

小粒径同质/异质壳层结构 $\text{NaGdF}_4:3\%\text{Nd}^{3+}$ 纳米颗粒的近红外发光特性

马文君 由芳田 彭洪尚 黄世华

Near-infrared luminescence properties of small-sized homogeneous/heterogeneous core/shell structured $\text{NaGdF}_4:\text{Nd}^{3+}$ nanoparticles

Ma Wen-Jun You Fang-Tian Peng Hong-Shang Huang Shi-Hua

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 66, 107801 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.107801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.107801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I10>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[CaAlSiN₃:Eu²⁺ 红色荧光粉的常压氮化制备及发光性能](#)

[CaAlSiN₃:Eu²⁺ red phosphors synthesized by atmospheric nitrogen and their luminescence properties](#)

物理学报.2016, 65(20): 207801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.207801>

[SrZn₂\(PO₄\)₂:Sn²⁺, Mn²⁺ 荧光粉的发光性质及其能量传递机理](#)

[Photoluminescence properties and energy transfer of SrZn₂\(PO₄\)₂:Sn²⁺, Mn²⁺ phosphor](#)

物理学报.2015, 64(24): 247801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.247801>

[氮对金刚石缺陷发光的影响](#)

[Effect of nitrogen on the defect luminescence in diamond](#)

物理学报.2015, 64(24): 247802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.247802>

[ZnO 纳米花的制备及其性能](#)

[Preparation and characteristics of ZnO nanoflowers](#)

物理学报.2015, 64(20): 207802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207802>

[近紫外激发具有颜色可调的Er³⁺/Eu³⁺ 共掺BiOCl 荧光粉](#)

[Color-tunableness of Er³⁺/Eu³⁺ co-doped BiOCl phosphors for near ultraviolet excitation](#)

物理学报.2015, 64(17): 177803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177803>

小粒径同质/异质壳层结构 $\text{NaGdF}_4:3\%\text{Nd}^{3+}$ 纳米颗粒的近红外发光特性*

马文君 由芳田[†] 彭洪尚 黄世华

(北京交通大学, 发光与光信息教育部重点实验室, 北京交通大学光电子技术研究所, 北京 100044)

(2017年1月16日收到; 2017年3月13日收到修改稿)

采用共沉淀法制备了粒径小于5 nm的六方相 $\text{NaGdF}_4:3\%\text{Nd}^{3+}$ 纳米颗粒. 纳米颗粒表面缺陷会使发光中心产生严重的淬灭, 对其表面包覆适当厚度的壳层可以有效地减少发光淬灭, 提高发光性能. 对 $\text{NaGdF}_4:3\%\text{Nd}^{3+}$ 核心纳米颗粒分别进行同质和异质包覆并且通过调节核壳比制备了不同壳层厚度的 $\text{NaGdF}_4:3\%\text{Nd}^{3+}@\text{NaGdF}_4$ 和 $\text{NaGdF}_4:3\%\text{Nd}^{3+}@\text{NaYF}_4$ 纳米颗粒, 研究了不同的壳层厚度对核心纳米颗粒发光的影响, 并对两种不同核壳结构纳米颗粒的发光性能进行了对比. 在808 nm近红外光激发下, $\text{NaGdF}_4:3\%\text{Nd}^{3+}$ 纳米颗粒发射出位于约866, 893, 1060 nm的近红外发射. 与核心纳米颗粒相比, 核壳结构的纳米颗粒的荧光强度增强, 荧光寿命增长, 并且随着壳厚的增加, 荧光强度出现先增强后减弱、荧光寿命逐步增长的趋势. 与相同条件下同质包覆的 $\text{NaGdF}_4:3\%\text{Nd}^{3+}@\text{NaGdF}_4$ 纳米颗粒相比, 异质包覆的 $\text{NaGdF}_4:3\%\text{Nd}^{3+}@\text{NaYF}_4$ 纳米颗粒光谱荧光强度增强, 寿命增长.

