

稀土氟氧化物的多形性与上转换发光研究进展

温 婷, 姜德泉, 姜自敏, 王永刚*

HPSTAR
1042-2020

(北京高压科学研究中心, 北京 100094)

摘要: 稀土上转换发光材料具有低荧光背景, 窄发射带宽, 涵盖紫外、可见和近红外波段的发射波长等特点; 在固体激光器、温度传感、光催化、生物标记等领域展现出广阔的应用前景。寻找优秀的基质材料是稀土上转换材料研究的重要方向。稀土氟氧化物兼具低声子能量和高稳定性的优点, 结构的多形性为上转换发光性能带来丰富的变化, 为研究晶体结构与发光性质之间的关系提供了素材。此外, 日益发展的纳米材料制备技术使得稀土氟氧化物在尺寸、形貌、表面修饰和复合结构等方面获得不断改进, 直接推动了稀土氟氧化物的应用研究。对稀土氟氧化物作为上转换基质材料的研究进展进行总结, 并从晶体结构、材料制备和上转换发光性质的应用研究角度进行综述和展望, 希望能为更进一步的研究提供有益参考。

关键词: 稀土氟氧化物; 上转换发光; 多形性; 晶体结构

中图分类号: O614.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4343(2020)03-0278-14

上转换发光指材料吸收两个或多个低能光子辐射出一个高能短波长光子的现象。得益于稀土离子(Rare-earth ions, RE) 4f 电子组态庞大的能级数量和外层轨道的屏蔽作用, 稀土掺杂上转换材料的发光光谱涵盖了整个可见光谱和部分紫外、近红外区域, 并具有类原子窄带宽的独特发光特征, 在固体激光器、光控开关、光伏器件、温度传感等领域展现出广阔的应用前景。由于使用近红外光作为激发光源, 生物荧光背景较低, 稀土上转换发光材料在细胞成像、肿瘤靶向成像、光动态治疗和扩散荧光层析成像等领域具有独特的优势^[1-4]。

在上转换发光材料的基质材料探索中, 稀土氟氧化物兼具氟化物低声子能量和氧化物高稳定性的特点, 另一方面其多形性为研究构效关系提供了样本。稀土氟氧化物的众多物相可被看作由萤石结构根据 O/F 化学计量比例和晶体学占位不同衍生而成, 其晶体结构类型包括立方萤石、四方 PbFCl 型、三方 SmSI 型、非化学计量比 Vernier 型等^[5]。近年来稀土氟氧化物的合成方法也得到长

足的发展, 特别是液相合成方法, 使稀土氟氧化物的研究拓展到了纳米尺度和生物医学领域, 使稀土氟氧化物的研究焕发出新的生机。本文综述了稀土氟氧化物结构、制备方法和作为上转换发光基质材料应用研究现状, 为稀土氟氧化物上转换发光材料进一步研究提供参考与借鉴。

1 稀土(RE = Sc, Y, La ~ Lu) 氟氧化物的晶体结构

从晶体学角度看, 所有的稀土氟氧化物, 包括化学计量式比(REOF) 和非化学式计量比($RE_nO_{n-1}F_{n+2}$, $REO_{1-x}F_{1+2x}$), 都衍生自立方 CaF_2 (萤石) 结构, 空间群为 $Fm\bar{3}m$ ^[6]。在这个体系中, 不同阴离子的随机排列、混占, 衍生出了稀土氟氧化物丰富的晶体结构类型, 主要分布在立方晶系($Fm\bar{3}m$)、四方晶系($P4/nmm$)、三方晶系($R\bar{3}m$)、单斜晶系($P2/c$, $P2_1/c$) 和正交晶系($Abm2$, $Acmm$, $Pcmb$, $Pnma$, $Pbnm$, $Pmmm$)。具体到稀土离子的配位状况, 由于 O^{2-} , F^- 离子呈现极强的电负性, 决定了

收稿日期: 2019-10-17; 修订日期: 2020-01-05

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(51602119) 资助

作者简介: 温 婷(1982-), 女, 博士研究生, 博士后; 研究方向: 无机发光材料

* 通讯联系人(E-mail: yonggang.wang@hpstar.ac.cn)

DOI: 10.11785/S1000-4343.20200302

化学键的极性共价键属性,中心稀土离子常以 $6s$, $6p$ 和 $5d$ 轨道参与成键,成键轨道总数为 9,使稀土离子与 O^{2-} , F^- 配位数以 8 和 9 为主,在不同的晶体结构中呈现不同的对称性。

1.1 REOF(化学式计量比 1:1:1)

立方 REOF 具有萤石结构($Fm\bar{3}m$),其中 O^{2-} , F^- 离子无差别混占, RE^{3+} 离子配位数为八,形成立方体配位,呈现 O_h 对称性,配位立方体之间共边连接形成三维结构。四方相($P4/nmm$)与立方相相比, O^{2-} , F^- 离子变为完全有序排列,导致键长分化,使配位六面体拉长,从而中心 RE^{3+} 离子对称性降低为 C_{4v} 。在三方晶系($R\bar{3}m$)中, O^{2-} , F^- 离子排列的几何关系发生改变,由立方和四方晶系中的 O^{2-} , F^- 离子以体心立方(bcc)方式堆积转变为以面心立方(fcc)方式堆积占据六面体 8 个顶点, O^{2-} , F^- 离子分别构成两个四面体,同时键长进一步分化,引起六面体的进一步扭曲,使中心稀土离子呈现 C_{3v} 对称性。正交相 REOF ($RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$) 通常由高温高压退火制得,空间群为 $Pnma$,为 $\alpha-PbCl_2$ 构型,稀土原子被包围在 4 个 O 原子和 5 个 F 原子构成的不规则球形配位场中,中心原子呈 C_s 对称性^[8]。在单斜晶系($P2_1/c$)中, RE^{3+} 离子配位数降低为 7, REO_4F_3 多面体呈扭曲的单帽双棱柱状,多面体之间以共顶和共边的方式连接形成三维网状结构,中心稀土离子对称性为 C_1 。有研究表明,单斜相中配位数降低是由中心稀土离子半径减小引起的,而单斜相主要存在于小离子半径的稀土元素(例如 Tm, Yb, Lu, Sc)氟氧化物中佐证了这一观点^[8]。

稀土氟氧化物几个物相之间通常存在相互转化的过程。热力学稳定的三方相($R\bar{3}m$)到高温相立方相($Fm\bar{3}m$)的相变被认为是阴离子 O^{2-} 和 F^- 迁移填缝造成的有序-无序化过程,通常伴随晶胞体积的增大。这一机制可以被随稀土离子半径减小相变温度逐渐升高这一现象所佐证^[9-10]。值得一提的是,在高温高压条件下,不仅可以观察到三方相向立方相的转化,很多氟氧化物还被观察到由三方相向正交 $PbCl_2$ 结构($Pmnb$)的相变过程^[11]。

例如,在 10 GPa 附近,温度达到 1000 °C 时,三方相 LaOF, PrOF, NdOF, SmOF, GdOF, HoOF 和 LuOF 都出现了 $PbCl_2$ 结构正交相^[11]。

1.2 Vernier 氟氧化物($REO_{1-x}F_{1+2x}$ 和 $RE_nO_{n-1}F_{n+2}$)

Vernier 结构氟氧化物是一类非化学计量比化合物,被记为两类通式 $REO_{1-x}F_{1+2x}$ 和 $RE_nO_{n-1}F_{n+2}$ 。前者代表一类富氟的化学计量比稍稍偏离 1:1:1 的稀土氟氧化物($0 < x \leq 0.4$),后者则代表化学计量数为整数的 Vernier 稀土氟氧化物,也可被看作是前者的整数情况。Vernier 氟氧化物在晶体结构上具有相似的特征:稀土阳离子均成扭曲的 fcc 排列;阴离子亚晶胞由 4^4 排列方式(萤石结构)向更加致密的 3^6 排列方式部分转化,形成两种排列方式共存的状态^[12]。

$REO_{1-x}F_{1+2x}$ 稀土氟氧化物的结构可以根据稀土离子半径大小归纳为:大半径稀土离子(La ~ Nd)一般与 O/F 原子结合形成四方相($P4/nmm$)氟氧化物,其中 O/F 原子垂直于 $[001]$ 方向成层状排列;中小半径稀土离子(Sm ~ Lu),常见于正交相,被认为是萤石结构由阴离子稠化引起一维拉伸的结果^[13]。 $LaO_{0.65}F_{1.7}$ 为四方相 $PbFCl$ 结构,空间群为 $P4/nmm$,4 个 F1 和 4 个混占的 O/F 分列 La 原子两侧,另有 5 个 F2 原子填充在空隙中使中心镧离子呈 C_{4v} 对称性。当中心稀土离子半径更小时,过量的氟离子可能引起程度更大的晶格扭曲,使晶格对称性进一步降低。例如, $SmO_{0.7}F_{1.6}$ 和 $EuO_{0.67}F_{1.66}$ 均属正交晶系,空间群为 $Pmmn$, $YO_{0.826}F_{1.348}$ 属正交晶系 $Acmm$ 空间群,晶体结构和离子配位示意图见图 1。热稳定性研究表明, $REO_{1-x}F_{1+2x}$ 两种物相以及 REOF 之间均存在相转变。 $NdO_{1-x}F_{1+2x}$ ($x = 0.25$) 在高温区为四方结构,在温度降低到 400 °C 时发生了向正交结构的转变,并伴随有成分的微调^[13]。 $LaO_{1-x}F_{1+2x}$ ($P4/nmm$) 被发现在彻底分解成氧化物之前转变为三方相 $SmSi$ 结构 $LaOF$ ($R\bar{3}m$)^[14]。

