

NaGdF₄:Nd³⁺ 纳米球和纳米棒的热淬灭特性

代江云¹ 冯国英¹ 陈 蛟¹ 殷家家¹ 周寿桓^{1,2}

(¹四川大学电子信息学院, 四川 成都 610064)
²华北光电技术研究所, 北京 100015)

摘要 采用水热法制备出了掺钕四氟化钆钠(NaGdF₄:Nd³⁺)纳米球和纳米棒。用 X 射线衍射(XRD)仪和扫描电镜(SEM)对纳米晶的晶型结构以及形貌进行了表征。研究了纳米晶在室温下的发光特性,并与体材料作对比。对于 Nd³⁺ 发光的热淬灭特性,拟合了纳米晶和体材料在变温荧光下的实验数据。发现与体材料相比,NaGdF₄:Nd³⁺ 纳米晶具有更小的热淬灭速率,纳米球与纳米棒的热淬灭速率相近。

关键词 材料; 稀土掺杂纳米晶; 光谱的温度关系; 热淬灭

中图分类号 O436 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201441.0206002

Thermal Quenching Characteristics of NaGdF₄:Nd³⁺ Nanoparticles and Nanorods

Dai Jiangyun¹ Feng Guoying¹ Chen Jiao¹ Yin Jiajia¹ Zhou Shouhuan^{1, 2}

(¹Department of Opto-Electronics, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610064, China)
²North China Research Institute of Electro-Optics, Beijing 100015, China)

Abstract NaGdF₄:Nd³⁺ nanoparticles and nanorods are synthesized by hydrothermal method. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) are used to characterize the crystal structure and morphologies of these nanocrystals, respectively. Their luminescent properties at room temperature are studied and compared with those of the bulk powders. In particular, thermal quenching characteristics for the luminescence of Nd³⁺ are studied, and the temperature dependence of luminescence of NaGdF₄:Nd³⁺ nanocrystals and bulk powders are fitted. It is observed that the thermal quenching rate in NaGdF₄:Nd³⁺ nanocrystals is lower than that in the bulk powders, and the thermal quenching rate in nanoparticles is close to that in nanorods.

Key words materials; rare-earth-doped nanocrystals; temperature dependence of spectrum; thermal quenching

OCIS codes 140.3380; 140.3530; 160.4236; 160.5690

1 引 言

纳米材料是纳米科学技术的一个重要发展方向。纳米材料是由极细晶粒组成,特征维度尺寸在纳米量级(1~100 nm)的材料。由于具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等,使得其与体材料相比具有独特的物理化学效应,因此在纳米尺度的波导^[1]、激光器^[2]、太阳能电池^[3]以及传感器等方面得到了广泛的应用^[4]。稀土掺杂纳米晶是一类非常重要的纳米材料,稀土离子具有

多色发光、寿命长、发射峰尖锐等优点,但是稀土离子很容易被其周围邻近的有机组分造成荧光淬灭,所以将稀土离子掺杂到无机纳米晶中可以凭借基质声子能量低的优点保持高的发光效率^[5]。稀土纳米晶在荧光探针、新型传感器及高分辨率大屏幕电视等领域具有诱人的应用前景^[6]。

在发射近红外光的稀土离子中,Nd³⁺ 由于具有较大的吸收截面和较高的荧光量子效率而成为发射波长为 1064 nm 的理想激活离子^[7]。这一特性使

收稿日期: 2013-07-08; 收到修改稿日期: 2013-09-18

基金项目: 国家自然科学基金(10976017)

作者简介: 代江云(1987—),男,硕士研究生,主要从事激光技术与激光材料等方面的研究。E-mail: johndai123@126.com

导师简介: 冯国英(1969—),女,教授,博士生导师,主要从事激光技术等方面的研究。E-mail: guoing_feng@scu.edu.cn
(通信联系人)

得含 Nd^{3+} 的纳米晶可以成为潜在的激光介质^[8-9]。 $\text{NaGdF}_4:\text{Nd}^{3+}$ 纳米球及纳米棒由于表面积的差异会对纳米晶的发光性质有不同的影响,因而有必要比较不同形貌样品的荧光强弱,从而可以在制备工艺上进一步改进以获得不同形貌的纳米晶,例如为了获得更长的纳米棒可以通过在 NaGdF_4 体系中掺杂稀土 La^{3+} 离子^[10],或者通过静电纺丝技术获得连续的纳米纤维^[11]。

