

Cr³⁺单掺杂及Eu³⁺/Cr³⁺共掺杂GdAlO₃近红外长余辉发光 纳米粒子的制备、微结构及光学特性

战盈霏, 刘春光*, 王明炜, 杨健, 祝汉成, 严端廷, 徐长山, 刘玉学

东北师范大学物理学院, 吉林 长春 130024

摘要 同时可作为磁共振成像造影剂与近红外余辉光学成像光学探针双功能的纳米粒子, 在生物医学领域具有重要的应用价值。采用自蔓延燃烧法制备了不同掺杂浓度的 GdAlO₃: x%Cr³⁺ 及 GdAlO₃: 1%Cr³⁺, y%Eu³⁺ 近红外长余辉发光纳米粒子。并采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、激发和发射光谱及发光动力学分析等技术手段, 较系统地研究了其微结构及光学特性。实验结果表明, Cr³⁺ 取代了 GdAlO₃ 中的 Al³⁺ 的格位, 单掺样品的平均粒子尺寸约为 202 nm。GdAlO₃: x%Cr³⁺ 样品的激发谱显示, 激发峰来源于 Cr³⁺ 和 Gd³⁺ 的跃迁; 在 583 nm 的激发下, 在 650~750 nm 近红外范围内, 出现四个近红外光发射峰。其中, 725 nm 处的发射峰归属为禁戒跃迁²E 到⁴A₂ 的零声子线, 700 和 750 nm 处的发射峰则为声子边带的发射。在 0.2%~2.0% 的掺杂浓度范围内, 随着 Cr³⁺ 掺杂浓度的增加, 这些发射峰先增强后减弱, 最优浓度为 1%。而位于 735 nm 处的发射峰强度随 Cr³⁺ 浓度增大而增大, 其归属于 Cr³⁺-Cr³⁺ 对的发光。同时, 单掺样品可观察到位于 725 nm 的长余辉发光, 其中 GdAlO₃: 1%Cr³⁺ 纳米粒子的余辉时间最长, 并超过 30 s。在上述 Cr³⁺ 最优浓度(1%)基础上, 通过 Eu³⁺ 取代 GdAlO₃ 基质中 Gd³⁺ 的格位, 实现了 Eu³⁺/Cr³⁺ 共掺杂。实验发现, 在 266 nm 激发下, 在红光区域范围内可观察到以位于 614 nm 处的发射为主的一系列发射峰。尤其, 由于存在 Eu³⁺ 到 Cr³⁺ 的能量传递, 在近红外区出现了位于 725 nm 处 Cr³⁺ 的近红外发射峰。当 Eu³⁺ 浓度为 13% 时, 与 Cr³⁺ 单掺样品相比, 其样品的平均粒子尺寸虽然减小到 167 nm, 但在 275 nm 紫外光照射 5 min 停止后, 发现共掺样品在位于 725 nm 处 Cr³⁺ 的余辉发光强度明显增强。通过比较分析单掺和共掺样品的吸收和发射光谱及发光动力学的结果, 验证了由于 Eu³⁺ 到 Cr³⁺ 的持续能量传递可引起较显著地近红外长余辉发光增强的结论。同时, 该研究为设计新型的近红外长余辉发光纳米材料提供了新的思路。

关键词 光致发光; Cr³⁺; Eu³⁺; 能量传递; 余辉; 荧光粉

中图分类号: O469 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)01-0080-08

引言

长余辉发光材料在过去的几十年中, 因其在高能射线剂量检测、信息存储、生物医学成像等领域的潜在应用而受到广泛关注^[1]。其中, 近红外长余辉发光材料在第一生物光学窗口(600~1 000 nm)范围内的光发射及深组织中生物成像探测方面具有灵敏度和分辨率高等优点^[1]。

对于近红外长余辉发光材料, 通常选取过渡金属离子 Cr³⁺ 作为发光中心, 其光发射来源于位于 700 nm 附近从²E(²G)到⁴A₂(⁴F)自旋禁止跃迁或(和)位于 700~800 nm 处从

⁴T₂ 到⁴A₂ 的自旋允许跃迁^[2]。例如, Cr³⁺ 掺杂的 LiGa₅O₈ 等材料的余辉时间已经超过 1 h 量级^[3]。Cr³⁺ 掺杂 MgGa₂O₄^[4] 长余辉发光材料不仅可以制备成陶瓷样品, 而且 Amba Mondal 等通过水热法制成了纳米粒子样品, 使其余辉时间超过了 1 h^[5]。

另一方面, 磁共振成像作为一种非侵入性诊断生物成像技术, 因其成像空间分辨率高, 适用于深组织成像, 而广泛用于层析成像和药物剂量监测等领域^[6]。然而, 磁共振成像与光学成像相比, 由于探测灵敏度较低, 容易导致误诊^[7]。目前, 开发磁共振成像与近红外光学成像互补的多模成像技术已成为医学成像领域的热点研究方向之一。与传统的需要

收稿日期: 2019-12-11, 修订日期: 2020-04-18

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(11874103, 12074062)资助

作者简介: 战盈霏, 女, 1994 年生, 东北师范大学物理学院硕士研究生 e-mail: 1340083558@qq.com

* 通讯作者 e-mail: liucg@nenu.edu.cn

外部光学激发的光学成像技术相比,不需要持续激发的长余辉发光纳米粒子由于避免了外部激发的自组织生物荧光对生物成像的影响,进一步提高了探测灵敏度^[8],而引起了越来越多的关注。因此,目前迫切需要开发磁共振成像与近红外余辉光学成像的多模成像的相关技术。

通常,含钆(Gd)元素的复合材料可以作为实现 T_1 加权核磁共振成像的造影剂^[9],如果能够实现将 Cr^{3+} 掺杂到含 Gd^{3+} 的基质的纳米粒子中,将可实现磁共振成像与近红外余辉光学成像的双模成像,这对开发面向应用于生物医学成像的新型纳米功能材料具有重要的实际意义。另一方面,基于含钆的基质中可以同时实现大浓度的稀土掺杂,通过研究铬离子单掺杂和稀土离子/铬离子共掺杂含钆氧化物近红外长余辉发光纳米粒子的微结构及其光学特性之间的关系,可以为设计新型的近红外长余辉发光纳米材料提供新思路。

