

铥离子掺杂氟化锶纳米材料的制备及发光性能研究

吴 悠, 吴国彦, 王方标

牡丹江师范学院物理与电子工程学院, 黑龙江 牡丹江

收稿日期: 2026年8月29日; 录用日期: 2026年9月22日; 发布日期: 2026年9月30日

摘 要

本文采用水热法, 以柠檬酸三钠为络合剂, 将不同浓度铥离子与氟化锶结合, 制备出铥离子掺杂氟化锶纳米光学材料。通过X射线衍射、扫描电子显微镜、荧光光谱和紫外-可见吸收光谱, 系统研究了 Tm^{3+} 掺杂浓度对产物物相、微观形貌及光学性能的影响。物相分析表明样品均为纯相 SrF_2 , 形貌受浓度调控。研究发现, 随着浓度增加, 发光性能先提高再下降, 当合成温度为 $180^{\circ}C$, 掺杂稀土铥离子的浓度为0.9 mol%时, 其荧光性能与紫外吸收性能达到最大值。

关键词

水热法, 氟化锶, 铥, 发光性能

Preparation and Luminescence Properties of Thulium-Doped Strontium Fluoride Nanomaterials

You Wu, Guoyan Wu, Fangbiao Wang

School of Physics and Electrical Engineering, Mudanjiang Normal University, Mudanjiang Heilongjiang

Received: August 29, 2026; accepted: September 22, 2026; published: September 30, 2026

Abstract

In this study, thulium-doped strontium fluoride (SrF_2) optical nanomaterials were prepared via a hydrothermal method using trisodium citrate as a chelating agent, with different concentrations of Tm^{3+} ions incorporated into the SrF_2 matrix. The effects of Tm^{3+} doping concentration on the phase composition, morphology, and optical properties were systematically investigated by X-ray diffraction

(XRD), scanning electron microscopy (SEM), fluorescence spectroscopy, and UV-vis absorption spectroscopy. Phase analysis indicated that all samples were phase-pure SrF_2 , and the morphology was found to be concentration-dependent. The results showed that as the doping concentration increased, the luminescence performance first improved and then decreased. The optimal fluorescence and UV absorption properties were achieved when the synthesis temperature was 180°C and the Tm^{3+} doping concentration was 0.9 mol%.

Keywords

Hydrothermal Method, Strontium Fluoride, Thulium, Luminescence Properties

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氟化铽(SrF_2)纳米材料呈现立方相、正交相等多种晶体结构,其形貌亦可调控为球形、棒状及片状等不同几何特征[1]。氟化铽纳米材料的合成方法较为多样,常见的合成方法主要包括高温固相法、湿化学法、气相沉积法等。高温固相法是将金属盐(如氯化物、氧化物或硝酸盐)与氟化铽原料按化学计量比精确称量后,经球磨或研钵研磨实现均匀混合,再于数百至千摄氏度条件下进行高温热处理,冷却后经洗涤分离获得产物[2]。溶胶-凝胶法以氟化铽前驱体溶液为起点,通过调控配体种类及 pH 值使纳米粒子稳定分散形成溶胶,继而加入凝胶剂或交联剂诱导粒子聚集与交联,构筑具有三维网络结构的凝胶。后续热处理促使凝胶骨架发生结构重排与晶化,实现氟化铽纳米晶体的生长[3]。化学沉淀法利用氟化铽盐(如 CaF_2 或 NaF)在溶液中解离后,与外加沉淀剂或络合剂反应生成不溶性氟化铽沉淀。沉淀产物经分离、洗涤、干燥及退火处理,最终获得目标纳米材料[4]。水热合成法以水为溶剂,将氟化铽前驱体与可选表面活性剂置于高压釜中,于 100°C 至 300°C 密闭升温,利用自生压力驱动反应。水热条件下,前驱体溶解、反应、成核及晶体生长耦合进行,反应温度、压力、时间及溶液组成共同决定产物粒径、形貌及晶相结构。反应产物经离心分离、洗涤、干燥即得目标材料。该方法操作简便、成本低廉,且通过调节矿化剂或络合剂可实现微观结构的精确调控[5]。