$RE_nO_{n-1}F_{n+2}$ 多选择正交晶系,包括 $Abm2$, $Acmm$, $Pcmb$, $Pnma$, $Pbnm$, $Pmmn$ 等空间群;其中,近年来结构化学家对 $Gd_4O_3F_5$ 进行系统研究,认为其应归属于单斜相 $P2_1/c$ 空间群。对于 $n = 3$ 的情

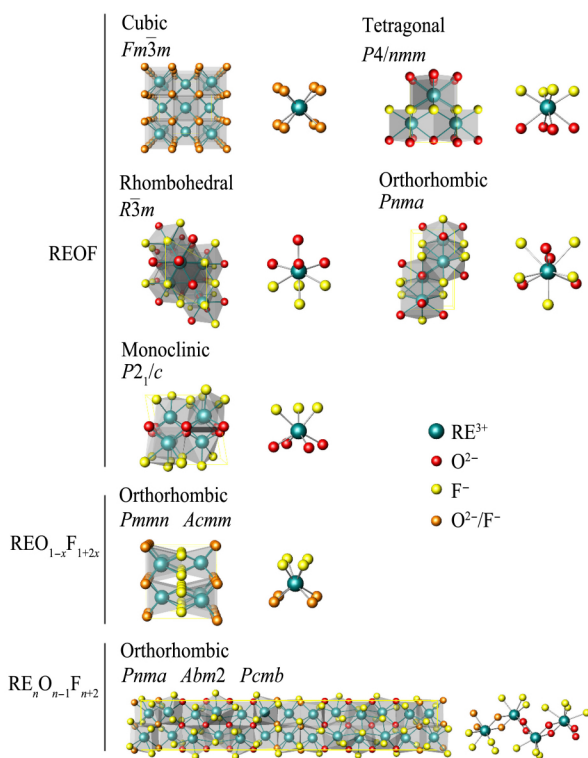


图1 稀土氟氧化物的结构类型

Fig.1 Representative structure types of rare earth oxyfluorides

况, $\text{Er}_3\text{O}_2\text{F}_5$ 和 $\text{Lu}_3\text{O}_2\text{F}_5$ 均归属于 $Pnma$ 空间群。在这个结构中, 阴离子占位完全有序, 其中 O 原子占据高配位阴离子位置。中心稀土离子有两个位置, RE1 与 4 个 O 原子和 4 个 F 原子配位形成双帽三棱柱多面体, 具有 C_s 对称性; RE2 被两个 O 原子和 6 个 F 原子包围形成不规则的双帽三棱柱配位多面体, 为 $C1$ 对称位置^[13]。 $n = 5 \sim 7$ 的 Vernier 稀土氟氧化物以 $\text{Y}_n\text{O}_{n-1}\text{F}_{n+2}$ 多形体为例说明其结构特点, 如图 2 所示。 $\text{Y}_n\text{O}_{n-1}\text{F}_{n+2}$ 单胞是由 n 个萤石结构的亚晶胞延 b 轴方向堆叠而成, 其中的

两个亚晶格容纳过量的 F^- 离子。它们的晶胞常数可记做 a, nb, c , 其中 a, b, c 为萤石亚晶胞的晶胞常数^[13]。 $\text{Y}_5\text{O}_4\text{F}_7$, $\text{Y}_6\text{O}_5\text{F}_8$ 和 $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ 的粉末 XRD 衍射谱差别细微, 三者的晶体结构十分相似。其中 n 为奇数的 $\text{Y}_5\text{O}_4\text{F}_7$ 和 $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ 均归属于 $Abm2$ 空间群, n 为偶数的 $\text{Y}_6\text{O}_5\text{F}_8$ 属 $Pcmb$ 空间群。三者 Y 原子均呈现 7, 8 配位, 前两者有 2 个 O^{2-} , F^- 离子混占位置, 后者有 4 个 O^{2-} , F^- 离子混占位置。 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6$ 早期被认为归属于四方晶系, 近年的研究结果表明 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6$ 更符合单斜晶系 ($P2_1/c$) 结构特点^[14]。事实上, 这种单斜晶系只是在四方晶系的基础上稍作扭曲。在单斜结构的 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6$ 中, Gd1 和 Gd2 与 O^{2-}/F^- 的配位数均为 9, 阴阳离子以离子团 $\text{GdO}_{0.5}\text{F} \cdot \text{O}_{0.5}$ 和 $\text{GdF}_2 \cdot \text{O}_{0.5}$ 的形式高度有序排列, 离子团内部存在一定的无序性, 2f 位置上 F^- 和 O^{2-} 的占有率分别为 0.4 和 0.5, 小于 1, 因而被认为可能具有阴离子导电性^[16-18]。与 $\text{REO}_{1-x}\text{F}_{1+2x}$ 一样, $\text{RE}_n\text{O}_{n-1}\text{F}_{n+2}$ 物相之间亦存在相变。例如, 单斜相 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_5$ 的稳定温度在 500°C 以下, 超过 500°C 就会发生向正交相的转变; 而三方相 GdOF 则被证明在 600°C 左右相变成为正交 $\text{Gd}_5\text{O}_4\text{F}_7$, 这个相变是可逆的; 同时, $\text{Gd}_5\text{O}_4\text{F}_7$ 在空气中烧结分解之前, 大概在 700°C 左右时生成了 GdOF 三方相^[16,19]。已报道稀土氟氧化物的详细物相总结见表 1。

2 稀土氟氧化物的制备方法

2.1 固相合成

关于稀土氟氧化物, 早期的研究多集中在晶体

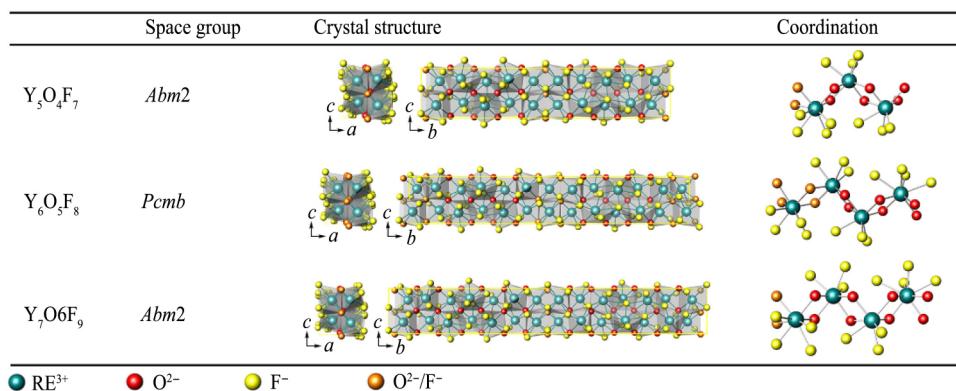
图2 $\text{Y}_n\text{O}_{n-1}\text{F}_{n+2}$ ($n=5\sim7$) 的结构示意图Fig.2 Structural scheme of $\text{Y}_n\text{O}_{n-1}\text{F}_{n+2}$ ($n=5\sim7$)

表 1 稀土氟氧化物的物相总结*

Table 1 Reported structure phases of rare earth oxyfluorides*

RE	REOF		Vernier				Ref.	
	C	T	R	M	O	T	O	M
Sc				✓				
Y	✓	✓	✓		HP/HT	$Y_4O_3F_6$	$Y_5O_4F_7$, $Y_6O_5F_8$, $Y_7O_6F_9$	
La	HT	✓	✓		HP/HT	$La_4O_3F_6$, $LaO_{1-x}F_{3-2x}$ ($x=0.05\sim0.3$)		
Ce	✓		✓			$Ce_4O_3F_6$		
Pr	✓		✓		✓	$Pr_4O_3F_6$		
Nd	✓		✓		✓	$Nd_4O_3F_6$		
Sm	HT		✓		✓	$Sm_4O_3F_6$	$SmO_{0.7}F_{1.6}$	
Eu	✓		✓		✓	$Eu_4O_3F_6$		
Gd	HT	✓	✓		✓	$GdO_{1-x}F_{3-2x}$ ($x=0.75\sim0.83$)	$Gd_5O_4F_7$	$Gd_4O_3F_6$
Tb			✓		HT/HP	$Tb_4O_3F_6$		
Dy			✓		HT/HP	$DyO_{1-x}F_{3-2x}$ ($x=0.75\sim0.83$)		
Ho		HT/HP	✓		HT/HP	$HoO_{1-x}F_{3-2x}$ ($x=0.75\sim0.83$)		
Er			✓			$ErO_{1-x}F_{3-2x}$ ($x=0.75\sim0.83$)	$Er_3O_2F_5$	
Tm				✓		$Tm_4O_3F_6$		
Yb			✓	✓		$Yb_4O_3F_6$		
Lu			✓	✓	HT/HP	$Lu_4O_3F_6$	$Lu_3O_2F_5$	

* : C: Cubic system, T: Tetragonal system, R: Rhombohedral system, M: Monoclinic system, O: Orthorhombic system; HT: High temperature; HP: High pressure

