

氟化镧掺钕纳米激光材料的制备及光学性能

崔晓霞¹ 高 飞¹ 侯超奇¹ 郭海涛¹ 王中跃² 韦 玮^{1,2*} 彭 波^{1,2}

(¹ 中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 陕西 西安 710119)
² 南京邮电大学材料工程学院, 江苏 南京 210003)

摘要 利用水热法制备了新型氟化镧掺钕(LaF₃:Nd)纳米材料,其结构为六方晶型,纳米尺寸在 25 nm 左右;利用超声波分散技术,制备成了一系列具有不同稀土分散浓度的纳米分散液。其钕离子浓度可达到 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。可见-近红外透射光谱表明,对于 5 mm 光程的纳米分散液,其在 1053 nm 处的透射率大于 85%,与掺钕透明陶瓷的透射率相当。荧光寿命测试结果显示,该稀土纳米材料(La_{0.95}Nd_{0.05}F₃)在分散液中的寿命值为 200 μs,与粉末相比,降低了 3.8%,表明这种低荧光猝灭率、高离子浓度、高透射率的纳米分散液将是一种可用于高重复率、高功率、超短脉冲的流体激光工作物质。

关键词 材料; 流体激光; 纳米颗粒; 高分散浓度; 高透射率; 低猝灭率

中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.0606003

Synthesis and Optical Properties of Neodymium-Doped Lanthanum Fluoride Nano-Laser Materials

Cui Xiaoxia¹ Gao Fei¹ Hou Chaoqi¹ Guo Haitao¹ Wang Zhongyue²
Wei Wei^{1,2} Peng Bo^{1,2}

¹ State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and precision Mechanics, Chinese Academy of Science, Xi'an, Shaanxi 710119, China
² Institute of Advanced Materials, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing, Jiangsu 210003, China

Abstract A new type of neodymium-doped lanthanum fluoride (LaF₃:Nd) nanoparticles are synthesized by hydrothermal method. It exhibits hexagonal structure and a size of about 25 nm. A series of different concentrations of LaF₃:Nd nanoparticles dispersion are prepared by ultrasonic technology. The visible-near-infrared spectra show that the dispersion with the optical path of 5 mm and neodymium ion concentration of $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ shows high transmittance of 85% at 1053 nm. The lifetime of the La_{0.95}Nd_{0.05}F₃ nanoparticles dispersion is 200 μs, compared with that of the powder, it is reduced by 3.8%. These results indicate that the LaF₃:Nd nanoparticles dispersion with low fluorescence quenching rate, high ion concentration and high transmittance is a kind of promising material used for high repetition rate, high-power and ultra short pulse liquid laser.

Key words materials; liquid laser; nanoparticle; high dispersion concentration; high transmittance; low quenching rate

OCIS codes 140.3380; 140.3530; 160.4236; 160.5690

1 引 言

目前,应用于高能激光器的增益介质主要是玻璃、晶体等固体物质^[1],而固体激光材料在高功率工作中由于热累积容易生成损伤点^[2~3]。相对于固体介质,液体介质有诸多优点,如高损伤阈值、高热容