氟化铽纳米材料在光学领域具有广泛应用,由于其较小的尺寸,氟化铽纳米颗粒具有较大的比表面积,导致更高的量子限制效应。这使得氟化铽纳米材料的能带结构发生改变,光学特性也随之变化[6]。通过调控氟化铽纳米材料的尺寸、形状和表面修饰,可以调控其吸收和发射光谱,实现可调控的光学性质。稀土元素具有独特的能级结构和较宽的发射光谱范围,因此被广泛应用于发光器件、激光器件、LED 等光学领域[7]。凝胶法、溶胶法、溶剂热法等需要比较高的成本支出和比较复杂的工艺手段,同时其产物在大多数情况下会有杂质[8][9]。相比之下,水热法作为一种常用的制备方法,具有简单、低成本、高效等优点,因此通过调控反应温度、时间和氟化铽配比等参数被广泛应用于稀土掺杂氟化铽纳米材料的制备。本文选用 Tm^{3+} 作为掺杂离子,主要基于其独特的能级结构与下转换发光机制。 Tm^{3+} 具有丰富的 $4f^2$ 电子构型,其 $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁可产生约 $1.8\ \mu\text{m}$ 的近红外发射,该波段与硅基太阳能电池的最优光谱响应区域高度吻合[10]。此外, Tm^{3+} 在 SrF_2 基质中可获得良好的光学质量,低声子环境进一步抑制了非辐射弛豫过程,有利于发光效率的提高[11]。

因此,本文采用硝酸铈与硝酸铽和氟化钠反应生成的氟化铽为前驱体来合成稀土氟化铽及其掺杂纳

米晶体[12]。并通过 X 射衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、荧光光谱仪和紫外可见光分度计等测试仪器分析了铥掺杂氟化锶的微观形貌和光学性能。

2. 实验方法与过程

采用水热法制备 Tm^{3+} 掺杂 SrF_2 纳米晶。用 0.1 mmol $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ 和 0.9 mmol 的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 。溶解于 60 mL 去离子水中，磁力搅拌至完全溶解。随后向溶液中加入 0.01 g 柠檬酸三钠($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)并保持搅拌，其中柠檬酸根离子可以与锶离子形成稳定的络合物，有助于控制反应过程，稳定溶液中的锶离子浓度。继续搅拌 10 min 后，向上述混合溶液中加入 4 mmol NaF，持续搅拌 15 min，氟离子与金属-柠檬酸络合物中的金属离子发生置换反应，生成 SrF_2 基质的白色沉淀，掺杂的 Tm^{3+} 在此过程中以共沉淀方式均匀嵌入前驱体晶格之中，从而实现均匀混合。将反应混合物转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中，密封后置于恒温干燥箱中，升温至 160℃ 和 180℃ 并保温 24 h。在水热高温高压条件下，前驱体经历溶解-再结晶过程，晶粒逐渐长大并趋于完善，最终形成结晶度良好的纳米晶体。反应结束后，将高压釜自然冷却至室温，所得白色沉淀依次用去离子水和无水乙醇反复离心洗涤各三次，以彻底去除表面吸附的未反应物及副产物离子。最后，将最终产物置于真空干燥箱中，于 60℃ 干燥 4 h，即得 SrF_2 纳米材料。使用 X 射衍射仪(XRD)分析。

再将 x mol 的 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ 和 $(1-x)$ mol 的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 溶解于 60 mL 去离子水中($x = 0.1\% \sim 15\%$)，经过上述过程，在 180℃ 保温 24 h 后最终得到 $\text{SrF}_2:\text{Tm}^{3+}$ 纳米材料。然后用扫描电子显微镜(SEM)、荧光光谱仪和紫外可见光分度计等测试仪器分析了铥掺杂氟化锶的微观形貌和光学性能。