通过自蔓延燃烧法制备了 Cr^{3+} 单掺杂和 Eu^{3+}/Cr^{3+} 共掺杂 $GdAlO_3$ 近红外长余辉发光纳米粒子,较系统地研究了其微结构和发光特性,对比分析了单掺和共掺样品的光学特性之间的关系,确认了从 Eu^{3+} 到 Cr^{3+} 的连续能量传递过程。实验结果表明,相比于单掺 Cr^{3+} 的 $GdAlO_3$ 纳米粒子, Eu^{3+}/Cr^{3+} 共掺样品的余辉性能进一步提升。

1 实验部分

1.1 样品制备

通过自蔓延燃烧法制备了 Cr^{3+} 单掺杂的 $GdAlO_3 : x\% Cr^{3+}$ ($x=0.2, 0.6, 1, 1.5, 2$) 纳米粒子和 Eu^{3+}/Cr^{3+} 共掺杂 $GdAlO_3 : 1\%Cr^{3+}, y\%Eu^{3+}$ ($y=4, 7, 11, 13, 15, 17$) 纳米粒子。所使用的初始原料分别为 $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.99%)、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (99.99%)、尿素、 β -丙氨酸、 $Cr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.99%) 和 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.99%)。

首先,根据反应的化学方程式及所要制备的掺杂浓度,将上述药品按照一定的摩尔比例倒入坩埚中,并在磁力搅拌器下使溶液均匀混合。待混合溶液达到熔融状态,加入少量去离子水,充分搅拌后,放入 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 坩埚炉点火燃烧,得到了具有不同铬掺杂浓度的铝酸钆和铈、铬共掺的铝酸钆粉末初始样品。在此基础上将初始粉末样品在空气气氛下、 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 小时,得到最终的粉末样品。并将所有粉末样品在约 10 MPa 压力下压成直径为 13 mm 圆片,用于后续测试。

1.2 样品表征

利用 D/MAX-RA X 射线衍射仪(日本理学电机工业株式会社)表征样品的物相组成;利用 Quanta FEG250 型扫描电子显微镜(美国 FEI 公司)表征样品的表面形貌;使用 RF-5301PC 的荧光分光光度计(日本津岛)测试样品的激发谱、发射谱和余辉衰减曲线;采用 TimeMaster 400 荧光测试系统(美国 FTI 公司)测量样品的荧光衰减曲线。

2 结果与讨论

2.1 单掺样品 $GdAlO_3 : Cr^{3+}$ 结构表征

图 1(a)给出了具有不同 Cr^{3+} 掺杂浓度的 $GdAlO_3 : x\% Cr^{3+}$ 粉末样品的 XRD 谱。从图中可以发现,在 $0.2\% \sim 2.0\%$ 的掺杂浓度范围内,所有样品的衍射峰均与 $GdAlO_3$ 的标准卡片($GdAlO_3$ -46-0395)相同,并未出现其他杂质相衍射峰。实验表明, Cr^{3+} 已经均匀地掺杂到基质晶格中。一般,在属于立方 ABO_3 钙钛矿中, A 阳离子以 12 配位存在, B 阳离子以八面体六配位存在。而对 $GdAlO_3$ 而言,其属于正交晶系 $GdFeO_3$ (空间群 $Pbnm$) 结构。其中, Gd^{3+} 的配位从理想钙钛矿中的 12 减少到 8, Al^{3+} 为六配位, Gd^{3+} 和 Al^{3+} 分别占据具有对称性的 Cs, Ci 格位^[10]。图 1(b)给出了 $GdAlO_3$ 的单个晶胞结构图。其中 AlO_6 八面体簇沿 c 晶轴排列,晶格常数分别为 $a=5.3049\text{ \AA}$, $b=7.4485\text{ \AA}$, $c=5.2537\text{ \AA}$, 平均 Al—O 键长为 1.906 \AA ^[11]。由于 Al^{3+} (配位数为 6)的离子半径是 0.54 \AA , Gd^{3+} (配位数为 8)的离子半径为 0.94 \AA , 而掺杂的 Cr^{3+} (配位数为 6)的离子半径为 0.53 \AA , Cr^{3+} 和 Al^{3+} 半径相近且具有相同配位数,因此可认为 Cr^{3+} 更易于取代 $GdAlO_3$ 中的 Al^{3+} 格位。另外,图 1(c)给出了 $GdAlO_3 : 1\%Cr^{3+}$ 样品的扫描电镜图。经过计算得到样品的平均粒子尺寸大约为 202 nm ,即采用燃烧法结合高温热处理后可以获得纯相的铝酸钆掺铬纳米粉末样品。

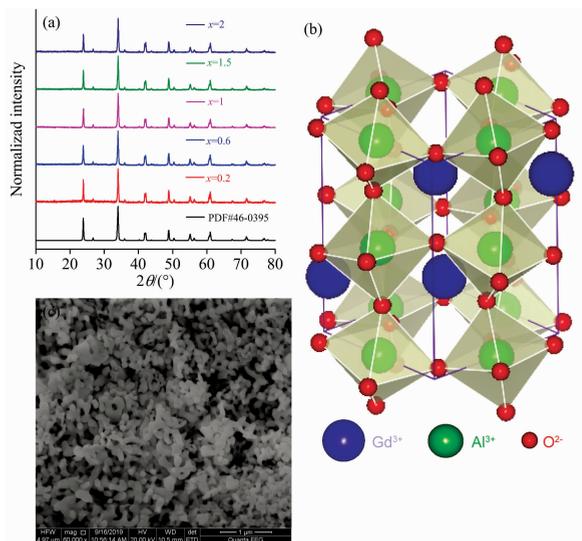


图 1 (a) $GdAlO_3 : x\%Cr^{3+}$ ($x=0.2, 0.6, 1.0, 1.5, 2.0$) 粉末样品的 XRD 谱; (b) $GdAlO_3$ 的单个晶胞结构图; (c) $GdAlO_3 : 1\%Cr^{3+}$ 的扫描电镜图

Fig. 1 (a) XRD patterns of $GdAlO_3 : x\%Cr^{3+}$ ($x=0.2, 0.6, 1.0, 1.5, 2.0$) powders; (b) A cell of $GdAlO_3$; (c) SEM picture of $GdAlO_3 : 1\%Cr^{3+}$ powders

2.2 单掺样品 $GdAlO_3 : Cr^{3+}$ 光谱分析

图 2 给出了具有不同铬掺杂浓度 $GdAlO_3 : x\%Cr^{3+}$ 粉末样品的激发谱,监测波长为 725 nm 。从激发谱中可以发现,在 $220 \sim 610\text{ nm}$ 的范围内,存在位于 $240, 424$ 及 583 nm 的宽带激发峰,分别来源于发光中心 $Cr^{3+} {}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(4P)$, ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(4F)$ 和 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2(4F)$ 的跃迁。同时,可观察到对

