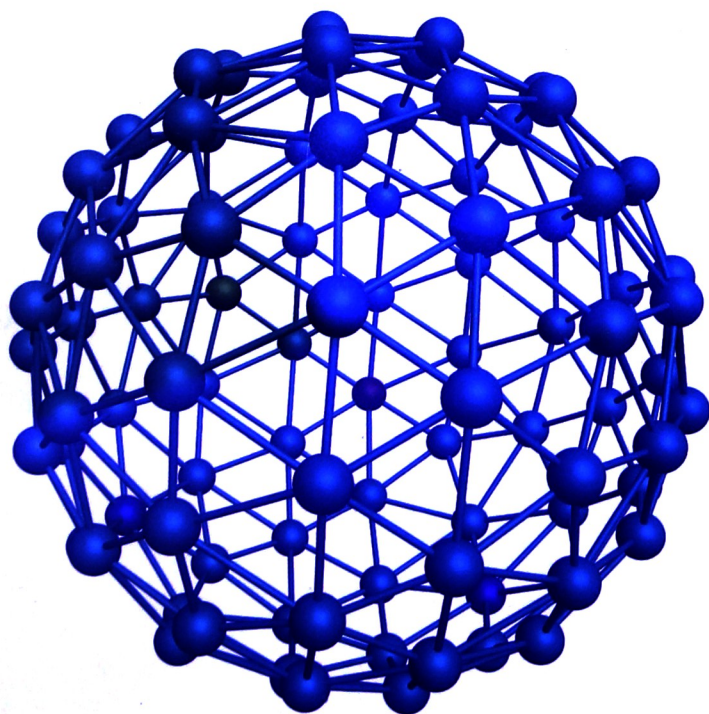




稀土氟化物纳米晶的制备 及性质

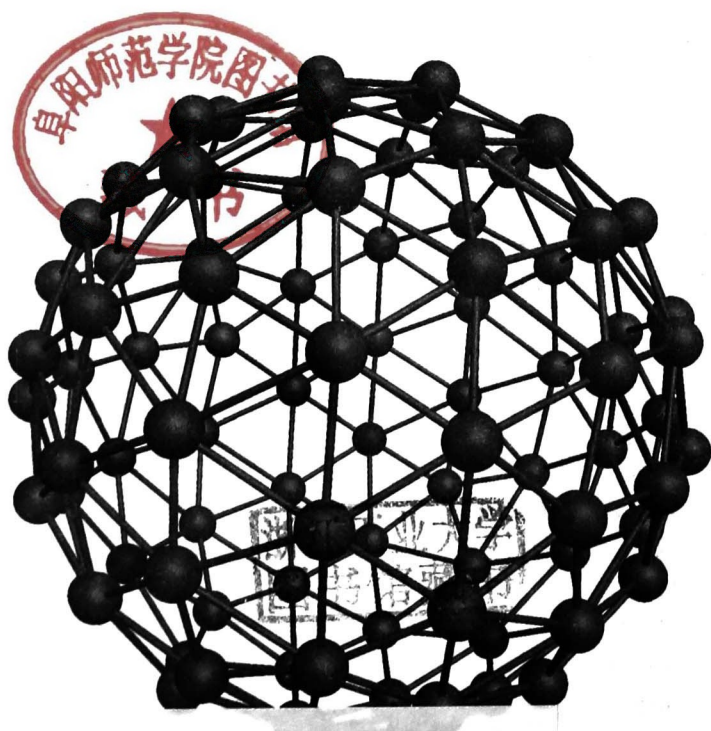
王国凤◇著





稀土氟化物纳米晶的制备及性质

王国凤◇著



图书在版编目(CIP)数据

稀土氟化物纳米晶的制备及性质 / 王国凤著. -- 哈尔滨: 黑龙江大学出版社, 2015.1

ISBN 978-7-81129-835-2

I. ①稀… II. ①王… III. ①稀土族-掺杂-氟化物-纳米材料-发光材料-材料制备②稀土族-掺杂-氟化物-纳米材料-发光材料-性质 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 262554 号