3. 实验数据分析

铥掺杂氟化锶($\text{SrF}_2:\text{Tm}^{3+}$)纳米材料具有低声子能量、宽透光范围及优异下转换发光性能，在近红外探针及太阳能电池光谱转换领域前景广阔[13]。其发光性能除受基质晶体结构与稀土能级影响外，与合成温度密切相关。图 1 为 10% Tm^{3+} 掺杂 SrF_2 在 160℃ 和 180℃ 下水热反应 24 h 所得纳米晶的对比。

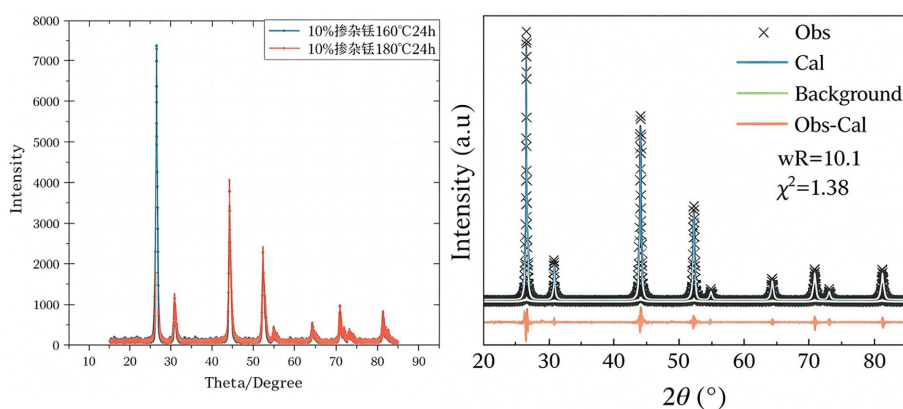


Figure 1. XRD patterns of Tm-doped SrF_2 fabricated at various synthesis temperatures

图 1. 在不同掺杂温度下制得铥掺杂氟化锶的 XRD 图像

XRD 分析表明，合成温度对 $\text{SrF}_2:\text{Tm}^{3+}$ 纳米晶的晶格参数及微观结构具有显著调制作用。随水热温度由 160℃ 升至 180℃，晶格热膨胀导致面间距增大，衍射峰逐渐向低角度方向位移，表明晶格常数发生了系统性扩张。同时，温度变化深刻影响晶体的有序度与缺陷密度：较低温度下晶体生长受限，缺陷浓度较高，衍射峰呈现宽化特征；而较高温度则有利于原子迁移与晶格重排，促进晶粒长大并降低位错密度，

表现为衍射峰强度显著增强且半高宽收窄。此外,高温条件可能诱导局部晶格畸变及本征缺陷的形成,进一步影响衍射峰的非对称性。采用 GSAS-II 程序对 XRD 数据进行 Rietveld 全谱精修(图 1 右),拟合优度 χ^2 为 10.1,加权残差因子 wR 为 1.38%,精修结果明确显示 Tm^{3+} 已成功占据 Sr^{2+} 的晶格格位,且未检测到任何杂质相,证实了稀土离子的有效掺杂及晶格结构的完整保留。

为了深入研究掺杂浓度对铥掺杂氟化锶($\text{SrF}_2:\text{Tm}^{3+}$)纳米材料表面形貌与微观结构的影响,本文对不同掺杂浓度下制备的 $\text{SrF}_2:\text{Tm}^{3+}$ 纳米晶采用扫描电子显微镜(SEM)进行形貌演变分析,并结合粒径统计结果,探讨了最佳合成浓度区间。图 2 分别为掺杂浓度为 0.1%、0.5%、0.9%和 1.0%四组不同 Tm^{3+} 掺杂浓度的 SrF_2 样品。