关键词: 近红外发光, 同质核壳结构, 异质核壳结构, $\text{NaGdF}_4:\text{Nd}^{3+}$

PACS: 78.55.-m, 78.67.Bf, 76.30.Kg, 42.70.Hj

DOI: 10.7498/aps.66.107801

1 引言

稀土掺杂纳米发光材料由于其发射光谱稳定、谱带窄、化学稳定性高等特点, 正逐步成为一种新兴的重要材料, 并广泛应用于生物荧光成像、免疫分析、光动力治疗等医学领域^[1,2]. 近些年来, 越来越多的研究集中在上转换发光领域. 上转换发光通过多光子吸收或能量传递将长波光转化为短波长光, 通常是将近红外光转化为可见或紫外光^[3-5], 在生物荧光探针应用方面虽然有着谱带窄、探测灵敏度高、背景干扰低等优点, 却受到生物组织穿透深度低、成像质量不高等缺点的限制. Nd^{3+} 掺杂发光材料能够吸收和发射出位于700—1100 nm的近红外光, 这一光谱范围被称为“近红外组织透明窗口”. 在此窗口, 生物组织荧光吸收和散射被极大程度地降低, 从而有助于提高信

噪比, 加深光在生物组织的穿透深度, 同时也能有效减少组织损伤^[6,7]. 在生物应用领域, 小粒径纳米颗粒具有易吸收和排泄、血液循环时间长的优点, 是一种理想的生物成像材料^[8,9]. 但由于稀土掺杂纳米颗粒存在表面效应, 容易产生发光淬灭, 降低发光效率. 采取表面包覆惰性壳层的办法可以有效地将发光中心与外界隔离开来, 从而有助于提高发光性能^[10,11]. 目前大量研究工作都围绕上转换核壳结构纳米颗粒的发光展开, 在上转换发光体系中, 通过构建核壳结构可以减少敏化离子与发光离子的浓度淬灭效应和交叉弛豫现象, 并且可以实现多色发光^[12,13]. 然而少有研究涉及稀土离子单掺体系中壳层材料对发光的影响, 因此研究同质包覆和异质包覆纳米颗粒对理解核壳结构纳米颗粒发光有一定的意义.

本文以共沉淀法制备了粒径小于5 nm的六方

* 国家自然科学基金(批准号: 11274038)和教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: 12-0177)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: ftyou@bjtu.edu.cn

相NaGdF₄:3%Nd³⁺核心纳米颗粒,并且对其表面分别包覆了一层NaGdF₄同质壳层和NaYF₄异质壳层,通过调节不同的核壳摩尔比控制壳层厚度.测试了发射光谱与衰减曲线,具体分析了两种不同的壳层材料以及壳层厚度对荧光性能的影响.

2 实验

2.1 核心纳米颗粒NaGdF₄:3%Nd³⁺的合成

采用共沉淀法制备1 mmol NaGdF₄:3%Nd³⁺纳米颗粒过程:在室温状态下,将0.97 mmol GdCl₃, 0.03 mmol NdCl₃, 4.0 mL油酸, 15.0 mL十八烯混合加入三口烧瓶中,在氮气环境下加热至150 °C直至形成透明澄清的混合溶液;分散完成后,混合溶液冷却至60 °C;将溶有4.0 mmol NH₄F和2.5 mmol NaOH的10.0 mL甲醇溶液缓慢滴入三口烧瓶内,快速搅拌30 min;待甲醇完全挥发后,升温至280 °C,快速搅拌,反应40 min;反应结束后,将溶液温度降至室温,加入10.0 mL乙醇,超声沉淀,离心后加入乙醇与环己烷混合溶液清洗数次;分散至10.0 mL环己烷中备用^[14].

2.2 核壳结构纳米颗粒的合成

核壳摩尔比为1:2的NaGdF₄:3%Nd³⁺@NaGdF₄ (G@2G)纳米颗粒制备过程:在室温状态下,将2.0 mmol GdCl₃, 12.0 mL油酸, 30.0 mL十八烯混合加入三口烧瓶中,在氮气环境下加热至150 °C直至形成透明澄清的混合溶液;分散完成后,混合溶液冷却至80 °C;将分散在10.0 mL环己烷中的1.0 mmol NaGdF₄:3%Nd³⁺核心纳米颗粒缓慢加入,快速搅拌30 min,待环己烷挥发干净,降温至60 °C,将溶有8.0 mmol NH₄F和5.0 mmol NaOH的15 mL甲醇溶液缓慢滴入三口烧瓶内,快速搅拌30 min;待甲醇挥发干净,升温至290 °C,快速搅拌,反应1 h;反应结束后将溶液温度降至室温,倒入离心管,加入10.0 mL乙醇,超声沉淀,离心后加入乙醇与环己烷混合溶液清洗数次;分散至适量环己烷中.核壳摩尔比为1:4 (G@4G)和1:6 (G@6G)同质包覆纳米颗粒以及核壳摩尔比为1:2, 1:4, 和1:6的NaGdF₄:3%Nd³⁺@NaYF₄ (G@2Y, G@4Y和G@6Y)异质包覆纳米颗粒的制备过程与上述方法相同.

