

构建 $\text{NaErF}_4@ \text{NaYbF}_4:2\% \text{Er}^{3+}$ 核壳结构 增强 Er^{3+} 离子红光上转换发射*

高伟[†] 骆一帆 邢宇 丁鹏 陈斌辉
韩庆艳 严学文 张成云 董军[‡]

(西安邮电大学电子工程学院, 西安 710121)

(2023年5月11日收到; 2023年6月18日收到修改稿)

构建核壳结构已被广泛应用于增强及调控稀土掺杂微/纳材料的发光性能. 本工作旨在通过构建 $\text{NaErF}_4@ \text{NaYbF}_4:2\% \text{Er}^{3+}$ 纳米核壳晶体, 实现了 Er^{3+} 离子的红光发射增强. 实验结果表明: 当 NaErF_4 纳米晶体包覆 $\text{NaYbF}_4:2\% \text{Er}^{3+}$ 活性壳时, 在 980 nm 激光激发下, 其 Er^{3+} 离子的红光发射强度相比 $\text{NaErF}_4@ \text{NaYbF}_4$ 核壳晶体增强了 1.4 倍, 且红绿比由 5.4 提高至 6.5. 同时, 当 $\text{NaErF}_4@ \text{NaYbF}_4:2\% \text{Er}^{3+}$ 核壳晶体再次包覆 NaYF_4 惰性壳及引入微量 Tm^{3+} 离子时, 其 Er^{3+} 离子的红光发射强度相比于 $\text{NaErF}_4@ \text{NaYbF}_4$ 核壳结构分别增强了 23.2 和 40.3 倍, 且红绿比分别提高到 7.5 和 10.2. 基于不同核壳晶体的光谱特性、离子间能量传递过程及其发光动力学, 对不同核壳晶体中 Er^{3+} 离子的红光增强机理进行了讨论. 结果表明 Er^{3+} 离子的红光增强主要借助高浓度 Yb^{3+} 离子的双向能量传递及 Tm^{3+} 离子的能量俘获效应所致, 同时 NaYF_4 惰性壳的包覆也有效降低纳米晶体表面猝灭效应. 本文所构建的具有高效红光发射的 $\text{NaErF}_4@ \text{NaYbF}_4:2\% \text{Er}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ 核壳纳米晶体在多彩防伪、显示及生物成像等领域中具有巨大的应用潜力.

关键词: 核壳结构, 上转换发光, 红光发射调控, 双向能量传递

PACS: 42.70.-a, 78.55.-m, 78.67.-n, 76.30.Kg

DOI: 10.7498/aps.72.20230762

1 引言

稀土离子掺杂的上转换微纳发光材料因其大斯托克斯位移及窄带发射等独特的发光特性而倍受广泛关注^[1-6]. 目前为止, 已有多种不同类型的稀土掺杂化合物被成功合成, 其中稀土离子掺杂的氟化物微纳材料, 凭借其较高的上转换发光效率, 在照明、生物成像、太阳能电池及防伪检测等领域展现出了巨大的应用潜力^[7-12]. 同时, 基于稀土掺

杂上转换纳米材料独特激发方式及其红光发射高效生物穿透性, 在生物医学领域展现出其他发光物质无法比拟的独特优势, 如生物成像、生物标志及癌细胞的治疗等^[13,14]. 此外, 可见红光也是植物叶绿素的主要吸收波段 (640—660 nm) 之一. 因此, 获取高效的红光发射具有重要应用价值及研究意义^[15-17]. 然而, 由于稀土离子丰富的能级结构及较小吸收截面, 导致该类材料的发光强度及效率较低, 同时多能级的辐射跃迁对获取单带红光发射也产生重要影响^[18], 因此, 如何进一步获取高效的单

* 国家自然科学基金 (批准号: 12274341, 12004304, 12104366)、陕西省重点研发计划 (批准号: 2022SF-333)、陕西省自然基金重点项目 (批准号: 2022JZ-05)、陕西省自然科学基金青年项目 (批准号: 2022JQ-041)、陕西省教育厅服务地方专项计划 (批准号: 22JC-057) 和西安邮电大学创新基金 (批准号: CXJJY2022033) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: gaowei@xupt.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: dongjun@xupt.edu.cn

带红光发射已经成为研究者们面临的巨大挑战。

近年来,研究者们已经采用离子共掺杂技术和构建核壳结构 (core-shell, C-S) 等多种途径增强及调控材料的上转换发光强度及其光谱特性^[19,20]. 其中,构建 C-S 结构作为简单高效的方式已被广泛采纳并使用,其构建的 C-S 晶体可有效降低材料的表面猝灭效应及通过不同种类离子的空间掺杂实现对其发光的有效调控^[21–22]. 如 Gong 等^[23]通过合成 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 惰性壳及活性壳的上转换纳米颗粒,使其 Er^{3+} 离子上转换发射强度增强了 5 倍及 21 倍. Jia 等^[24]则设计了一种多层壳上转换纳米 C-S 晶体,其可在不同的近红外光 (1560/808/980 nm) 激发下,实现高纯度的红光、绿光及蓝光单色发射. 目前,在稀土纳米材料中其可见单带红光发射大多源自于 Er^{3+} 离子掺杂的发光材料. 基于 Er^{3+} 离子丰富的“阶梯状”能级结构,不仅可实现上转换红光的发射,且可与 Tm^{3+} , Yb^{3+} 等离子通过离子间相互作用进一步增强其上转换红光发射强度^[25]. 例如, Jang 等通过构建 $\text{NaErF}_4:\text{Tm}^{3+}$, $\text{Gd}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{Ca}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}$, Yb^{3+} 多层 C-S 结构,在 980 nm 激光激发下,使得 Er^{3+} 离子上转换红光发射强度增强了近 800 倍^[26]. 近期, Huang 等^[27]对 $\text{NaErF}_4:\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ (0—100 mol%) 上转换 C-S 纳米晶体的研究,发现在 980 nm 近红外光激发下壳层中高浓度的 Yb^{3+} 离子则可有效改善 NaErF_4 晶体的上转换红光发射强度. 其红光发射增强主要归因于: 1) 高浓度 Yb^{3+} 离子凭借其近红外光较大的吸收截面,可以充分获取 980 nm 激发的激发能; 2) Yb^{3+} 离子单一的激发能级可通过快速的能量迁移过程实现 Er^{3+} 离子的有效激活^[28]. 因此,基于 NaErF_4 重掺 Yb^{3+} 离子 C-S 结构将更容易获得单带红光发射. 近年来,以敏化剂重掺为主的 $\text{NaYbF}_4:\text{Er}^{3+}$ 上转换纳米晶体同样有效提升了 Er^{3+} 离子的上转换红光发射强度,其类似的 $\text{NaYbF}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 纳米颗粒也同样促进了 Ho^{3+} 离子红光发射^[29,30]. 但在重掺 Yb^{3+} 离子体系中也很有可能存在激发能未被充分利用的情况. 因此,借助 $\text{NaYbF}_4:\text{Er}^{3+}$ 活性壳与 NaErF_4 核的有机结合,有望构建出具有较强单带红光发射微纳发光材料,为进一步拓展其在生物医学及发光领域中的实际应用提供新材料.