虽然含 Nd^{3+} 激光晶体的变温荧光得到了广泛的研究^[12-13],但对含 Nd^{3+} 纳米晶变温荧光的研究非常有限,特别是对较高温度下纳米晶发光特性的研究,据笔者所知目前国内外尚无相关报道。本文通过水热合成法制备了掺钕四氟化钆的纳米球和纳米棒,并经过高温煅烧制备得到体材料,并对三种样品的室温荧光以及变温荧光进行了研究,发现 $\text{NaGdF}_4:\text{Nd}^{3+}$ 纳米晶的热淬灭速率小于相应的体材料,纳米球与纳米棒的热淬灭速率相近。

2 实验

2.1 样品制备

通过改进文献^[14]的制备策略,制备出了 $\text{NaGdF}_4:\text{Nd}^{3+}$ (掺杂离子数分数 3%) 纳米棒以及纳米球。将 3 mmol 的 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到含有 1.545 g 聚乙烯亚胺 (PEI) 的 75 mL 乙二醇和去离子水的混合溶剂中。制备纳米棒采用的混合溶剂为乙二醇/去离子水,其体积比为 2:1,制备纳米球采用的溶剂为纯乙二醇。搅拌均匀 30 min 后,加入 36 mmol 的 NH_4F 以及 3 mmol 的 NaCl ,继续搅拌 10 min 后,将混合液立即转移至反应釜中,在 180°C 下反应 24 h 后自然冷却,去除上清液,将所得产物以 10000 r/min 的速度离心 10 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。体材料在没有加入 PEI 的情况下按照纳米球的制备方法合成,干燥后在 650°C 下退火 3 h。将三种材料压成等厚度的圆薄片以用于不同温度下荧光曲线的测试。

2.2 样品测试

利用 X 射线衍射 (XRD) 仪测量衍射光谱。采用扫描电镜 (SEM) 对其形貌进行了表征。通过自行搭设的装置测试了不同温度下的荧光变化曲线,装置如图 1 所示。

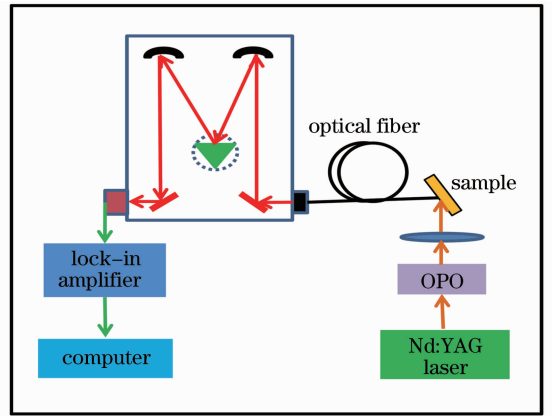


图 1 不同温度下的荧光测试装置

Fig. 1 Experimental setup for fluorescent under different temperatures

3 结果与讨论

3.1 形貌和结构

图 2(a) 是 $\text{NaGdF}_4:\text{Nd}^{3+}$ 纳米球的扫描电镜图,从图中可以看出,纳米球分散均匀,形貌规则,平均粒径为 95 nm。图 2(b) 是 $\text{NaGdF}_4:\text{Nd}^{3+}$ 纳米棒的扫描电镜图,从图中可以看出,纳米棒长径比不均匀,长径比分布较宽,但整体呈现明显棒状。由图 2 可以得出,水热反应的溶剂组成不同,对 $\text{NaGdF}_4:\text{Nd}^{3+}$ 纳米材料的形态有很大影响。

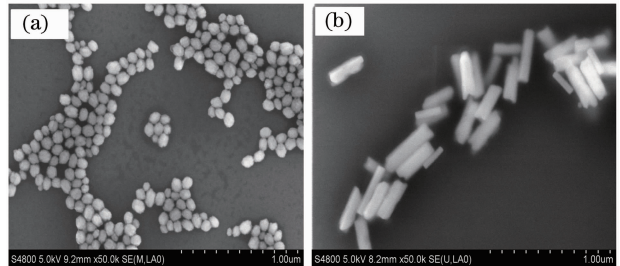


图 2 $\text{NaGdF}_4:\text{Nd}^{3+}$ 的扫描电镜图。(a) 纳米球;(b) 纳米棒

Fig. 2 SEM images of $\text{NaGdF}_4:\text{Nd}^{3+}$. (a) Nanoparticles; (b) nanorods

