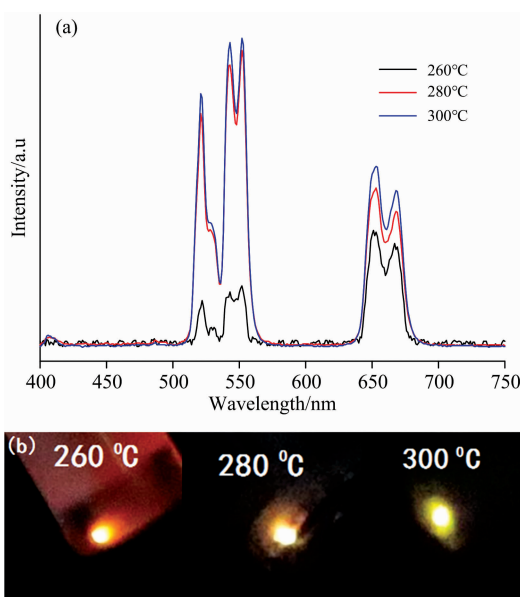


图 4 室温下, 在 980 nm 激光器激发下, (a) 样品的上转换荧光光谱; (b) 佳能相机拍摄的发光照片

Fig. 4 Under 980 nm excitation at room temperature, (a) up-conversion fluorescence spectra of samples and (b) luminescence photos from Canon camera

结合图 5 上转换过程能级跃迁示意图, 从中可以看出有三个经典的上转换发光峰集中在 520, 540 和 655 nm, 这些发光峰分别是  $\text{Er}^{3+}$  三个能级  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁发射的, 如图 5 所示, 当反应温度从 260 °C 升高到 300 °C 时, 520 和 540 nm 绿色发光强度剧烈增强超过了 650 nm 的红色发光, 这种现象可以很容易的肉眼观察到, 发光颜色从红光变到绿光, 这可能与晶体缺陷有关系<sup>[20]</sup>。随着反应温度的升高, 晶体的结晶度越来越好, 虽然

晶粒的大小没有发生明显的增大, 但是晶粒的缺陷越来越少, 从而使得  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4F_{9/2}$  能级非辐射跃迁减弱, 大大增加了  $\text{Er}^{3+}$  的  $^2H_{11/2}$  和  $^4S_{3/2}$  两个能级的粒

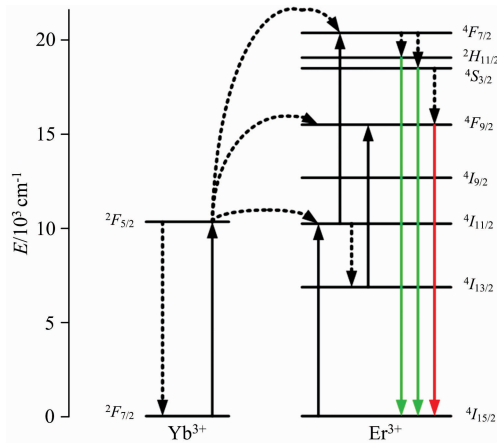


图 5 980 nm 激发下,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  上转换过程能级跃迁示意图

Fig. 5 Schematic energy diagram of  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  of UC process under 980 nm excitation

子数目, 加强了绿光发射, 以致于绿光的发射强度高于红光的发射强度。如图 4(b)所示, 裸眼看上去上转换发光很明显的从红色光变到绿色光。

### 3 结 论

采用熔剂热方法, 以油酸和十八烯作为溶剂, 通过调节反应温度为 260, 280 和 300 °C 合成了一系列的单斜相  $\text{Na}_3\text{ScF}_6 : \text{Yb/Er}$  纳米晶。在反应温度为 260 °C 时, 样品为单斜相的  $\text{Na}_3\text{ScF}_6 : \text{Yb/Er}$  (PDF No. 47-1221) 纳米晶, 粒径在 20 nm 左右; 反应温度为 300 °C, 样品为单斜相的  $\text{Na}_3\text{ScF}_6 : \text{Yb/Er}$  (PDF No. 20-1221) 纳米晶, 样品粒径在 18nm 左右, 结晶度高, 分散性好。随着反应温度从 260 ~ 300 °C 变化, 样品在 980 nm 激光照射下, 上转换发光颜色从红光转化为绿光, 发光光强显著增加。随后, 在反应温度为 300 °C 时, 讨论了样品形貌随时间的演化。 $\text{Na}_3\text{ScF}_6$  红色上转换发光可用于组织深部的生物成像和温度传感, 是一种新型的荧光探针。这项工作补充了钪基氟化物材料的研究, 拓宽了钪基氟化物纳米材料的应用范围。