结构解析和物相转变规律上,利用固相合成可以方便的调控反应物的比例,以获得不同化学计量比的多种物相结构。经典的固相合成方法遵从以下两种路径^[6,10,27]:

1. 稀土氧化物+稀土氟化物→稀土氟氧化物
2. 稀土氧化物+ NH_4F →稀土氟氧化物

二者通常均需要在无氧条件下完成(真空或惰气保护),反应温度一般在 1000 °C 上下,视稀土元素的不同有所变化。利用这两个合成路径,通过调控反应条件参数,几乎获得了除 REOF 正交相以外的所有已知 REOF 物相和非化学计量比的稀土氟氧化物的各种物相^[6,8-9,23]。

在上述经典的固相合成的基础上,又发展出来稀土氟化物氧化法、有机物氟化法和前驱体-烧结法等衍生方法。在这些衍生方法中,高温烧结是使样品结晶化的一步,也是操控物相形成不可或缺的一个步骤。这些方法相对于传统的高温固相合成来说,烧结的温度有所下降,所获得的产物粒径较小,可以通过调控达到纳米尺度,但是粒径分布不均,同时高温烧结作用也容易使颗粒之间发生团聚。

2.1.1 稀土氟化物氧化法

利用稀土氟化物在空气中的分解制备稀土氟

氧化物早有渊源,早在 1951 年,Zachariasen^[28]就报道了利用这种方法制备镧和钇的氟氧化物。近年来,该方法被发展用来分解纳米稀土氟化物获得相应氟氧化物的纳米颗粒和纳米片^[29-34]。

2.1.2 有机物氟化法

有机氟化剂与无机氟化剂(NH_4F)相比,可以在相对较低温度下就开始缓慢分解释放氟元素,反应条件相对温和,易于操控,尤其适合制备稀土氟氧化物。2012 年,Dutton 等^[23]将聚四氟乙烯(PTFE)用于稀土氧化物的氟化,在较低的烧结温度下($T\leq 650$ °C)获得了一系列三方相 REOF (RE = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er)。这个反应中稀土氧化物和 PTFE 以严格的化学式计量比在石英管真空条件下完成。在此基础上,本课题组研究发现在半封闭条件下,使 PTFE 过量,亦可获得单相稀土氟氧化物,使这一方法更加简单易于操作。此外,通过调控 PTFE 过量程度和反应温度,还可获得稀土氟氧化物的多相产物。利用这一方法,先后成功制备了单斜相 ScOF,正交相 $Y_nO_{n-1}F_{n+2}$,正交相 $Eu_nO_{n-1}F_{n+2}$,三方相 EuOF 和单斜相 EuOF,正交相 $Er_nO_{n-1}F_{n+2}$ 和三方相 ErOF,正交相 $Gd_nO_{n-1}F_{n+2}$ 和三方相 GdOF^[19,31-34]。

2.1.3 前驱体-烧结法

根据前驱体以及制备方法的不同,前驱体-烧结法又可细分为:沉淀法,溶胶-凝胶法和化合物前驱体法等。

(1) 沉淀法:在沉淀法中常常是通过 pH 值的调节,使 RE^{3+} 阳离子和 F^- 阴离子同时沉淀出来,形成无定形胶状前驱体,再进行烧结使之结晶化。Passuello 等^[3]利用这类方法制备出了四方相 $Gd_4O_3F_5$, Ma 等^[3]制备出了正交相 $Y_7O_6F_9$ 。前者因为烧结温度较低(500 °C),在纳米尺度较好地保持了材料形貌,后者烧结温度较高(800 °C),材料颗粒间发生严重团聚,破坏了材料形貌和尺寸。Zhang 等^[36-37]利用尿素分解缓慢释放 CO_3^{2-} 和 OH^- 离子有效地对反应物起到稳定作用,减缓沉淀速率,成功制得粒度较为均匀的纳米尺度稀土氟氧化物,如图 3^[3]所示。通过调配 K^+ , Na^+ 和 pH 值,控制晶面生长和成核速度,获得了不同稀土元素多种形貌的纳米颗粒,例如四方 $LaOF$ 纳米棒、立方 $NdOF$ 纳米棒、正交 $Tm(O,F)_{1.93}$ 纳米球、正交 $GdOF$ 纳米纺锤体和正交 $ErOF$ 纳米束等。

(2) 溶胶-凝胶法:溶胶-凝胶法是一种条件温

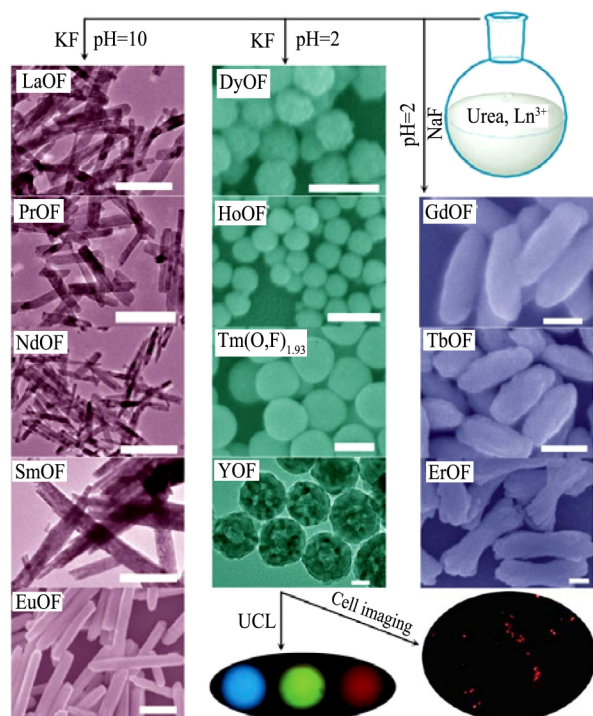


图 3 实验条件对 REOF 形貌的影响

Fig.3 Impact of synthetic conditions on morphologies of REOF

和的材料制备方法,是使原料在液相均匀混合,通常在有机酸和长链醇的参与下,进行水解、缩合,经过溶液-溶胶-凝胶而固化,再经过干燥、烧结制备出目标化合物。利用这种方法易于获得纳米尺度的固体化合物。Fujihara 等^[38]将 $La(CH_3COO)_3 \cdot 0.5H_2O$ 溶解在三氟乙酸和异丙醇的溶液中形成凝胶,在空气中 600 °C 烧结获得了三方 $LaOF$ 的纳米薄膜。此后,他们还用类似方法陆续获得了 YOF , $EuOF$, $GdOF$, $Sm_4O_3F_6$, $Er_4O_3F_6$ 等化合物^[39-40]。Grzyb 等^[41]利用改进的溶胶凝胶 Pechini 法制备得到三方相 $GdOF$,其中柠檬酸和乙二醇形成网状凝胶结构对反应物离子起到了均质和稳定作用^[41]。

(3) 化合物前驱体法:与前两种方法不同,在这种方法中所描述的前驱体均为有确定组成和结构的化合物。Janka 等^[42]报道了通过在 La^{3+} 水溶液中共滴 NaF 和 $NaHCO_3$ 的方法获得了氟碳铈矿(bastnaesite-like)结构的 $LaF[CO_3]$ 。通过在不同温度和气氛下对 $LaF[CO_3]$ 进行烧结,获得了 $LaOF$ 的立方、四方和三方相三种物相。这种方法亦被扩展到其他稀土元素上,成功获得正交相 $Lu_nO_{n-1}F_{n+2}$ 和 $Y_nO_{n-1}F_{n+2}$ 等稀土氟氧化物^[43-44]。Shao 等^[45-46]利用拓扑相变的合成路径以 F^- 置换 OH^-/H_2O ,由 $Y_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$ 获得前驱体 $Y(OH)_{2.02}F_{0.98}$,继而通过 600 °C 烧结获得最终产物三方相 YOF 纳米棒(图 4^[43]): $Y_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O \rightarrow Y(OH)_{2.02}F_{0.98} \rightarrow YOF$ 。该方法被验证是一个通用的方法,根据稀土元素离子半径的不同,所生成的 REOF 呈现多种形貌($RE=Pr \sim Sm$: 棒、束, $RE=Eu \sim Ho$: 双帽六角状束, $RE=Er \sim Lu$: 六角状束)。

2.2 高温高压法

高温高压法,是在高温固相合成的基础上增加了一个调控维度,即压力。在制备稀土氟氧化物的过程中,压力值通常在 10 GPa 左右,当温度同时达到 1000 °C 以上时,可以获得 REOF 的正交相。值得一提的是,正交相常见于非化学式计量比的稀土氟氧化物中,而 REOF 中的正交相在高温高压条件下首先被发现。Glätzle 等^[4]通过淬火使该物相在某些稀土元素的氟氧化物中于常温常压下得以保留($RE=Pr, Nd, Sm, Eu$),其中获得了 $NdOF$,