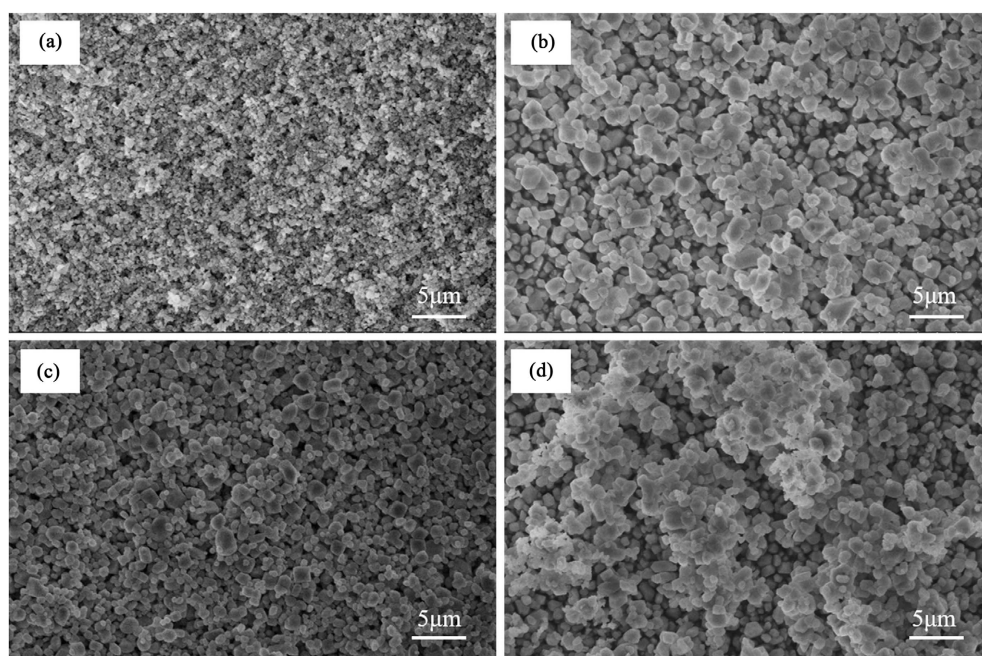


Figure 2. The SEM images of thulium-doped strontium fluoride obtained at different dopant levels
图 2. 在不同掺杂浓度下制得铥掺杂氟化锶的 SEM 图像

扫描电镜形貌结果显示,所有样品均呈现类球状颗粒形貌,标尺为 $5\ \mu\text{m}$,整体颗粒尺寸集中在亚微米区间,形貌均一性随铥掺杂量提升呈现明显规律性变化:低掺杂 0.1% Tm^{3+} 样品颗粒细小、粒径分布均匀,颗粒边界清晰,仅有轻微软团聚现象,晶粒生长受到较弱抑制;提升掺杂浓度至 0.5%后,颗粒尺寸小幅增大,晶粒结晶度进一步提升,颗粒分散性依旧良好,无严重团聚;当掺杂比例达到最优发光浓度 0.9%时,颗粒排布最为致密规整,晶粒尺寸适中,同时出现微弱的层状定向排列结构,晶格生长取向性增强,掺杂离子均匀嵌入晶格内部,既促进晶粒有序生长,又未引发颗粒大面积团聚;继续将 Tm^{3+} 掺杂浓度提高至 1.0%,过量掺杂离子打破晶格生长平衡,颗粒间粘连、团聚程度显著加剧,大量小晶粒团聚成簇,局部出现颗粒堆叠结块现象,晶粒均一性明显下降。整体来看,在 0.1%~0.9%掺杂区间, Tm^{3+} 掺杂可适度调控 SrF_2 晶粒生长、优化颗粒分散性与排布规整度;掺杂浓度超过 0.9%后,过量铥离子在晶界处富集,阻碍晶粒均匀生长并诱发严重颗粒团聚。

为了深入研究 Tm^{3+} 掺杂浓度对 SrF_2 纳米晶下转换发光性能的影响,本文对不同掺杂浓度的 $\text{SrF}_2:\text{Tm}^{3+}$ 纳米晶样品采用荧光光谱仪进行光致发光光谱的采集,系统探讨了在 385 nm 激发波长下掺杂浓度对发光强度的调控规律。图 3 为不同 Tm^{3+} 掺杂浓度下 SrF_2 纳米晶在室温下测得的荧光发射光谱。