稀土氟化物纳米晶的制备及性质

XITU FUHUAWU NAMIJING DE ZHIBEI JI XINGZHI

王国凤 著

责任编辑	肖嘉慧
出版发行	黑龙江大学出版社
地 址	哈尔滨市南岗区学府路 74 号
印 刷	哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本	720 × 1000 1/16
印 张	18
字 数	242 千
版 次	2015 年 1 月第 1 版
印 次	2015 年 1 月第 1 次印刷
书 号	ISBN 978-7-81129-835-2
定 价	48.00 元

本书如有印装错误请与本社联系更换。

版权所有 侵权必究

前 言

稀土离子具有特殊的电子层结构,因此,稀土离子掺杂的发光材料具有优异的能量转换功能,故其具有多种发光功能。近年来,具有特殊结构的纳米/微米材料引起了人们越来越广泛的关注。由于尺寸效应、量子限域效应等结构特性的影响,纳米/微米材料表现出了许多新奇的特性。特别是稀土纳米材料受到了广泛研究。而氟化物由于具有声子能量低、衍射指数高以及较好的物理化学稳定性,非常适合用作荧光基质材料。稀土离子掺杂氟化物纳米材料的这些性质,决定了它可以广泛应用于显示屏、生物标记、闪烁晶体等领域。

上述材料的应用取决于高效纳米荧光材料的制备。但是稀土纳米荧光材料的可控制备一直是科学家们关注的问题,如何根据实际需要来控制其大小、形状以及物理化学性质是亟待解决的问题。

本书根据稀土氟化物的最新研究和发展动态,参考了国内外有关资料和大量的最新科研成果,从不同结构的稀土氟化物的合成、发光性质及应用三个方面综述了稀土氟化物的制备和性能,又引进了大量的科研实例,可作为无机化学和复合材料等专业的研究生及相关领域的技术人员从事科研与教学的参考用书。

本书分 16 章。

在编写和审定过程中,本书得到了吉林大学秦伟平教授的大力支持,在此一并表示感谢!

本书在编写过程中,参考的文献资料很多,在每章后列出了主要的参考文献。本书内容除另有说明外,均来源于参考文献,因此,书中不再一一注明。

鉴于相关科研成果仍在不断丰富和发展过程中,加之笔者学术水平有限,本书中不妥之处敬请读者批评指正。

王国凤

2014年6月于黑龙江大学

目 录

第 1 章 相关问题的概述	1
1.1 纳米技术及纳米材料简介	1
1.2 纳米材料的特殊性质	2
1.3 纳米材料的发展	4
1.4 纳米材料的合成方法	6
1.5 纳米材料的研究方法	8
1.6 稀土元素的发光性质与光谱理论	11
1.7 稀土发光材料的应用	22
参考文献	30
第 2 章 不同形貌 $\text{YF}_3:\text{Ln}^{3+}$ 纳米晶的合成及其发光 性质	49
2.1 氟化物概述	49
2.2 $\text{YF}_3:\text{Ln}^{3+}$ 纳米晶的微乳液合成、生长机理及其发光 性质	50
2.3 $\text{YF}_3:\text{Ln}^{3+}$ 八面体纳米晶的合成及其上转换发光	71
2.4 纺锤形 $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶的紫外上转换发光	76
参考文献	82
第 3 章 Er^{3+} 掺杂 $\text{NH}_4\text{Y}_3\text{F}_{10}$ 和 YF_3 纳米晶的合成及其 发光性质	85
3.1 样品的制备	85
3.2 样品的结构组成及形貌	86
3.3 样品的发光性质	88

参考文献	92
第 4 章 $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ 微米晶的合成及其发光性质	95
4.1 NaYF_4 概述	95
4.2 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 微米晶的水热合成及其发光性质	96
4.3 $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ 微米晶的溶剂热合成及其发光性质	103
4.4 立方相 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 微米晶的溶剂热合成及其发光性质	109
参考文献	114
第 5 章 水溶性 $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ 纳米棒的合成及其上转换发光调控	117
5.1 样品的制备	117
5.2 样品的结构组成及形貌	117
5.3 上转换发光调控	122
5.4 样品的磁学性质	133
参考文献	136
第 6 章 $\text{NaLuF}_4:\text{Ln}^{3+}$ 纳米棒的合成及其发光性质	139
6.1 $\text{NaLuF}_4:\text{Ln}^{3+}$ 纳米棒的制备	139
6.2 $\text{NaLuF}_4:\text{Ln}^{3+}$ 纳米棒的结构组成及形貌	139
6.3 $\text{NaLuF}_4:\text{Ln}^{3+}$ 纳米棒的发光性质	143
参考文献	155
第 7 章 $\text{NaYF}_4:\text{Eu}/\text{Ba}$ 纳米晶的合成及其发光性质	158
7.1 局域效应概述	158
7.2 $\text{NaYF}_4:\text{Eu}/\text{Ba}$ 纳米晶的制备	158
7.3 $\text{NaYF}_4:\text{Eu}/\text{Ba}$ 纳米晶的结构组成及形貌	159
7.4 $\text{NaYF}_4:\text{Eu}/\text{Ba}$ 纳米晶的光致发光	161
参考文献	165
第 8 章 $\text{NaYF}_4:\text{Eu}/\text{Sr}$ 纳米晶的合成及其发光性质	168
8.1 $\text{NaYF}_4:\text{Eu}/\text{Sr}$ 纳米晶的制备	168

