

形貌可控的 $\text{NaMgF}_3 : \text{Gd}^{3+}$ 纳米晶体的合成及其光致发光特性研究

杨永馨^{1,2}, 徐征^{1,2*}, 赵谡玲^{1,2}, 乔泊^{1,2}, 宋丹丹^{1,2}, 梁志琴^{1,2}, 朱薇^{1,2}, 徐叙璐^{1,2}

1. 北京交通大学发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044

2. 北京交通大学光电子技术研究所, 北京 100044

摘要 采用改良型溶剂热法, 成功制备出稀土离子 Yb^{3+} , Er^{3+} 共掺的 $\text{NaMgF}_3 : \text{Gd}^{3+}$ 纳米颗粒。通过 XRD 确定了所制备样品的结构, 同时运用谢乐公式计算了样品的平均粒径证明样品粒径均在纳米范围之内。进一步实验结果表明, 随着反应物中掺杂离子 Gd^{3+} 浓度的改变, 纳米颗粒的形貌随之出现从纳米片到纳米线的转换, 以此实现对纳米晶体形貌的调控。同时对所制备纳米颗粒在 980 nm 激发光照射下的光致发光特性进行详细的研究, 值得注意的是纳米颗粒的发光强度随 Gd^{3+} 掺杂浓度的变化而逐渐增强, 且发生了绿光向红光逐渐转移的趋势。可控的纳米颗粒形貌以及较高的发光强度对于生物医学检测的应用是十分有益的。

关键词 $\text{NaMgF}_3 : \text{Gd}^{3+}$; 改良型溶剂热法; 形貌可控; 光致发光

中图分类号: O482.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)01-0010-05

引言

近十年来, 由于其潜在的应用价值, 掺杂有光学特性稀土离子的混合氟化物已受到各领域研究者的关注^[1]。其中, 拥有类钙钛矿结构的基质材料由于易掺杂二价或三价稀土激活离子, 所以作为无机激光晶体基质材料引起研究者的高度重视。这种类钙钛矿基质晶体通用的化学公式是 ABF_3 (其中 A 代表碱金属系列, B 代表碱金属或者过渡金属, F 代表卤化物离子)^[2]。并且在一般环境条件中, 这类基质晶体拥有高的带隙能量(大于 5 eV), 低的吸水性以及热持久性^[3-4]。2008 年, 李秋玉等^[5]合成 $\text{NaMgF}_3 : \text{Ce}^{3+}$ 纳米晶体, 并对其光谱特性进行研究。之后, Sahli^[6] 和 Jethro Donaldson^[7] 等分别研究了稀土离子 Eu^{2+} , Ce^{3+} 和 Ni^{2+} , Er^{3+} 共掺杂的 NaMgF_3 纳米晶体的光学特性。值得注意的是掺杂有稀土激活离子的氟化物基质材料, 通常能够发生上转换光致发光^[8]。稀土掺杂的上转换发光材料因其有无生物自体荧光干扰、化学稳定性高、光稳定性好、材料毒性低、光穿透能力强等优势, 在生物免疫层析、生物检测、多模传感、靶向肿瘤治疗等^[9-12] 生物医学领域均有广泛应用前景。因此成为继传统荧光染料和硫化物量子点之后的第三代新型荧光纳米材

料。而稀土离子(Yb^{3+} , Er^{3+})共掺、且同时拥有上转换荧光特性的类钙钛矿结构 $\text{NaMgF}_3 : \text{Gd}^{3+}$ 纳米晶体, 其制备以及晶粒形貌和发光特性的研究鲜有报道。

我们采用了改良型溶剂热法制备出 Yb^{3+} , Er^{3+} 共掺的 $\text{NaMgF}_3 : \text{Gd}^{3+}$ 纳米晶体。重点研究反应物中 Gd^{3+} 浓度对纳米颗粒形貌、晶相和上转换光致发光等特性的影响。