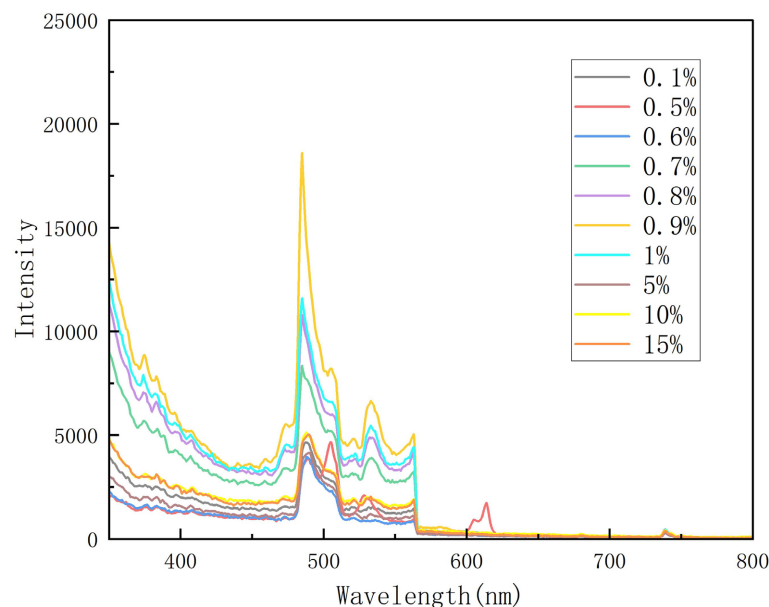


Figure 3. Fluorescence spectra of thulium-doped strontium fluoride prepared at different doping concentrations

图 3. 在不同掺杂浓度下制得铥掺杂氟化锶的荧光光谱图

通过图 3 系统探究掺杂量对材料发光特性的调控规律, 所有样品均出现归属于 Tm^{3+} 离子 - 跃迁的多组特征发射峰, 最强蓝绿光主峰位于 495 nm, 同时伴随 300~420 nm 基质敏化宽峰、530 nm 与 560 nm 次级发射峰以及 760 nm 微弱近红外信号。其中 495 nm 处发射峰归属于 Tm^{3+} 的 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 蓝光跃迁, 620 nm 附近特征发射对应 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 红光跃迁[14]。各特征峰的位置并未随 Tm^{3+} 掺杂比例发生明显偏移, 说明掺杂浓度仅调控晶格内部发光中心的数量密度, 而不会改变 Tm^{3+} 的局域配位环境及其固有的电子能级结构。

样品荧光强度表现出典型的先增大后减小的浓度猝灭行为: 当 Tm^{3+} 掺杂浓度由 0.1% 提升至 0.9%, 样品发光强度持续提高, 并在 0.9% 掺杂时全波段发光强度达到最大值。在低于最优掺杂浓度区间, 发光中心数量增加占据主导作用, 发光离子间距较大, 离子间相互作用较弱, 光谱中可同时观察到蓝光与 620 nm 红光发射。随着掺杂浓度进一步提升至 0.6%~1%, 相邻 Tm^{3+} 离子间距离缩短, 交叉弛豫成为主要猝灭途径, 同时伴随激发能向缺陷中心的迁移猝灭。交叉弛豫过程会优先消耗 $^1\text{G}_4$ 能级的电子布居, 显著抑制 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 跃迁, 致使 620 nm 红光峰几乎消失, 样品主要表现为蓝光发射。当掺杂浓度超过 0.9% 之后, Tm^{3+} 离子间距进一步减小, 离子间耦合作用持续增强, 激发态能量大量通过非辐射途径以热的形式耗散, 发光强度随掺杂浓度升高逐步衰减, 15% 高掺杂样品的荧光信号最弱。

为了深入研究 Tm^{3+} 掺杂浓度对 SrF_2 纳米晶紫外吸收特性及能带结构的影响, 本文对不同掺杂浓度的 $\text{SrF}_2:\text{Tm}^{3+}$ 纳米晶样品采用紫外 - 可见分光光度计(UV-Vis)进行吸收光谱的采集, 系统探讨了掺杂浓度对吸收边的调控规律。图 4 展示了掺杂不同浓度铥离子的紫外荧光图谱。