图 3 是 $\text{NaGdF}_4:\text{Nd}^{3+}$ 纳米球、纳米棒以及体材料的 XRD 谱。 $\text{NaGdF}_4:\text{Nd}^{3+}$ 纳米棒、纳米球以及体材料的 XRD 谱与六方晶系 NaGdF_4 的标准谱图 (JCPDS 27-0699) 相符合,没有发现其他杂质峰,三种样品均属于六方晶型。得到 $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$ 。根据三种样品的 XRD 谱图,分别计算出了 $\text{NaGdF}_4:\text{Nd}^{3+}$ 纳米棒、纳米球及体材料的晶胞参数如表 1 所示。通过对三种样品的 XRD 谱的分析表明,掺入 Nd^{3+} 会使得 NaGdF_4 的晶胞参数发生变化,衍射峰向小角度方向移动,这说明 Nd^{3+} 离子已经部分掺入

到 NaGdF₄ 基质中。

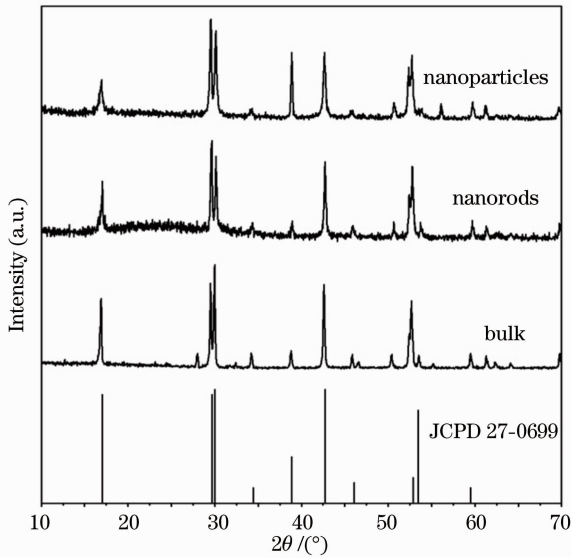


图3 NaGdF₄:Nd³⁺ 纳米球、纳米棒以及体材料的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of NaGdF₄:Nd³⁺ nanoparticles, nanorods and bulk powders

表1 纳米球、纳米棒及体材料的晶胞参数

Table 1 Cell parameters of NaGdF₄:Nd³⁺ nanoparticles, nanorods and bulk powders

Cell parameters Sample	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Pure NaGdF ₄	6.02	6.02	3.601
NaGdF ₄ :Nd ³⁺ nanoparticles	6.05374	6.05374	3.59879
NaGdF ₄ :Nd ³⁺ nanorods	6.00975	6.00975	3.62941
NaGdF ₄ :Nd ³⁺ bulk	6.04593	6.04593	3.62046

3.2 室温下荧光

以 Nd³⁺ 掺杂离子数分数为 3% 的 NaGdF₄ 纳米球、纳米棒以及体材料为研究对象,对三种样品的室温荧光进行了测试,结果如图 4 所示。由图 4 可知,在 890、1058、1340 nm 处的荧光峰分别对应于 Nd³⁺ 的 ⁴F_{3/2} → ⁴I_{9/2}, ⁴I_{11/2} 和 ⁴I_{13/2} 跃迁。纳米棒的荧光强度稍高于纳米球,体材料的强度明显高于纳米棒和纳米球。这主要是因为纳米晶表面的大量缺陷以及纳米晶表面高能振动基团(聚乙烯亚胺中的一NH基团会与纳米晶表面的 Nd³⁺ 离子参与配位)造成稀土离子激活态通过非辐射途径失活,使得纳米晶的室温荧光强度低于体材料;纳米球的比表面积大于纳米棒,缺陷以及高能振动基团就较多,室温荧光强度就低于纳米棒样品。