1 实验部分

1.1 材料

实验所使用的原料及试剂列于表 1 中。所有化学试剂均从 Sigma 公司购买, 并且没有进行任何的处理。去离子水为实验室自己提纯制备。

1.2 Yb^{3+} , Er^{3+} 共掺的 $\text{NaMgF}_3 : \text{Gd}^{3+}$ 的合成

本研究中, 采用改良型溶剂热法制备 $\text{Yb}_{0.2}^{3+}$, $\text{Er}_{0.02}^{3+}$ 共掺的 $\text{NaMg}_{0.78-x}\text{F}_3 : \text{Gd}_x^{3+}$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2 \text{ mol}\%$) 纳米晶体, 将先前研究报道中经典溶剂热法^[13] 合成条件进行一系列修改: 如合成温度、反应时间等。具体的反应流程如图 1 所示: 将 1 mmol MgCl_2 (GdCl_3), YbCl_3 , ErCl_3 几种原材料按照 78 : 20 : 2 的比例加入规格为 50 mL 的 1 号双口烧瓶中, 同时加入 6 mL OA 和 15 mL ODE 的混合溶液。将上述

收稿日期: 2017-05-01, 修订日期: 2018-02-20

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2013AA032205), 国家重点研发计划(2016YFB0401302), 北京科学委员会重点项目(D161100003416001), 国家自然科学基金项目(61575019, 51272022, 11474018)和中央高校基础研究基金项目(2016JBM066)资助

作者简介: 杨永馨, 女, 1990 年生, 北京交通大学发光与光信息技术教育部重点实验室硕士研究生 e-mail: 14121574@bjtu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: zhengxu@bjtu.edu.cn

盛有混合物的 1 号双口烧瓶置于磁力搅拌器的加热套中, 首先搅拌 25 min, 待溶液完全混合后快速加热至 160 °C, 并保持 30 min。紧接着将溶液降至室温, 同时含有 2.5 mmol NaOH 的甲醇溶液 (10 mL) 和 4 mmol 的 NH_4F 混合物加入 2 号双口烧瓶中搅拌 45 min。之后将 2 号烧瓶中的混合液逐滴缓慢加入 1 号烧瓶的冷却溶液中。随后, 新的混合物溶液匀速搅拌 45 min 后, 继续缓慢升温到 100 °C 并保持 35 min 以便除去残留的甲醇和水蒸气。最后, 将该混合溶液迅速升温到 310 °C, 并保持 1.5 h, 期间同样保持匀速搅拌状态。该反应所有过程都在氩气氛围中进行。最终当溶液完全降至室温时, 利用环己烷和乙醇溶液对产物进行数次清洗。合成的产物一部分在真空干燥箱中烘干 24 h 形成粉末, 另一部分分散在环己烷中形成液体, 为下一步表征实验做准备。另外, 其他不同浓度的产物均遵从与上述一致的实验过程, 仅仅改变其中杂质离子的掺杂浓度。

表 1 实验原料及试剂
Table 1 Materials and reagents

试剂名称	化学式	纯度
无水氯化镁	MgCl_2	99.99%
氯化镱	YbCl_3	99.99%
氯化铒	ErCl_3	99.99%
无水氯化钆	GdCl_3	99.9%
氢氧化钠	NaOH	$\geq 98\%$
氟化铵	NH_4F	$\geq 99.99\%$
油酸(OA)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	A. R.
1-十八烯(ODE)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}=\text{CH}_2$	A. R.
甲醇	CH_3OH	A. R.
乙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	A. R.

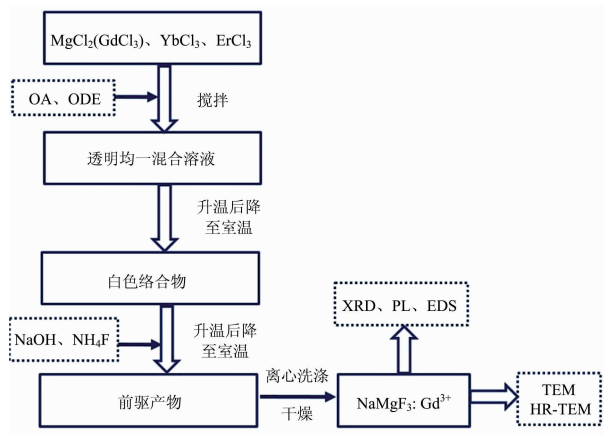


图 1 改良型溶剂热法制备纳米晶体流程图

Fig. 1 Preparation of nanocrystals by modified solvothermal method

1.3 材料表征

X 射线粉末衍射图谱 (以下简称 XRD): 采用 D/max 2200v 型 X 射线衍射仪, $\text{Cu K}\alpha_1$ 射线 ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$)。低分辨透射电子显微图像 (以下简称 TEM): 是由 JEM-1400F 透射电子显微镜来观察, 加速电压为 80 kV。高分辨透射电子