8.2	$\text{NaYF}_4:\text{Eu}/\text{Sr}$ 纳米晶的结构组成及形貌	168
8.3	$\text{NaYF}_4:\text{Eu}/\text{Sr}$ 纳米晶的光致发光	171
	参考文献	177
第 9 章 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Pb}^{2+}$ 纳米晶的合成及其发光		
	性质	180
9.1	$\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Pb}^{2+}$ 纳米晶的制备	180
9.2	$\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Pb}^{2+}$ 纳米晶的结构组成及形貌	180
9.3	$\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Pb}^{2+}$ 纳米晶的上转换发光	188
	参考文献	190
第 10 章 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Pb}^{2+}$ 纳米晶的合成及其		
	发光性质	191
10.1	$\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Pb}^{2+}$ 纳米晶的制备	191
10.2	$\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Pb}^{2+}$ 纳米晶的结构组成及形貌	192
10.3	$\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Pb}^{2+}$ 纳米晶的上转换发光	198
	参考文献	201
第 11 章 $\text{BaSiF}_6:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 纳米棒的合成及其发光		
	性质	202
11.1	BaSiF_6 概述	202
11.2	$\text{BaSiF}_6:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 纳米棒的制备	202
11.3	$\text{BaSiF}_6:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 纳米棒的结构组成及形貌	203
11.4	$\text{BaSiF}_6:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 纳米棒的上转换发光	205
	参考文献	207
第 12 章 水溶性 $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶的合成及其		
	发光性质	208
12.1	$\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶的制备	208
12.2	$\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶的结构组成及形貌	208
12.3	$\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶的上转换发光	210
	参考文献	213

第 13 章	$\text{KMgF}_3 : \text{Eu}$ 纳米晶的合成及其发光性质	214
13.1	KMgF_3 概述	214
13.2	$\text{KMgF}_3 : \text{Eu}$ 纳米晶的制备	215
13.3	$\text{KMgF}_3 : \text{Eu}$ 纳米晶的结构组成及形貌	215
13.4	$\text{KMgF}_3 : \text{Eu}$ 纳米晶的光致发光	217
	参考文献	221
第 14 章	$\text{Y}(\text{OH})_3 @ \beta - \text{NaYF}_4 : \text{Ln}^{3+}$ 复合纳米管的合成 及其发光性质	222
14.1	复合纳米材料概述	222
14.2	$\text{Y}(\text{OH})_3 @ \beta - \text{NaYF}_4 : \text{Ln}^{3+}$ 复合纳米管的制备	222
14.3	$\text{Y}(\text{OH})_3 @ \beta - \text{NaYF}_4$ 复合纳米管的结构组成及形貌	223
14.4	$\text{Y}(\text{OH})_3 @ \beta - \text{NaYF}_4 : \text{Ln}^{3+}$ 复合纳米管的发光性质	228
	参考文献	232
第 15 章	$\text{NaYF}_4 / \text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 / \text{TiO}_2 / \text{Bi}_2\text{MoO}_6 : \text{Ln}^{3+}$ 复合 材料的制备及其性能	233
15.1	$\text{NaYF}_4 / \text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 / \text{TiO}_2 / \text{Bi}_2\text{MoO}_6 : \text{Ln}^{3+}$ 复合材料的 制备	233
15.2	$\text{NaYF}_4 / \text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 / \text{TiO}_2 / \text{Bi}_2\text{MoO}_6 : \text{Ln}^{3+}$ 复合材料的结构 组成及形貌	234
15.3	$\text{NaYF}_4 / \text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 / \text{TiO}_2 / \text{Bi}_2\text{MoO}_6 : \text{Ln}^{3+}$ 复合材料的 上转换发光	237
15.4	$\text{NaYF}_4 / \text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 / \text{TiO}_2 / \text{Bi}_2\text{MoO}_6 : \text{Ln}^{3+}$ 复合材料的 光催化性质	239
	参考文献	241
第 16 章	稀土纳米氟化物在染料敏化太阳能电池 中的应用	242
16.1	染料敏化太阳能电池概述	242
16.2	$\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$ 微米晶在染料敏化太阳能电池 中的应用	243