为此,本文通过高温共沉淀法及外延生长技术合成了 $\text{NaErF}_4@\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 核壳结构,尝试

借助 Yb^{3+} 离子的双向能量转移进一步提高 Er^{3+} 离子的红光发射强度. 通过对不同结构 UC 发射光谱强度的有效对比,探索出最佳的增强结构体系及离子掺杂浓度. 根据其发光特性,对不同 C-S 结构中的红光发射增强机理进行研究. 本研究将为构建具有优异单带红光发射材料的相关研究提供重要实验参考,为进一步拓宽稀土氟化物的单带红光发射提供新途径.

2 实验

2.1 实验材料

$\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%), $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%), $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%), $\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%), NaOH , NH_4F , CH_3OH , C_6H_{12} , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 1-十八烯 ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, ODE) 购自国药化学试剂有限公司. 油酸 ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, OA) 购自阿法埃莎化学有限公司. 实验中使用的化学药品均为分析纯.

2.2 $\text{NaErF}_4:x\text{Tm}^{3+}$ 上转换纳米颗粒的制备

采用高温共沉淀法合成了 $\text{NaErF}_4:x\text{Tm}^{3+}$ ($x = 0, 0.5\%$) 纳米颗粒. 具体制备流程如下: 将 2.0 mmol $\text{RECl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE} = \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$) 粉末、30.0 mL ODE 和 12.0 mL OA 加入 100.0 mL 四颈烧瓶中,随后升温至 160 °C,在反应 1 h 后溶液逐渐变为淡黄色; 将温度降至 90 °C,在瓶中缓慢加入溶解在 CH_3OH 中的 20.0 mL NaOH 和 40.0 mL NH_4F 溶液,并调节温度至 30 °C 反应 1 h,接着当溶液温度升至 108 °C 后保持 0.5 h 以去除 CH_3OH ,最后在 300 °C 下保持 1.5 h. 反应结束后将溶液温度降至 50 °C 并离心,得到白色沉淀样品. 制备过程全程在氩气环境下完成.

2.3 $\text{NaErF}_4@\text{NaYbF}_4$ 上转换纳米 C-S 结构的制备

$\text{NaErF}_4@\text{NaYbF}_4$ C-S UCNPs 合成过程与上述 NaErF_4 纳米晶制备过程相类似. 首先将 2 mmol $\text{RECl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE} = \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) 粉末、30.0 mL ODE 和 12.0 mL OA 加入 100 mL 四颈烧瓶中,随后升温至 160 °C,在反应 1 h 后溶液逐渐变为淡黄色; 将温度降至 90 °C,在瓶中缓慢加入溶解在 C_6H_{12} 中 NaErF_4 核样品溶液以及溶解在 CH_3OH 中的 20.0 mL NaOH 和 40.0 mL NH_4F 溶液,并调节温

度至 30 °C 反应 1 h, 后续实验制备过程与 NaErF_4 : Tm^{3+} 纳米颗粒制备过程相同. NaErF_4 @ NaYbF_4 : $2\%\text{Er}^{3+}$ 纳米 C-S 结构也通过上述方法合成.

2.4 NaErF_4 @ NaYbF_4 : $2\%\text{Er}^{3+}$ @ NaYF_4 : $y\text{Yb}^{3+}$ 上转换纳米 C-S-S 结构的制备

以 NaErF_4 @ NaYbF_4 : Er^{3+} 为核心制备 NaErF_4 @ NaYbF_4 : Er^{3+} @ NaYF_4 : $y\text{Yb}^{3+}$ ($y = 0, 20\%, 100\%$) C-S UCNPs. 先将 2 mmol $\text{RECl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE} = \text{Y}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) 粉末、30.0 mL ODE 和 12.0 mL OA 加入 100 mL 四颈烧瓶中, 随后升温至 160 °C, 在反应 1 h 后溶液逐渐变为淡黄色; 将温度降至 90 °C, 在瓶中缓慢加入溶解在 C_6H_{12} 中的 NaErF_4 @ NaYbF_4 : $2\%\text{Er}^{3+}$ C-S 样品溶液, 以及溶解在 CH_3OH 中的 20.0 mL NaOH 和 40.0 mL NH_4F 溶液, 并调节温度至 30 °C 反应 1 h, 后续实验流程均与 NaErF_4 : Tm^{3+} 纳米颗粒制备过程相同. NaErF_4 : $0.5\%\text{Tm}^{3+}$ @ NaYbF_4 : $2\%\text{Er}^{3+}$ @ NaYF_4 纳米 C-S-S 结构也通过上述方法合成.

2.5 样品表征与光谱测试

采用 X 射线衍射法 (XRD, Rigaku/Dmax-rB, $\text{Cu K}\alpha$ irradiation, $\lambda = 0.15406$ nm) 和透射电子显微镜 (TEM) 对样品的晶体结构和形貌进行表征. 光谱测量中使用 980 nm 半导体固体激光器 (0—2 W) 作为激发源. 光谱采集和记录仪器为焦距为 0.75 cm 的三光栅单色仪 (SP2750i) 和 CCD 系统 (ACTON, PIXIS/00). 样品的发光寿命由 FLS980 荧光分光光度计 (爱丁堡, 英国) 获得. 所有的光谱学测量均在室温下进行.

3 结果讨论

3.1 晶体结构与形貌

图 1 展示了 NaErF_4 @ NaYbF_4 , NaErF_4 @ NaYbF_4 : Er^{3+} 纳米 C-S 晶体及其相应 C-S-S 的 XRD 图谱. 可见所制备样品的衍射峰均与 β - NaErF_4 (JCPDS card 27-0689) 标准卡相一致, 表明样品均为纯六方相晶体结构. 同时发现 C-S-S 晶体的衍射峰的强度略高于 C-S 晶体的衍射峰强度, 表明进一步包覆后的 C-S-S 晶体结晶度有所提高. 此外, 通过对不同结构 XRD 峰及其位置分析, 发现通过多次外延生长过程所构建的不同结构晶体的