Nd³⁺ 掺杂离子数分数为 3% 的 NaGdF₄ 体材料、纳米球和纳米棒在 1058 nm 附近的荧光峰半峰全宽

分别为 22、22、24 nm。与 Nd:YAG 纳米粉体^[15] 及块状晶体材料相比^[16],其荧光谱的半峰全宽都非常宽。

可能是由于以下几点因素导致了荧光谱线增宽。Nd³⁺ 在 NaGdF₄ 中的晶场较低,就会造成一组叠加在 Nd³⁺ 电子态上的振动能级,在这种情况下,受激发射跃迁的终端不再是电子能级,而是电子-振动能级(或电子-声子能级)。三种样品的不均匀性引起对 Nd³⁺ 离子起作用的静态晶体场的无规则分布,这会使 Nd³⁺ 离子能级之间精确的间距和离子之间的跃迁频率出现小的位移,因而晶胞的变形和材料中无规则的缺陷引起了荧光谱线的不均匀增宽。同时在室温下,也会因热激发产生的晶格振荡而造成荧光谱线的均匀加宽。

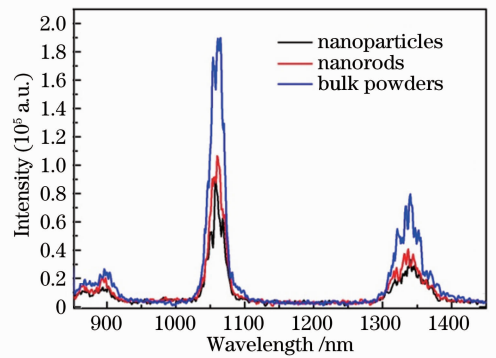


图4 NaGdF₄:Nd³⁺ 纳米球、纳米棒和体材料的室温荧光光谱

Fig. 4 Fluorescence spectra of NaGdF₄:Nd³⁺ nanoparticles, nanorods and bulk powders at room temperature

3.3 变温荧光

为了研究 Nd³⁺ 发光的热淬灭过程,在 794 nm 激光激发下测量了不同样品的变温荧光。图 5 给出

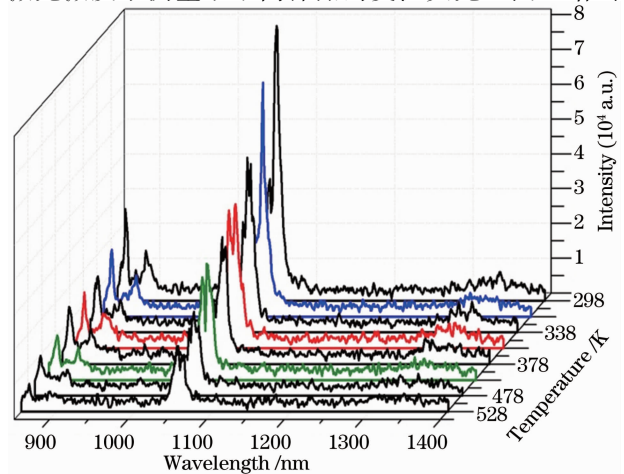


图5 NaGdF₄:Nd³⁺ 纳米球在不同温度下的荧光光谱

Fig. 5 Fluorescence spectra of NaGdF₄:Nd³⁺ nanoparticles under different temperatures

了 NaGdF₄:Nd³⁺ 纳米球的变温荧光光谱,从图中可以看出随着温度的升高,纳米球的荧光强度逐渐减小,但荧光峰位置不变。为了比较纳米球、纳米棒以及体材料荧光强度随温度变化的不同,对比了三种样品⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2}跃迁强度随温度的变化曲线,如图6所示。

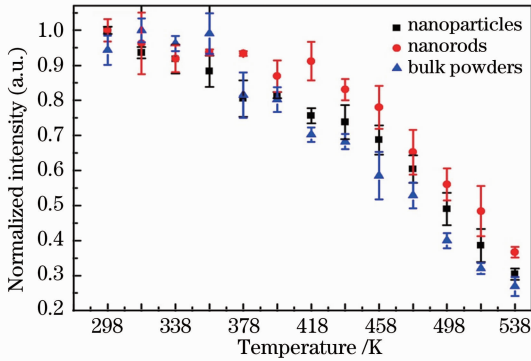


图6 ⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2}跃迁强度随温度的变化曲线

Fig. 6 Dependence of ⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2} transition intensity on temperature