应于 275 nm 的锐利激发峰和 313 nm 处的较弱的激发峰, 是由于基质中 $Gd^{3+} \ ^8S_{7/2} \rightarrow \ ^6I_J$ 和 $\ ^8S_{7/2} \rightarrow \ ^6P_{7/2}$ 的跃迁。以上结果说明, 在监测 Cr^{3+} 位于 725 nm 的光发射时, 不仅包括 Cr^{3+} 的本征激发, 同时还存在着基质中 Gd^{3+} 的激发, 即可能存在着 Gd^{3+} 到发光中心 Cr^{3+} 的能量传递过程。

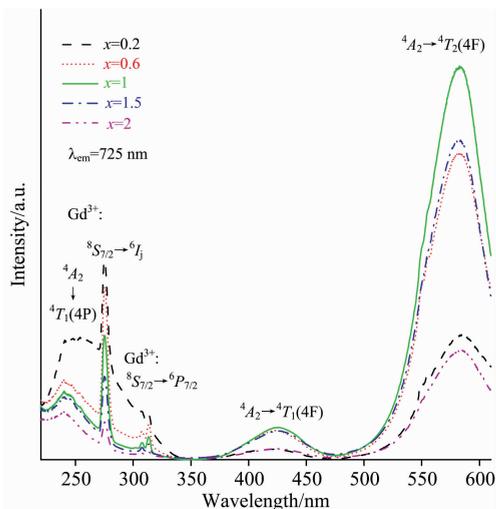


图 2 具有不同铬掺杂浓度的 $GdAlO_3 : x\%Cr^{3+}$ 粉末样品的激发谱 ($\lambda_{em} = 725\text{ nm}$)

Fig. 2 Excitation spectra ($\lambda_{em} = 725\text{ nm}$) of $GdAlO_3 : x\%Cr^{3+}$ ($x = 0.2, 0.6, 1.0, 1.5, 2.0$) powders

图 3 给出了具有不同铬掺杂浓度 $GdAlO_3 : x\%Cr^{3+}$ 粉末样品的发射谱和归一化发射光谱 ($\lambda_{ex} = 583\text{ nm}$)。从图 3 (a)图中可以发现, 在 583 nm 的激发下, 在 650~750 nm 范围内, 出现了极大值位于 725 nm ($13\ 793.1\text{ cm}^{-1}$) 的近红外发射。同时, 在位于 700 nm ($14\ 285.7\text{ cm}^{-1}$), 735 nm ($13\ 605\text{ cm}^{-1}$) 和 750 nm ($13\ 333.3\text{ cm}^{-1}$) 处存在较弱的发射峰。根据前人的报道^[12], 由于 Cr^{3+} 半径小于 Al^{3+} 的半径, Cr^{3+} 的掺杂会使 $GdAlO_3 : Cr^{3+}$ 处于强晶体场的格位, 因此第一激发态为 2E 。由于位于 700 和 750 nm 处的两发射峰与位于 725 nm 的发射峰的波数差分别为 492.6 和 459.8 cm^{-1} , 可认为近似相等。因此, 725 nm 处的发射峰可归属为 $^2E \rightarrow ^4A_2$ 的零声子线 (PZL), 700 和 750 nm 处的发射峰可归属为 $^2E \rightarrow ^4A_2$ 的声子边带 (PS), 与此前文献报道的相一致^[12]。另外, 在掺杂浓度为 0.2%~2.0% 范围内, 这些发射峰的发光强度随着 Cr^{3+} 的掺杂浓度的增加先升高后降低。发射峰强度最大时, 对应的 Cr^{3+} 掺杂浓度为 1.0%。这是由于在较低的掺杂浓度下, 随着 Cr^{3+} 浓度升高, 发光中心逐渐增多, 发光强度也将随之增强。而当掺杂浓度大于 1.0% 时, 发光中心之间的距离逐渐减少, 将发生发光中心之间的能量传递过程, 进而导致发光强度下降。而位于 735 nm 处的发射峰, 由图 3 (b) 的归一化光谱图可见, 随着 Cr^{3+} 浓度增加, 此发射峰的强度有逐渐增加的趋势。这与 Vink 等报道的 $LaAlO_3 : Cr^{3+}$ 发射谱具有相似的结果, 他们认为在 $LaAlO_3 : Cr^{3+}$ 中存在来源于 $Cr^{3+}-Cr^{3+}$ 对的发光^[13]。本文中 735 nm 处发射峰的存在意味着: 随着 Cr^{3+} 掺杂浓度增加, Cr^{3+} 间的距离变小,

有利于 $Cr^{3+}-Cr^{3+}$ 对的产生, 故发射峰强度随 Cr^{3+} 浓度增加而增强。

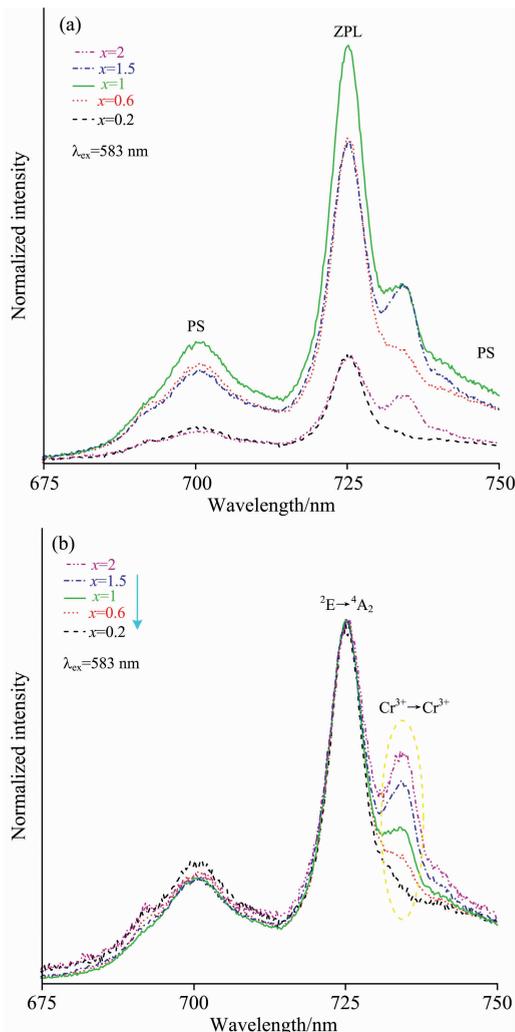


图 3 (a) $GdAlO_3 : x\%Cr^{3+}$ ($x = 0.2, 0.6, 1.0, 1.5, 2.0$) 粉末样品的发射谱 ($\lambda_{ex} = 583\text{ nm}$)