显微图像 (以下简称 HR-TEM): 是由 FEI Tecnai G²F20 透射电子显微镜观察, 加速电压 200 kV。透射电镜的样本是将上述稀释在环己烷中的一滴样品, 滴加在表面有碳涂层的铜网上制成的。上转换荧光光谱: 采用 SPEX Fluorlog-3 荧光光谱仪, 分辨率为 0.02 nm, 同时配有 BWT Beijing LTD 激发源, 连续激光光源 (波长为 980 nm)。为保证不同样品之间发射光谱的统一比较, 光谱仪的仪器参数保证相同 (如: 同一激发波长和功率, 同样的激发和发射狭缝等)。元素 X 射线能谱 (以下简称 EDS) 采用: HITACHI S-4800 电子扫描电镜完成图谱的采集。以上所有光谱测量仪器均在室温下进行。

2 结果与讨论

利用改良型溶剂热法制备的 $\text{Yb}_{0.2}^{3+}$, $\text{Er}_{0.02}^{3+}$ 共掺 $\text{NaMg}_{0.78-x}\text{F}_3 : \text{Gd}_x^{3+}$ ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.2 \text{ mol}\%$) 纳米晶体 X 射线粉末衍射 (XRD) 图谱如图 2 所示。从图中可以清楚得出, 一系列低浓度 Gd^{3+} 掺杂到基质材料 NaMgF_3 中时, 基质晶体的特征峰能够与正交相的 NaMgF_3 标准卡片 (JCPDS No. 13-0303) 一一对应, 且并未出现其他杂峰或者显著的角度偏移, 表明本实验利用改良型溶剂热法成功制备了纯净的正交相 NaMgF_3 纳米晶体, 而异质离子 Gd^{3+} 的掺杂并未引起晶体晶相的任何改变。同时我们可以观察到晶体呈现界限分明尖锐的衍射特征峰, 故而表明 Gd^{3+} 的掺杂在一定程度上提高了晶体的结晶度。依据 NaMgF_3 的 PDF 标准卡片 (JCPDS No. 13-0303) 可知, 具有正交结构的 NaMgF_3 晶格常数为 $a = 0.5363 \text{ nm}$, $b = 0.7676 \text{ nm}$, $c = 0.5503 \text{ nm}$ 。由谢乐 (Debye-Scherrer) 公式^[14] $D = 0.89\lambda / B \cos\theta$ 计算纳米颗粒平均粒径尺寸 (其中 λ 是 $\text{CuK}\alpha_1$ 辐射源波长, B 为半峰宽, θ 为峰的衍射角)。由计算得出, 本实验合成的纳米颗粒平均粒径为 38.7 nm。由此可见, 其粒径均在纳米范围之内。

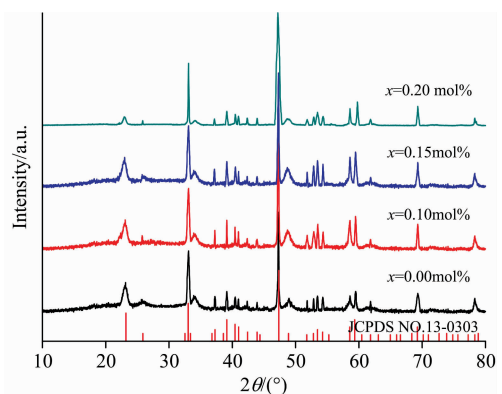


图 2 正交相的 $\text{NaMgF}_3 : 20 \text{ mol}\% \text{ Yb}^{3+}$, $2 \text{ mol}\% \text{ Er}^{3+}$, $x \text{ mol}\% \text{ Gd}^{3+}$ ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$) 纳米晶体的 XRD 衍射图案