2.3 性能表征

X射线粉末衍射测试表征采用D8ADVANCE型X射线衍射仪(XRD)(德国Bruker公司),仪器测试参数:Cu-K α 辐射, $\lambda = 0.15418$ nm,管电压40 kV,管电流100 mA,扫描范围10°—65°.纳米颗粒形貌表征采用JEM-2100 F透射电镜(日本JEOL公司),仪器测试参数:加速电压80 kV,点分辨率0.19 nm,线分辨率0.14 nm,倾斜角25°,放大倍数20000.近红外发射光谱表征采用卓立汉光Omni- λ 300荧光光谱仪(北京卓立汉光有限公司),激发光源为808 nm半导体激光器;扫描速度为5次/nm,狭缝为2 nm(光栅)/2 nm(光电倍增管).衰减曲线表征采用FLS920(英国Edinburgh Instruments公司),激发光源为400 W连续氙灯Xe900,光电倍增管,狭缝为2 nm,寿命范围为100 ps到10 s,波长范围190—1700 nm.

3 结果与讨论

3.1 物相与形貌

图1(a)为NaGdF₄:3%Nd³⁺核心纳米颗粒XRD图,样品衍射峰与六方相NaGdF₄标准卡片(JCPDS 27-0699)相符合,未有杂峰出现,表明所制备的样品为六方相NaGdF₄结构.由于Nd³⁺与Gd³⁺离子半径相差不大,且掺杂浓度较小,少量的Nd³⁺取代Gd³⁺格位未明显影响晶格结构.利用谢乐公式 $D = k\lambda/\beta \cos\theta$ 可计算样品的平均粒径约为4.7 nm.

图1(b)—(f)为NaGdF₄:3%Nd³⁺纳米颗粒与核壳结构纳米颗粒透射电镜(TEM)图片.由TEM图片可知,NaGdF₄:3%Nd³⁺核心纳米颗粒呈单分散状态,颗粒大小均匀,形貌规则没有团聚现象,纳米颗粒呈一定程度的规则排列.对图1(b)纳米颗粒进行统计,得出核心纳米颗粒粒径约为4.5 nm,与谢乐公式计算结果相近.核壳结构纳米颗粒形貌与核心纳米颗粒一致,但包覆惰性壳层的纳米颗粒的粒径增大,G@2Y, G@4Y, G@6Y和G@6G纳米颗粒粒径分别约为8, 9, 10和10 nm,壳层厚度分别为1.5, 2, 2.5和2.5 nm.在反应条件完全一致的情况下,与同质包覆纳米颗粒相比,异质包覆的纳米颗粒表面形貌更为均匀,这表明在对纳米颗粒进行表面包覆时,异质壳层结构更有利于纳米颗粒的结晶.

