

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20220279

CeF₃: Tb³⁺ 纳米颗粒的一步合成与荧光特性

李 扬, 蔡元学, 明成国, 周爱华, 秦月婷, 王江华
(天津科技大学理学院, 天津 300457)

摘 要: 通过一步水热法成功制备 CeF₃: Tb³⁺ 纳米颗粒。研究样品的晶体结构、形貌和发光性能。通过透射电子显微镜测得 CeF₃: Tb³⁺ 纳米颗粒的平均尺寸约为 55 nm。随着 Tb³⁺ 掺杂浓度的增加, 纳米颗粒的发光强度先增大后减小。研究 CeF₃: Tb³⁺ 纳米颗粒的发光性能, 发现 Ce³⁺→Tb³⁺ 存在明显的能量传递过程。制备的 CeF₃: Tb³⁺ 纳米颗粒在 261 nm 紫外光激发下发出很强的绿光, 因此它在显示器件、荧光探针和防伪等领域具有潜在的应用价值。

关键词: CeF₃: Tb³⁺; 水热法; 纳米颗粒; 荧光

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2023)04-0030-05

One-Step Synthesis and Fluorescence Properties of CeF₃: Tb³⁺ Nanoparticles

LI Yang, CAI Yuanxue, MING Chengguo, ZHOU Aihua, QIN Yueting, WANG Jianghua
(College of Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: CeF₃: Tb³⁺ nanoparticles were successfully prepared by one-step hydrothermal method. Crystal structure, morphology and luminescent properties of samples were studied. The average size of CeF₃: Tb³⁺ nanoparticles was about 55 nm as measured from transmission electron microscope. With the increase of Tb³⁺ doping concentration, the luminescence intensity of nanoparticles increased first and then decreased. The luminescence properties of CeF₃: Tb³⁺ nanoparticles were investigated and it was found that there existed an obvious energy transfer process of Ce³⁺→Tb³⁺. The obtained CeF₃: Tb³⁺ nanoparticles exhibited strong green emission under 261 nm excitation, which has potential applications in the fields of display device, fluorescent probe, anti-counterfeiting and so on.

Key words: CeF₃: Tb³⁺; hydrothermal method; nanoparticles; fluorescence

稀土氟化物因其具有声子能量低、化学稳定性高、折射率高、荧光寿命长和量子产率高等优点, 近年来在显示照明、生物成像、温度传感器等方面得到广泛的研究^[1-3]。在无机氟化物材料中, CeF₃ 材料由于其独特的 4f—5d 电偶极跃迁, 易于将能量传递给其他稀土离子掺杂的材料, 极大地增强了它们在近紫外光区的吸收水平和发光强度, 因此 CeF₃ 成为一种非常好的发光基质; 同时, CeF₃ 材料还具有密度高、响应速度快、抗辐射能力强和掺杂浓度高等优点。因此, CeF₃ 基质越来越受到研究者的关注^[4-7]。除此之外, 这种氟化物材料还具有制备方法多种多样的优

点。2013 年 Sheng 等^[8]以异丙醇为溶剂, 通过溶剂热法制备了 CeF₃: Tm³⁺, Yb³⁺ 微晶, 并将产物置于还原性气氛中经过 400 °C 热处理得到了 CeF₃: 2% Tm³⁺, 7.5% Yb³⁺ 粉末。2017 年, Ladol 等^[9]通过引入不同的有机添加剂(包括十二烷基磺酸钠、聚乙烯吡咯烷酮、十六烷基三甲基溴化铵、油酸、聚乙二醇和柠檬酸钠), 合成一系列不同形貌和尺寸的 Tb³⁺ 掺杂 CeF₃ 和 NaCeF₄ 纳米颗粒。2019 年, Li 等^[10]以 NaNO₃ 和 KNO₃ 为反应介质, 采用熔盐合成法在 350 °C 下加热 4 h 成功合成了 CeF₃ 和 CeF₃: Tb³⁺ 颗粒。然而, 想要采用上述合成方法大规模制备 CeF₃ 材料常常受到许

收稿日期: 2022-12-11; 修回日期: 2023-04-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(61405146, 12174206); 国家重点研发计划项目(2021YFB3502701)