XRD 峰几乎一致的, 其原因是由于包覆的壳层具有相似的晶体结构所致. 图 2 为 NaErF_4 @ NaYbF_4 : Er^{3+} C-S 纳米晶体及其不同 C-S-S 晶体的 TEM 图像和粒径分布. 如图 2(a)—(d) 所示, NaErF_4 @ NaYbF_4 和 NaErF_4 @ NaYbF_4 : Er^{3+} C-S 样品的形貌均为球状, 颗粒直径分别为 29.72 nm 和 30.66 nm. 其中, 图 2(a) 中的插图展示了 NaErF_4 @ NaYbF_4 C-S 纳米晶体的高分辨率 TEM 图, 其清晰的晶格条纹证实了 C-S 晶体的高结晶度, 且 (100) 晶面的晶格条纹间距为 0.52 nm. 当继续包覆不同结构的壳层后, NaErF_4 @ NaYbF_4 : $2\%\text{Er}^{3+}$ @ NaYF_4 , NaErF_4 @ NaYbF_4 : $2\%\text{Er}^{3+}$ @ NaYF_4 : $20\%\text{Yb}^{3+}$, NaErF_4 @ NaYbF_4 : $2\%\text{Er}^{3+}$ @ NaYbF_4 和 NaErF_4 : $0.5\%\text{Tm}^{3+}$ @ NaYbF_4 : $2\%\text{Er}^{3+}$ @ NaYF_4 C-S-S 结构的粒径分别增大至 42.67, 42.79, 43.63 nm 和 44.4 nm, 如图 2(e)—(l) 所示. 通过对比发现, C-S-S 晶体的尺寸明显大于 C-S 结构, 进而证实了 C-S-S 晶体的成功构建. 基于纳米晶体的形貌从球状逐渐转变为六角盘状, 并根据 NaErF_4 : $0.5\%\text{Tm}^{3+}$ @ NaYbF_4 : $2\%\text{Er}^{3+}$ @ NaYF_4 C-S-S 结构的 (101) 衍射峰强度强于 (110) 衍射峰强度, 如图 1 所示, 表明继续包覆 NaYF_4 惰性壳后, 纳米晶体优先沿纵轴方向生长^[31]. 同时, 由于 Yb^{3+} 离子 ($R_{\text{Yb}^{3+}} = 0.086$ nm) 和 Y^{3+} 离子 ($R_{\text{Y}^{3+}} = 0.088$ nm) 的半径极为相近, 因此, 不同 C-S-S 结构间的尺寸差异并不明显.

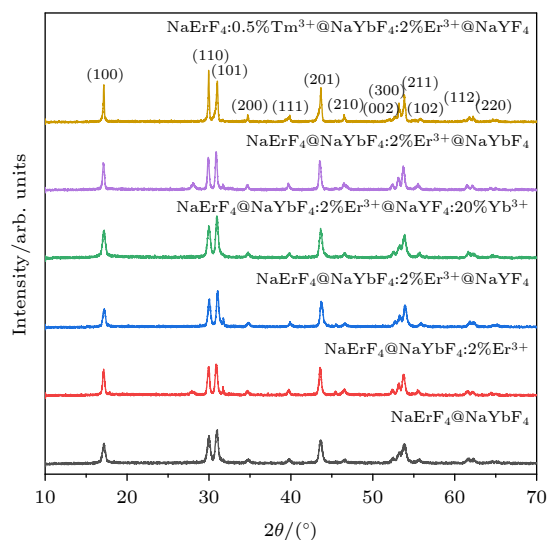


图 1 NaErF_4 @ NaYbF_4 及其包覆不同核壳结构的 XRD 图谱

Fig. 1. The XRD patterns of NaErF_4 @ NaYbF_4 and different C-S structures.

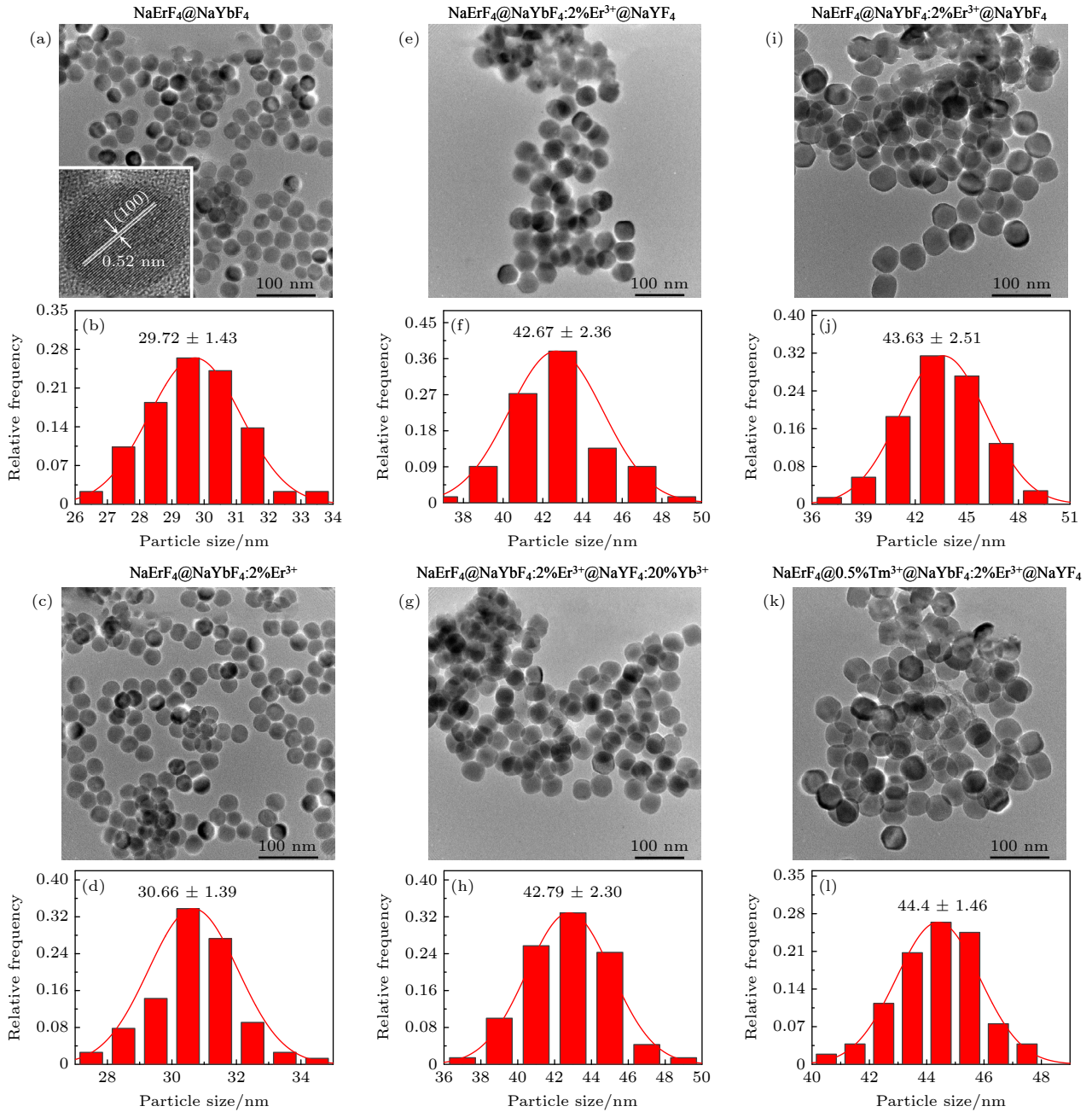


图 2 $\text{NaErF}_4@NaYbF_4$ 及其包覆不同核壳结构的 TEM 和粒径分布

Fig. 2. The TEM images and size distribution of $\text{NaErF}_4@NaYbF_4$ and different C-S structures.