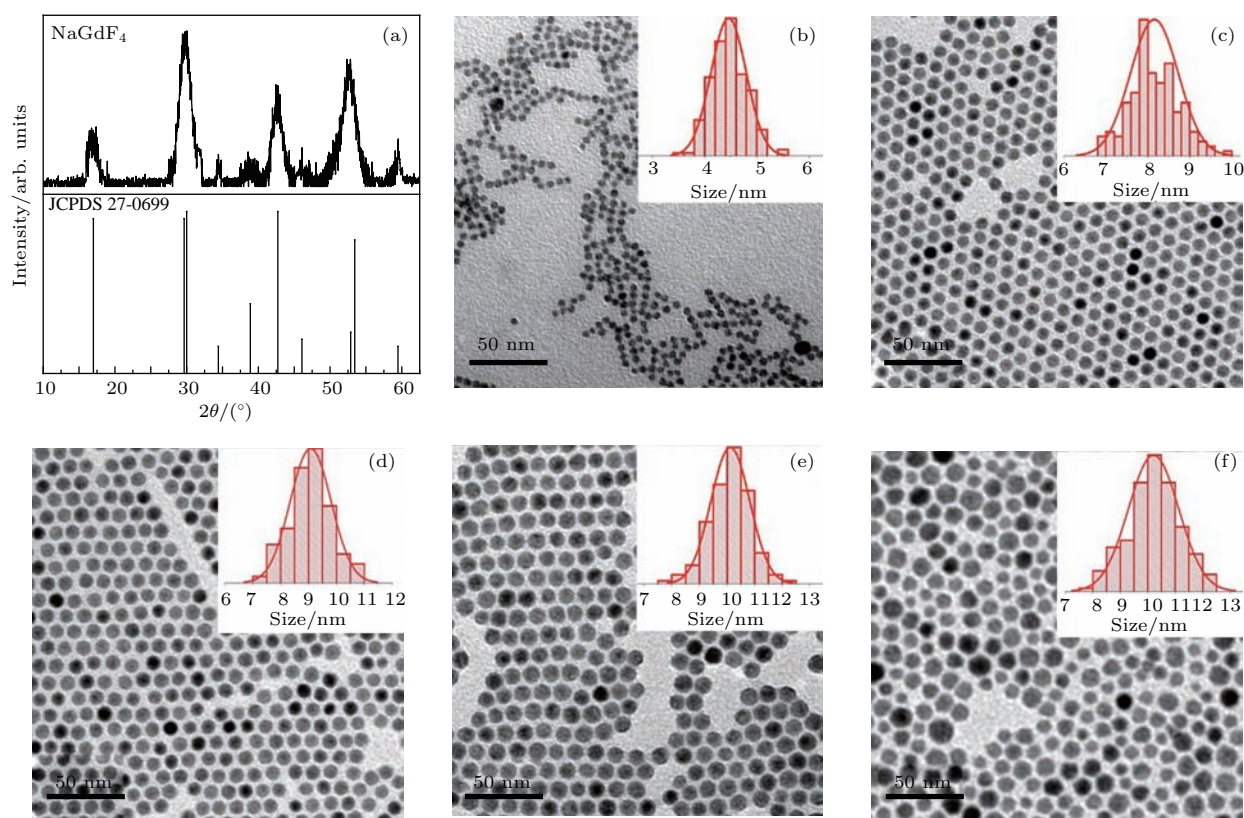


图1 (a) $\text{NaGdF}_4:3\%\text{Nd}^{3+}$ 核心纳米颗粒 XRD 图与六方相 NaGdF_4 标准卡片 (JCPDS NO. 27-0699); (b)–(f) $\text{NaGdF}_4:3\%\text{Nd}^{3+}$ 核心纳米颗粒与 $\text{G}@2\text{Y}$, $\text{G}@4\text{Y}$, $\text{G}@6\text{Y}$, $\text{G}@6\text{G}$ 纳米颗粒 TEM 图

Fig. 1. (a) XRD pattern of $\text{NaGdF}_4:3\%\text{Nd}^{3+}$ core nanoparticles and standard data for hexagonal phase NaGdF_4 (JCPDS NO. 27-0699); (b)–(f) TEM images of $\text{NaGdF}_4:3\%\text{Nd}^{3+}$ core nanoparticles and $\text{G}@2\text{Y}$, $\text{G}@4\text{Y}$, $\text{G}@6\text{Y}$, $\text{G}@6\text{G}$ nanoparticles.

3.2 近红外发射光谱

图2为 $\text{NaGdF}_4:3\%\text{Nd}^{3+}$ 纳米颗粒和不同核壳结构纳米颗粒在 808 nm 近红外光激发下的发射光谱. 图中在 866, 893 和 1060 nm 处的发射峰分别对应 $^4\text{F}_{3/2}$ 到 $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$ 的跃迁^[7], 该发光过程是单光子过程. 在 808 nm 光源激发下, 电子从基态 $^4\text{I}_{9/2}$ 能级被激发跃迁到 $^4\text{F}_{5/2}$ 能级, 后无辐射弛豫到 $^4\text{F}_{3/2}$ 能级, 从 $^4\text{F}_{3/2}$ 能级辐射发光跃迁至 $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ 能级, 发射出位于约 866, 893, 1060 nm 的近红外光.