作者简介: 李 扬(1997—), 男, 黑龙江人, 硕士研究生; 通信作者: 蔡元学, 副教授, yuanxue_cai@tust.edu.cn

多限制, 需要提供还原性气氛、进行高温烧结或者添加一些有机表面活性剂。因此, 发展一种能够大规模生产和环境友好的合成方法对充分发挥这些发光材料的潜力至关重要。在各种合成材料的方法中, 水热法因其实验所需温度低、反应条件易控制、产物产率高以及成本较低的特点, 逐渐受到该领域研究者的广泛关注^[11-13]。

本文采用一种简单高效的水热法合成 $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$ 纳米颗粒。通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜和透射电子显微镜对 $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$ 纳米颗粒的结构和形貌进行表征, 并通过激发光谱和发射光谱研究 $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$ 纳米颗粒的发光性能。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

六水合硝酸铈、六水合硝酸铽, 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 氟化铵, 分析纯, 天津市津东天正精细化学试剂厂。

FA1204 N 型电子天平, 上海菁海仪器有限公司; DHG-9075 A 型电热鼓风干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司; 78-1 型磁力搅拌器, 上海上登实验设备有限公司; H1850 型高速离心机, 湖南湘仪离心机仪器有限公司; F-7000 型荧光分光光度计, 日本 Hitachi 公司; Smartlab SE 型 X 射线衍射仪, 日本理学公司; MIRA LMS 型场发射扫描电子显微镜, 捷克 TESCAN 公司; Xplore 30 型能谱仪, 牛津仪器科技(上海)有限公司; JEM-2800 型透射电子显微镜, 日本 JEOL 公司。

1.2 实验步骤

用电子天平称取 0.444 5 g (12 mmol) NH_4F ; 以 NH_4F 的物质的量 12 mmol 作为绝对量, 按照 $(25-0.25x)\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}-0.25x\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}-75\text{NH}_4\text{F}$ 的组成比例(基于物质的量)分别计算出 $x=1, 2, 4, 6, 8$ 时上述原料的用量, 分别称量稀土硝酸盐 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}、\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 并将其加入盛有 10 mL 去离子水的烧杯中并不断搅拌; 将 5 mL NH_4F 水溶液加入稀土盐混合溶液中, 用磁力搅拌器继续搅拌 30 min 后转移至 20 mL 反应釜中; 将反应釜放入电热鼓风干燥箱中, 温度调节为 120°C , 反应 12 h。实验结束, 待反应釜温度降至室温, 将反应釜内衬中的产物移至离心管; 用高速离心机以 10 000 r/min 的转速进行离心, 并依次用去离子水和无水乙醇洗涤; 在 60°C 下真空干燥 12 h, 即得到合成

样品。所有测试和实验均在室温条件下进行。

1.3 样品表征

在 X 射线衍射仪上进行样品 X 射线粉末衍射(XRD)的测试, Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线($\lambda=0.154\ 05\ \text{nm}$); 测试时, 工作电压和电流分别保持在 40 kV 和 40 mA, 扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$, 步长为 0.02° 。使用扫描电子显微镜(SEM)观察样品形貌, 拍摄形貌时加速电压为 3 kV, 能量色散 X 射线谱 mapping(EDS-mapping)检测时加速电压为 15 kV。使用透射电子显微镜(TEM)观察样品的微观结构。使用荧光光谱仪测试稀土发光材料的发光性能, 光谱仪配有 150 W 氙灯作为激发源, 仪器的分辨率为 1 nm; 测试过程中, 扫描速率为 1 200 nm/min, 激发狭缝和发射狭缝设置为 5 nm。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

$\text{CeF}_3: 6\%\text{Tb}^{3+}$ 掺杂样品的 XRD 图谱如图 1 所示。样品的所有衍射峰均能与 CeF_3 标准卡片(JCPD Card No. 08-0045)良好匹配, 说明制备的样品为六方相的 CeF_3 纳米晶。图 1 中没有出现杂质峰, 表明 Tb^{3+} 取代了部分 Ce^{3+} , 成功地掺杂到 CeF_3 基质晶格中。产物的粉末 XRD 数据显示样品在 2θ 为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 的范围内有 20 个特征衍射峰, 强而尖锐的衍射峰表明通过水热法合成的 Tb^{3+} 掺杂 CeF_3 纳米颗粒具有良好的结晶度。通过 Jade 6.0 软件计算得到样品的晶胞参数为 $a=b=0.711\ 3\ \text{nm}$, $c=0.728\ 3\ \text{nm}$, $V=0.319\ 20\ \text{nm}^3$, 与六方 CeF_3 的晶胞参数($a=b=0.711\ 2\ \text{nm}$, $c=0.727\ 9\ \text{nm}$, $V=0.318\ 95\ \text{nm}^3$)基本一致, 这说明 Tb^{3+} 的掺杂对 CeF_3 的晶体结构没有产生明显的影响。