Fig. 3 (a) Emission spectra and (b) normalized emission spectra ($\lambda_{ex} = 583\text{ nm}$) of $GdAlO_3 : x\%Cr^{3+}$ ($x = 0.2, 0.6, 1.0, 1.5, 2.0$) powders

图 4(a) 给出了具有 $3d^3$ 电子构型 Cr^{3+} 所取代格位的晶体场参数与其能级位置关系的 Tanabe-Sugano 图。 Cr^{3+} ($r = 0.53\text{ \AA}$) 取代了 $GdAlO_3$ 中的 Al^{3+} ($r = 0.54\text{ \AA}$) 具有强晶体场环境的格位, 其晶场参数约为 3.3, 如图中虚线所示。故在基质为 $GdAlO_3$ 情形, Cr^{3+} 的最低激发态为 2E 能级, 如在 $GdAlO_3$ 基质中 Cr^{3+} 的各能级间跃迁的位形坐标图 4(b) 中所示。可见, 在强晶体场情形, 对应于 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 的激发, 被激发的电子将发生由高振动能级到 T_2 能级的最低振动能级的多声子弛豫。随后, 通过 4T_2 到 2E 能级的能量传递, 将发生布局在 2E 各振动能级的激发态电子到基态 4A_2 的辐射跃迁。这样我们可以观察到 $^2E \rightarrow ^4A_2$ 零声子线及其声子边带的发射。

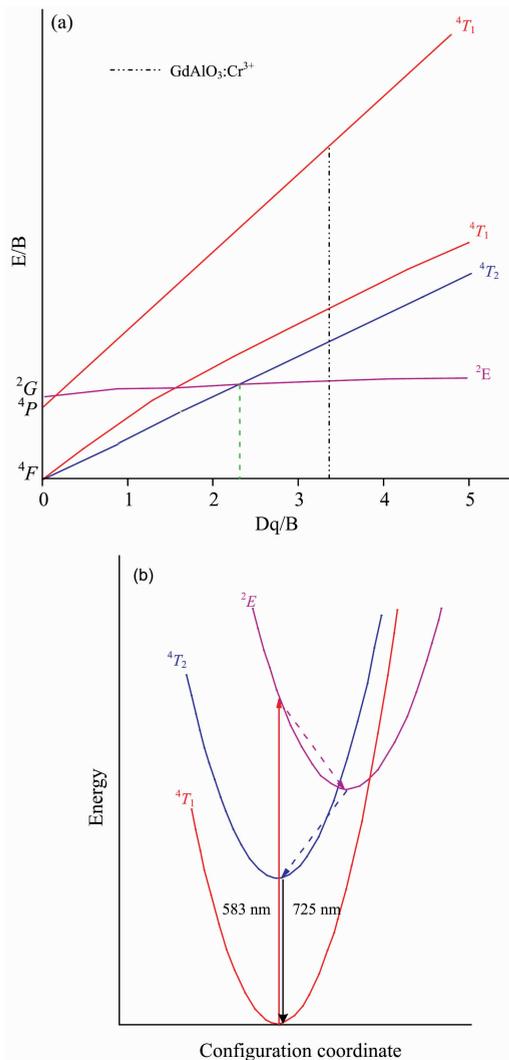


图 4 (a)具有 $3d^3$ 电子构型 Cr^{3+} 所取代格位的晶体场参数与其能级位置关系的 Tanabe-Sugano 图, 虚线表示 GdAlO_3 情形对应的晶场参她位置; (b)在 GdAlO_3 基 质中 Cr^{3+} 的各能级间跃迁的位形坐标图

Fig. 4 (a) Tanabe-Sugano diagram showing the relationship between energy levels of Cr^{3+} with $3d^3$ electron configuration and the related crystal field parameter, dotted line shows the position of crystal field parameter in the case of $\text{GdAlO}_3 : \text{Cr}^{3+}$; (b) Configurational coordinate diagram related to the transition processes between the energy levels of Cr^{3+} doped in $\text{GdAlO}_3 : \text{Cr}^{3+}$

2.3 单掺样品 $\text{GdAlO}_3 : \text{Cr}^{3+}$ 的余辉特性

将具有不同掺杂浓度 $\text{GdAlO}_3 : x\% \text{Cr}^{3+}$ 粉末样品用 275 nm 紫外光照射 5 min 后, 测试其余辉衰减曲线(监测波长为 725 nm), 如图 5 所示。由图可知, 与掺杂浓度为 0.6% 和 1.5% 的样品相比, Cr^{3+} 掺杂浓度为 1% 时, 其余辉发光强度最大。同时可发现, 该样品的余辉时间超过 30 s。下面我们将通过共掺杂 Eu^{3+} 的策略, 进一步提高样品的余辉强度和延长余辉时间。

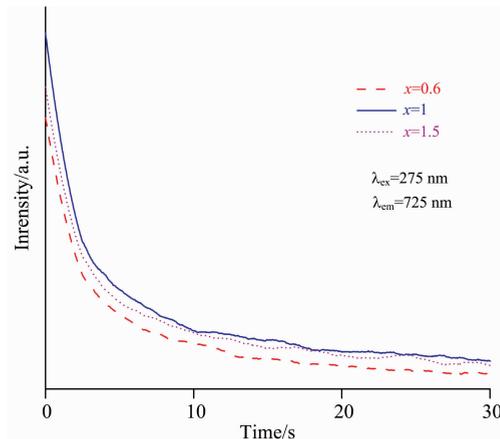


图 5 具有不同掺杂浓度的 $\text{GdAlO}_3 : x\% \text{Cr}^{3+}$ ($x=0.6, 1.0, 1.5$) 样品的余辉衰减曲线
Fig. 5 Afterglow decay curves of $\text{GdAlO}_3 : x\% \text{Cr}^{3+}$ ($x=0.6, 1.0, 1.5$) with different doping concentrations

2.4 $\text{Eu}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 共掺 $\text{GdAlO}_3 : \text{Cr}^{3+}$, Eu^{3+} 样品的光学特性