Fig. 2 XRD patterns of $\text{NaMgF}_3 : 20 \text{ mol}\% \text{ Yb}^{3+}$, $2 \text{ mol}\% \text{ Er}^{3+}$, $x \text{ mol}\% \text{ Gd}^{3+}$ ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$) nanocrystals

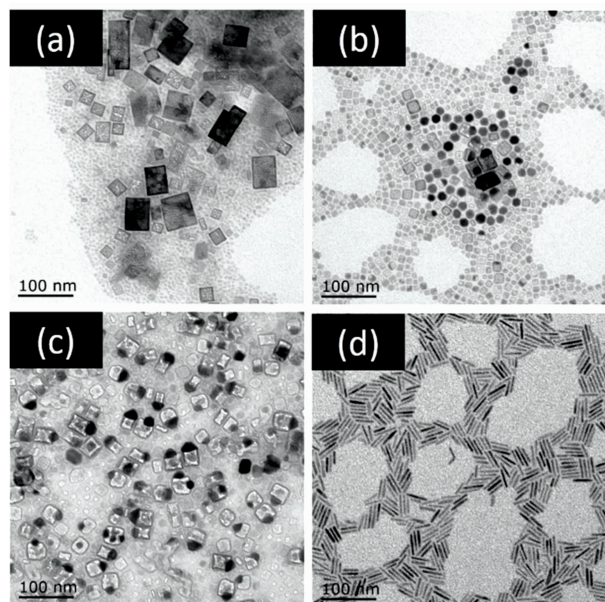


图 3 正交相纳米晶体 $\text{NaMgF}_3 : 20 \text{ mol}\% \text{ Yb}^{3+}, 2 \text{ mol}\% \text{ Er}^{3+}, x \text{ mol}\% \text{ Gd}^{3+}$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2$) 的低分辨透射电镜显微图

Fig. 3 The TEM images of $\text{NaMgF}_3 : 20 \text{ mol}\% \text{ Yb}^{3+}, 2 \text{ mol}\% \text{ Er}^{3+}$ NCs codoped with (a) 0 mol%, (b) 0.1 mol%, (c) 0.15 mol%, (d) 0.2 mol% Gd^{3+} ions NCs

正交相纳米晶体 $\text{NaMgF}_3 : 20 \text{ mol}\% \text{ Yb}^{3+}, 2 \text{ mol}\% \text{ Er}^{3+}, x \text{ mol}\% \text{ Gd}^{3+}$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2$) 的低分辨透射电镜显微图像如图 3 所示。由图中晶体图像的粒径很容易计算出,合成的纳米颗粒平均粒径与上述谢乐公式计算结果基本一致,说明掺杂低浓度的异质离子 Gd^{3+} 并没有对晶体结构产生很明显的影 响。当然,随着异质离子 Gd^{3+} 掺杂的浓度逐渐变化,所制备纳米颗粒的形貌也随之发生明显变化,由开始的纳米片转变为之后的纳米线,实现了纳米颗粒形貌的灵活转变,十分有利于满足后续生物检测应用中对纳米颗粒尺寸和形貌的要求。探讨形貌发生灵活转变的原因,主要是异质离子 Gd^{3+} 的掺杂所致。不等价离子的掺杂势必导致晶体中空位或者补偿电荷的形成,而随着反应系统中 Gd^{3+} 逐渐代替 Mg^{2+} 在基质晶体中的晶格位置,基质晶体的晶格势必会发生微小的紧缩或者晶格内膨胀,故而导致的结果便是晶体的形貌出现由纳米片到纳米线的灵活转变。