所有曲线均在 200~300 nm 紫外区呈现极强的基质的宽吸收带, 该吸收来源于 SrF_2 基质的电子跃迁, 且该波段吸收强度随 Tm^{3+} 掺杂浓度升高逐步提升, 掺杂浓度为 1.0 mol% 的样品紫外区吸收强度最高, 掺杂浓度为 0.5 mol% 的样品最弱; 在可见光 600~800 nm 区间, 各样品均出现两组清晰的分立特征吸收峰, 对应 Tm^{3+} 离子特征 f-f 轨道电子跃迁, 特征吸收峰的波长位置不随掺杂浓度发生偏移, 说明掺杂仅调控吸收强度, 不会改变 Tm^{3+} 离子的电子能级结构; 整体吸收强度随 Tm^{3+} 掺杂量提升呈单调上升趋势,

从 0.5%至 1.0%掺杂浓度, 基质紫外吸收与 Tm^{3+} 可见光特征吸收均同步增强, 这是由于晶格内发光离子数量密度随掺杂比例提高而增大, 可捕获更多紫外与可见光光子, 且在 0.5%~1.0%该掺杂区间未出现离子团聚与浓度猝灭相关的吸收衰减现象, 1.0%浓度的 Tm^{3+} 掺杂样品在全测试波段具备最优光捕获能力。

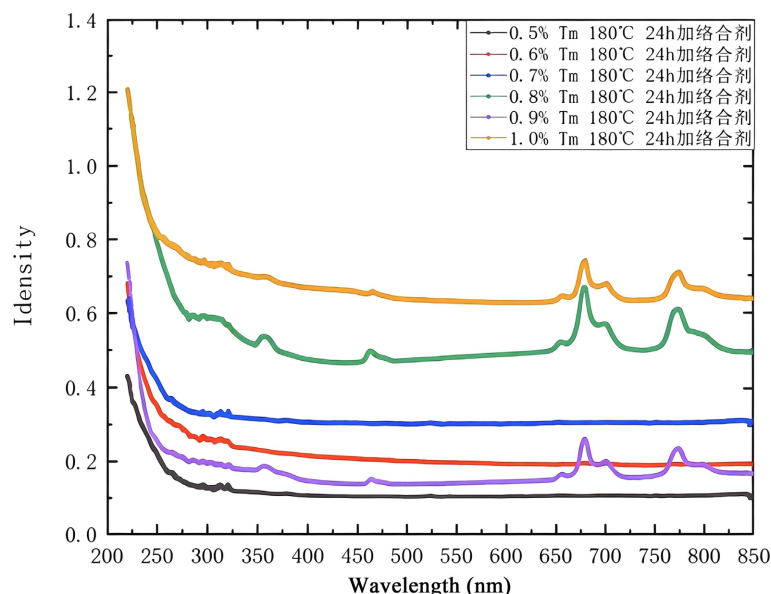


Figure 4. Comparison of UV fluorescence spectra with different concentrations of thulium ions doping

图 4. 在不同掺杂浓度下制得铥掺杂氟化锶的紫外吸收图

4. 结论

本文以氟化锶为前驱体进行铥离子的掺杂制备光学性纳米材料, 由于氟化锶的成型难度较大, 制备过程相对复杂。于是选用能合成出较为稳定结构的水热法制备氟化锶纳米材料, 以柠檬酸三钠为络合剂, 促进其晶相的生长。并掺杂铥离子使其增强发光性能。通过一系列的系統研究了稀土离子掺杂浓度对氟化锶纳米材料的微观形貌、物相分析、荧光光谱、紫外吸收光性能的影响。实验结果表明, 当铥离子浓度逐渐升高时, 会产生浓度猝灭现象, 所以为避免产生此现象, 实验初步设定较为粗略的浓度范围为 1 mol%、5 mol%、10 mol%, 通过荧光强度先找到适宜的浓度范围是 1 mol%, 再进行具体 0.5 mol%~0.9 mol%的对比分析。最终发现, 0.9 mol%为铥离子最佳掺杂浓度, 此时氟化锶纳米材料的光学性能达到最佳。