由图2可知, 核壳结构纳米颗粒与 $\text{NaGdF}_4:3\%\text{Nd}^{3+}$ 纳米颗粒发射峰位置相同, 未出现明显的峰位位移, 但发光强度明显增强. 这是由于 $\text{NaGdF}_4:3\%\text{Nd}^{3+}$ 纳米颗粒的粒径较小, 比表面积较大, 纳米颗粒会产生晶格缺陷, 这些晶格缺陷极易成为发光陷阱, 例如发生高能量声子耦合, 增大无辐射跃迁概率等, 从而降低发光效率. 壳层结构能够有效地将 Nd^{3+} 发光中心与外界环

境隔绝开来, 消除表面缺陷 (悬空键、不饱和键等), 增加表面原子的稳定性, 从而降低表面淬灭现象的发生^[15]. 通过对图2中不同核壳比例的 $\text{NaGdF}_4:3\%\text{Nd}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ 纳米颗粒的荧光强度对比发现, 随着核壳摩尔比例的增加, 发光强度呈先增强后减弱的趋势. 这表明在一定壳层厚度范围内, 当壳层厚度增加时, 惰性壳层对 Nd^{3+} 发光中心的保护作用逐渐增强. 当核壳比达到 1 : 4 时, 此时的壳层厚度约为 2 nm, 发光强度最强, 对 Nd^{3+} 的保护作用达到顶峰. 当壳层厚度进一步增加时, Nd^{3+} 发光中心密度下降, 同时过厚的壳层对入射光存在一定程度的反射和散射, 不利于发光性能的进一步提升. 由于同质包覆的纳米颗粒与异质包覆纳米颗粒荧光强度变化趋势类似, 因此本文只给出了 $\text{G}@6\text{G}$ 纳米颗粒的荧光光谱. $\text{G}@6\text{G}$ 纳米颗粒平均粒径与 $\text{G}@6\text{Y}$ 纳米颗粒相同, 但荧光强度比 $\text{G}@6\text{Y}$ 纳米颗粒弱, 这表明异质核壳结构的纳米颗粒更有利于提高 Nd^{3+} 发光性能.

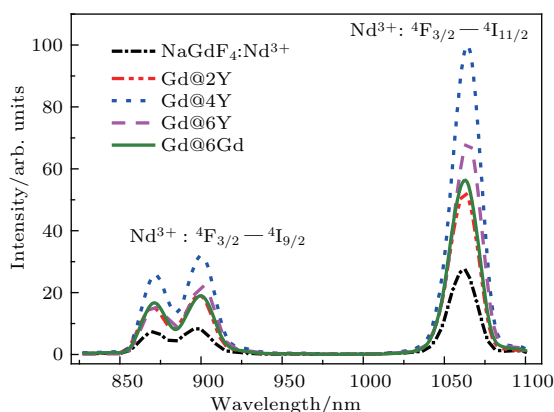


图2 (网刊彩色) NaGdF₄:3%Nd³⁺ 纳米颗粒与 G@2Y, G@4Y, G@6Y, G@6G 纳米颗粒近红外发射光谱

Fig. 2. (color online) Emission spectra of NaGdF₄:3%Nd³⁺ core nanoparticles and G@2Y, G@4Y, G@6Y, G@6G nanoparticles.

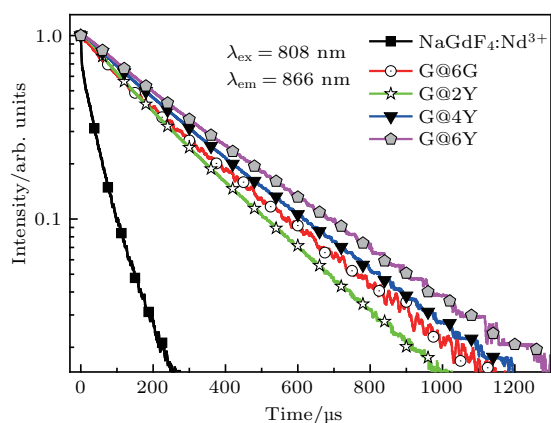


图3 (网刊彩色) NaGdF₄:3%Nd³⁺ 核心纳米颗粒与 G@2Y, G@4Y, G@6Y, G@6G 纳米颗粒荧光衰减曲线

Fig. 3. (color online) Decay curves at 866 nm for core NaGdF₄:3%Nd³⁺ nanoparticles and G@2Y, G@4Y, G@6Y, G@6G nanoparticles