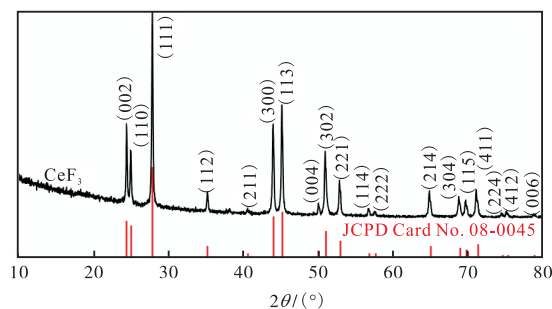


图 1 $\text{CeF}_3: 6\%\text{Tb}^{3+}$ 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of $\text{CeF}_3: 6\%\text{Tb}^{3+}$ sample

2.2 SEM 和 TEM 分析

为了进一步研究 $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$ 样品的微观形貌和

元素分布,对样品进行 SEM 表征和 EDS-mapping 检测,结果如图 2 和图 3 所示。由图 2 可知:所得产物为不规则的碎石子形状,粒径较小,但颗粒大小不均匀。由图 3 可知:对 $\text{CeF}_3:6\% \text{Tb}^{3+}$ 样品进行 EDS-mapping 检测,可以检测到 Tb 元素,并且 Tb 元素在材料中分布均匀,说明 Tb^{3+} 成功掺杂到 CeF_3 基质中。

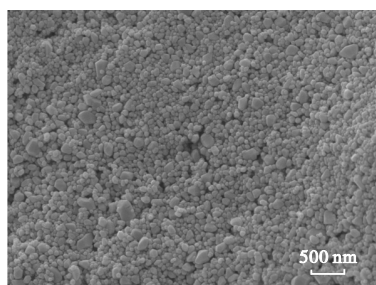
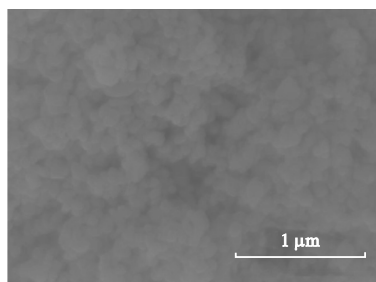
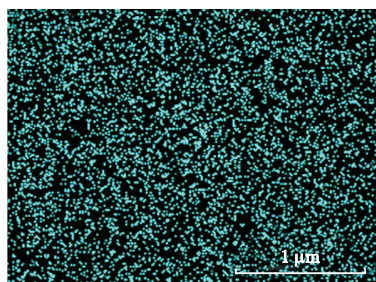


图 2 $\text{CeF}_3:6\% \text{Tb}^{3+}$ 样品的 SEM 图
Fig. 2 SEM image of $\text{CeF}_3:6\% \text{Tb}^{3+}$ sample



(a) 样品的 SEM 图



(b) 铽元素分布

图 3 $\text{CeF}_3:6\% \text{Tb}^{3+}$ 样品的 EDS-mapping 图像
Fig. 3 EDS-mapping images of $\text{CeF}_3:6\% \text{Tb}^{3+}$ sample

样品 $\text{CeF}_3:6\% \text{Tb}^{3+}$ 纳米颗粒的 TEM 照片如图 4 所示。由图 4 可知:所制备的纳米颗粒部分为比较规则的六边形,颗粒分散良好,表面光滑,与 SEM 观察结果基本相符。 $\text{CeF}_3:6\% \text{Tb}^{3+}$ 纳米颗粒的粒径分布如图 5 所示。该分布图是采用最小直径为标准进行粒径统计得到的。从图 5 中可以看出,水热法制得的纳米粒子的粒径尺寸分布较宽,其粒径主要分布在 30 ~ 139 nm 范围内,平均粒径为 55 nm。