量及良好的流动性等,使其能够高效散热而不会造成永久损伤,从根本上克服了固体激光物质的导热问题^[4]。

随着稀土纳米发光材料的兴起,掺稀土氟化物纳米材料因具有较低的声子能量、较高的发光效率成为

收稿日期: 2012-12-26; 收到修改稿日期: 2013-01-26

基金项目: 国家自然科学基金(61107015,61177084,61205039)资助课题。

作者简介: 崔晓霞(1982—),女,博士,副研究员,主要从事纳米激光材料及器件等方面的研究。E-mail: cuixx@opt.ac.cn

* 通信联系人。E-mail: weiwei@njupt.edu.cn

研究热点^[5]。但是,目前对这些材料的研究主要集中在固体粉末材料的可控合成、结构表征及上转换发光^[6~8]等方面,对其应用范围也局限于生物成像、显示以及光放大^[9~11]等领域。目前对纳米材料在溶剂中的发光性能及其在激光应用方面的研究报道较少。2005年,Stouwdam等^[12]报道了LaVO₄:Nd纳米颗粒在氯仿中的发光性能。2006年他们研究了LaF₃:Nd纳米颗粒在磷酸盐缓冲溶剂中的发光性能^[13]。但是,这些报道大多是通过在纳米颗粒表面修饰有机分子的方式来获得纳米分散液。由于有机分子中C-H键对红外发光离子如Nd³⁺、Er³⁺来说,会造成严重的猝灭,降低发光效率。另一方面,作为流体激光材料,这些分散液中的离子浓度较低,达不到激光振荡粒子数反转要求。关于高离子浓度和高荧光性能纳米分散液的研究,目前国内外尚无相关报道。本文通过水热合成方法制备了晶型完美、寿命较高的掺钕氟化镧纳米材料,通过超声波分散技术获得了均匀的纳米分散液。研究了纳米材料在溶剂中的分散性能及寿命衰减特性。为获得高离子浓度、高透射率、高寿命的新型液体激光工作介质提供了一定的指导。

2 实 验

2.1 样品制备

参照文献^[14],量取总体积为30 mL的0.1 mol/L La(NO₃)₃和0.1 mol/L Nd(NO₃)₃溶液,向以上混合液中加入40 mL乙醇,搅拌均匀后,滴加9 mL 1 mol/L NaF溶液,继续搅拌10 min后,将混合液转入反应釜中,在190 °C下反应12 h。反应所得产物以10,000 r/min的速度离心5 min,分别用二次水和无水乙醇洗涤三次,然后将所得产物在真空条件下干燥24 h。将一定量的样品超声分散到四溴乙烷和二甲基亚砷溶剂中,制备成均匀的纳米分散液。

2.2 样品测试

利用Rigaku D/max-2400 X射线粉末衍射仪测量衍射光谱。采用JEM-3010透射电子显微镜(TEM)对其形貌进行了表征。通过Omini-λ 300型荧光光谱仪和TDS 3032B型示波器进行寿命测试(以808 nm半导体激光二极管为光源,使用InGaAs作为光电探测器)。

3 结果与讨论

3.1 形貌与结构

图1(a)是LaF₃:Nd纳米材料的透射电镜图,从

图中可以看出,纳米颗粒分散均匀,形貌规整、呈六边形,平均粒径为(25±3) nm。图1(b)是LaF₃:Nd纳米材料区域选择电子衍射(SAED)图,由图可知,衍射环清晰且呈点状,说明纳米材料具有较高的结晶度。

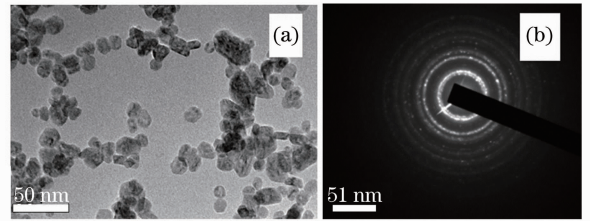


图1 LaF₃:Nd纳米颗粒的(a)透射电镜图和(b)区域选择电子衍射图

Fig. 1 (a) TEM image and (b) SAED pattern of LaF₃:Nd nanoparticles

图2是LaF₃:Nd纳米材料的X射线衍射(XRD)图谱。将其与标准LaF₃的PDF卡片对照可知,衍射峰的位置和相对强度与标准的数据相一致,没有发现其他杂质峰,材料属于六方晶型。通过谢乐(Debye-Scherrer)方程即 $D = k\lambda / B \cos \theta$ 来计算晶粒粒径,其中D为晶粒直径, $k = 0.89$ 为谢乐常数,B为衍射半峰全宽, θ 为衍射角, λ 是Cu K α 1的辐射源波长, $\lambda = 0.15418$ nm。以 $2\theta = 27.5^\circ$ 衍射峰为计算依据,半峰全宽为 0.4° ,计算得出LaF₃:Nd纳米颗粒的晶粒大小为20 nm,与透射电镜测试的结果相一致。