图 6 给出了具有不同 Eu^{3+} 掺杂浓度 $\text{GdAlO}_3 : 1\% \text{Cr}^{3+}, y\% \text{Eu}^{3+}$ ($y=4, 7, 11, 13, 15, 17$) 粉末样品的 XRD 谱。从图中可以发现, 在 4%~17% 的掺杂浓度范围内, 所有样品的衍射峰均与 GdAlO_3 的标准卡片 (GdAlO_3 -46-0395) 相符, 没有出现其他杂质相衍射峰, 表明 Eu^{3+} 掺杂没有改变铝酸钪的晶体结构, 即采用燃烧法并进行热处理后可以获得纯相的 $\text{Eu}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ 共掺的 GdAlO_3 粉末样品。而这是由于 Eu^{3+} 的离子半径为 0.093 2 nm 与 Gd^{3+} 半径 (0.11 nm) 十分接近, Eu^{3+} 取代了 Gd^{3+} 的格位造成的。同时共掺样品中 Cr^{3+} 取代的是基质中 Al^{3+} 的格位, 因此 Cr^{3+} 和 Eu^{3+} 的掺杂是互不影响的。这说明可以实现较大浓度的 Eu^{3+} 的掺杂而不出现杂质相, 这也是含稀土元素基质荧光粉相比于其他共掺荧光粉

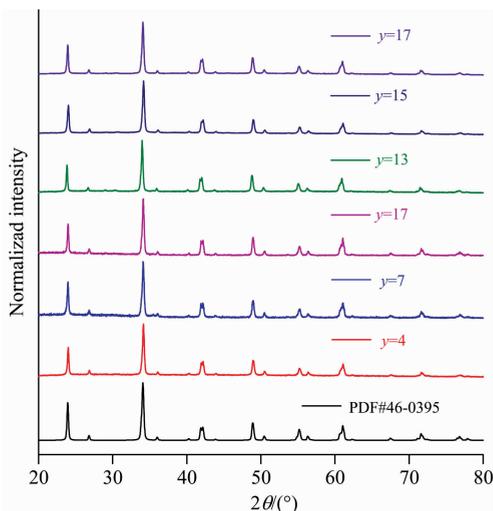


图 6 具有不同掺杂浓度的 $\text{GdAlO}_3 : 1\% \text{Cr}^{3+}, y\% \text{Eu}^{3+}$ ($y=4, 7, 11, 13, 15, 17$) 样品的 XRD 谱
Fig. 6 XRD patterns of $\text{GdAlO}_3 : 1\% \text{Cr}^{3+}, y\% \text{Eu}^{3+}$ ($y=4, 7, 11, 13, 15, 17$) powders with different doping concentrations

的一个优势。

为了区分两种掺杂离子对近红外发光的贡献,图 7 给出了 $\text{GdAlO}_3:13\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{GdAlO}_3:1\%\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{GdAlO}_3:1\%\text{Cr}^{3+},13\%\text{Eu}^{3+}$ 粉末样品的激发光谱。由图 7(a) 可以发现,监测 Eu^{3+} 单掺杂样品波长位于 614 nm 的红光发射,可在 266 nm 处观察到较强的来源于 Eu^{3+} 的电荷迁移态的吸收。在 275 nm 处的锐利吸收峰则来源于 $\text{Gd}^{3+} {}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_{9/2}$ 的吸收,表明 Gd^{3+} 和 Eu^{3+} 之间可能存在能量传递过程。在图 7(b) 发现,监测 Cr^{3+} 单掺杂样品的波长位于 725 nm 的近红外发射,在深紫外区仅存在来自 Gd^{3+} 的吸收峰。而从图 7(c) 可见,监测共掺杂样品中 Cr^{3+} 位于 725 nm 的近红外发射,深紫外区只观察到来自 Eu^{3+} 的较强的吸收峰,这说明可能存在着 Eu^{3+} 到 Cr^{3+} 的能量传递。

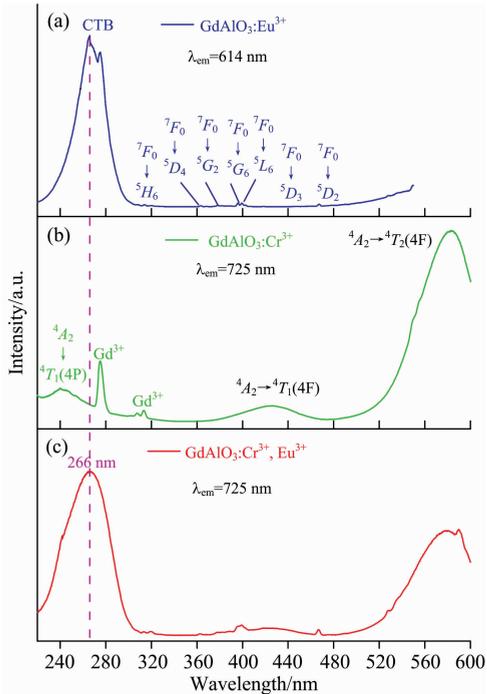


图 7 (a) $\text{GdAlO}_3:13\%\text{Eu}^{3+}$, (b) $\text{GdAlO}_3:1\%\text{Cr}^{3+}$ 和 (c) $\text{GdAlO}_3:1\%\text{Cr}^{3+},13\%\text{Eu}^{3+}$ 粉末样品的激发光谱

Fig. 7 Excitation spectra of (a) $\text{GdAlO}_3:13\%\text{Eu}^{3+}$, (b) $\text{GdAlO}_3:1\%\text{Cr}^{3+}$ and (c) $\text{GdAlO}_3:1\%\text{Cr}^{3+},13\%\text{Eu}^{3+}$ powders

图 8 给出了具有不同铕掺杂浓度的 $\text{GdAlO}_3:1\%\text{Cr}^{3+},y\%\text{Eu}^{3+}$ ($y=4,7,11,13,15,17$) 样品在 266 nm 激发下的发射光谱。由图 8 可知,在 266 nm 激发下(即激发共掺杂样品中的 Eu^{3+}),在红光区域范围内可观察到一系列发射峰。通过与插图中 Eu^{3+} 单掺杂 $\text{GdAlO}_3:13\%\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱对比,可将其位于 614 nm 处相对较强的红光发射峰和位于 590 和 596 nm 处较弱的橙红色发射峰分别归属于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 的电偶极跃迁和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 的磁偶极跃迁。可以发现,来源于电偶极跃迁的发射峰强度大于来源于磁偶极跃迁的发射峰,说明 Eu^{3+} 以红光发射为主,取代了基质中的无中心反演对称格位。而位于 682 和 704 nm 处的发射峰可归属