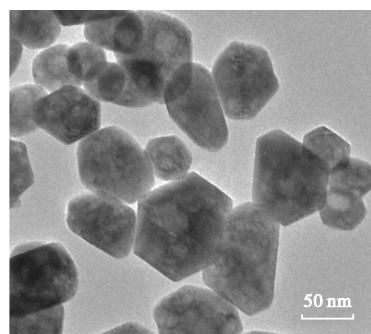


图 4 $\text{CeF}_3:6\% \text{Tb}^{3+}$ 样品的 TEM 图
Fig. 4 TEM image of $\text{CeF}_3:6\% \text{Tb}^{3+}$ sample

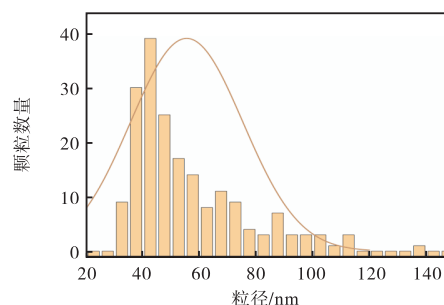
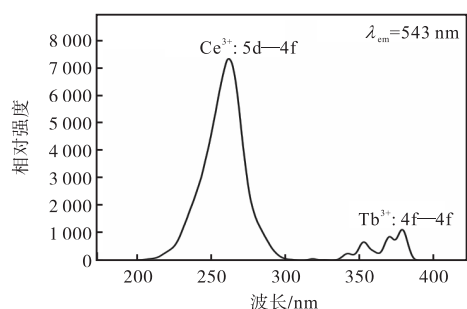
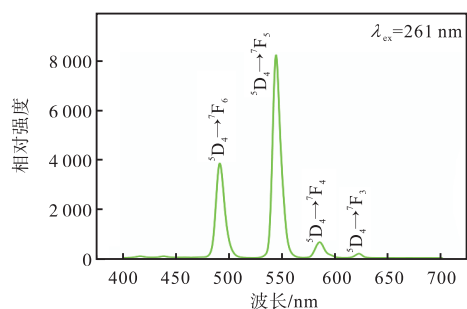


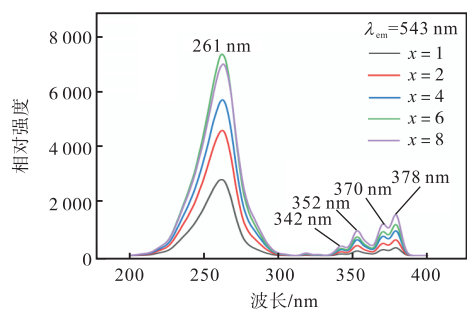
图 5 $\text{CeF}_3:6\% \text{Tb}^{3+}$ 纳米颗粒的粒径分布
Fig. 5 Diagram of size distribution of $\text{CeF}_3:6\% \text{Tb}^{3+}$ nanoparticles

2.3 荧光光谱分析

三价镧系离子的发光光谱主要由 $4f-4f$ 和 $5d-4f$ 两种电子跃迁组成。前者一般呈现尖锐的发射谱线,受周围环境的影响较小,而后的发射谱线较宽。 Ce^{3+} 离子的 $4f$ 轨道只有 1 个电子,紫外光的照射会将 $4f$ 轨道的电子激发到 d 轨道,使 $4f$ 轨道留空,因此 Ce^{3+} 能够有效地吸收紫外激发光。 $\text{CeF}_3:6\% \text{Tb}^{3+}$ 的激发光谱和发射光谱如图 6 和图 7 所示。在 261 nm 紫外光激发下, $\text{CeF}_3:6\% \text{Tb}^{3+}$ 纳米颗粒发出很强的绿光。以 Tb^{3+} 的最强发射峰 543 nm 作为检测波长对 $\text{CeF}_3:6\% \text{Tb}^{3+}$ 样品进行激发光谱测试,其激发光谱主要由 Ce^{3+} 的强允许 $5d-4f$ 电子跃迁产生的峰值位于 261 nm 的激发带和 Tb^{3+} 离子的弱禁止 $4f-4f$ 跃迁产生的 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_7$ (342 nm)、 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_2$ (352 nm)、 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$ (370 nm) 和 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_3$ (378 nm) 跃迁组成。选用 Ce^{3+} 的激发峰 261 nm 作为激发波长, $\text{CeF}_3:6\% \text{Tb}^{3+}$ 的发射光谱由 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=6, 5, 4, 3$) 特征发射组成,峰值分别位于 490、543、584、621 nm,其中以 543 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) 的绿光发射为主,样品显示出非常强烈的绿色荧光,这源于 Ce^{3+} 对紫外激发光的高效吸收以及 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 间有效的能量传递。