3.3 荧光衰减曲线

图3给出了NaGdF₄:3%Nd³⁺核心纳米颗粒与核壳结构纳米颗粒Nd³⁺离子⁴F_{3/2}能级的衰减曲线($\lambda_{\text{ex}} = 808 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 866 \text{ nm}$). Nd³⁺发光中心在⁴F_{3/2}能级处的衰减过程可以分为两部分:核心内部Nd³⁺由于受外部壳层的保护作用,衰减过程相对缓慢,荧光寿命记为 τ_1 ;纳米颗粒表面附近Nd³⁺由于表面缺陷的作用衰减过程相对较快,荧光寿命记为 τ_2 . 衰减曲线采用双指数函数 $I = I_0 + (A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2))$ 进行拟合,其中 I 为荧光强度, A_1 , A_2 为拟合参数,代表 τ_1 和 τ_2 所占权重. Nd³⁺平均寿命可根据 $\tau_{\text{av}} = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$ 公式计算得到^[13]. 拟合结果列在表1中. NaGdF₄:3%Nd³⁺纳

米颗粒的平均寿命 $\tau_{\text{av}} = 50 \mu\text{s}$, 荧光寿命较短,这是由纳米颗粒表面效应所引起的. 但核壳结构纳米颗粒荧光寿命明显增长,表明惰性壳层能够有效保护NaGdF₄:3%Nd³⁺纳米颗粒,降低荧光猝灭作用,提高发光性能. 相比较于NaGdF₄:3%Nd³⁺核心纳米颗粒,核壳结构纳米颗粒快速衰减部分所占比例变小,表明包覆惰性壳层的纳米颗粒表面猝灭中心减少. 随着壳层逐渐增厚,壳层对发光中心的保护作用逐渐增强,快速衰减过程所占比例持续减小,荧光寿命明显增长.

3.4 原因分析

与同质核壳结构纳米颗粒相比,异质核壳结构纳米颗粒荧光寿命更长. 这也与上文中异质核壳结构纳米颗粒的发光性能优于同质核壳结构纳米颗粒的现象相对应. 一方面原因是在对NaGdF₄核心纳米颗粒进行包覆时,壳层生长过程遵循奥斯瓦尔德熟化生长机理^[16-18],壳层前驱体首先自成核生长为小颗粒,后溶解包覆在核心纳米颗粒上. 在同质包覆过程中,由于六方相NaGdF₄稳定性更高^[19],在较低的反应温度下就会自成核,迅速生长成大小不一的纳米颗粒,导致部分壳层前驱体不能外延生长在核心纳米晶上,从而出现部分壳层包覆不完整的现象^[20]. 而在对核心纳米颗粒表面包覆NaYF₄壳层时,由于六方相NaGdF₄与NaYF₄参数相差不大(NaGdF₄: $a = 6.02 \text{ \AA}$, $c = 3.60 \text{ \AA}$; NaYF₄: $a = 5.96 \text{ \AA}$, $c = 3.53 \text{ \AA}$)^[19],NaYF₄壳层比较容易生长,NaYF₄稳定性较NaGdF₄低,有助于抑制NaYF₄壳层前驱体的自成核现象,使得NaYF₄能够完全包覆在NaGdF₄核心纳米颗粒上^[21]. 同时在加热包覆过程中,核壳界面会发生阳离子交换,NaYF₄壳层中部分Y³⁺会通过扩散作用进入NaGdF₄核心,取代Gd³⁺晶格位,由于Y³⁺离子半径比Gd³⁺小,使得纳米颗粒表面负电荷数量较少,电荷吸引作用加快了溶液中F⁻离子向纳米颗粒表面的扩散速率,加快了壳层生长^[21],提高了纳米颗粒结晶度,能够有效地减少晶格缺陷和晶格破损,避免成为激发光能量陷阱,有助于提高纳米颗粒的发光性能. 另一方面,在808 nm光激发下,Nd³⁺之间存在交叉弛豫现象(⁴F_{3/2}; ⁴I_{9/2}) → (⁴I_{15/2}; ⁴I_{15/2}),NaYF₄壳层有更低的声子能量^[22],能够减少核壳界面处Nd³⁺的交叉弛豫现象^[23],减少Nd³⁺在红外区的发光,提高Nd³⁺在近红外区的发光效率.

表1 NaGdF₄:3%Nd³⁺ 核心纳米颗粒与核壳结构纳米颗粒⁴F_{3/2} 能级寿命

Table 1. Lifetimes at 866 nm for core NaGdF₄:3%Nd³⁺ nanoparticles and core/shell structured nanoparticles.