为量化描述 Nd³⁺ 离子⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2} 荧光发射强度随温度的变化,热淬灭速率遵从以下方程^[17-18]:

$$W_T(T) = W_T(0)\exp(T/T_C), \quad (1)$$

W_T(T)和W_T(0)分别为T和0K时的热淬灭速率,T_C为一温度常量,从Nd³⁺离子稳态的速率方程以及能级热布居数随温度变化的玻尔兹曼方程出发,推导得^[17-18]

$$I(T) \approx \frac{\alpha \exp(-\Delta E_{20}/K_B T)}{\sum_j g_j \exp(-\Delta E_{j0}/K_B T) [1 + \beta \exp(T/T_C)]}, \quad (2)$$

式中α是与⁴I_{11/2}→⁴F_{3/2}的吸收截面以及抽运光的功率密度成正比的常量;β=W_T(0)/W_{0R},W_{0R}为⁴F_{3/2}到⁴I_J的总辐射跃迁速率;ΔE_{J0}为⁴I_J与⁴I_{9/2}之间的能级差;K_B为玻尔兹曼常量;g_J为⁴I_J能级的简并度。由(1)式可知,T_C是表征热淬灭速率的关键参数,T_C值越大热淬灭速率越小。对纳米球、纳米棒以及体材料的实验数据采用(2)式进行拟合,分别得到其温度常量T_C为48.1K、49.3K、43.5K。由此可见,NaGdF₄:Nd³⁺纳米晶的热淬灭速率小于体材料,而纳米球与纳米棒的热淬灭速率相近,与Eu³⁺:LaPO₄纳米晶的热淬灭速率小于体材料的结论一致^[17]。存在两种可能性因素导致纳米晶的热淬灭速率小于体材料:纳米晶与体材料都有体缺陷和表面缺陷,尽管纳米晶具有更多的表面缺陷,但体缺陷可能少于体材料^[17,19];颗粒尺寸越小,颗粒之间的

界面就会增多,这些界面会阻碍荧光通过振动能量转移方式的非辐射失活过程^[17,20]。

4 结 论

采用水热法,通过改变溶剂组成制备出了分散均匀的掺钕四氟化钆钠纳米球和纳米棒材料,并经过高温煅烧制备得到体材料。在794nm激光激发下,测试了纳米球、纳米棒以及体材料的室温荧光,发现纳米晶荧光强度显著弱于相应的体材料。测试了不同温度条件下三种样品中Nd³⁺荧光发射强度的变化曲线,对纳米球、纳米棒以及体材料的实验数据进行拟合,发现与体材料相比,NaGdF₄:Nd³⁺纳米晶具有更小的热淬灭速率,纳米球与纳米棒的热淬灭速率相近。