3.2 上转换发射特性

图3(a) 为 $\text{NaErF}_4@NaYbF_4$ 和 $\text{NaErF}_4@NaYbF_4:2\%Er^{3+}$ C-S 晶体及其相应 C-S-S 晶体在 980 nm 激光激发下的 UC 发射光谱图, 其均呈现出强红光发射 ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) 及其微弱绿光发射 ($^2H_{11/2}/^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$). 同时, 发现与 $\text{NaErF}_4@NaYbF_4$ C-S 纳米晶体相比, 当在 NaErF_4 晶体外包覆 $\text{NaYbF}_4:2\%Er^{3+}$ 壳层后, $\text{NaErF}_4@NaYbF_4:2\%Er^{3+}$ C-S 纳米结构的红光发射强度得到了明显提升, 且红绿比从

5.4 增至 6.5, 如图 3(b) 所示. 随后, 当在 $\text{NaErF}_4@NaYbF_4:2\%Er^{3+}$ 上转换 C-S 晶体继续包覆 NaYF_4 惰性壳层后, 与 $\text{NaErF}_4@NaYbF_4$ C-S 纳米晶体相比, $\text{NaErF}_4@NaYbF_4:2\%Er^{3+}@NaYF_4$ C-S-S 纳米晶体的红光发射强度则进一步增强了近 23 倍, 红绿比也增至 7.5, 如图 3(b), 3(c) 所示. 当在 $\text{NaErF}_4@NaYbF_4:2\%Er^{3+}@NaYF_4$ C-S-S 纳米晶体的 NaYF_4 惰性壳中继续引入 Yb^{3+} 离子时, 发现当引入的 Yb^{3+} 离子浓度为 20% 时, $\text{NaErF}_4@NaYbF_4:2\%Er^{3+}@NaYF_4:20\%Yb^{3+}$ C-S-S 纳米晶体的红光发射强度

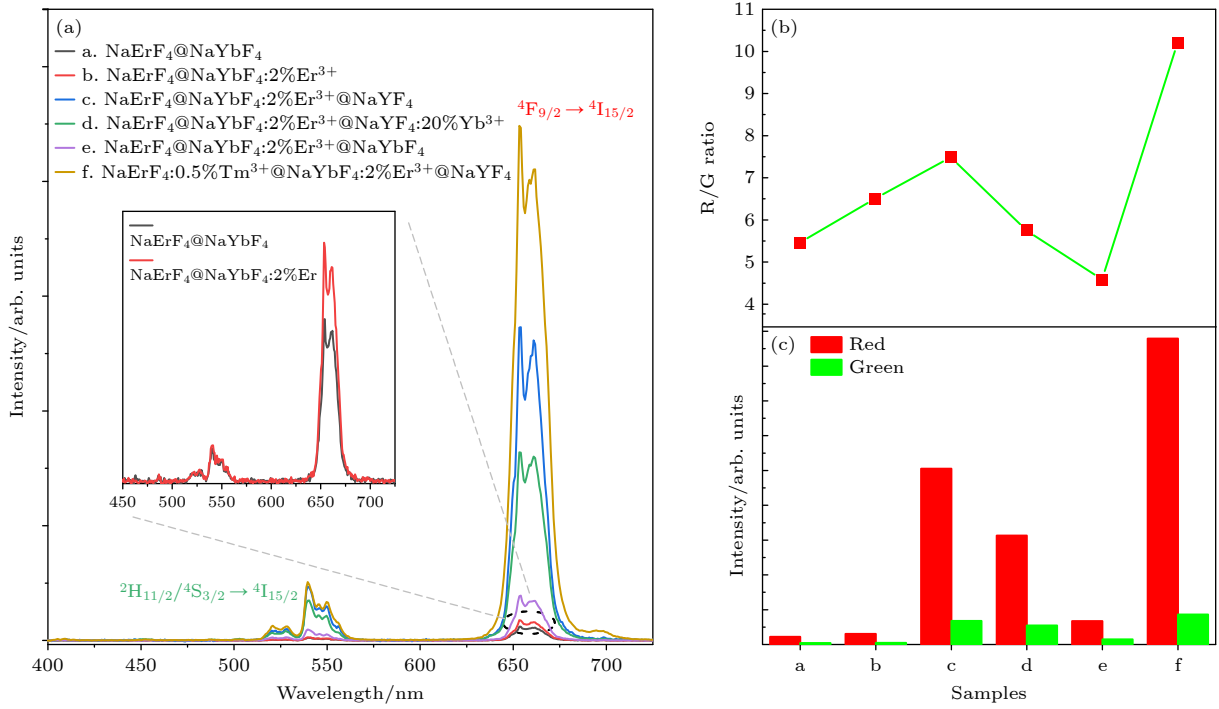


图 3 在 980 nm 激发下, $\text{NaErF}_4@NaYbF_4$ 及其包覆不同核壳结构的 (a) 上转换发射光谱, (b) 红绿比和 (c) 红、绿发射光积分强度
 Fig. 3. (a) The UC emission spectra, (b) R/G ratio (c) red and green emission integration intensity of $\text{NaErF}_4@NaYbF_4$ and their coating with different C-S structures under 980 nm excitation.

相对于 $\text{NaErF}_4@NaYbF_4:2\%Er^{3+}@NaYF_4$ C-S-S 纳米晶体则有所降低, 同时红绿比也从 7.5 降至 5.8. 为了进一步确认最外壳层中引入的 Yb^{3+} 离子浓度大小对发光强度的影响, 直接在 $\text{NaErF}_4@NaYbF_4:2\%Er^{3+}$ C-S 纳米结构外包覆 $NaYbF_4$ 活性壳, 发现 $\text{NaErF}_4@NaYbF_4:2\%Er^{3+}@NaYbF_4$ C-S-S 纳米结构的红光上转换发射强度大幅下降, 红绿比则降至 4.6, 如图 3(a), (b) 所示. 可见, 在 $\text{NaErF}_4@NaYbF_4:2\%Er^{3+}$ C-S 纳米结构外包覆活性壳来并没有提高其红光发射强度, 相反在其最外层包覆惰性壳时可获得最佳红光发射. 最后, 将少量的 Tm^{3+} 离子作为能量捕获中心引入在 $\text{NaErF}_4@NaYbF_4:2\%Er^{3+}@NaYF_4$ C-S-S 晶体中 [32], 发现其发光强度相比与 $\text{NaErF}_4@NaYbF_4$ C-S 纳米晶体提升了近 40 倍, 且红绿比提升至 10.2.

3.3 上转换红光发射机理

为了进一步研究在 980 nm 激发下 $\text{NaErF}_4:0.5\%Tm^{3+}@NaYbF_4:2\%Er^{3+}@NaYF_4$ C-S-S 纳米晶体的上转换发光特性及其影响规律, 图 4(a) 为其上转换发射光谱与泵浦功率之间的依赖关系. 可见随着激发功率从 70 mW/cm^2 递增至 150 mW/cm^2 , $\text{NaErF}_4:0.5\%Tm^{3+}@NaYbF_4:2\%Er^{3+}@NaYF_4$

C-S-S 纳米晶体的上转换发射强度明显增强, 但红绿比却从 11.7 下降至 8.4, 如图 4(a) 中插图所示. 为了研究该体系中上转换红光和绿光的发射机理, 在非饱和吸收条件下, 根据公式 $I \propto P^n$, 得出红光和绿光发射的 n 值分别为 1.74 和 2.13, 如图 4(b) 所示, 表明在 $\text{NaErF}_4:0.5\%Tm^{3+}@NaYbF_4:2\%Er^{3+}@NaYF_4$ C-S-S 晶体中红、绿光发射均属于双光子吸收过程, 且部分绿光发射可能为三光子吸收过程 [33,34]. 这一特殊现象的产生与 Er 基中少量 Tm^{3+} 离子的引入有关, 其有效改变了 Er^{3+} 离子的中间态能级布居, 其实验结果在 $\text{LiErF}_4:1\%Tm^{3+}@NaYF_4$ 纳米结构中已被证实 [35]. 图 4(c) 直观地展示了该 C-S-S 纳米结构中 Er^{3+} 离子红、绿光发射强度随激发功率大小的变化, 进一步表明其红绿光发射强度随激发功率增大而增强.