为进一步证实异质离子 Gd^{3+} 的低浓度掺杂不仅提高晶体的结晶度,且未引起基质晶体晶相的变化。我们获得了正交相纳米晶体 $\text{NaMgF}_3 : 20 \text{ mol}\% \text{ Yb}^{3+}, 2 \text{ mol}\% \text{ Er}^{3+}, x \text{ mol}\% \text{ Gd}^{3+}$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2$) 的高分辨透射电镜显微图像(如图 4 所示)。从高分辨电镜下观察到的图像很明显与低分辨的图像展示的形貌是一一对应的,并且由逐渐清晰的边缘结构,可以推断出低浓度的 Gd^{3+} 掺杂的确在一定程度上提高了晶体的结晶度^[15]。同时估算出相邻晶格的晶面间距是 0.344 nm,与正交相结构 NaMgF_3 的(111)晶面完全一致,由此表明 Gd^{3+} 掺入基质材料使得纳米颗粒的形貌发生了比较明显的变化,但是并未改变纳米晶体的晶相,我们得

到的依然是单相的 NaMgF_3 纳米晶体。

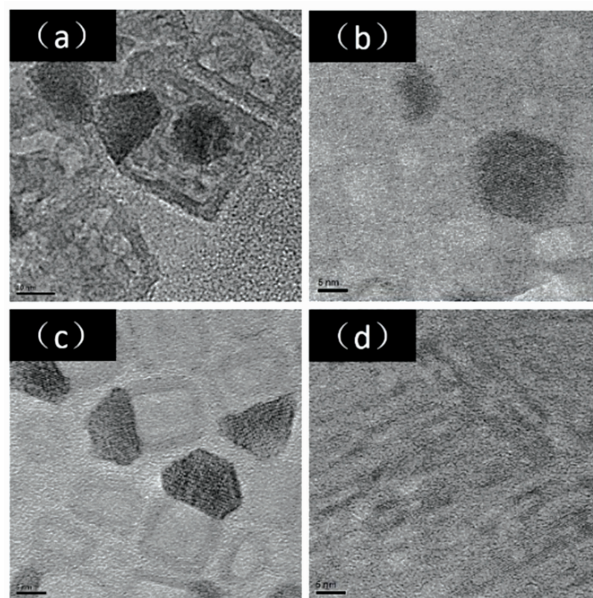


图 4 正交相纳米晶体 $\text{NaMgF}_3 : 20 \text{ mol}\% \text{ Yb}^{3+}, 2 \text{ mol}\% \text{ Er}^{3+}, x \text{ mol}\% \text{ Gd}^{3+}$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2$) 的高分辨透射电镜显微图

Fig. 4 The HR-TEM images of $\text{NaMgF}_3 : 20 \text{ mol}\% \text{ Yb}^{3+}, 2 \text{ mol}\% \text{ Er}^{3+}$ NCs codoped with (a) 0 mol%, (b) 0.1 mol%, (c) 0.15 mol%, (d) 0.2 mol% Gd^{3+} ions NCs

与此同时,我们还将所制备的纳米晶体进行 X 射线能谱分析,得到的结果如图 5 所示,基质晶体中由于不等价离子 Gd^{3+} 的掺杂,逐渐被代替的 Mg^{2+} 和反应系统中为达到电荷平衡形成的补偿电荷 F^- 离子能谱峰都发生了改变,但基质

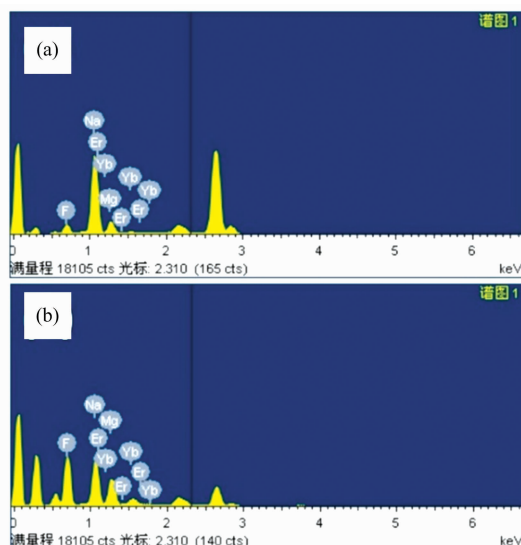


图 5 正交相纳米晶体 $\text{NaMgF}_3 : 20 \text{ mol}\% \text{ Yb}^{3+}, 2 \text{ mol}\% \text{ Er}^{3+}, x \text{ mol}\% \text{ Gd}^{3+}$ ($x=0, 0.2$) 的 X 射线能谱测试图