16.3 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ - 石墨烯复合材料在染料敏化

太阳能电池中的应用	263
参考文献	276

第1章 相关问题的概述

1.1 纳米技术及纳米材料简介

最早提出纳米尺度上的科学和技术问题的是著名物理学家、诺贝尔奖获得者理查德·费曼。1959年,他在一次著名的讲演中提出:如果人类能够在原子/分子的尺度上来加工材料、制备装置,我们将有许多激动人心的新发现。他指出,我们需要新型的微型化仪器来操纵纳米结构并测定其性质。那时,化学将变成根据人们的意愿逐个地准确放置原子的问题。仅时隔几十年,也就是在20世纪80年代末90年代初,正如他所预料的,他所预言的具备这些能力的仪器开始相继出现,这些仪器包括扫描隧道显微镜、原子力显微镜等。它们对纳米科技的发展起到了积极的促进作用。

1990年7月,第一届国际纳米科学技术会议在美国巴尔的摩胜利召开,从此,一门崭新的科学技术——纳米科技,得到了科技界的广泛关注。另外,在这次会议上正式把纳米材料科学作为材料学科的一个新的分支。至此,一个将微观基础理论与当代高科技紧密结合起来的新型学科——纳米材料科学正式诞生,并一跃进入当今材料科学的前沿领域。因为一维纳米材料在介观领域和纳米器件研制方面有着不可替代的作用,它可以用作扫描隧道显微镜的针尖、纳米器件和超大集成电路的连线等。直至今日,纳米技术已具有21世纪新科技之称,它广泛应用于材料、机械、计算机、半导体、光学、医药和化工等

众多领域。目前,应用纳米技术与纳米材料,已可以制成抗菌冰箱和抗菌洗衣机,人们在衣、食、住、行等日常生活和生产方式上,正越来越多地感受到由纳米技术与纳米材料带来的一系列深刻影响和变化。据美国国家科学基金会的预测,未来 10 年,全球纳米技术市场规模将达到 1 万亿美元左右。

纳米是一种长度计量单位,1 纳米为十亿分之一米,即 $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ 。这一尺度是联结物质微观世界和宏观世界的桥梁。今天,通常所说的纳米是一个非常广泛的概念,是指在千万分之一米到十亿分之一米的纳米尺度范围内($10^{-7} \sim 10^{-9} \text{ m}$)。纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围内或由它们作为基本单元构成的材料。如果按维数来划分,纳米材料的基本单元可以分为 3 类:

(1) 零维,指空间三维尺度均在纳米尺度,如纳米尺度的颗粒、纳米微球、原子团簇等。

(2) 一维,指在空间有两维处于纳米尺度,如纳米丝、纳米棒、纳米管、纳米带及纳米电缆等。

(3) 二维,指在三维空间中有一维在纳米尺度,如超薄膜、多层膜、超晶格等。

1.2 纳米材料的特殊性质

当小粒子尺寸进入纳米量级($1 \sim 100 \text{ nm}$)时,其本身具有小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应和介电限域效应,因而其展现出许多特有的性质,在催化、光吸收、医药、磁介质及新材料等方面有广阔的应用前景,同时也将推动基础研究的发展。

1.2.1 小尺寸效应

随着颗粒尺寸的量变,在一定条件下会引起颗粒性质的质变。由颗粒尺寸变小所引起的宏观物理性质的变化称为小尺寸效应。当粒

子的尺寸与光波的波长、传导电子的德布罗意波长及超导态的相干长度、透射深度等物理特征尺寸相当或更小时,晶体周期性的边界条件将被破坏,非晶态纳米微粒的颗粒表面层附近原子态密度减小,导致声、光、电磁、热力学等特性均会发生变化。对纳米颗粒而言,尺寸变小,同时其比表面积亦显著增加,这会产生一系列新奇的性质。