图 5 为 Er^{3+} 离子在不同核壳结构中的可能的辐射和非辐射跃迁及相应的能量转移过程. 在 980 nm 激光激发下, NaErF_4 纳米晶体中 Er^{3+} 离子的 $^4I_{11/2}$ 能级可以通过直接吸收 980 nm 光子或相邻 Er^{3+} 离子的激发态能量转移的方式进行布居, 如激发态吸收 ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$, $^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$) 及 Er^{3+} 离子间的交叉弛豫过程 ($^4F_{7/2} + ^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2} + ^4F_{9/2}$) [36]. 如图 5(a) 所示, 当在 NaErF_4 晶体外包覆 $NaYbF_4$

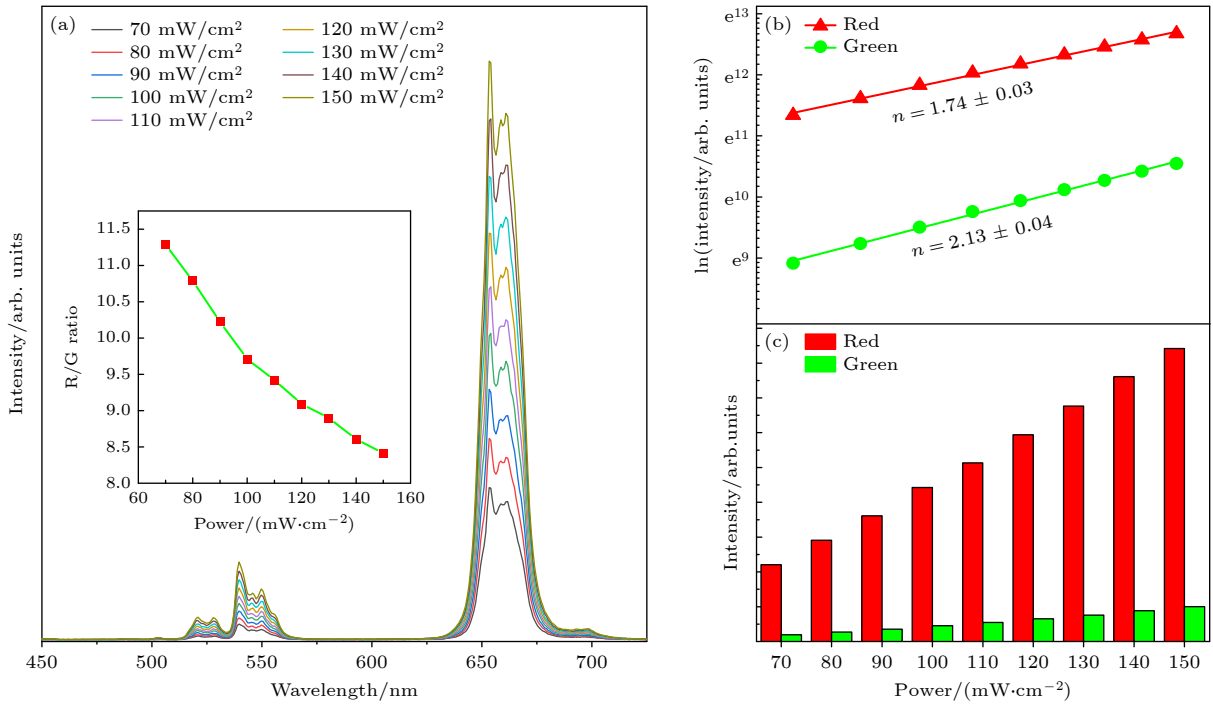


图 4 在 980 nm 不同激发功率下 (a)NaErF₄:0.5%Tm³⁺@NaYbF₄:2%Er³⁺@NaYF₄ C-S 晶体的上转换发射光谱; (b) 红、绿光发射与泵浦功率依赖关系; (c) 红、绿光发射强度对比(插图为其对应的红绿比)

Fig. 4. (a) The UC emission spectra, (b) power density dependence of red and green emission, and (c) comparison of red and green emission intensity of NaErF₄:0.5%Tm³⁺@NaYbF₄:2%Er³⁺@NaYF₄ C-S structure under different excitation powers of 980 nm (The insert is corresponding R/G ratio).

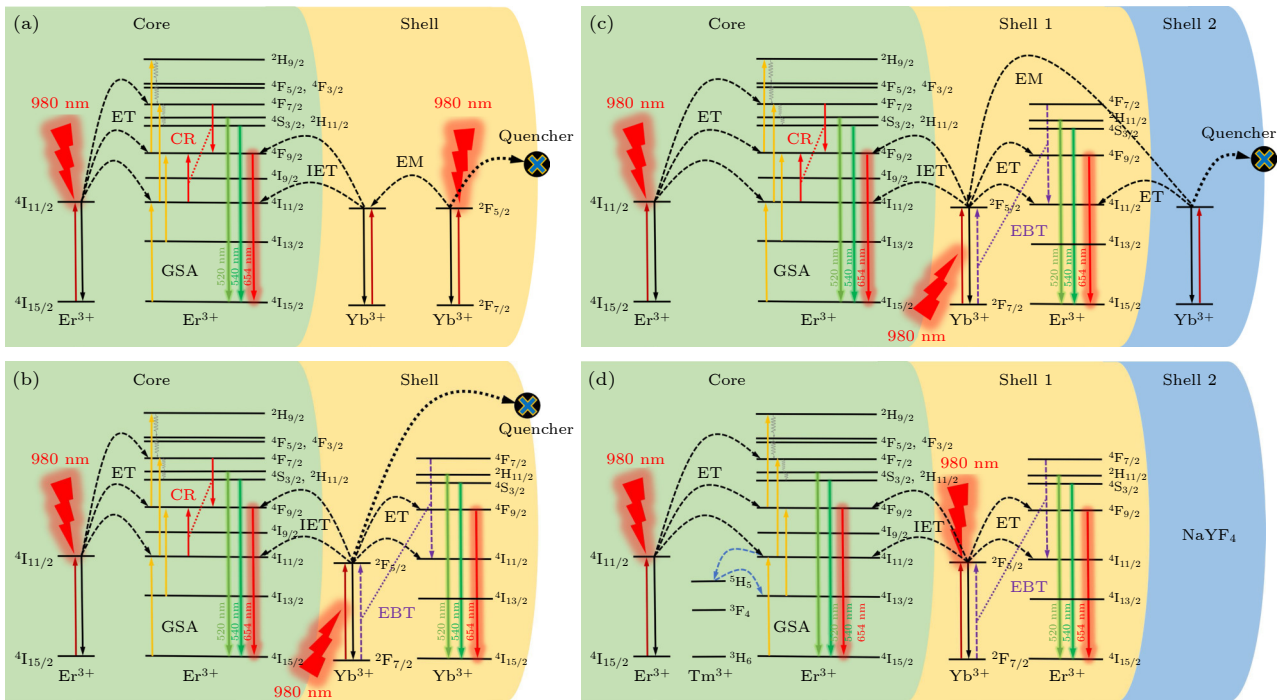


图 5 在 980 nm 激光激发下, NaErF₄@NaYbF₄ 及其包覆的不同核壳结构所对应的能级图及可能的跃迁机理图

Fig. 5. The corresponding energy level diagrams and possible transition mechanism diagrams of NaErF₄@NaYbF₄ and their coating with different C-S structures under 980 nm excitation.