图 6 $\text{CeF}_3:6\% \text{Tb}^{3+}$ 纳米颗粒的激发光谱Fig. 6 Excitation spectra of $\text{CeF}_3:6\% \text{Tb}^{3+}$ nanoparticles图 7 $\text{CeF}_3:6\% \text{Tb}^{3+}$ 纳米颗粒的发射光谱Fig. 7 Emission spectra of $\text{CeF}_3:6\% \text{Tb}^{3+}$ nanoparticles

不同 Tb^{3+} 掺杂浓度 ($x\%$) 下 CeF_3 纳米颗粒的激发光谱和发射光谱如图 8 和图 9 所示。在 x 为 1~8 的范围内,随着 Tb^{3+} 掺杂浓度的增加,纳米颗粒的发光强度先增大后减小,当 $x=6$ 时达到最大,因此在 CeF_3 中 Tb^{3+} 的最佳掺杂浓度为 6%。进一步增加掺杂浓度,发光强度不增反降的原因是:随着掺杂离子 Tb^{3+} 浓度的增加,晶格中 Tb^{3+} 的平均间距随之变小,临近 Tb^{3+} 与 Tb^{3+} 之间会发生交叉弛豫,此时能量在 Tb^{3+} 之间的传递以无辐射跃迁为主,释放热能,辐射跃迁所占地位降低,导致浓度猝灭,发光强度减弱。

图 8 $\text{CeF}_3:x\% \text{Tb}^{3+}$ ($x=1, 2, 4, 6, 8$) 纳米颗粒的激发光谱Fig. 8 Excitation spectra of $\text{CeF}_3:x\% \text{Tb}^{3+}$ ($x=1, 2, 4, 6, 8$) nanoparticles

Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 的能级示意图以及可能的激发和发射过程如图 10 所示。

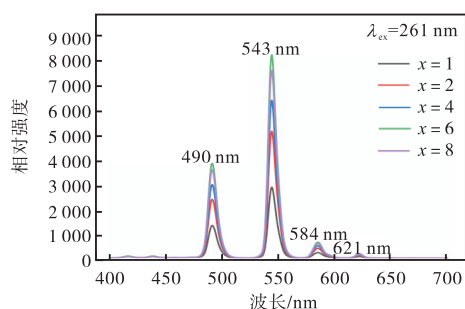
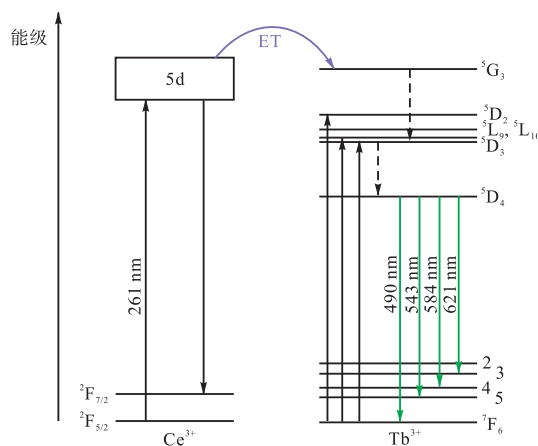
图 9 $\text{CeF}_3:x\% \text{Tb}^{3+}$ ($x=1, 2, 4, 6, 8$) 纳米颗粒的发射光谱Fig. 9 Emission spectra of $\text{CeF}_3:x\% \text{Tb}^{3+}$ ($x=1, 2, 4, 6, 8$) nanoparticles图 10 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 的能级示意图以及可能的激发和发射过程Fig. 10 Schematic energy level diagrams of Ce^{3+} , Tb^{3+} and possible excitation and emission process