于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 跃迁发射。在 580~650 nm 范围内 Eu^{3+} 的发射峰与 Cr^{3+} 的吸收峰存在部分重叠。尤其在近红外区域,单掺 Eu^{3+} 的样品是没有发射峰出现的,而对共掺杂的样品则出现位于 725 nm 处 Cr^{3+} 的发射峰,说明共掺杂样品中存在 Eu^{3+} 到 Cr^{3+} 的能量传递过程。同时发现,共掺杂样品中 Cr^{3+} 的近红外发射峰(位于 725 nm)的强度,随着 Eu^{3+} 的掺杂浓度增加呈现先上升,后下降的趋势。当 Eu^{3+} 浓度为 13% 时, Cr^{3+} 发射峰的强度达到最大,这进一步证明了共掺杂样品中存在 Eu^{3+} 到 Cr^{3+} 的能量传递。

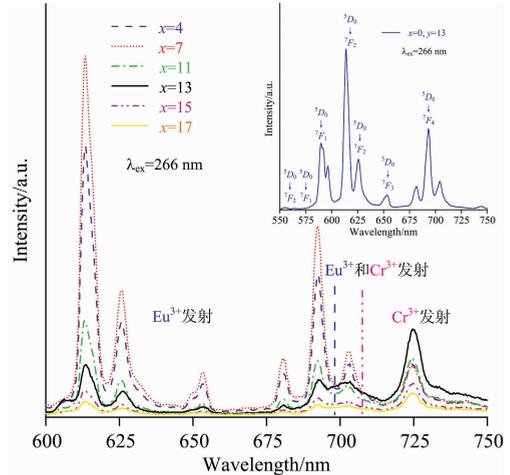


图 8 具有不同铕掺杂浓度的 $\text{GdAlO}_3:1\%\text{Cr}^{3+},y\%\text{Eu}^{3+}$ 样品在 266 nm 激发下的发射光谱;插图为单掺铕 $\text{GdAlO}_3:13\%\text{Eu}^{3+}$ 样品的发射光谱

Fig. 8 Emission spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$) of $\text{GdAlO}_3:1\%\text{Cr}^{3+},y\%\text{Eu}^{3+}$ ($y=4,7,11,13,15,17$) powders with different doping concentrations. The inset shows emission spectrum of $\text{GdAlO}_3:13\%\text{Eu}^{3+}$ powders

为了研究在紫外激发下 Eu^{3+} 的掺入是否使 $\text{GdAlO}_3:1\%\text{Cr}^{3+}$ 样品的余辉性能得到提升,在 275 nm 紫外光照射 5 min 停止后,我们分别进行了 $\text{GdAlO}_3:1\%\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{GdAlO}_3:1\%\text{Cr}^{3+},13\%\text{Eu}^{3+}$ 样品的余辉衰减测试(如图 9 所示)。与 $\text{GdAlO}_3:1\%\text{Cr}^{3+}$ 样品相比,可以发现共掺杂 $\text{GdAlO}_3:1\%\text{Cr}^{3+},13\%\text{Eu}^{3+}$ 粉末样品在 725 nm 处的余辉发光强度有较明显的提高。对于单掺 Cr^{3+} 的 GdAlO_3 样品,位于 275 nm 处的吸收对应于基质中 Gd^{3+} 的吸收。而对 $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉末样品,位于 275 nm 处的吸收是基质中 Gd^{3+} 的吸收和 Eu^{3+} 电荷迁移态吸收的叠加,在深紫外光激发后,在位于 614 nm 处有余辉发光(如图 8 的插图所示)。由前面的分析可知,在 Eu^{3+} 和 Cr^{3+} 共掺杂样品中可能存在着 Eu^{3+} 和 Cr^{3+} 之间的持续能量传递过程,引起余辉发光增强。

2.5 Eu^{3+} 和 Cr^{3+} 共掺样品中的能量传递过程分析

为确定其中的能量传递过程,首先需要排除由于 Eu^{3+} 掺杂对 $\text{GdAlO}_3:1\%\text{Cr}^{3+}$ 样品的尺寸的变化对余辉强度的影响。图 10 给出了 $\text{GdAlO}_3:1\%\text{Cr}^{3+},13\%\text{Eu}^{3+}$ 样品的 SEM 图像,经过计算得到其平均粒子尺寸约为 167 nm,小于 $\text{GdAlO}_3:1\%\text{Cr}^{3+}$ 样品的平均粒子尺寸(约 202 nm)。通

常粒子尺寸的减小将导致发光强度的降低，故我们可以认为，在 275 nm 激发下，共掺样品在 725 nm 处的发光一部分来源于 Cr³⁺ 本身的贡献，一部分来自 Eu³⁺ 到 Cr³⁺ 的能量传递的贡献。

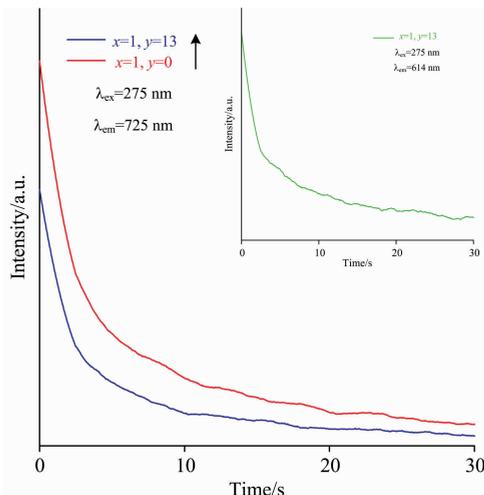


图 9 GdAlO₃ : 1%Cr³⁺, y%Eu³⁺ (y=0, 13) 粉末样品余辉衰减曲线，插图为 GdAlO₃ : 13%Eu³⁺ 粉末样品余辉衰减曲线

Fig. 9 Afterglow decay curves of GdAlO₃ : 1%Cr³⁺, y%Eu³⁺ (y=0, 13) powders. The inset shows the afterglow decay curve of GdAlO₃ : 13%Eu³⁺ powders

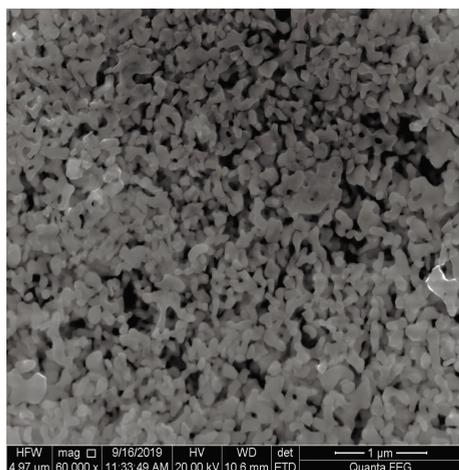


图 10 GdAlO₃ : 1%Cr³⁺, 13%Eu³⁺ 样品的 SEM 图像
Fig. 10 SEM photo of GdAlO₃ : 1%Cr³⁺, 13%Eu³⁺ powders