壳层后, 壳中高浓度 Yb³⁺离子间将通过能量迁移过程将更多激发能传递给核内 Er³⁺离子中, 使其

获得更多的激发能, 同时部分激发能可能因表面猝灭效应而被耗散。然而, 当将 2% Er³⁺离子掺杂到

NaYbF₄ 活性壳中时, Yb³⁺离子的激发能则可被双向获取, 进而提高 NaErF₄@NaYbF₄:2%Er³⁺ C-S 纳米晶体的红光发射强度. 同时, 壳层中较高的 Yb³⁺离子浓度和较近的 Er³⁺-Yb³⁺离子间距会促使反向能量转移过程 (⁴F_{7/2}+²F_{7/2}→⁴I_{11/2}+²F_{5/2}) 的发生, 该过程可有效填充 Er³⁺离子的 ⁴I_{11/2} 能级, 进一步借由非辐射跃迁实现了 ⁴I_{13/2} 能级再次布居, 进而实现了 Er³⁺离子的红光发射进一步增强^[37], 如图 5(b) 所示.

对于纳米材料而言, 有效降低材料表面猝灭效应, 也可有效提高材料发光效率. 为此, 当在 NaErF₄@NaYbF₄:2%Er³⁺ C-S 纳米结构外继续包覆了 NaYF₄ 惰性壳时, 发现 NaErF₄@NaYbF₄:2%Er³⁺@NaYF₄ C-S-S 纳米晶体的红光发射强度则明显增强, 如图 3 所示. 该结果进一步证实惰性壳的包覆有效降低材料表面猝灭效应. 然而, 当继续在 NaYF₄ 惰性壳掺杂 20%Yb³⁺时, 发现 NaErF₄@NaYbF₄:2%Er³⁺@NaYF₄:20%Yb³⁺ C-S-S 纳米晶体的红光发射强度相较于 NaErF₄@NaYbF₄:2%Er³⁺@NaYF₄ C-S-S 纳米晶体并没有增强, 反而减弱, 如图 3(a) 所示. 为了探明其规律, 直接在 NaErF₄@NaYbF₄:2%Er³⁺C-S 纳米晶体外包覆 NaYbF₄ 活性壳, 结果发现 NaErF₄@NaYbF₄:2%Er³⁺@NaYbF₄ C-S-S 纳米晶体的红光发射强度发生了更为明显的下降. 其原因主要是由于纳米结构中的激发能可能会通过 Yb³⁺-Yb³⁺间的级联能量迁移到其表面缺陷中, 进而被大量耗散, 导致 Er³⁺离子的布居能削弱^[38], 如图 5(c) 所示. 当少量 Tm³⁺离子被引入到 Er 基中后, 如图 5(d) 所示, Tm³⁺离子则作为能量俘获中心可有效促进 Er³⁺和 Tm³⁺离子之间的能量传递过程 (⁴I_{11/2}→³H₅→⁴I_{13/2}), 使得 ⁴I_{13/2} 能级在吸收一个 980 nm 光子后直接跃迁至 ⁴F_{9/2} 能级, 进而有效减少了 Er³⁺离子能级布居过程, 提升了其能量利用效率, 使得其红光发射增强^[32].

为了进一步验证 NaErF₄@NaYbF₄:2%Er³⁺ C-S 纳米晶体包覆不同壳层时对其红光发射的影响. 在 980 nm 脉冲激光器的激发下, 对其 Er³⁺离子的红光发射的动力学过程进行研究. 图 6 为不同 C-S 及其 C-S-S 结构中 Er³⁺离子上转换红光 (⁴F_{9/2} 能级) 的发射寿命. 通过双指数函数进行拟合后, 其平均衰减寿命如下公式所示^[39]:

$$\bar{\tau} = \frac{A_1 t_1^2 + A_2 t_2^2}{A_1 t_1 + A_2 t_2}, \quad (1)$$

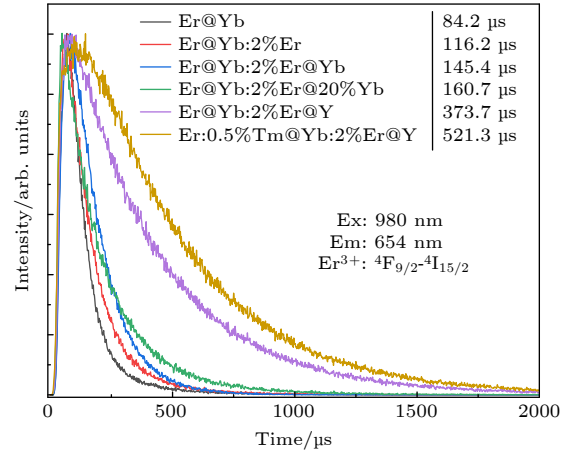


图 6 在 980 nm 脉冲激光激发下, NaErF₄@NaYbF₄ 及其包覆不同核壳结构的寿命衰减曲线图

Fig. 6. The decay curves of NaErF₄@NaYbF₄ and their coating with different C-S structures under the excitation of a 980 nm pulse laser.

A_1 和 A_2 是常数, t_1 和 t_2 分别是指数分量的短寿命和长寿命. 通过比较发现, 相较于 NaErF₄@NaYbF₄ C-S 纳米结构, NaErF₄@NaYbF₄:2%Er³⁺C-S 纳米晶体的红光寿命明显增加, 从 84.2 μs 延长至 116.2 μs, 如图 6 所示. 对于上转换发光材料而言, 较长发光寿命表明其具有较强发光强度^[40]. 其 NaErF₄@NaYbF₄:2%Er³⁺C-S 纳米晶体寿命的增加, 也进一步印证了壳中 Yb³⁺离子将更多激发能传递给核壳内外的 Er³⁺离子. 同时, 发现 NaErF₄@NaYbF₄:2%Er³⁺@NaYbF₄ C-S-S 纳米结构的红光发射寿命相比于 NaErF₄@NaYbF₄:2%Er³⁺ C-S 纳米晶体也提高了. 其结果表明最外层 Yb³⁺离子的部分激发能可通过能量迁移过程传递至核或壳中的 Er³⁺离子, 这一结果可以通过 ⁴F_{9/2} 能级布居的延长时间来进一步证明^[41]. 如图 6 所示, 可以发现 NaErF₄@NaYbF₄:2%Er³⁺@NaYbF₄ C-S-S 纳米结构的红光发射寿命上升沿相较 NaErF₄@NaYbF₄:2%Er³⁺ C-S 纳米结构的上升沿有所增加, 可证实了能量传递路径 Yb³⁺(最外层)→Yb³⁺/Er³⁺(中间层)→Er³⁺(核) 的发生. 此外, 随着 C-S-S 纳米晶体最外层 Yb³⁺离子浓度的下降, 其红光发射寿命是逐渐延长的, 且 NaErF₄@NaYbF₄:2%Er³⁺@NaYF₄ C-S-S 纳米晶体中达到最高, 为 373.7 μs. 该结果表明在多层活性结构外包覆 NaYF₄ 惰性壳可以有效减轻纳米颗粒的表面猝灭效应, 即有效降低无辐射弛豫概率, 从而增强了辐射跃迁概率. 最后, 能量捕获中心 Tm³⁺离子的引入再一次提高了 Er³⁺离子的红光发射寿命, 如图 6 所示, 该结果证实了 Er³⁺-