### References

- [ 1 ] Hong A R, Kyhm J H, Kang G, et al. Nano Letters, 2021, 21(11): 4838.
- [ 2 ] ZHAO Xiao-yan, QI Qian-yu, WANG Hong-shui(赵晓艳, 齐倩玉, 王洪水). Journal of Functional Materials(功能材料), 2020, 51(10): 10129.
- [ 3 ] Li C Y, Chen G C, Zhang Y J, et al. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(35): 14789.
- [ 4 ] ZHANG Li-gang, ZHAO Su-ling, XU Zheng, et al(张礼刚, 赵谡玲, 徐 征, 等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2019, 40(7): 829.
- [ 5 ] DONG Jun, ZHANG Chen-xue, CHENG Xiao-tong, et al(董 军, 张晨雪, 程小同, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2021, 70(15): 154208.
- [ 6 ] Yang Z L, Kang Y L, Chu Y T, et al. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(50): 17656.
- [ 7 ] Chen B, Wang Y, Guo Y, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(2): 2327.
- [ 8 ] Sun L L, Shi S S, Geng H C, et al. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(10): 11231.
- [ 9 ] Liu Q, Sun Y, Yang T S, et al. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(43): 17122.
- [ 10 ] Teng X, Zhu Y H, Wei W, et al. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(20): 8340.
- [ 11 ] Pei W B, Wang L L, Wu J S, et al. Crystal Growth & Design, 2015, 15(6): 2988.
- [ 12 ] Pei W B, Chen B, Wang L L, et al. Nanoscale, 2015, 7(9): 4048.
- [ 13 ] Pang M, Feng J, Song S Y, et al. CrystEngComm, 2013, 15(35): 6901.
- [ 14 ] Cao J J, Yuan L, Hu S S, et al. CrystEngComm, 2016, 18(31): 5940.
- [ 15 ] Ai Y, Tu D T, Zheng W, et al. Nanoscale, 2013, 5(14): 6430.
- [ 16 ] Pang M, Zhai X S, Feng J, et al. Dalton Transactions, 2014, 43(26): 10202.
- [ 17 ] Zhang L G, Zhao S L, Liang Z Q, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 699: 1.
- [ 18 ] Mao Y N, Xian P F, Jiang L, et al. Dalton Transactions, 2020, 49(23): 7862.
- [ 19 ] Xiang G T, Liu X T, Xia Q, et al. Talanta, 2021, 224: 121832.
- [ 20 ] ZHANG Li-gang, ZHAO Su-ling, XU Zheng, et al(张礼刚, 赵谡玲, 徐 征, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(2): 401.

# Effect of Reaction Temperature on the Luminescence and Morphology of $\text{Na}_3\text{ScF}_6 : \text{Yb/Er}$ Nanocrystals

ZHANG Li-gang<sup>1</sup>, MA Li-hong<sup>1\*</sup>, ZHAO Su-ling<sup>2</sup>, XU Zheng<sup>2</sup>, YANG Hai-jun<sup>1</sup>, LI Chen-pu<sup>1</sup>, WANG Ke<sup>1</sup>, LIU Gui-xia<sup>1</sup>, BAI Yong-qing<sup>1</sup>, SHEN Wen-mei<sup>1</sup>

1. School of Science, Hebei University of Architecture, Zhangjiakou 075000, China

2. Key Laboratory of Luminescence and Optical Information (Beijing Jiaotong University), Ministry of Education; Institute of Optoelectronics Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

**Abstract** At present, rare-earth ion-doped up-conversion luminescent materials (UCNP) have attracted widespread attention due to their massive potential of practical application in various fields like color display, biological imaging, solar cells, photodynamic therapy, solid-state lasers and more. Among various rare earth elements, Sc is situated at the top of the third main group and at the beginning of the transition element. With the minimum ionic radius, it demonstrates different physical and chemical properties to Y, Gd, and Lu-based materials. Although  $\text{Na}_3\text{ScF}_6$  is regarded as a new and efficient host material for its consistent chemical properties and low phonon energy, there are still few studies focusing on it. Allowing for this, the solvothermal method was adopted in this study, with oleic acid (OA) and octadecene (ODE) as complexing agents. On the basis of  $\text{OA} : \text{ODE} = 10 \text{ mL} : 10 \text{ mL}$  and  $\text{NaF} : \text{Ln}^{3+} = 4 : 1$ , a series of monoclinic  $\text{Na}_3\text{ScF}_6 : \text{Yb/Er}$  nanocrystals were synthesized at the temperature of 260, 280, and 300 °C, respectively. The phase, microstructure and upconversion luminescence properties of the samples were characterized by X-ray diffractometer, transmission electron microscope and fluorescence spectrometer, respectively. Research indicates: when the reaction temperature reached 260 °C, the sample was monoclinic  $\text{Na}_3\text{ScF}_6 : \text{Yb/Er}$  (PDF No. 47-1221) nanospheres with a particle size of about 20 nm; when the reaction temperature reached 300 °C, the sample was monoclinic phase  $\text{Na}_3\text{ScF}_6 : \text{Yb/Er}$  (PDF No. 20-1221) nanocrystals with a size of about 18 nm, exhibiting high crystallinity and excellent dispersion. Having a mixed phase of PDF No. 47-1221 and PDF No. 20-1221 at 280 °C, the sample demonstrated uniform morphology and excellent dispersion, with a particle size of about 30 nm. Under the excitation of a 980 nm laser, the upconverted luminescence color of the sample shifted from red light to green light when the reaction temperature was raised from 260 to 300 °C, while the luminous intensity showed a significant increase to about 3.1 times the original level. Moreover, a discussion was conducted about the evolution of the sample morphology with time at 300 °C. This work achieves a controllable output of  $\text{Na}_3\text{ScF}_6 : \text{Yb/Er}$  nanocrystal upconversion luminescence color only by adjusting the reaction temperature, which not only provides a simple method for the regulation of red and green light, but also complements scandium-based fluoride and broadened the application scope of scandium-based nanomaterials.

**Keywords**  $\text{Na}_3\text{ScF}_6$ ; Upconversion luminescence; Reaction time; Red light

(Received Nov. 16, 2021; accepted Jun. 15, 2022)

\* Corresponding author