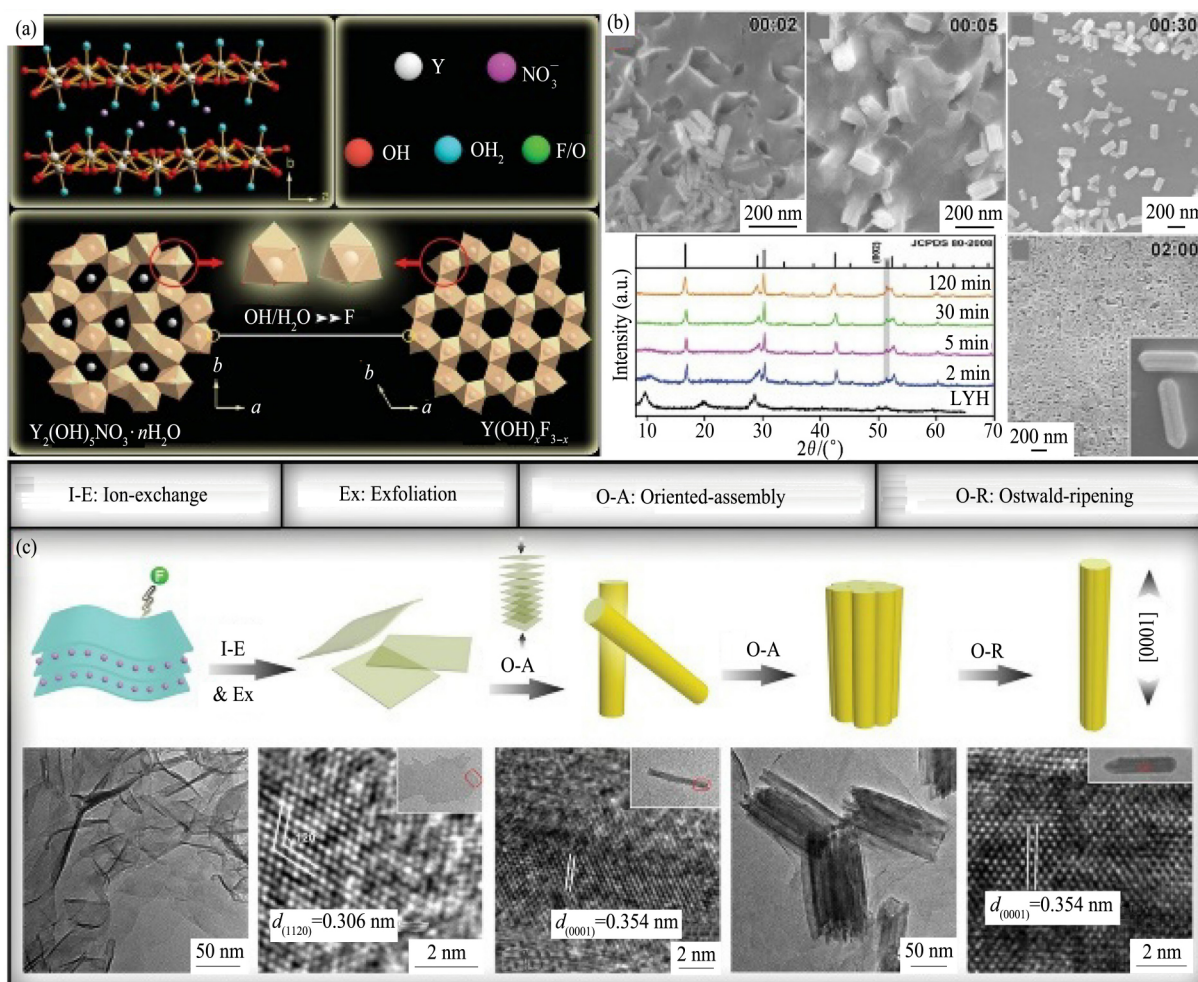


图4 (a) $\text{RE}_2(\text{OH})_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Y}(\text{OH})_x\text{F}_{3-x}$ 晶体结构示意图, (b) 不同反应时间的 XRD 图谱和 SEM 照片, (c) $\text{Y}(\text{OH})_{2.02}\text{F}_{0.98}$ 前驱体生长示意图以及 TEM 照片

Fig.4 (a) Crystal structures of $\text{RE}_2(\text{OH})_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Y}(\text{OH})_x\text{F}_{3-x}$, (b) XRD and SEM images of the products synthesized from different reaction time, (c) growth of $\text{Y}(\text{OH})_{2.02}\text{F}_{0.98}$ from precursor method and corresponding TEM images

SmOF 和 EuOF 的单晶, 对该物相晶体结构进行了精确解析^[4]。

2.3 机械化学合成法

机械化学 (Mechanochemistry) 合成是物料在机械力诱发和作用下发生化学反应获得目标产物的合成方法。机械力一般通过研磨、挤压、剪切、摩擦等手段施加, 使物质与周围环境中的固体、液体、气体发生化学转化。Lee 等^[47] 将稀土氧化物和对应氟化物以化学式计量比投料, 利用球磨机在室温条件下研磨反应, 获得了多种稀土元素的氟氧化物 REOF ($\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$)。该方法简便、绿色, 所得到的产物在纳米尺度范围内, 但产物颗粒存在粒径分布不均和比较严重的团聚现象。

2.4 单源前驱体裂解法

这一方法由 Yan 研究组首先引用到稀土氟氧化物的制备中来, 并发展成为可获得多种形貌稀土氟氧化物纳米颗粒的通用方法, 如图 5 所示^[48-50]。由于整个合成过程都是在液相体系搅拌条件下完成的, 传质均匀充分, 所获得的产物为单分散纳米晶, 且溶剂中的有机配体有效避免了纳米粒子之间的团聚效应, 并对产物物相和形貌起到调控作用。在这类反应中, 稀土离子 RE^{3+} 与三氟乙酸 (CF_3COOH) 结合所成的前驱体 $\text{RE}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ 被溶解在油酸 (OA) / 油胺 (OM) / 十八烯 (ODE) 组成的高沸点配位性溶剂中, 在无水无氧环境中高温裂解 (大约 330°C) 可获得立方相

REOF 纳米晶 (RE = Y, La-Lu)。通过调整溶剂中 OA/OM/ODE 比例, 还可以获得纳米多面体和纳米棒等不同形貌。该方法还可以方便地进行稀土离子掺杂和构建纳米核壳结构, 被广泛地应用于稀土纳米材料发光性质的研究中。上述各种制备方法的优缺点对比见表 2。

3 稀土氟氧化物上转换发光材料

稀土上转换材料一般由激活剂、敏化剂和基

质材料三部分组成。传统的上转换材料通常采用在 980 nm 具有强吸收截面的 Yb^{3+} 作为敏化剂以增强泵浦光吸收, 以具有多重亚稳态能级的 Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} 作为激活剂充当发光中心, 获得近紫外到近红外区域发射光谱。近些年, Nd^{3+} 以其生物窗口吸收 (800 nm) 特性和 Yb^{3+} 实现协同敏化, 促进稀土上转换材料体内标记应用研究的深入。基质材料是激活剂和敏化剂的承载主体, 并以晶格振动的方式参与上转换发光的能量传递过程^[1,5]。考

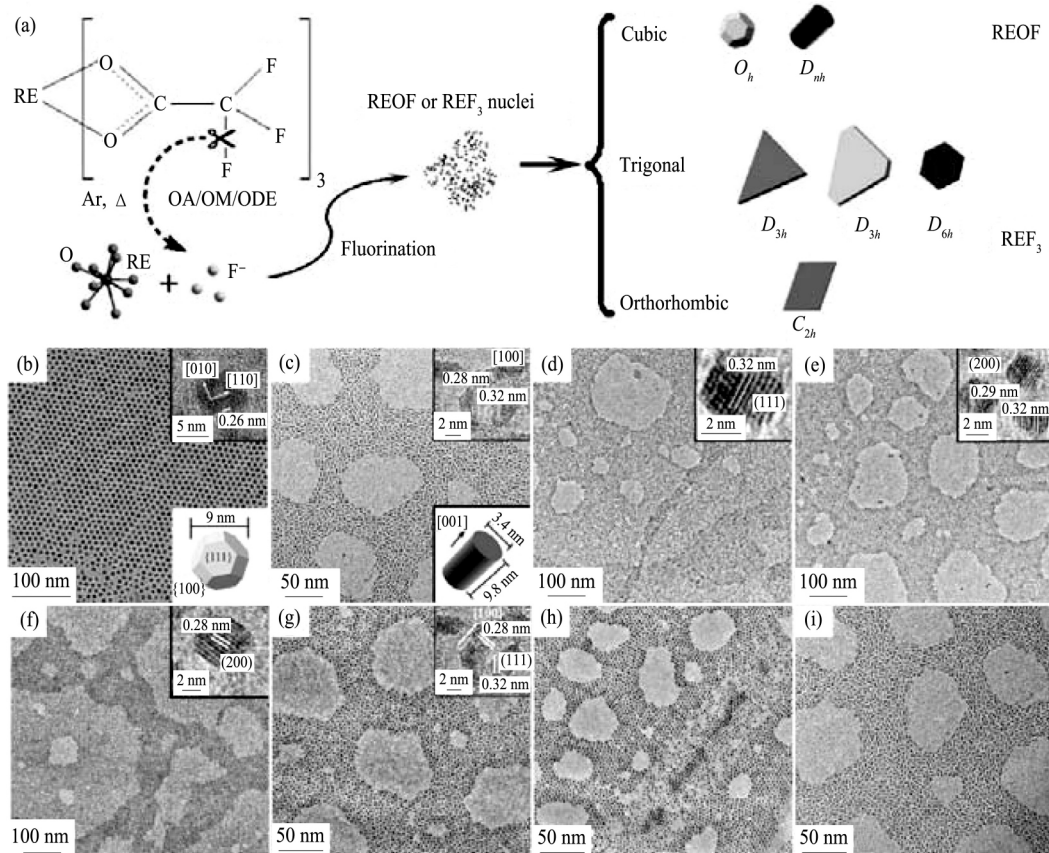


图 5 (a) 稀土三氟乙酸前驱体热裂解合成 REF_3 和 REOF 多相化合物反应机制示意图, REOF 纳米晶 TEM 和 HRTEM 照片及示意图; (b) LuOF 纳米多面体, (c) GdOF 纳米棒, (d) SmOF 和 (e) CeOF 纳米多面体, 稀土掺杂的 LaOF 纳米晶 TEM 和 HRTEM 照片: (f) $\text{LaOF}:\text{Tb}$ 纳米多面体, (g) $\text{LaOF}:\text{Ce}/\text{Tb}$ 纳米多面体, (h) $\text{LaOF}:\text{5\% Eu}$ 纳米多面体, (i) $\text{LaOF}:\text{5\% Eu}@ \text{LaOF}$ 复合结构纳米多面体^[49-50]