为了进一步验证共掺样品中的 Eu³⁺ 向 Cr³⁺ 的能量传递过程，图 11 给出了在 266 nm(来自 Eu³⁺ 的电荷迁移态吸收) 激发下的 GdAlO₃ : 1%Cr³⁺, 11%Eu³⁺ 和 GdAlO₃ : 1%Cr³⁺, 13%Eu³⁺ 样品位于 725 nm 光发射的荧光衰减曲线。这里考虑到对共掺样品位于 275 nm 的激发来源于 Eu³⁺ 的电荷迁移态吸收和 Gd³⁺ 的吸收，而采用 266 nm 激发波长，避免了 Gd³⁺ 的吸收对 Eu³⁺ 向 Cr³⁺ 能量传递的影响。从图中，

我们发现衰减曲线明显偏离了线性关系，故采用位于衰减曲线最大值 10% 处的时间近似作为样品的寿命。GdAlO₃ : 1%Cr³⁺, 11%Eu³⁺ 和 GdAlO₃ : 1%Cr³⁺, 13%Eu³⁺ 两个样品寿命分别为 6.6 和 5.3 ms。可以发现，随着样品中掺入 Eu³⁺ 数量的增多，Cr³⁺ 在 725 nm 处的荧光寿命变短。根据文献的报道，通常寿命的倒数可以使用辐射(W_R), 无辐射(W_{NR})和能量转移(W_{ET})速率之和，表示如下^[14]

$$\frac{1}{\tau} = W_R + W_{NR} + W_{ET}$$

在 Cr³⁺ 浓度改变不大的前提下，可认为 W_R 和 W_{NR} 不变，W_{ET} 增加将导致 τ 值减小。因此说明随着 Eu³⁺ 浓度增加，能量转移速率增加，导致寿命变短。上述发光动力学测试的结果表明，在 Eu³⁺ /Cr³⁺ 共掺 GdAlO₃ 样品中存在 Eu³⁺ 到 Cr³⁺ 的传递能量过程。

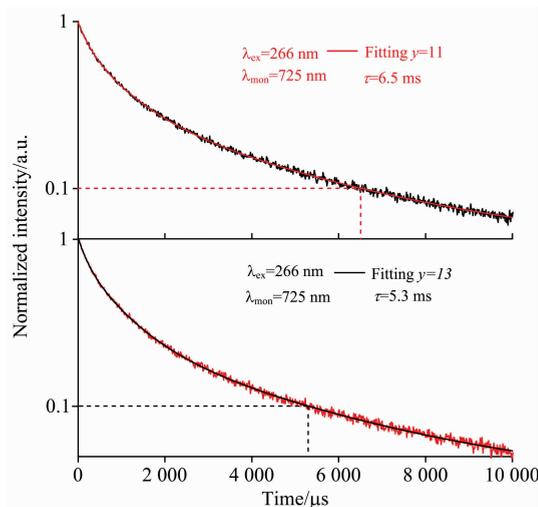


图 11 GdAlO₃ : 1%Cr³⁺, y%Eu³⁺ 样品的荧光衰减曲线
Fig. 11 The decay curves of GdAlO₃ : 1%Cr³⁺, y%Eu³⁺ powders

综上，共掺杂样品的近红外发光增强的机理，可用从 Eu³⁺ 到 Cr³⁺ 的能量传递过程(如图 12 所示)来解释。即在紫外光(275 nm)激发下，Eu³⁺ 处于基态的电子被布局到较高的激发态，随后会通过无辐射弛豫过程到达⁵D_j (j=0, 1, 2)能级。这些处于激发态的电子会通过辐射跃迁回到基态(⁵D₂ → ⁷F₃; ⁵D₁ → ⁷F₁, ⁷F₂; ⁵D₀ → ⁷F₀, ⁷F₁, ⁷F₂)，从而产生 Eu³⁺ 的特征红光发射。根据上文中 Eu³⁺ 和 Cr³⁺ 共掺样品的激发和发射谱分析可知，这些来自 Eu³⁺ 的⁵D₁ → ⁷F₁, ⁷F₂ 和⁵D₀ → ⁷F₀ 跃迁的红光发射谱和来自 Cr³⁺ 的⁴A₂ → ⁴T₂ 吸收谱有较大程度的光谱重叠，将发生从 Eu³⁺ 到 Cr³⁺ 的能量传递。这将把处于强晶体场环境的 Cr³⁺ ⁴A₂ 基态的电子激发到⁴T₂ 激发态的高振动能级上，通过无辐射弛豫过程跃迁到 Cr³⁺ 激发态²E 的高振动能级上，然后产生来自²E → ⁴A₂ 跃迁的零声子线及其声子边带的近红外光发射。该过程与 Sr₂MgSi₂O₇ : Eu²⁺, Ce³⁺ 荧光粉中 Ce³⁺ 到 Eu²⁺ 的能量传递过程类似^[15]。