参考文献

- [1] Dong, H., Du, S.R., Zheng, X.Y., Lyu, G.M., Sun, L.D., Li, L.D., *et al.* (2015) Lanthanide Nanoparticles: From Design toward Bioimaging and Therapy. *Chemical Reviews*, **115**, 10725-10815. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00091>
- [2] Li, X., Hu, C., Liu, Q., Hreniak, D. and Li, J. (2024) Fluoride Transparent Ceramics for Solid-State Lasers: A Review. *Journal of Advanced Ceramics*, **13**, 1891-1918. <https://doi.org/10.26599/jac.2024.9220986>
- [3] Scheurell, K. and Kemnitz, E. (2018) Fluorolytic Sol-Gel Synthesis of Nanometal Fluorides: Accessing New Materials for Optical Applications. *Inorganics*, **6**, Article 128. <https://doi.org/10.3390/inorganics6040128>
- [4] Lu, Y.-F., Wu, X.-J. and Wu, D.-X. (2007) Synthesis and Size Control for Nanocrystalline Barium Fluoride Powder by Precipitation in Ethanol/Aqueous Mixed Solvents. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **23**, 1174-1178.
- [5] Sun, Y. and Jia, P. (2014) Hydrothermal Synthesis and Luminescent Properties of SrF_2 and $\text{SrF}_2:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Ce}, \text{Tb}$) Nano-Assembly with Controllable Morphology. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **14**, 3957-3960.

- <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8022>
- [6] Quan, Z., Yang, D., Li, C., Yang, P., Cheng, Z., Yang, J., *et al.* (2009) SrF₂ Hierarchical Flowerlike Structures: Solvothermal Synthesis, Formation Mechanism, and Optical Properties. *Materials Research Bulletin*, **44**, 1009-1016. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.11.011>
- [7] Sun, J., Xian, J., Zhang, X. and Du, H. (2011) Hydrothermal Synthesis of SrF₂:Yb³⁺/Er³⁺ Micro-/Nanocrystals with Multiformal Morphologies and Upconversion Properties. *Journal of Rare Earths*, **29**, 32-38. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60396-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60396-1)
- [8] 李泽朕, 刘昊, 徐沛瑶, 等. 超临界抗溶剂法制备金属氧化物纳米颗粒的研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(3): 125-130.
- [9] 柳巍, 张亚红, 郭娜, 等. 利用改进的本体溶胶-凝胶过程制备单组分二氧化硅单块[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(3): 519-521.
- [10] Bishnoi, S., Rehani, D., Lohia, N., Tanwar, M., Goswami, L., Gupta, G., *et al.* (2021) Comparison of Co-Operative Down-Conversion Luminescence in Pr³⁺, Yb³⁺ Doped CaF₂ and SrF₂. *Optik*, **240**, Article 166814. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166814>
- [11] Maalej, O., Merigeon, J., Boulard, B. and Girtan, M. (2016) Visible to Near-Infrared Down-Shifting in Tm³⁺ Doped Fluoride Glasses for Solar Cells Efficiency Enhancement. *Optical Materials*, **60**, 235-239. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.07.047>
- [12] Bougradja, F., Diaf, M., Fartas, R., Boubekri, H. and Khiari, S. (2020) Photoluminescence Investigations of Tm³⁺ Doped SrF₂ Single Crystals for Visible and Infrared Laser Applications. *Optical Materials*, **108**, Article 110143. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110143>
- [13] Grzeszkiewicz, K., Lucchini, G., Ptak, M., Saladino, M., Hreniak, D. and Speghini, A. (2020) Effect of Surface Impurities on Downconversion Luminescence of Pr³⁺, Yb³⁺ Activated SrF₂ Nanoparticles. *Optical Materials*, **107**, Article 110020. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110020>
- [14] Xiang, L., Wang, C., Mao, Y., Jiang, Y., Hu, Z. and Wang, Y. (2025) Construction of a Multifunctional Bio-Probe Based on Lanthanides for UCL/MR/CT Multimodal Imaging *in Vivo*. *Biomedical Materials*, **20**, Article 025005. <https://doi.org/10.1088/1748-605x/ada3d0>