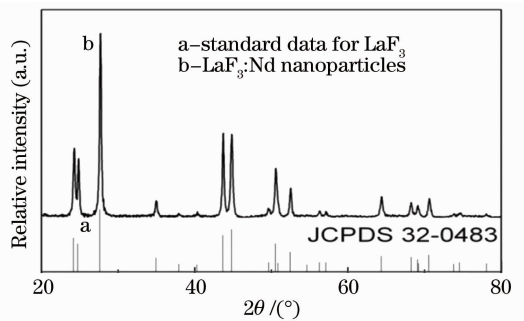


图2 LaF₃:Nd纳米材料的X射线衍射图谱

Fig. 2 XRD pattern of LaF₃:Nd nanoparticles

3.2 透射率曲线

以Nd³⁺掺杂离子分数为10%的样品为研究对象,将纳米分散液封装在5 mm光程的石英比色皿中,对不同浓度纳米分散液的透射率进行测试,结果如图3所示。由图3可知,Nd³⁺离子浓度为 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 的分散液在1053 nm处的透射率达到了86%,大于掺钕透明陶瓷在这个波段的透射率(80%)^[15]。当分散浓度增加到原来的1.5倍,透射率降低为71%。这是因为分散剂中的纳米颗粒增

多,颗粒之间的距离变小而发生部分团聚,造成分散体系的散射损耗增大,透射率降低。

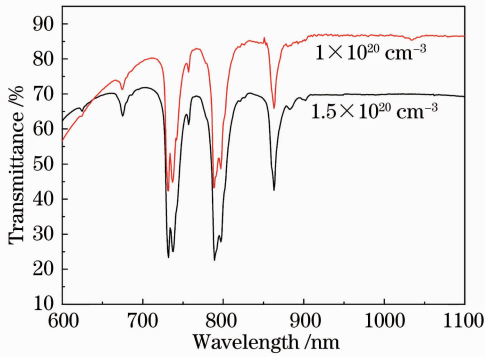


图 3 LaF₃:Nd 纳米分散液的透射图谱。

Fig. 3 Transmittance spectra of LaF₃:Nd nanoparticles dispersions

3.3 荧光性能

以 Nd³⁺ 掺杂离子分数为 5% 的样品 (La_{0.95}Nd_{0.05}F₃) 为研究对象,对纳米分散液的荧光性能进行测试。结果如图 4 所示。由图 4 可知,在 865, 1053, 1323 nm 处的荧光峰分别对应于 Nd³⁺ 离子的 ⁴F_{3/2} → ⁴I_{9/2}, ⁴I_{11/2} 和 ⁴I_{13/2} 的跃迁。纳米材料分散前、后的荧光峰位置一致,而荧光强度有所下降。

荧光寿命是评价材料激光性能的一个重要参数,荧光寿命越长,其储能能力越高,越有利于高能激光的输出。对 La_{0.95}Nd_{0.05}F₃ 纳米材料分散液的荧光寿命进行了测试,结果如图 5 所示。由于发光离子 (Nd³⁺) 在纳米材料中处于两种不同的环境,即纳米表面和纳米核内部,因此其各自的荧光衰减速率也不相同,因此,整个纳米材料的荧光衰减是这两