Tm³⁺离子间能量转移过程的有效发生^[8]. 因此, 根据 Er³⁺离子在不同核壳晶体中红光发射寿命变化规律, 表明通过在不同壳层中引入不同敏化离子及包覆惰性壳, 不仅可有效降低材料的表面猝灭效应, 并且可有效借助离子间相互作用进一步提高材料的上转换发射强度.

4 结 论

本文基于高温共沉淀法和外延生长技术成功构建了多种不同 NaErF₄ C-S 及 C-S-S 纳米晶体结构, 并通过对其结构及掺杂离子的调控有效提升了不同核壳结构中 Er³⁺离子的上转换红光发射强度. 在 980 nm 近红外光激发下, 所构建的 NaErF₄@NaYbF₄:2%Er³⁺ C-S 纳米晶体红光发射强度增强主要归因于重掺 Yb³⁺离子层高效的双向能量传递过程. 当在 NaErF₄@NaYbF₄:2% Er³⁺ C-S 纳米晶体外包覆 NaYF₄ 惰性壳时, Er³⁺离子的红光发射强度获得了二次提升, 约为 NaErF₄@NaYbF₄ C-S 纳米结构的 23.2 倍. 其原因在于惰性壳的包覆可以最大程度地保护核中激发能免受表面猝灭效应影响. 最后, 在 NaErF₄@NaYbF₄: 2%Er³⁺@NaYF₄ C-S-S 纳米结构中引入 0.5%Tm³⁺作为能量俘获中心, 借助其有效的能量转移过程 (⁴I_{11/2}→³H₅→⁴I_{13/2}) 使得红光发射强度得到进一步提高. 由此可见, 在惰性壳的保护下, 同时借助离子间相互作用可为进一步增强材料发射强度提供新途径.

参考文献

- [1] Alkahtani M, Alsofyani N, Alfahd A, Almuqhim A A, Almuqhim F A, Alshehri A A, Qasem H, Hemmer P R 2021 *Nanomaterials* **11** 284
- [2] Sun T Y, Li Y H, Ho W L, Zhu Q, Chen X, Jin L M, Zhu H M, Huang B L, Lin J, Little B E, Chu S T, Wang F 2019 *Nat. Commun.* **10** 1811
- [3] Wang F, Deng R R, Wang J, Wang Q X, Han Y, Zhu H M, Chen X Y, Liu X G 2011 *Nat. Mater.* **10** 968
- [4] Wang Y B, Lei L, Ye R G, Jia G H, Hua Y J, Deng D G, Xu S Q 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 23951
- [5] Bao H Q, Wang W, Li X, Liu X M, Zhang L, Yan X, Wang Y H, Wang C G, Jia X T, Sun P, Kong X G, Zhnag H, Lu G Y 2022 *Adv. Optical Mater.* **10** 2101702
- [6] Yan X W, Wang C J, Wang B Y, Sun Z Y, Zhang C X, Han Q Y, Qi J X, Dong J, Gao W 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 174204 (in Chinese) [严学文, 王朝晋, 王博扬, 孙泽煜, 张晨雪, 韩庆艳, 祁建霞, 董军, 高伟 2019 *物理学报* **68** 174204]
- [7] Meng Z P, Zhang S F, Wu S L 2020 *J. Lumin.* **227** 117566
- [8] Tang M, Zhu X H, Zhang Y H, Zhang Z P, Zhang Z M, Mei Q S, Zhang J, Wu M H, Liu J L, Zhang Y 2019 *ACS Nano* **13** 10405
- [9] Wang W, Feng Z, Li B, Chang Y L, Li X, Yan X, Chen R Z, Yu X M, Zhao H Y, Lu G Y, Kong X G, Qian J, Liu X M 2021 *J. Mater. Chem. B* **9** 2899
- [10] Xu F, Sun Y, Gao H P, Jin S Y, Zhang Z L, Zhang H F, Pan G C, Kang M, Ma X Q, Mao Y L 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 2674
- [11] Tan M L, Li F, Wang X, Fan R W, Chen G Y 2020 *ACS Nano* **14** 6532
- [12] Zhang H B, Chen Z H, He Y R, Yang S Y, Wei J 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4** 4340
- [13] Lin H, Xu D K, Li A M, Teng D D, Yang S H, Zhang Y L 2016 *Sci. Rep.* **6** 28051
- [14] Lin H, Xu D K, Li A M, Qiu Z R, Yang S H, Zhang Y L 2017 *New J. Chem.* **41** 1193
- [15] Seki K, Uematsu K, Toda K, Sato M 2014 *Chem. Lett.* **43** 1213
- [16] Lin H, Xu D K, Li Y J, Yao L, Xu L Q, Ma Y, Yang S H, Zhang Y L 2018 *Inorg. Chem.* **57** 15361
- [17] Joshi R, Perala R S, Shelar S B, Ballal A, Singh B P, Ningthoujam S 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 3481
- [18] Cheng Q, Sui J H, Cai W 2012 *Nanoscale* **4** 779
- [19] Lin H, Cheng Z Y, Xu D K, Zhang X G, Ge J, Xu L Q, Ma Y, Yang S H, Zhang Y L 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 4385
- [20] Lin H, Xu D K, Cheng Z Y, Li Y G, Xu L Q, Ma Y, Yang S H, Zhang Y L 2020 *Appl. Surf. Sci.* **514** 146074
- [21] Ren P, Zheng X L, Zhang J, Camillis S D, Jia J G, Wang H, Liao X Z, Piper J A, Lu Y Q 2022 *ACS Photonics* **9** 758
- [22] Fu X, Fu S, Lu Q, Zhang J, Wan P P, Liu J L, Zhang Y, Chen C, Li W, Wang H D, Mei Q S 2022 *Nat. Commun.* **13** 4741
- [23] Gong G, Song Y, Tan H H, Xie S W, Zhang C F, Xu L J, Xu J X, Zheng J 2019 *Compos. Part B* **179** 107504
- [24] Jia H, Li D G, Zhang D, Dong Y H, Ma S T, Zhou M, Di W H, Qin W P 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 4402
- [25] Shang Y F, Hao S W, Lv W Q, Chen T, Tian L, Lei Z T, Yang C H 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 3869
- [26] Choi J E, Kim D, Jang H S 2019 *Chem. Commun.* **55** 2261
- [27] Huang J S, Yan L, Liu S B, Song N, Zhang Q Y, Zhou B 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2009796
- [28] Xie X Y, Li Q Q, Chen H R, Wang W, Wu F X, Tu L P, Zhang Y L, Kong X G, Chang Y L 2022 *Nano Lett.* **22** 5339
- [29] Li D, Wen S H, Kong M Y, Liu Y T, Hu W, Shi B Y, Shi X Y, Jin D Y 2020 *Anal. Chem.* **92** 10913
- [30] Szczeszak A, Jurga N, Lis S 2020 *Ceram. Int.* **46** 26382
- [31] Tong L M, Lu E, Pichaandi J, Zhao G Y, Winnik M A 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 6269
- [32] Chen Q S, Xie X J, Huang B L, Liang L L, Han S Y, Yi Z G, Wang Y, Li Y, Fan D Y, Huang L, Liu X G 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 7605
- [33] Gao W, Zheng H R, Han Q Y, He E J, Gao F Q, Wang R B 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 5327
- [34] Cui X S, Cheng Y, Lin H, Wu Q P, Xu J, Wang Y S 2019 *J. Rare Earths* **37** 573
- [35] Qiao Y F, Qiao S Q, Yu X, Min Q H, Pi C J, Qiu J B, Ma H Q, Yi J H, Zhan Q Q, Xu X H 2021 *Nanoscale* **13** 8181
- [36] Gao W, Xing Y, Chen B H, Shao L, Zhang J J, Yan X W, Han Q Y, Zhang C Y, Liu L, Dong J 2023 *J. Alloys Compd.* **936** 168371
- [37] Wu Q X, Xu Z, Wageh S, Al-Ghamdi A, Zhao S L 2021 *J. Alloys Compd.* **891** 162067
- [38] Yan L, Huang J S, An Z C, Zhang Q Y, Zhou B 2022 *Nano Lett.* **22** 7042
- [39] Gao W, Zhang C X, Han Q Y, Lu Y R, Yan X W, Wang Y K, Yang Y, Liu J H, Dong J 2022 *J. Lumin.* **241** 118501