Fig.5 (a) Mechanism for the formation of REOF and REF_3 nanocrystals from trifluoroacetate complex precursors; TEM, HRTEM images and a schematic diagram of REOF nanopolyhedra: (b) LuOF , (c) GdOF , (d) SmOF and (e) CeOF ; (f) $\text{LaOF}:\text{5\% Tb}$, (g) $\text{LaOF}:\text{45\% Ce}/\text{15\% Tb}$, (h) $\text{LaOF}:\text{5\% Eu}$, (i) $\text{LaOF}:\text{5\% Eu}@ \text{LaOF}$

表 2 稀土氟氧化物制备方法的对比

Table 2 Comparison of synthetic methods for rare earth oxyfluorides

制备方法	优点	缺点
固相法	简单、适用范围广	耗能耗时、颗粒间团聚
高温高压法	可以得到热力学亚稳相	制备条件严苛
机械化学合成法	简单、纳米尺寸	颗粒尺寸不一、颗粒间团聚
单源前驱体裂解法	物相可控、纳米尺寸、可以设计复杂复合结构	制备方法繁琐

虑到在能量传递过程中使无辐射跃迁能量损失最小化,一般选用声子能量较低的氟、氧化物作为基质材料,同时通常还包含稀土元素(如 Y, La, Gd 和 Lu) 为激活和敏化离子提供相匹配的掺杂格位。

对于相同离子掺杂条件下,稀土上转换材料的发光性能(包括发光效率和色度)通常可借由调控基质晶格对称性和能量传递路径得以调节,对于纳米尺度的上转换材料还可通过粒径控制、表面钝化、表面等离子耦合、宽带敏化等方式提高发射强度^[53]。其中,基质材料晶体结构是影响上转换材料荧光性能的重要因素。在 NaYF_4 , LaVO_4 , Na_3ScF_6 等多相体系稀土掺杂上转换发光研究中,不仅观察到不同物相基质晶格掺杂格位对称性差异对上转换发光效率的显著影响,还观察到了其对发射谱带强度相对比例的影响所造成的颜色差别^[53-57]。在以稀土氟氧化物为基质的上转换发光材料的研究中,结构多形性亦带来了多变的发光现象。

同时,制备方法对材料的结晶度、尺寸和表面状态的天然影响,极大地丰富了性能上的多样性。

在稀土氟氧化物中, Y, La, Gd 无 f 电子或 f 电子激发态能级高,不参与激活离子能量迁移过程,经常被用于基质材料研究。本文将按照稀土元素分类结合结构特征对氟氧化物上转换材料的发光性质进行综述。

3.1 氟氧化钇

在稀土氟氧化物上转换发光的研究中,钇的氟氧化物是被研究最多的基质材料,涉及到的晶型、掺杂离子和制备方法种类最为丰富。Yi 等^[58]以稀土离子三氟乙酸为前驱,在单一配体油胺作用下获得立方相核壳结构 YOF:Yb/Er@YOF 纳米晶,上转换性质测试结果显示,该材料可发射单谱带红色光。壳层结构的对纳米晶表面的钝化作用使发射强度大幅度提升,在细胞标记中显现出优良的性能,如图 6(a~d) 所示^[58]。Zhu 等^[59]同样以

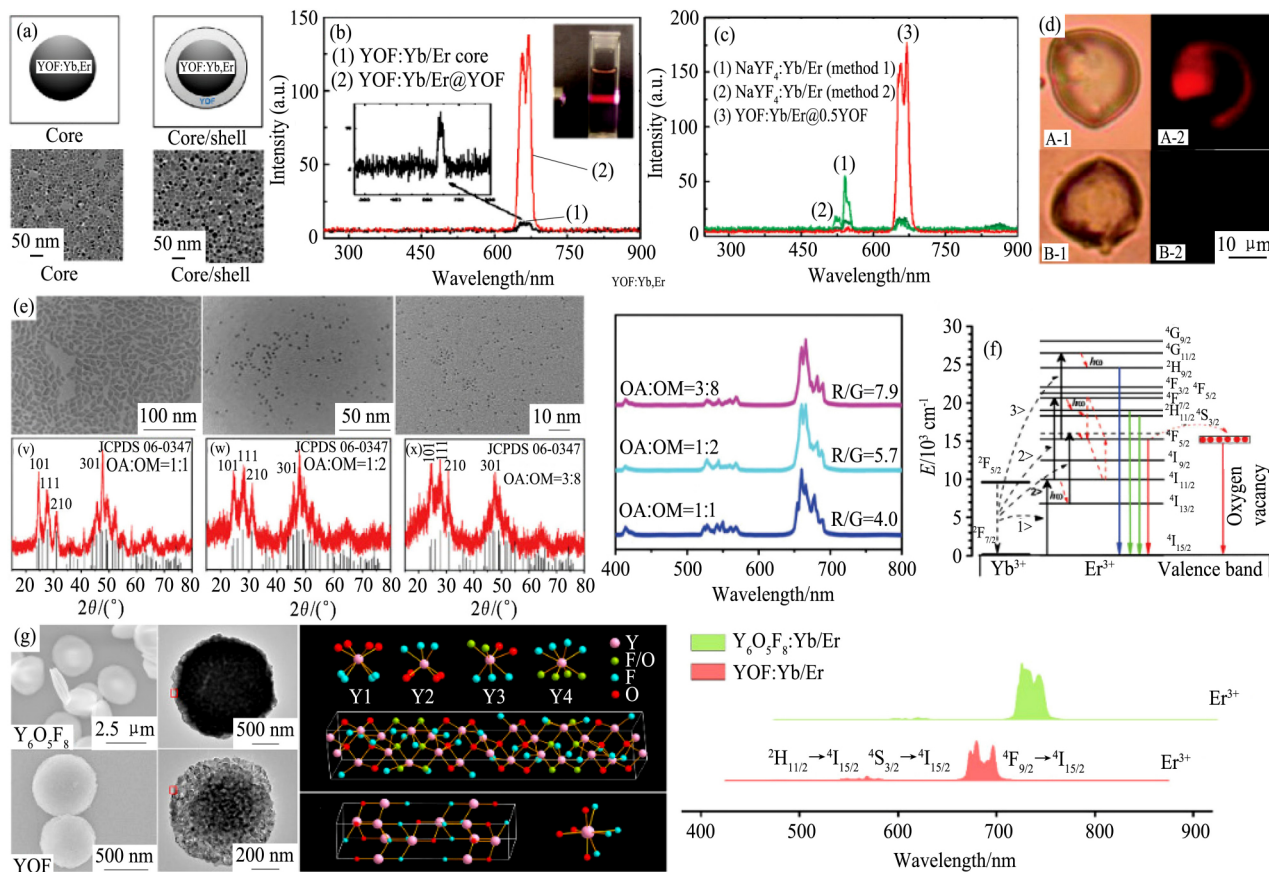


图 6 YOF:Yb/Er 和 YOF:Yb/Er@YOF 核壳纳米颗粒的系列图

Fig.6 YOF:Yb/Er and YOF:Yb/Er@YOF core-shell nanoparticles

(a) Scheme, TEM images; (b) UCPL of YOF:Yb/Er and YOF:Yb/Er@YOF core-shell nanoparticles; (c) UCPL of YOF:Yb/Er@YOF and NaYF_4 ; (d) Imaging of cancer cells via recognition of cancer marker Her2 with the nanoparticles ((A-1) Bright-field and (A-2) NIR excited images of SK-BR-3 cancer cells with nanoparticles, (B-1) Bright-field and (B-2) 980 nm NIR excited images of SK-BR-3 cancer cells without nanoparticles); (e) TEM, XRD and UCPL of tetragonal YOF nanocrystals with different sizes; (f) UC mechanism; (g) SEM and TEM images of rhombohedral YOF and orthorhombic $\text{Y}_6\text{O}_5\text{F}_8$ microplates, and their structural scheme and UC spectra