	$\tau_1/\mu\text{s}$	τ_1 proportion	$\tau_2/\mu\text{s}$	τ_2 proportion	$\tau_{\text{av}}/\mu\text{s}$
NaGdF ₄ : 3%Nd ³⁺	89	32	33	68	50
G@2G	222	63	83	37	197
G@4G	255	70	93	30	233
G@6G	275	78	81	22	260
G@2Y	265	58	134	42	234
G@2Y	295	71	158	29	279
G@2Y	320	78	155	22	300

4 结 论

本文主要利用共沉淀法制备了粒径小于 5 nm 的六方相 NaGdF₄:3%Nd³⁺ 纳米颗粒。在 808 nm 光激发下, 发射出位于约 866, 893, 1060 nm 处的近红外光。为减小纳米颗粒表面效应对 Nd³⁺ 发光中心的影响, 包覆了一定厚度的 NaGdF₄ 和 NaYF₄ 惰性壳层。通过对荧光光谱分析发现, 随着壳层包覆厚度的增加, 核壳结构纳米颗粒的发光呈现先增强后减弱的趋势, 当壳层厚度为 2 nm 时, 其发射光谱强度最高。同时通过对 NaGdF₄:3%Nd³⁺ 核心纳米颗粒和核壳结构纳米颗粒衰减曲线对比分析发现, 荧光寿命随着壳层厚度的增加逐渐变长。两者均表明惰性壳层的包覆能够有效地减少纳米颗粒表面缺陷对发光中心的影响, 提高发光性能。同时, 异质包覆 NaYF₄ 惰性壳层更有助于提高纳米颗粒的发光性能。掺 Nd³⁺ 核壳结构纳米颗粒能够实现近红外激发和近红外发射, 在生物医学等领域可能具有广阔的应用前景。

参考文献

[1] Weissleder R 2001 *Nat. Biotechnol.* **19** 316
 [2] Wang F, Banerjee D, Liu Y S, Chen X Y, Liu X G 2010 *Analyst* **135** 1839

[3] Wang X, Xiao S, Bu Y, Ding J W 2009 *J. Alloy. Compd.* **477** 941
 [4] Zhan Q Q, Qian J, Liang H J, Somesfalean G, Wang D, He S L, Zhang Z G, Andersson-Engels S 2011 *ACS Nano* **5** 3744
 [5] Gao W, Dong J, Wang R B, Wang C J, Zheng H R 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 084205 (in Chinese) [高伟, 董军, 王瑞博, 王朝晋, 郑海荣 2016 物理学报 **65** 084205]
 [6] Ntziachristos V, Ripoll J, Wang L H V, Weissleder R 2005 *Nat. Biotech.* **23** 313
 [7] Chen G Y, Ohulchanskyy T Y, Liu S, Law W C, Wu F, Swihart M T, Agren H, Prasad P N 2012 *ACS Nano* **6** 2969
 [8] Smith A M, Mancini M C, Nie S M 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 710
 [9] Tallury P, Kar S, Snatra S, Bamrungsap S, Huang Y F, Tan W 2009 *Chem. Commun.* **7** 2347
 [10] Zhou C, Long M, Qin Y, Sun X, Zheng J 2011 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **50** 3172
 [11] Xie D N, Peng H S, Huang S H, You F T, Wang X H 2016 *Acta Phys. Sin.* **63** 147801 (in Chinese) [谢蒂旎, 彭洪尚, 黄世华, 由芳田, 王小卉 2016 物理学报 **63** 147801]
 [12] Vetrone F, Naccache R, Mahalingam V, Morgan C G, Capobianco J A 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 2924
 [13] Yu F D, Chen H, Zhao D, Qin G S, Qin W P 2014 *Chin. J. Lumin.* **35** 166 (in Chinese) [于放达, 陈欢, 赵丹, 秦冠仕, 秦伟平 2014 发光学报 **35** 166]
 [14] Li X K, You F T, Peng H S, Huang S H 2016 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **16** 3940
 [15] Xie D N, Peng H S, Huang S H, You F T 2013 *J. Nanomater.* **2013** 891515
 [16] Naduviledathu Raj A, Rinel T, Haase M 2014 *Chem. Mater.* **26** 5689
 [17] Wang J, Song H, Xu W, Dong B, Xu S, Chen B, Yu W, Zhang S 2013 *Nanoscal.* **5** 3412
 [18] Mai H X, Zhang Y W, Si R, Yan Z G, Sun L D, You L P, Yan C H 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 6426
 [19] Wang F, Han Y, Lim C S, Lu Y, Wang J, Xu J, Chen H, Zhang C, Hong M, Liu X 2010 *Nature* **463** 1061
 [20] Lei L, Chen D, Huang P, Xu J, Zhang R, Wang Y 2013 *Nanoscale* **5** 11305
 [21] Huang K, Jayakumar M K G, Zhang Y 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 10267
 [22] Hu P, Wu X F, Hu S G, Chen Z H, Yan H Y, Xi Z F, Yu Y, Dai G T, Liu Y X 2016 *Photochem. Photobiol. Sci.* **15** 260
 [23] Bednarkiewicz A, Wawrzynczyk D, Nyk M, Strek W 2011 *App. Phys. B* **103** 84