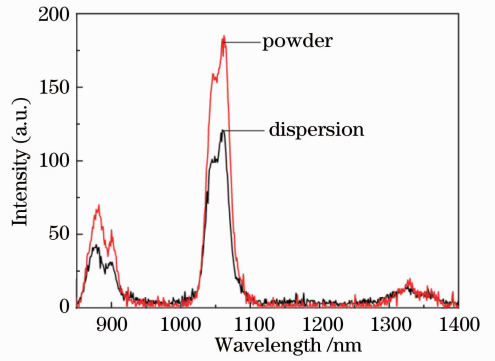


图 4 LaF₃:Nd 纳米材料的荧光光谱图

种不同环境离子共同衰减的结果。故利用双指数函数 $y = A_1 \exp(-x/t_1) + A_2 \exp(-x/t_2) + y_0$ 对其进行拟合,其中 y 代表任一时刻纳米材料的荧光强度; x 为衰减过程中的任一时间; A_1 、 A_2 分别代表两种处于不同环境的离子在 $t=0$ 时的荧光强度; t_1 、 t_2 分别代表两种处于不同环境离子的荧光强度衰减到 $1/e$ 时所需的时间,即荧光寿命。经过拟合得到纳米材料分散前、后的寿命值分别为 $208 \mu\text{s}$ 和 $200 \mu\text{s}$,猝灭率为 3.8%,远低于文献报道的猝灭率 (21.4%)^[16]。一般来说,纳米材料的荧光寿命与晶型、颗粒尺寸、发光离子周围环境以及溶剂性质有关。在本实验中,由于纳米颗粒晶型完美,由颗粒表面缺陷导致的猝灭占次要地位,而溶剂的影响占主要地位。水分子中 O-H 键的振动波长与 Nd³⁺ 离子的发射波长在一定范围内重叠,当溶剂中的水分子吸附到 LaF₃:Nd 纳米颗粒表面时,非辐射跃迁几率增强,导致其荧光强度和寿命降低。

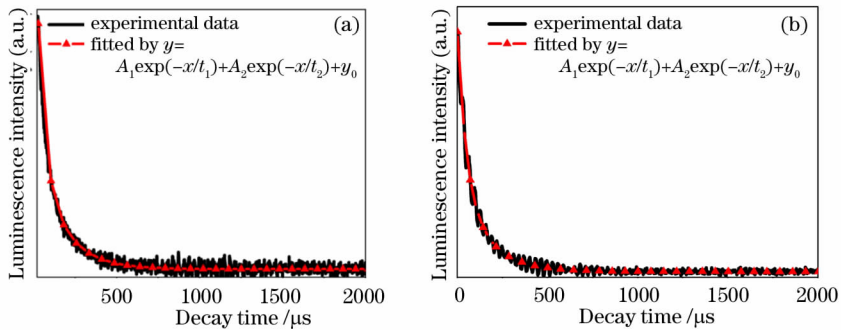


图 5 LaF₃:Nd 纳米材料的寿命衰减曲线。(a) 粉末;(b) 分散液

Fig. 5 Fluorescence decay curves for LaF₃:Nd nanoparticles. (a) Powder; (b) dispersion

4 结 论

采用水热法制备了尺寸均匀、晶型完美的掺钕氟化镧纳米材料。利用超声分散技术获得了纳米分散液。对其透射和发光性能进行了表征,结果表明,

分散液在 1053 nm 处的透射率达到了 86%,与文献报道的透明陶瓷的透射率相当。通过对比纳米粉末分散前后的寿命,发现纳米材料在溶剂中具有较小的荧光猝灭率 (3.8%)。由于流体激光材料需要同

时满足高的荧光强度、反转粒子数和低的散射损耗,因此,这种低荧光猝灭率、高离子浓度、高透射率的纳米分散液将是一种潜在应用于高重复率、高功率、超短脉冲的流体激光工作物质。