三氟乙酸前驱体单源裂解的方法,通过调控油酸/油胺配体比例获得了四方相 YOF: Yb/Er 上转换纳米晶,对材料尺寸和掺杂浓度对上转换发光的影响进行了详细的研究,发现随着尺寸从 8.8 减小到 6.6 nm,上转换发光 R/G 由 4.0 增加到 7.9,如图 6(e, f) 所示^[59]。三方相是氟氧化钇上转换发光材料中研究实例最多的一个物相,获得方法包括高温固相合成法、氟化钇氧化法、溶胶-凝胶法、前驱体拓扑相变等^[60-63]。这一物相的 YOF: Yb/Er 上转换发射均存在绿色($^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)和红色($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)两个发射带,其中红色为主发射带,根据合成方法的不同,材料发光颜色从桔色到红色有所不同。Zhao 等^[64]利用共沉淀-烧结法通过调节原料计量比同时获得三方相 YOF 和正交相 $Y_6O_5F_8$ 碟状微米材料, Yb/Er 掺杂的上转换发光性质对比发现,掺杂离子配位对称性不同所引起的晶体场差异使得 $Y_6O_5F_8$ 的发射光 R/G 比例高于 YOF,呈现更优的色纯度(图 6(g))。相同 Yb/Er 掺杂浓度的不同物相氟氧化钇上转换发射光谱比例(R/G)如表 3 所示。

3.2 氟氧化钇

Yamamoto 等^[63]利用高温固相合成法通过控制烧结时间成功制备了四方和三方两种物相的 LaOF: Yb/Er(1/1) 荧光粉。如图 7(a)^[63]所示,四方相荧光粉发光强度数倍于三方相,且 R/G 比较高,发明亮的黄色荧光。作者从晶体对称性的角度

表 3 不同物相 YOF: Yb³⁺/Er³⁺ 上转换发光光谱对比

Table 3 UC spectra of YOF: Yb³⁺/Er³⁺ with different phases

Chemical formula	Phases	Doping content	Luminescence	Ref.
YOF	Cubic	20% Yb, 2% Er	Single red band	[58]
	Tetragonal	20% Yb, 2% Er	R/G* = 1.5	[59]
	Rhombohedral	20% Yb, 2% Er	R/G = 10	[60]
		20% Yb, 2% Er	R/G = 5.5	[63]

* R: 660 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), G: 550 nm ($^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)

解释了这种现象,认为在三方晶系中,掺杂离子 Er³⁺ 呈 C_{3v} 对称性,而四方晶系中呈 C_4 对称性,较低的对称性使电偶极跃迁增强,从而获得较强的上转换发光^[63]。而相同晶系中,纳米晶的表面效应对上转换发光也有很大影响。四方相 LaOF: Yb/Er 纳米晶中,表面修饰剂 EDTA 的耦合效应使材料上转换发光 R/G 比明显提高,如图 7(b)^[64]所示。

3.3 氟氧化钇

Du 等^[64]利用稀土三氟乙酸单源前驱体法成功制备了立方相 GdOF: Yb/Er 纳米多面体和拉长的纳米晶两种形貌的上转换发光纳米材料,二者均呈现绿色发光。其中,拉长的纳米晶发射光强度明显强于纳米晶多面体,如图 8(a)^[64]所示。认为拉长的纳米晶表面高浓度配体削弱了表面缺陷引起的非辐射衰减,从而使之获得较强的上转换发光。而 Zhang 等^[64]借助尿素缓慢分解制备的 GdOF: Yb/Er 纳米纺锤体具有三方相结构,发射光为橙色,如图 8(b)^[64]所示。本课题组利用氧化物

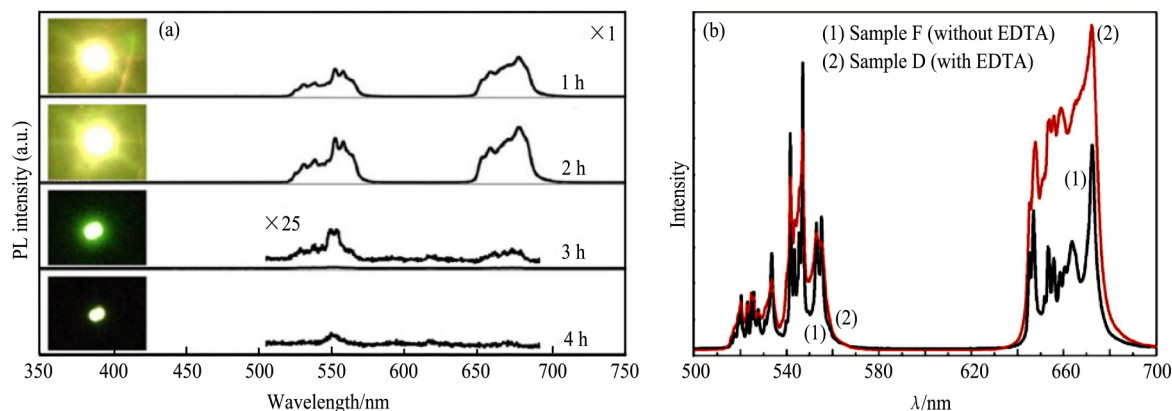


图 7 (a) LaOF: Yb/Er 上转换材料不同烧结时间产物的上转换发光光谱: 1~2 h: 四方相 LaOF; 3~4 h: 三方相 LaOF, (b) 四方相 LaOF: 5% Yb/1% Er 纳米晶室温发射谱

Fig.7 (a) UC spectra of LaOF: Yb/Er with different sintering time: 1~2 h: tetragonal LaOF, 3~4 h: rhombohedral LaOF, (b) UC

spectra of tetragonal LaOF: 5% Yb/1% Er nanocrystal

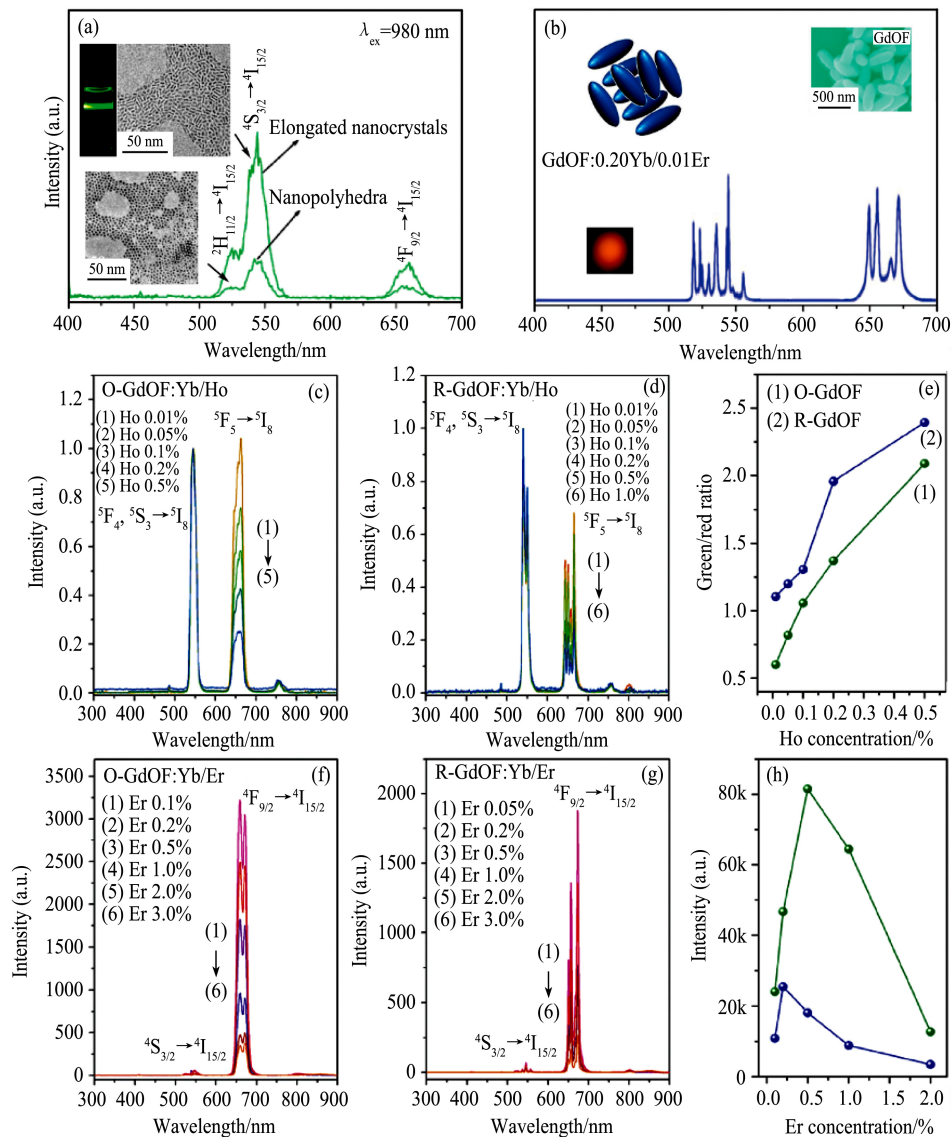


图 8 (a) GdOF:Yb/Er 纳米多面体和伸长的纳米晶上转换发射谱、TEM 照片和实物照片, (b) GdOF:Yb/Er 纳米纺锤体上转换发射谱和 SEM 照片以及荧光照片, (c, d) Yb/Ho 掺杂的 O-GdOF 和 R-GdOF 上转换发射谱, (e) 发射峰 G/R 比例, (f, g) Yb/Er 掺杂的 O-GdOF 和 R-GdOF 上转换发射谱, (h) O-和 R-GdOF 在 670 nm 处峰面积比例