Fig. 5 The EDS spectra of $\text{NaMgF}_3 : 20 \text{ mol}\% \text{ Yb}^{3+}, 2 \text{ mol}\% \text{ Er}^{3+}$ NCs codoped with (a) 0 mol%, (b) 0.2 mol% Gd^{3+} ions NCs

晶体的主要元素 Na, Mg, F 在测试中总量比例保持恒定。综上所述, 异质离子 Gd^{3+} 的低浓度掺杂在一定程度上提高了纳米晶体的结晶度, 但并未改变纳米晶体的晶相, 这也与 XRD 测试中论证的结果相一致。

图 6 所示是 Yb^{3+} , Er^{3+} 共掺的 $NaMgF_3 : Gd^{3+}$ 纳米晶体在 980 nm 激光激发下的荧光光谱图。由图中可以清晰得出, 随着掺杂到基质材料中异质离子 Gd^{3+} 浓度的变化, 发射光的强度逐渐增强。值得注意的是, 发射光的光强出现了绿

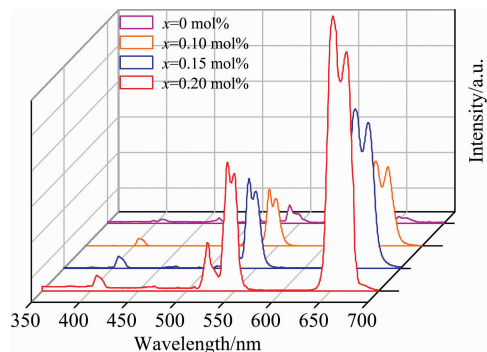


图 6 980 nm 激光下正交相纳米晶体 $NaMgF_3 : 20 \text{ mol}\% Yb^{3+}, 2 \text{ mol}\% Er^{3+}, x \text{ mol}\% Gd^{3+}$ ($x=0, 0.1, 0.15, 0.2$) 的上转换荧光光谱图

Fig. 6 UC luminescence spectra of the samples after doping various concentrations of Gd^{3+} ions into the $NaMgF_3 : 20 \text{ mol}\% Yb^{3+}, 2 \text{ mol}\% Er^{3+}$ matrix: $x \text{ mol}\% Gd^{3+}$ ions under diode laser excitation at 980 nm ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.2$)

光到红光逐渐转移的趋势。之前的研究报道, 有许多关于 Eu^{2+} 和 Ce^{3+} 掺杂的氟化物 $NaMgF_3$ 发光特性的研究^[16]。然而并没有文献报道纯净的 $NaMgF_3$ 能够自发发光, 因此当共掺入 Yb^{3+} , Er^{3+} 时, 基质材料中新加入激活剂和敏化剂后便能够发生上转换发光。随着杂质离子 Gd^{3+} 的低浓度掺杂, 打破了发光中心 Er^{3+} 周围场的对称性。依据 Judd-Ofelt 理论^[17-18], 禁带跃迁概率与晶体场的对称性密切相关, 二者呈现反比例趋势。即晶体场的对称性下降直接导致禁带跃迁概率增加, 从而引起上转换发光强度的增强。而实验结果中发光逐渐由绿光向红光转化, 可能与增加的无辐射弛豫有关。

3 结 论

通过改良型溶剂热法制备出 Yb^{3+} , Er^{3+} 共掺的拥有类钙钛矿结构 $NaMgF_3 : Gd^{3+}$ 纳米晶体。通过 XRD, EDS 等测试相继证明异质离子 Gd^{3+} 的掺杂并未对基质晶体的晶相产生任何影响, 同时一定程度上提高了纳米晶体的结晶度。通过控制 Gd^{3+} 掺杂浓度, 实现纳米颗粒形貌由纳米片到纳米线的灵活转换, 满足生物医学检测对纳米粒径和维度的要求。同时在 980 nm 激发光照射下, 纳米晶体的上转换发射光光强度逐渐增强, 并随之发生绿光到红光的转化。本研究中所制备的纳米颗粒平均粒径由谢乐公式计算均在纳米范围, 加之其具有较强的发光强度和能够实现绿光到红光转移的发光特性, 这二者均符合生物领域的应用要求, 具有良好的生物医学检测应用前景。