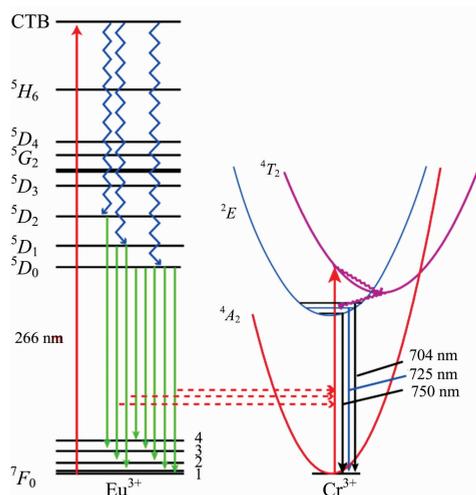


图 12 Eu^{3+} 和 Cr^{3+} 的发光和能量转移机制

Fig. 12 Luminescence and energy transfer mechanisms of Eu^{3+} and Cr^{3+}

3 结 论

采用自蔓延燃烧法及热处理制备了掺杂不同浓度铬离子的铝酸钆($\text{GdAlO}_3 : x\% \text{Cr}^{3+}$)近红外发光纯相纳米材料。实验发现,在 GdAlO_3 基质中, Cr^{3+} 取代 AlO_6 八面体中的 Al^{3+} 格位处于强晶体场环境。发射光谱中 725 nm 处的发射峰和 700 和 750 nm 处发射峰分别来源于禁戒跃迁 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 的零声子线和声子边带跃迁;而 735 nm 处的发射归属于 $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ 对发光。由于 $\text{GdAlO}_3 : 1\% \text{Cr}^{3+}$ 余辉时间较短,通过在 其中掺入 Eu^{3+} ,采用自蔓延燃烧法制备了共掺样品 $\text{GdAlO}_3 : 1\% \text{Cr}^{3+}, y\% \text{Eu}^{3+}$ 近红外发光纯相纳米材料。通过激发和发射谱、尺寸分布和发光动力学分析,证明了共掺样品存在 Eu^{3+} 到 Cr^{3+} 的能量传递,使共掺样品在近红外区域(725 nm)的余辉强度和 时间都有所提升。实验发现,通过持续能量传递过程可进一步提升 $\text{GdAlO}_3 : \text{Cr}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 纳米粒子的余辉性能,使其在生物医学领域有潜在的应用前景。

References

- [1] Shao Qiyue, Ding Hao, Yao Leqi, et al. RSC Advances, 2018, 8: 12035.
- [2] Bai Qiongyu, Zhao Suling, Guan Li, et al. Cryst Growth Des, 2018, 18: 3178.
- [3] Liu F, Yan W, Chuang Y J, et al. Sci. Rep., 2013, 3: 1554.
- [4] Basavaraju N, Sharma S, Bessiere A, et al. J. Phys. D: Appl. Phys., 2013, 46: 375401.
- [5] Amba Mondal, Sourav Das, Manam J, et al. RSC Advances, 2016, 6: 82484.
- [6] Manus L M, Mastarone D J, Waters E A, et al. Nano Letters, 2010, 10(2): 484.
- [7] Xing H, Bu W, Zhang S, et al. Biomaterials, 2012, 33: 1079.
- [8] Li Z J, Shi J P, Zhang H W. Opt. Express, 2014, 22: 10509.
- [9] Abdukayum A, Yang C X, Zhao Q, et al. Anal. Chem., 2004, 86(9): 4096.
- [10] Srivastava A M, Brik M G. Optical Materials, 2017, 63: 207.
- [11] Eldridge J I, Chambers M D. AIP Conference Proceeding, 2013, 1552: 873.
- [12] Eldridge J I, Chambers M D, et al. Measurement Science and Technology, 2015, 26: 095202.
- [13] Vink A P, de Bruin M A, Roke S, et al. Journal of The Electrochemical Society, 2001, 148(7): E313.
- [14] Song Ting, Zhang Meng, Liu Yuxue, et al. RSC Adv., 2018, 8: 10954.
- [15] Sahu I P, Bisen D P, Brahme N, et al. J. Mater. Sci.: Mater Electron, 2016, (27): 554.

Preparation, Microstructure and Optical Properties of Cr³⁺ Single-Doped and Eu³⁺/Cr³⁺ Co-Doped GdAlO₃ Near Infrared Long Persistent Luminescent Nanoparticles

ZHAN Ying-fei, LIU Chun-guang*, WANG Ming-wei, YANG Jian, ZHU Han-cheng, YAN Duan-ting, XU Chang-shan, LIU Yu-xue

School of Physics, Northeast Normal University, Changchun 130024, China

Abstract It is important to prepare new nanoparticles that can be simultaneously used as contrast agents for magnetic resonance imaging and optical probes for near-infrared afterglow optical imaging in the biomedical field. In this paper, single-phase GdAlO₃: x%Cr³⁺ and GdAlO₃: 1%Cr³⁺, y%Eu³⁺ near-infrared persistent luminescent nanoparticles with different doping concentrations were prepared by a self-propagating combustion method. Their microstructure and optical properties were studied by means of X-ray diffraction, scanning electron microscopy, excitation and emission spectra and luminescent kinetics analysis. It is found that, for Cr³⁺ single doped samples, Cr³⁺ ions replace the Al³⁺ sites and the average particle size is ~202 nm. From excitation spectra of GdAlO₃: x%Cr³⁺ samples, it can be found that, the excitation peaks are attributed to transitions of Cr³⁺ and Gd³⁺ ions. Meanwhile, four emission peaks appear in the near-infrared range of 650~750 nm upon 583 nm excitation. Among them, the emission peak at 725 nm belongs to the zero phonon line (PZL) and those peaks at 700 and 750 nm can be attributed to the emissions from phonon sidebands (PS) of the ²E→⁴A₂ forbidden transitions, respectively. In the doping concentration range of 0.2%~2.0%, the intensities of these emission peaks show an initial increase and a subsequent decrease with the increase of Cr³⁺ doping concentration. When the doping concentration reaches 1%, the strongest intensity can be obtained. However, the intensity of the emission peak at 735 nm increases with the increase of Cr³⁺ concentration, which is attributed to the emission from Cr³⁺-Cr³⁺ pairs. It is found that long afterglow luminescence at 725 nm can be observed for Cr³⁺ single-doped nanoparticles. Among them, the afterglow time of GdAlO₃: 1%Cr³⁺ nanoparticles is the longest and exceeds 30 s. On the basis of the above optimal Cr³⁺ concentration (1%), single-phase Eu³⁺/Cr³⁺ co-doped GdAlO₃ nanoparticles were prepared by the replacement of Gd³⁺ by Eu³⁺. It is found that several emission peaks dominated by the emission at 614 nm can be observed in the red region under 266 nm excitation. In particular, the near-infrared emission peak of Cr³⁺ at 725 nm appears under 266 nm excitation due to the presence of the energy transfer from Eu³⁺ to Cr³⁺. It is found that, compared to the Cr³⁺ single-doped sample, GdAlO₃: 1%Cr³⁺, 13%Eu³⁺ sample exhibits the stronger afterglow emission intensity of Cr³⁺ at 725 nm after stopping 275 nm UV light irradiation for 5 minutes, although its average particle size is reduced to ~167 nm. By the comparative analyses of the results of absorption and emission spectra and luminescence kinetics of single-doped and co-doped samples, it is proved that the existence of a persistent energy transfer from Eu³⁺ to Cr³⁺ leads to the enhanced near-infrared afterglow intensity. Meanwhile, this study provides new strategies for designing new near-infrared long persistent luminescent nanomaterials.

Keywords Photoluminescence; Cr³⁺ ions; Eu³⁺ ions; Energy transfer; Afterglow; Phosphor

(Received Dec. 11, 2019; accepted Apr. 18, 2020)

* Corresponding author