Fig.8 (a) TEM, UCPL and photos of GdOF:Yb/Er nanopolyhedra and elongated nanocrystals, (b) SEM, UCPL and photos of GdOF:Yb/Er nanospindles, (c) and (d) UCPL of O- and R-GdOF doped with Yb and Ho, respectively, (e) variation of green/red ratio, (f, g) UCPL of Er³⁺ doped O-GdOF and R-GdOF, (h) net area of band at 670 nm of O- and R-GdOF against Er³⁺ doping concentration

聚四氟乙烯氟化法, 成功制备三方相 GdOF 和正交相 Gd₅O₄F₇ (R-和 O-GdOF), 并分别进行了 Yb/Ho, Er, Tm 掺杂上转换发光性质的对比 (图 8(c~h))^[9]。研究发现对于相同浓度 Yb/Ho 掺杂的 O-GdOF 和 R-GdOF, O-GdOF 的 R/G 比相对较高; 而在 Yb/Er 掺杂的样品中, O-GdOF 的发射强度较高, 这与掺杂元素在 O-GdOF 具有较低的对称性有关。

4 结论与展望

综述了稀土氟氧化物的结构、制备方法和作为上转换发光基质材料的特性。稀土氟氧化物具有较低的声音能量、较好的稳定性和合适的掺杂位点, 具有普遍的多形性特点, 混合阴离子为晶格排列带来了多样性和复杂性, 成为一类极具结构

设计价值的材料。近年来,稀土氟氧化物的纳米化研究又提供了在粒径、形貌、表面缺陷态和复合结构等新维度上的调控,从而使得其作为生物标记应用更加接近实用化。就上转换发光来讲,目前稀土氟氧化物材料已具备可见光全光谱颜色可调、红光/近红外单谱带发光、白光发射等多种发光性能。通过对材料的物相、尺寸和复合结构的控制,可以获得与传统稀土上转换材料相当的信号强度并应用于生物标记研究。目前来看,稀土氟氧化物在研究深度和实用化上还存在较大的拓展空间,比如对材料结构的精细调控、纳米复合结构的构建对发光性能的提高,玻璃陶瓷复合体系的探索,材料应用领域的拓展和细节研究等。相信经过后续的不断努力,稀土氟氧化物会发展成为一类优秀的光功能材料。

参考文献:

- [1] Haase M, Schäfer H. Upconverting nanoparticles [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 5808.
- [2] Eliseeva S V, G. Bunzli J C. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39: 189.
- [3] Sun L D, Wang Y F, Yan C H. Paradigms and challenges for bioapplication of rare earth upconversion luminescent nanoparticles: small size and tunable emission/excitation spectra [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2014, 47 (4): 1001.
- [4] Tu L P, Liu X M, Wu F, Zhang H. Excitation energy migration dynamics in upconversion nanomaterials [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44: 1331.
- [5] Passuello T, Piccinelli F, Trevisani M, Giarola M, Mariotto G, Marciniak L, Hreniak D, Guzik M, Fasoli M, Vedda A, Jary V, Nikl M, Causin V, Bettinellia M, Speghini A. Structural and optical properties of Vernier phase lutetium oxyfluorides doped with lanthanide ions: interesting candidates as scintillators and X-ray phosphors [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22: 10639.
- [6] Hölsä J. Effect of non-stoichiometry on the luminescence properties of lanthanum oxyfluorides [J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1991, 45: 583.
- [7] Glätzle M, Schauperl M, Hejny C, M Tribus, Liedl K R, Huppertz H. Orthorhombic HP-REOF (RE = Pr, Nd, Sm, Gd) High Pressure Syntheses and Single-Crystal Structures (RE = Nd, Sm, Eu) [J]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2016, 642: 1134.
- [8] Taoudi A, Laval J P, Frit B. Synthesis and crystal structure of three new rare earth oxyfluorides related to baddeleyite [LnOF; Ln = Tm, Yb, Lu] [J]. *Mater. Res. Bull.*, 1994, 29 (11): 1137.
- [9] Shinn D B, Eick H A. Phase analyses of lanthanide oxide fluorides [J]. *Inorg. Chem.*, 1969, 8(2): 232.
- [10] Niihara K, Yajima S. Studies of rare earth oxyfluorides in the high-temperature region [J]. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1972, 45: 20.
- [11] Tonkov E I. High Pressure Phase Transformations: A Handbook [M]. Gordon and Breach Science Publishers, Philadelphia, US, 1992.
- [12] Laval J P, Taoudi A, Abaouz A, Frit B. $\text{Lu}_3\text{O}_2\text{F}_5$: a new highly densified member ($n = 3$) of the MnX_{2n+1} series of fluorite-related vernier phases [J]. *J. Solid State Chem.*, 1995, 119: 125.
- [13] Laval J P, Taoudi A, Abaouz A. Characterization and defect structure of anion-excess fluorite-related phases in LnOF-LnF_3 systems (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd): From isolated defect clustering to "Vernier" modulated phases [J]. *J. Solid State Chem.*, 2001, 157: 134.
- [14] Hölsä J, Säilynoja E, Rahiala H, Valkonen J. Characterization of the non-stoichiometry in lanthanum oxyfluoride by FT-IR absorption, Raman scattering, X-ray powder diffraction and thermal analysis [J]. *Polyhedron*, 1997, 16(19): 3421.
- [15] Ma M, Xu C F, Yang L W, Ren G Z, Lin J G, Yang Q B. Intense ultraviolet and blue upconversion emissions in $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ codoped stoichiometric $\text{Y}_7\text{O}_6\text{F}_9$ powder [J]. *Physica B*, 2011, 406(17): 3256.
- [16] Grzyb T, Wiglusz R J, Nagirnyi V, Kotlovod A, Lis S. Revised crystal structure and luminescent properties of gadolinium oxyfluoride $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6$ doped with Eu^{3+} ions [J]. *Dalton Trans.*, 2014, 43: 6925.
- [17] Takashima M, Yonezawa S, Leblanc M. Synthesis and oxide ion conductivity of lanthanum-europium oxide fluoride, $\text{La}_2\text{Eu}_2\text{O}_3\text{F}_6$ [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 154-155: 547.
- [18] Jacob K T, Saji V S, Waseda Y. Lanthanum

- oxyfluoride: Structure, stability, and ionic conductivity [J]. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2006, 3: 312.
- [9] Wen T, Li X, Ning D, Yao J, Yang B, Wang Y. Selective synthesis, polymorphism, reversible phase transition and structure-dependent optical functionalities of gadolinium oxyfluorides [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6: 11007.
- [20] Holmberg B. The crystal structure of ScOF [J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1966, 20: 1082.
- [21] Gondrand M, Joubert J C, Chenavas J, Capponi J J, Perreud M. Mise en evidence d'une nouvelle variété "haute pression" des oxyfluorures de terres rares TOF [J]. *Mat. Res. Bull.*, 1970, 5: 769.
- [22] Hölsä J, Kestilä E. Crystal fields in REOF: Eu^{3+} (RE = La, Gd and Y) [J]. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, 91(10): 1503.
- [23] Lammers M J J, Blass G. Luminescence properties of rare-earth-activated gadolinium fluoride (GdF_3) and oxyfluorides (GdOF) [J]. *Phys. Stat. Sol.*, 1985, 127, 663.
- [24] Niihara K, Yajima S. The crystal structure and nonstoichiometry of rare earth oxyfluoride [J]. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1971, 44: 643.
- [25] Dutton S E, Hirai D, Cava R J. Low temperature synthesis of LnOF rare-earth oxyfluorides through reaction of the oxides with PTFE [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2012, 47: 714.
- [26] Mueller-Bunz H, Janka O, Schleid T. $\text{Er}_3\text{O}_2\text{F}_5$: An erbium oxide fluoride with vernier-type structure [J]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2007, 633: 37.
- [27] Klein W, Klein H A. Lanthanoxyfluorid [J]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1941, 248: 167.
- [28] Zachariasen W H. Crystal chemical studies of the 5F^- series of elements. XIV. Oxyfluorides, XOF [J]. *Acta Cryst.*, 1951, 4: 231.
- [29] He E J, Zheng H R, Zhang Z L, Zhang X S, Xu L M, Fu Z X, Lei Y. Influence of crystal structure on the fluorescence emission of Eu^{3+} : LaOF nanocrystals [J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, 10(3): 1908.
- [30] Wagata H, Wakabayashi T, Suzuki S, Tanaka M, Nishikiori H, Oishi S, Teshima K. Fabrication of NIR-vis upconversion $\text{YO}_{1-x}\text{F}_{1+x}$: Ln (Ln = Yb, Er, Ho, and Tm) crystal layers by flux coating and investigation of growth manner [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2013, 13(3): 1187.
- [31] Wang Y G, Wen T, Zhang H N, Sun J, Zhang M, Guo Y Z, Luo W J, Xia M J, Wang Y X, Yang B C. Low-temperature fluorination route to lanthanide-doped monoclinic ScOF host material for tunable and nearly single band up-conversion luminescence [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118: 10314.
- [32] Wen T, Zhou Y N, Guo Y Z, Zhao C M, Yang B C, Wang Y G. Color-tunable and single-band red upconversion luminescence from rare-earth doped Vernier phase ytterbium oxyfluoride nanoparticles [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4: 684.
- [33] Wen T, Zhou Y N, Yang B C, Wang Y G. Controllable synthesis, polymorphism and structure-dependent photoluminescence properties of europium oxyfluorides [J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, 44: 5121.
- [34] Wen T, Ding R X, Zhou Y N, Si Y B, Yang B C, Wang Y G. Polymorphism of erbium oxyfluoride: Selective synthesis, crystal structure, and phase-dependent upconversion luminescence [J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, 32: 3849.
- [35] Passuello T, Piccinelli F, Pedroni M, Bettinelli M, Mangiarini F, Naccache R, Vetrone F, Capobianco J A, Speghini A. White light upconversion of nanocrystalline Er/Tm/Yb doped tetragonal $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6$ [J]. *Opt. Mater.*, 2011, 33: 643.
- [36] Zhang Y, Li X J, Hou Z Y, Lin J. Monodisperse lanthanide oxyfluorides LnOF (Ln = Y, La, Pr-Tm): morphology controlled synthesis, up-conversion luminescence and in vitro cell imaging [J]. *Nanoscale*, 2014, 6: 6763.
- [37] Zhang Y Z, Geng D L, Kang X J, Shang M M, Wu Y, Li X J, Lian H Z, Cheng Z Y, Lin J. Rapid, large-scale, morphology-controllable synthesis of YOF: Ln^{3+} (Ln = Tb, Eu, Tm, Dy, Ho, Sm) nano-/microstructures with multicolor-tunable emission properties [J]. *Inorg. Chem.*, 2013, 52(22): 12986.
- [38] Fujihara S, Kato T, Kimura T. Sol-gel synthesis and luminescent properties of oxyfluoride LaOF: Eu^{3+} thin films [J]. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2001, 20: 687.
- [39] Fujihara S, Tokumo K. Chemical processing for inorganic fluoride and oxyfluoride materials having optical