参 考 文 献

- 1 W. Koehner. Solid-State Laser Engineering[M]. 1st edition. Sun Wen, Jiang Zewen, Cheng Guoxiang Transl. Beijing: Science Press, 2002. 24
W. 克希耐尔, 固体激光工程[M]. 第一版. 孙文, 江泽文, 程国祥. 北京: 科学出版社, 2002. 24
- 2 T. Y. Fan. Heat generation in Nd:YAG and Yb:YAG[J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1993, **29**(6): 1457~1459
- 3 Liu Dan, Xie Kedi, Ma Xiuhua *et al.*. Study of high-efficiency conduction cooling technique for high power space-based all-solid-state lasers[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(7): 0702016
刘 丹, 谢可迪, 马秀华 等. 大功率空间全固态激光器高效传导冷却技术研究[J]. 中国激光, 2011, **38**(7): 0702016
- 4 Shan Xiaotong, Yan Xiongwei, Zhang Xiongjun *et al.*. Analysis of thermal characteristics in laser diode pump solid-state laser with variable doping amplifying medium[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(1): 0102009
单小童, 严雄伟, 张雄军 等. 基于非均匀掺杂的激光二极管抽运固体激光系统放大介质热特性分析[J]. 中国激光, 2011, **38**(1): 0102009
- 5 W. C. Chien, Y. Y. Yu, C. C. Yang. A novel synthetic route to $Y_2O_3:Tb^{3+}$ phosphors by bicontinuous cubic phase process [J]. *Mater. Des.*, 2010, **31**(4): 1737~1741
- 6 C. X. Li, J. Yang, P. P. Yang *et al.*. Hydrothermal synthesis of lanthanide fluorides LnF_3 ($Ln=La$ to Lu) nano-/microcrystals with multiform structures and morphologies[J]. *Chem. Mater.*, 2008, **20**(13): 4317~4326
- 7 F. Wang, Y. Han, C. S. Lim *et al.*. Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping[J]. *Nature*, 2010, **463**(7284): 1061~1065
- 8 Cao Jie, Jia Liwei, Liu Wei *et al.*. Synthesis and fluorescence properties of Eu^{2+} -doped $BaYF_5$ nanoparticles via microemulsion [J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(4): 0406003
曹 杰, 贾丽玮, 刘 伟 等. 微乳液法制备 $BaYF_5:Eu^{2+}$ 纳米粒子及光谱特性研究[J]. 中国激光, 2011, **38**(4): 0406003
- 9 Q. Wang, Y. M. You, R. D. Ludescher *et al.*. Syntheses of optically efficient $(La_{1-x-y}Ce_xTb_y)F_3$ nanocrystals via a hydrothermal method [J]. *J. Lumin.*, 2010, **130**(6): 1076~1084
- 10 Y. Furuya, H. Tanaka, K. Fukuda *et al.*. Crystal growth, Nd distribution and luminescence properties of $(Na_{0.425+x}Lu_{0.575-x-y}Nd_y)F_{2.15-2x}$ single crystals [J]. *J. Cryst. Growth*, 2011, **318**(1): 791~795
- 11 X. X. Cui, J. B. She, C. Gao *et al.*. Luminescent properties of Nd^{3+} -doped LaF_3 core/shell nanoparticles with enhanced near infrared (NIR) emission [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2010, **494**(1-3): 60~63
- 12 J. W. Stouwdam, M. Raudsepp, F. C. J. M. van Veggel. Colloidal nanoparticles of Ln^{3+} -doped $LaVO_4$ energy transfer to visible and near-infrared-emitting lanthanide ions[J]. *Langmuir*, 2005, **21**(15): 7003~7008
- 13 S. Sivakumar, P. R. Diamante, F. C. J. M. van Veggel. Silica-coated Ln^{3+} -doped LaF_3 nanoparticles as robust down-and upconverting biolabels [J]. *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**(22): 5878~5884
- 14 H. Hu, Z. G. Chen, T. Y. Cao *et al.*. Hydrothermal synthesis of hexagonal lanthanide-doped LaF_3 nanoplates with bright upconversion luminescence [J]. *Nanotech.*, 2008, **19**(37): 375702~375710
- 15 Q. H. Yang, S. Z. Lu, B. Zhang *et al.*. Preparation and laser performance of Nd-doped yttrium lanthanum oxide transparent ceramic[J]. *Opt. Mater.*, 2011, **33**(5): 692~694
- 16 J. W. Stouwdam, F. C. J. M. van Veggel. Near-infrared emission of redispersible Er^{3+} , Nd^{3+} , and Ho^{3+} doped LaF_3 nanoparticles[J]. *Nano Lett.*, 2002, **2**(7): 733~737

栏目编辑: 韩 峰