参 考 文 献

- Wang Zhi, Zhang Limei, Chen Yingchuan, *et al.*. Two-mode interference for nano SOI waveguides [J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(7): 0705003.
王智,张丽梅,陈颖川,等.硅基纳米波导的双模干涉[J].中国激光,2012,39(7):0705003.
- Johnson J C, Yan H, Schaller R D, *et al.*. Single nanowire lasers [J]. J Phys Chem B, 2001, 105(46): 11387-11390.
- Sun Chen, Li Chuanhao, Shi Ruiying, *et al.*. A study of influences of metal nanoparticles on absorbing efficiency of organic solar cells [J]. Acta Photonica Sinica, 2012, 41(11): 1335-1341.
孙晨,李传皓,石瑞英,等.金属纳米颗粒对有机太阳能电池光吸收效率影响的研究[J].光子学报,2012,41(11):1335-1341.
- Law M, Kind H, Messer B, *et al.*. Photochemical sensing of NO₂ with SnO₂ nanoribbon nanosensors at room temperature [J]. Angewandte Chemie, 2002, 114(13): 2511-2515.
- Qin Fei, Wang Jinxian, Dong Xiangting, *et al.*. Preparation and characterization of YAlO₃:Eu³⁺ luminescence nanofibers [J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(6): 0606002.
秦菲,王进贤,董廷廷,等.YAlO₃:Eu³⁺发光纳米纤维的制备与表征[J].中国激光,2012,39(6):0606002.
- Liu Zheng, Sun Lining, Shi Liyi, *et al.*. Near-infrared lanthanide luminescence for functional materials [J]. Progress in Chemistry, 2011, 23(1): 153-164.
刘政,孙丽宁,施利毅,等.近红外稀土荧光在功能材料领域的研究进展[J].化学进展,2011,23(1):153-164.
- Singh S, Smith R, Van Uitert L. Stimulated-emission cross section and fluorescent quantum efficiency of Nd³⁺ in yttrium aluminum garnet at room temperature [J]. Phys Rev B, 1974, 10(6): 2566-2572.
- Cui Xiaoxia, Gao Fei, Hou Chaoqi, *et al.*. Synthesis and optical properties of neodymium doped lanthanum fluoride nano-laser materials [J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(6): 0606003.
崔晓霞,高飞,侯超奇,等.氟化镧掺钕纳米激光材料的制备及光学性能[J].中国激光,2013,40(6):0606003.
- Sun W, Cui X, Wang Z, *et al.*. Luminescence properties of Nd³⁺ doped LaF₃ nanocrystals with a long lifetime in organic solvents [J]. J Materials Chemistry, 2012, 22(14): 6990-6993.
- Yu X F, Li M, Chen L D, *et al.*. Dopant-controlled synthesis of water-soluble hexagonal NaYF₄ nanorods with efficient

- upconversion fluorescence for multicolor bioimaging[J]. *Nano Research*, 2010, 3(1): 51–60.
- 11 Dong G P, Chi Y Z, Xiao X D, *et al.*. Fabrication and optical properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanofibers prepared by electrospinning[J]. *Opt Express*, 2009, 17(25): 22514–22519.
- 12 Santos D, Santos C, de Camargo A, *et al.*. Thermo-optical characteristics and concentration quenching effects in Nd^{3+} doped yttrium calcium borate glasses [J]. *J Chem Phys*, 2011, 134(12): 124503.
- 13 Sato Y, Taira T. Temperature dependencies of stimulated emission cross section for Nd-doped solid-state laser materials [J]. *Optical Materials Express*, 2012, 2(8): 1076–1087.
- 14 Wang F, Chatterjee D K, Li Z, *et al.*. Synthesis of polyethylenimine/ NaYF_4 nanoparticles with upconversion fluorescence[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(23): 5786–5791.
- 15 Li J, Pan Y P, Qiu F G, *et al.*. Synthesis of nanosized $\text{Nd}:\text{YAG}$ powders via gel combustion[J]. *Ceramics International*, 2007, 33(6): 1047–1052.
- 16 W Koechner. *Solid-State Laser Engineering* [M]. Sun Wen, Jiang Zewen, Cheng Guoxiang Transl. Beijing: Science Press, 2002. 40.
- W. 克希耐尔. *固体激光工程*[M]. 第一版. 孙文, 江泽文, 程国祥译. 北京: 科学出版社, 2002. 40.
- 17 Yu L, Song H, Lu S, *et al.*. Thermal quenching characteristics in $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ nanoparticles and nanowires [J]. *Materials Research Bulletin*, 2004, 39(13): 2083–2088
- 18 Peng H, Song H, Chen B, *et al.*. Temperature dependence of luminescent spectra and dynamics in nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [J]. *J Chem Phys*, 2003, 118(7): 3277–3282.
- 19 Li Dan, Lü Shaozhe, Chen Baojiu, *et al.*. Study of energy-transfer interactions between Eu^{3+} ions in $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ nanocrystals [J]. *Acta Physica Sinica*, 2001, 50(5): 933–937.
- 李丹, 吕少哲, 陈宝玖, 等. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 纳米晶中能量传递相互作用的研究[J]. *物理学报*, 2001, 50(5): 933–937.
- 20 Rambabu U, Munirathnam N R, Prakash T L, *et al.*. Emission spectra of $\text{LnPO}_4:\text{RE}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}$; $\text{RE}=\text{Eu}, \text{Tb}$ and Ce) powder phosphors[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 78(1): 160–169.

栏目编辑: 韩峰