图 10 中绘制了 CeF_3 纳米颗粒中 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 可能的激发、发射和能量传递过程。在紫外光的照射下, Ce^{3+} 离子 4f 轨道电子从基态跃迁到激发态 5d 轨道,这些电子通过交叉弛豫将能量传递给 Tb^{3+} 离子的 $^5\text{G}_3$ 能级,再通过非辐射弛豫到 $^5\text{D}_4$ 能级,然后经辐射跃迁到基态发射绿光 [$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=6, 5, 4, 3$)]。

3 结 语

本文采用一步水热法成功合成了一系列 $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$ 纳米颗粒。XRD、SEM、TEM 和荧光光谱分析结果显示, Tb^{3+} 有效掺杂到 CeF_3 基质中并取代了 Ce^{3+} 。此外,在 261 nm 紫外光激发下, $\text{CeF}_3:\text{Tb}^{3+}$ 纳米颗粒显示出来自 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j=6, 5, 4, 3$) 能级的强绿光发射。所制备的纳米材料在显示器件、荧光探针和防伪等领域具有潜在的应用价值。

致谢:感谢天津市应用基础与前沿技术计划项目

(14CQNJ01700)、天津市教委科研计划一般项目(2017 kJ028)对本研究的支持。

参考文献:

- [1] ZHOU A H, SONG F, HAN Y D, et al. Simultaneous size adjustment and upconversion luminescence enhancement of β -NaLuF₄: Yb³⁺/Er³⁺, Er³⁺/Tm³⁺ microcrystals by introducing Ca²⁺ or temperature sensing[J]. CrystEngComm, 2018, 20(14): 2029–2035.
- [2] WU H E, FANG M, FEI G T, et al. LaF₃:Pr³⁺ hollow hexagon nanostructures via green and eco-friendly synthesis and their photoluminescence properties[J]. Journal of materials science, 2019, 54(4): 2897–2907.
- [3] LORBEER C, MUDRING A V. White-light-emitting single phosphors via triply doped LaF₃ nanoparticles[J]. The journal of physical chemistry C, 2013, 117(23): 12229–12238.
- [4] GUO H. Photoluminescent properties of CeF₃: Tb³⁺ nanodiskettes prepared by hydrothermal microemulsion[J]. Applied physics B, 2006, 84: 365–369.
- [5] ZHONG M H, WANG Z D, DAI D, et al. Upconversion hollow nanospheres CeF₃ co-doped with Yb³⁺ and Tm³⁺ for photocatalytic nitrogen fixation[J]. Journal of rare earths, 2022, 40(4): 586–594.
- [6] SUN Z, LI Y B, ZHANG X, et al. Luminescence and energy transfer in water soluble CeF₃ and CeF₃: Tb³⁺ nanoparticles[J]. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2009, 9(11): 6283–6291.
- [7] ZHU L, LI Q, LIU X D, et al. Morphological control and luminescent properties of CeF₃ nanocrystals[J]. The journal of physical chemistry C, 2007, 111(16): 5898–5903.
- [8] SHENG T Q, FU Z L, HUANG D, et al. Solvothermal synthesis of CeF₃: Tm³⁺, Yb³⁺ microcrystals with visible upconversion luminescence by 980 nm excitation[J]. Journal of alloys and compounds, 2013, 549: 362–365.
- [9] LADOL J, KHAJURIA H, SINGH R, et al. Organic additive assisted hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of CeF₃: Tb³⁺ and NaCeF₄: Tb³⁺ nanoparticles[J]. Journal of materials science: materials in electronics, 2017, 28: 11671–11681.
- [10] LI X J, ZHANG W Q, DONG L M, et al. Low temperature molten salt synthesis of CeF₃ and CeF₃: Tb³⁺ phosphors with efficient luminescence properties[J]. Journal of luminescence, 2019, 205: 122–128.
- [11] 林君, 李春霞. 稀土氟化物纳/微米材料的水热合成、形成机理和发光性质[J]. 发光学报, 2011, 32(6): 519–534.
- [12] YAN X Y, FU Z L, WANG X J, et al. Hydrothermal synthesis and luminescence properties of Ca₅(PO₄)₃F: Eu³⁺ microrods[J]. Journal of luminescence, 2014, 152: 226–229.
- [13] ZHU G X, LI Y D, LIAN H Z, et al. Hydrothermal synthesis and fluorescence of YF₃: Eu³⁺[J]. Chinese chemical letters, 2010, 21(5): 624–627.

责任编辑: 周建军