1.2.2 表面效应

表面效应是指纳米材料表面原子数与总原子数相比占总原子数的比例随粒径变小而急剧增大后,所引起的材料性质的变化。球形颗粒的表面积与直径的平方成正比,其体积与直径的立方成正比,故其比表面积(表面积/体积)与直径成反比。随着颗粒直径变小,比表面积将会显著增大,这说明表面原子所占的百分数也将会显著地增加。随着粒径减小,表面原子数目迅速增加。由于比表面积增大,原子配位不足,表面原子的配位不饱和性导致了大量的悬空键和不饱和键产生,同时表面能迅速增高。以上因素导致这些表面原子具有高的活性,极不稳定,很容易与其他原子结合,纳米材料由此具有了较高的化学活性。可以这样说,纳米材料的许多特性是与其表面效应和界面效应相关的。

1.2.3 量子尺寸效应

当粒子尺寸下降到某一值时,金属费米能级附近的电子能级由准连续能级变为离散能级的现象和纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级、能系变宽等现象均称为量子尺寸效应。能带理论表明,金属费米能级附近的电子能级一般是连续的,这一点只有在高温或宏观尺寸的情况下才成立。

1.2.4 宏观量子隧道效应

微观粒子具有贯穿势垒的能力,这被称为隧道效应。近年来,人们发现一些宏观物理量,如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等亦显示出隧道效应,这称之为宏观量子隧道效应。量子尺寸效应、宏观量子隧道效应将会是未来微电子、光电子器件的基础,或者它确立了现存微电子器件进一步微型化的极限,当微电子器件进一步微型化时必须要考虑上述的量子效应。例如,在制造半导体集成电路时,当电路的尺寸接近电子波长时,电子就会通过隧道效应而溢出器件,使器件无法正常工作,经典电路的极限尺寸约为 $0.25\ \mu\text{m}$ 。

1.2.5 介电限域效应

纳米微粒分散在异质介质中由于界面引起的体系介电增强的现象,通常被称为介电限域。介电限域主要来源于微粒表面和内部局域场的增强。当介质的折射率与微粒的折射率相差很大时,就会产生折射率边界,这就导致微粒表面和内部的场强比入射场强明显增加,被包覆的纳米粒子中电荷载体的电力线更容易穿过包覆膜,进而导致屏蔽效应减弱及带电粒子间的库仑作用、激子的结合能和振子强度的增强等。

1.3 纳米材料的发展

纳米材料和纳米结构无论在自然界还是在工程界都已不是新生事物。在自然界中存在大量的天然纳米结构,只不过在应用透射电镜以前没有发现而已。例如在许多动物中就发现存在约 $30\ \text{nm}$ 的磁性粒子组成的用于导航的天然线状或管状纳米结构。20 世纪 60 年代至 70 年代有关纳米材料的理论有了一定的发展。1962 年,日本物理学

家 Kubo 及其合作者在研究金属纳米粒子时,提出了针对金属超微颗粒的量子限域理论,即著名的 Kubo 理论^[1,2],从而推动实验物理学延伸到了纳米尺度。从此,人们开始意识到这一尺寸范围内的粒子体系是介于微观和宏观之间的一个新的物理范畴,是人们认识世界的一个新层次。20 世纪 70 年代初,Esaki 和 Tsu 提出了半导体量子阱及超晶格的概念^[3-10],这是至今以来在材料科学和凝聚态物理学中最有价值的概念之一,它开创了人工设计低维量子结构材料并对其能带结构进行人工剪裁的先例,量子阱和超晶格的研究成为半导体物理学最热门的领域。20 世纪七八十年代,各个领域的科学家积极进行探索,使得纳米尺寸体系的结构和特性得到了较为系统的研究。1990 年 7 月,在美国巴尔的摩召开了第一届国际纳米科学技术会议,正式把纳米材料科学作为材料学科的一个分支公布于世,这标志着纳米材料学作为一个相对独立学科的诞生。之后,在全世界范围内掀起了研究纳米材料的热潮,纳米材料的制备技术与性能研究不断取得新进展。