Near-infrared luminescence properties of small-sized homogeneous/heterogeneous core/shell structured NaGdF₄:Nd³⁺ nanoparticles*

Ma Wen-Jun You Fang-Tian[†] Peng Hong-Shang Huang Shi-Hua

(Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

(Received 16 January 2017; revised manuscript received 13 March 2017)

Abstract

In recent years, considerable researches have focused on the upconversion phosphor nanoparticles in the application of biomedical imaging, which emit visible light. Nevertheless, these kinds of nanoparticles limit the light penetration depth and imaging quality. The Nd³⁺ doped nanoparticles excited and emitted in a spectral range of 700–1100 nm can overcome those shortcomings. Furthermore, considering the applications of rare earth nanoparticles in biomedical imaging, smaller particle size is needed. However, the luminescence efficiencies of nano-structured materials are lower due to the inherent drawback of high sensitivity of Nd³⁺ ions to the surface defects. So, it is of vital importance for introducing a shell with low phonon energy to be overgrown on the surface of nanoparticles. According to the ratio of core material to the shell, core/shell structured nanoparticles are separated into “homogeneous” and “heterogeneous” nanoparticles. And the shell material may influence the luminescence performance. In few reports there have been made the comparisons of luminescence performance of Nd³⁺ between heterogeneous and homogeneous core/shell nanoparticles. In the present work, small-sized hexagonal NaGdF₄:3%Nd³⁺ nanoparticles with an average size of sub-5 nm are synthesized by a coprecipitation method. To overcome the nanosize-induced surface defects and improve the luminous performance, the NaGdF₄:3%Nd³⁺ nanoparticles are coated with homogeneous and heterogeneous shells, respectively. Core/shell structured nanoparticles with different values of shell thickness are synthesized by using the core/shell ratios of 1 : 2, 1 : 4 and 1 : 6. The luminescence properties of the prepared nanoparticles are characterized by photoluminescence spectra and fluorescence lifetimes. Under 808 nm excitation, the NaGdF₄:3%Nd³⁺ nanoparticles exhibit nearinfrared emissions with sharp bands at ~866 nm, ~893 nm, ~1060 nm, which can be assigned to the transitions of ⁴F_{3/2} to ⁴I_{9/2}, ⁴F_{2/3} to ⁴I_{11/2}, respectively. The locations of emission peaks of the core/shell nanoparticles are in accordance with the those of cores while the fluorescence intensity increases significantly. In addition, the average lifetimes of Nd³⁺ ions at 866 nm of core/shell nanoparticles are longer than those of the cores, which indicates that the undoped shell can minimize the occurrence of unwanted surface-related deactivations. Notably, comparing with the homogeneous NaGdF₄:3%Nd³⁺@NaGdF₄ nanoparticles, the fluorescence intensity of heterogeneous NaGdF₄:3%Nd³⁺@NaYF₄ nanoparticles is enhanced and their lifetimes become longer. It is due to the low stability of hexagonal NaYF₄, which suppresses the nucleation of the shell precursor and makes the shell able to be fully coated on the core. The decrease of electron charge density on the surface of core/shell nanoparticles is also beneficial to shell growth and crystallization. The high crystallinity of heterogeneous core/shell structured nanoparticles can eliminate negative influence of surface effect more efficiently. In addition, the phonon energy of NaYF₄ is lower than that of NaGdF₄, which leads to low possibility of non-radiative cross-relaxation between Nd³⁺ ions, thereby improving the luminescence efficiency in the near infrared emission.

Keywords: near-infrared luminescence, homogeneous core/shell structure, heterogeneous core/shell structure, NaGdF₄:Nd³⁺

PACS: 78.55.-m, 78.67.Bf, 76.30.Kg, 42.70.Hj

DOI: 10.7498/aps.66.107801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11274038) and the New Century Excellent Talents in University, China (Grant No. 12-0177).

[†] Corresponding author. E-mail: ftyou@bjtu.edu.cn