References

- [1] Daniel D J, Annalakshmi O, Madhusoodanan U, et al. *Journal of Rare Earths*, 2014, 32(6): 496.
- [2] Li Z L, An X Y, Cheng X L, et al. *Chinese Physics B*, 2014, 23(3): 037104.
- [3] Donaldson J, Williams G V M. *International Journal of Nanotechnology*, 2017, 14(1-6): 558.
- [4] Brik M G, Kumar G A, Sardar D K. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 136(1): 90.
- [5] LI Qiu-yu, LI Zhong-tian, QI Yun-yun, et al (李秋玉, 李中田, 祁芸芸, 等). *Journal of Changchun University of Science and Technology · Natural Science Edition*(长春理工大学学报·自然科学版), 2008, 31(2): 69.
- [6] Sahli B, Bouafia H, Abidri B, et al. *International Journal of Modern Physics B*, 2016, 30(32): 1650230.
- [7] Donaldson J, Williams G V M. *Journal of Luminescence*, 2016, 173: 279.
- [8] Xu J, Yang P, Sun M, et al. *ACS Nano*, 2017, 11(4): 4133.
- [9] Xiong L Q, Chen Z G, Yu M X, et al. *Biomaterials*, 2009, 30(29): 5592.
- [10] Cao T, Yang T, Gao Y, et al. *Inorganic Chemistry Communications*, 2010, 13(3): 392.
- [11] Cheng Q, Sui J, Cai W. *Nanoscale*, 2012, 4(3): 779.
- [12] Huang Q, Yu J, Ma E, et al. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(10): 4719.
- [13] Lei L, Chen D, Huang P, et al. *Nanoscale*, 2013, 5(22): 11298.
- [14] Heer S, Kompe K, Gudiel H U, et al. *Advanced Materials*, 2004, 16(23-24): 2102.
- [15] Yin W, Zhao L, Zhou L, et al. *Chemistry—A European Journal*, 2012, 18(30): 9239.
- [16] Daniel D J, Madhusoodanan U, Nithya R, et al. *Radiation Physics and Chemistry*, 2014, 96: 135.
- [17] Wang F, Han Y, Lim C S, et al. *Nature*, 2010, 463(7284): 1061.
- [18] Haase M, Schaefer H. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(26): 5808.

Shape-Controlled Synthesis of $\text{NaMgF}_3 : \text{Gd}^{3+}$ Nanocrystals and Its Upconversion Photoluminescence Properties

YANG Yong-xin^{1,2}, XU Zheng^{1,2*}, ZHAO Su-ling^{1,2}, QIAO Bo^{1,2}, SONG Dan-dan^{1,2}, LIANG Zhi-qin^{1,2}, ZHU Wei^{1,2}, XU Xu-rong^{1,2}

1. Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Beijing Jiaotong University, Ministry of Education, Beijing 100044, China
2. Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

Abstract In this study, rare earth ions Yb^{3+} and Er^{3+} co-doped into $\text{NaMgF}_3 : \text{Gd}^{3+}$ nanoparticles were successfully prepared by modified solvothermal method. The structure of the prepared sample was determined by X-Ray Diffraction, and the average particle size was calculated by using the Debye-Scherrer formula. The particle size of the sample was within the nanometer range. The results of further experiments show that with the change of the concentration of Gd^{3+} in the reactants, the morphology of the nanoparticles appears to change from nanosheets to nanowires, so as to realize the regulation of nanocrystals. At the same time, the photoluminescence properties of the prepared nanoparticles under 980 nm excitation light were studied in detail. It is worth noting that the emission intensity of nanoparticles gradually increases with the change of Gd^{3+} doping concentration, and the tendency of green to red emission occurs.

Keywords $\text{NaMgF}_3 : \text{Gd}^{3+}$; Modified solvothermal method; Shape-controlled; Photoluminescence

(Received May 1, 2017; accepted Feb. 20, 2018)

* Corresponding author