从纳米材料研究的内涵和特点来看,大致可将其划分为 3 个阶段。第一阶段(1990 年以前):主要是在实验室探索用各种手段制备各种材料的纳米颗粒粉体,合成块体(包括薄膜),研究评估表征的方法,探索纳米材料不同于常规材料的特殊性能。对纳米颗粒和纳米块体材料结构的研究在 20 世纪 80 年代末曾一度形成热潮。研究的对象一般局限在单一材料和单相材料,国际上通常把这类纳米材料称为纳米晶或纳米相材料。第二阶段(1994 年前):人们关注的热点是如何利用已挖掘出来的纳米材料的奇特物理、化学和力学性能,设计纳米复合材料。通常采用纳米微粒与纳米微粒复合、纳米微粒与常规块体复合等。同时包括发展复合材料的合成方法及进行性质研究。第三阶段(从 1994 年到现在):纳米结构组装体系、人工组装合成的纳米结构的材料体系越来越受到人们的关注,其成为纳米材料研究的新热点。国际上,这类材料被称为纳米组装材料体系或者纳米尺度的图案材料。它的基本内涵是以纳米颗粒以及它们组成的纳米丝和管为基本单元在一维、二维和三维空间组装排列成具有纳米结构的体系,基

本包括纳米阵列体系、介孔组装体系、薄膜嵌镶体系。纳米颗粒、丝、管的排列可以是有序或无序的。如果说第一阶段和第二阶段的研究在某种程度上带有一定的随机性,那么这一阶段研究的特点更强调人们的意愿设计、组装、创造新的体系,更有目的地使该体系具有人们所希望的特性。美国洛伦兹伯克利国家实验室的科学家在 *Nature*、*Science* 上发表多篇论文,指出纳米尺度的图案材料是现代材料化学和物理学的重要前沿课题。

1.4 纳米材料的合成方法

尽管世界各国对纳米材料的合成研究只有短短几十年的时间,但在各种纳米材料的制备技术上已经取得了巨大突破。由于零维纳米材料在处理上与体相相同,所以发展较为迅速,在过去的 30 年里取得了实质性的进展。相比之下,一维纳米材料由于其形貌的特殊性,发展相对缓慢,但是随着 1991 年碳纳米管的问世,迅速掀起了制备一维纳米材料的热潮,发展也较为迅速。目前,我国对低维纳米材料的研究已经取得了令人瞩目的重要研究成果。已有多个研究小组从事低维纳米材料的基础和应用的研究。我们对各种纳米材料的制备方法进行了归纳总结,如表 1-1 所示。

表 1-1 纳米材料的形貌与合成方法

形貌	制备方法		形貌	制备方法
纳米微粒	固相法	高能球磨法 ^[11]	纳米管	电弧法 ^[28]
		压淬法 ^[12]		气相沉积法 ^[29]
	气相法	溅射法 ^[13]		激光蒸发气相催化沉积法 ^[30]
		等离子法 ^[14]		模板(软、硬模板)法 ^[31-39]
		激光诱导法 ^[15]		高温反应 ^[40]
		蒸发凝聚法 ^[16]		水(溶剂)热法 ^[41,42]
		爆炸丝法 ^[17]		气-固-液激光法 ^[43]
	液相法	化学沉淀法 ^[18]	纳米棒线	气相沉积法 ^[44]
		水热法 ^[19]		激光法 ^[45]
		喷雾法 ^[20]		模板(软、硬模板)法 ^[46-51]
		溶胶-凝胶法 ^[21]		水(溶剂)热法 ^[52-55]
		电化学法 ^[22]		溶液-液体-固体法 ^[56]
纳米微球	模板法 ^[23]			分子束外延法 ^[57]
	水(溶剂)热法 ^[24-27]			固-液-固生长法 ^[58]

通过近年来的研究表明,纳米材料的性质不但与其大小有关,而且还与其形貌有关,这给纳米材料的制备提出了一个非常大的挑战。因而,纳米材料的制备在当前纳米材料科学研究中占据极为重要的地位,其关键技术是控制材料的大小、形貌和获得较窄的粒度分布。然而如何实现对纳米材料尺寸和形貌的有效控制一直是困扰科学家的难题之一。