- functions [1]. *J. Fluor. Chem.*, 2009, 130: 1106.
- [40] Fujihara S, Koji S, Kadota Y, Kimura T. Phase-selective pyrolysis and Pr^{3+} luminescence in a $\text{YF}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ system from a single-source precursor [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, 87: 1659.
- [41] Grzyb T, Węclawiak M, Lis S. Influence of nanocrystals size on the structural and luminescent properties of GdOF:Eu^{3+} [J]. *J. Alloys Compd.*, 2012, 539: 82.
- [42] Janka O, Schleid T. Facile synthesis of bastnaesite-type $\text{LaF}[\text{CO}_3]$ and its thermal decomposition to LaOF for bulk and Eu^{3+} -doped samples [J]. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009: 357.
- [43] Wen T, Luo W J, Wang Y G, Zhang M, Guo Y Z, Yuan J Y, Ju J, Wang Y X, Liao F H, Yang B C. Multicolour and up-conversion fluorescence of lanthanide doped Vernier phase yttrium oxyfluoride nanocrystals [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1: 1995.
- [44] Luo W J, Wang Y G, Chen Y P, Wen T, Liu M, Wang Y X, Liao F H, Lin J H. The synthesis, crystal structure and multicolour up-conversion fluorescence of $\text{Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) codoped orthorhombic lutetium oxyfluorides [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1: 5711.
- [45] Shao B Q, Zhao Q, Lü W Z, Jiao M M, Lü W, You H P. Novel two-step topotactic transformation synthetic route towards monodisperse LnOF:Re^{3+} ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Pr-Lu}$) nanocrystals with down/upconversion luminescence properties [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2015, 3(4): 583.
- [46] Yuan S W, Shao B Q, Feng Y, Zhao S, Huo J S, Dong L P, You H P. A novel topotactic transformation route towards monodispersed YOF:Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Yb/Er}, \text{Yb/Tm}$) microcrystals with multicolor emissions [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6: 9208.
- [47] Lee J Y, Zhang Q W, Saito F. Mechanochemical synthesis of lanthanum oxyfluoride from lanthanum oxide and lanthanum fluoride [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, 84(4): 863.
- [48] Mai H X, Zhang Y W, Si R, Yan Z G, Sun L D, You L P, Yan C H. High-quality sodium rare-earth fluoride nanocrystals: controlled synthesis and optical properties [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(19): 6426.
- [49] Sun X, Zhang Y W, Du Y P, Yan Z G, Si R, You L P, Yan C H. From trifluoroacetate complex precursors to monodisperse rare-earth fluoride and oxyfluoride nanocrystals with diverse shapes through controlled fluorination in solution phase [J]. *Chem. Eur. J.*, 2007, 13(8): 2320.
- [50] Du Y P, Zhang Y, Sun L D, Yan C H. Luminescent monodisperse nanocrystals of lanthanide oxyfluorides synthesized from trifluoroacetate precursors in high-boiling solvents [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(2): 405.
- [51] 张思远. 稀土离子的光谱学: 光谱性质和光谱理论 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- Zhang S Y. Spectroscopy of Rare Earth Ions: Spectral Properties and Spectral Theory [M]. Beijing: Science Press, 2008.
- [52] Han S Y, Deng R R, Xie X J, Liu X G. Enhancing luminescence in lanthanide-doped upconversion nanoparticles [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53(44): 2.
- [53] Dong H, Sun L D, Yan C H. Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44: 1608.
- [54] Wang F, Liu X G. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38: 976.
- [55] Heer S, Kompe K, Gudel H U, Haase M. Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped NaYF_4 nanocrystals [J]. *Adv. Mater.*, 2004, 16: 2102.
- [56] Teng X, Zhu Y H, Wei W, Wang S C, Huang J F, Naccache R, Hu W B, Tok A I T, Han Y, Zhang Q C, Fan Q L, Huang W, Capobianco J A, Huang L. Lanthanide-doped $\text{Na}_x\text{ScF}_{3+x}$ nanocrystals: Crystal structure evolution and multicolor tuning [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(20): 8340.
- [57] Zhang F, Li G Q, Zhang W F, Yan Y L. Phase-dependent enhancement of the green-emitting upconversion fluorescence in $\text{LaVO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ [J]. *Inorg. Chem.*, 2015, 54(15): 7325.
- [58] Yi G S, Peng Y F, Gao Z Q. Strong red-emitting near-infrared-to-visible upconversion fluorescent nanoparticles [J]. *Chem. Mater.*, 2011, 23(11): 2729.
- [59] Zhu Y S, Xu W, Cui S B, Liu M, Lu C, Song H W, Kim D H. Controlled size and morphology, and phase transition of $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ and $\text{YOF:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nano-

- crystals for fine color tuning [1]. J. Mater. Chem. C, 2016, 4: 331.
- [60] Anjana R, Kurias K M, Jayaraj M K. Clean synthesis of YOF: Er^{3+} , Yb^{3+} upconversion colloidal nanoparticles in water through liquid phase pulsed laser ablation for imaging applications [J]. Opt. Mater., 2017, 72: 730.
- [61] Periša J, Papan J, Dolić S D, Jovanović D J, Dramić anin M D. Multicolor-tunable emissions of YOF: Ln^{3+} / Yb^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ho}^{3+}$, Er^{3+} , Tm^{3+}) nanophosphors [J]. Dyes Pigments, 2018, 155: 233.
- [62] Yuan S W, Shao B Q, Feng Y, Zhao S, Huo J S, Dong L P, You H P. A novel topotactic transformation route towards monodispersed YOF: Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Eu}$, Tb , Yb/Er , Yb/Tm) microcrystals with multicolor emissions [J]. J. Mater. Chem. C, 2018, 6: 9208.
- [63] Ding M Y, Lu C H, Cao L H, Ni Y R, Xu Z Z. Synthesis and upconversion luminescence in highly crystalline YOF: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ and $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ microboxes [J]. Opt. Mater., 2013, 35(6): 1283.
- [64] Zhao X P, Shao B Q, Tang J, Lia X, Zhang F B, Zhang C M, You H, Jia G. Green synthesis and luminescence properties of lanthanide ions doped yttrium oxyfluoride microdiscs [J]. Appl. Surf. Sci., 2019, 484: 285.
- [65] Yamamoto S, Ohyama K, Ban T, Nonaka T. Crystal structure dependence of red to green light emission by LaOF: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ up-conversion phosphor [J]. Mater. Res. Express, 2019, 6: 036202.
- [66] He E J, Liu N, Zhang M L, Qin Y F, Guan B G, Li Y, Guo M L. Surface effect of nanocrystals doped with rare-earth ions enriched on surface and its application in upconversion luminescence [J]. Chin. Phys. B, 2012, 21(7): 073201.

Rare-Earth Oxyfluorides: Crystal Structure, Preparation and Up-Conversion Properties

Wen Ting, Jiang Dequan, Jiang Zimin, Wang Yonggang* (Center for High Pressure Science & Technology Advanced Research, Beijing 100094, China)

Abstract: Rare-earth upconversion (UC) materials that can convert near-infrared excitations into the visible light region, are desirable for various applications such as in color displays, photovoltaics, solid-state lasers, and biological imaging. Rare-earth oxyfluorides have been proven to be excellent UC host materials owing to their low phonon energy, excellent mechanical strength and good chemical and thermal stabilities. Their polymorphism offers an excellent platform for comparative investigations of the structure-property relationship and thus the rational design of functional materials with enhanced performances. Besides, the preparation technique development improved the aspects of UC rare-earth oxyfluorides materials, such as the size, morphology, surface modification and composite structure, and thus promoted their application study. This article reviewed the structure of rare-earth oxyfluorides, preparation methods and the development of the rare-earth oxyfluorides as UC materials.

Keywords: rare earth oxyfluorides; up-conversion luminescence; polymorphs; crystal structure