- [40] Gao D L, Zhang X Y, Chong B, Xiao G Q, Tian D P 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 4288
- [41] Dong J, Zhang C X, Cheng X T, Xing Y, Han Q Y, Yan X

- W, Qi J X, Liu J H, Yang Y, Gao W 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 154208 (in Chinese) [董军, 张晨雪, 程小同, 邢宇, 韩庆艳, 严学文, 祁建霞, 刘继红, 杨祎, 高伟 2021 物理学报 **70** 154208]

Red upconversion emission of Er^{3+} enhanced by building $\text{NaErF}_4@ \text{NaYbF}_4:2\% \text{Er}^{3+}$ core-shell structure*

Gao Wei[†] Luo Yi-Fan Xing Yu Ding Peng Chen Bin-Hui
Han Qing-Yan Yan Xue-Wen Zhang Cheng-Yun Dong Jun[‡]

(School of Electronic Engineering, Xi'an University of Posts & Telecommunications, Xi'an 710121, China)

(Received 11 May 2023; revised manuscript received 18 June 2023)

Abstract

Building core-shell structures are widely used to enhance and regulate the luminescence properties of rare-earth-doped micro/nano materials. In this work, a variety of different NaErF_4 core-shell and core-shell-shell nanocrystals are successfully constructed based on high temperature co-precipitation method by epitaxial growth technology. The upconversion red emission intensities of Er^{3+} ions in different core-shell structures are effectively enhanced by regulating their structures and doping ions. The experimental structures show that the constructed core-shell nanocrystals each have a hexagonal phase structure, and core-shell structure of about 40 nm. In the near infrared 980 nm laser excitation, the NaErF_4 core-shell nanocrystal shows a strong single-band red emission. And the single-band red emission intensity of Er^{3+} ions is enhanced through constructing the $\text{NaErF}_4@ \text{NaYbF}_4:2\% \text{Er}^{3+}$ core-shell structure. The experimental results show that red emission intensity of Er^{3+} ions is about 1.4 times higher than that of the $\text{NaErF}_4@ \text{NaYbF}_4$ core-shell structure by constructing the $\text{NaErF}_4@ \text{NaYbF}_4:2\% \text{Er}^{3+}$ core-shell structures under 980 nm excitation, and its red/green emission intensity ratio increases from 5.4 to 6.5. Meanwhile, when $\text{NaErF}_4@ \text{NaYbF}_4:2\% \text{Er}^{3+}$ core-shell structure recoats the NaYF_4 inert shell and is added with a small quantity of Tm^{3+} ions, their red emission intensities of Er^{3+} ions are 23.2 times and 40.3 times that of $\text{NaErF}_4@ \text{NaYbF}_4$ core-shell structures, and their red/green emission intensity ratios reach 7.5 and 10.2, respectively. The red emission enhancement of Er^{3+} ions is mainly caused by bidirectional energy transfer process of high excitation energy of Yb^{3+} ions and energy trapping center of Tm^{3+} ions which effectively change the density of population of luminescent energy levels of Er^{3+} ions. Furthermore, the coated NaYF_4 inert shell also effectively weakens the surface quenching effect of nanocrystals. The mechanisms of red enhancement in different core-shell structures are discussed based on the spectral properties, the process of interion energy transfer, and luminescence kinetics. The constructed $\text{NaErF}_4@ \text{NaYbF}_4:2\% \text{Er}^{3+} @ \text{NaYF}_4$ core-shell structures with high-efficiency red emission in this work have great potential applications in the fields of colorful anti-counterfeiting, display and biological imaging.

Keywords: nano core-shell structure, upconversion luminescence, red emission regulation, bidirectional energy transmission

PACS: 42.70.-a, 78.55.-m, 78.67.-n, 76.30.Kg

DOI: 10.7498/aps.72.20230762

* Project supported by the National Science Foundation of China (Grant Nos. 12274341, 12004304, 12104366), the Key R & D Plan Program of Shaanxi Province, China (Grant No. 2022SF-333), the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant No. 2022JZ-05), the Natural Science Foundation Youth Program of Shaanxi Province, China (Grant No. 2022JQ-041), the Education Department Service Local Special Program of Shaanxi Province, China (Grant No. 22JC057), and the Innovation Fund Project of Xi'an University of Posts and Telecommunications, China (Grant No. CXJJY2022033).

[†] Corresponding author. E-mail: gaowei@xupt.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: dongjun@xupt.edu.cn

构建 $\text{NaErF}_4@ \text{NaYbF}_4: 2\% \text{Er}^{3+}$ 核壳结构增强 Er^{3+} 离子红光上转换发射

高伟 骆一帆 邢宇 丁鹏 陈斌辉 韩庆艳 严学文 张成云 董军

Red upconversion emission of Er^{3+} enhanced by building $\text{NaErF}_4@ \text{NaYbF}_4: 2\% \text{Er}^{3+}$ core-shell structure

Gao Wei Luo Yi-Fan Xing Yu Ding Peng Chen Bin-Hui Han Qing-Yan Yan Xue-Wen Zhang Cheng-Yun Dong Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 174204 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230762

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230762>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

构建核壳结构增强 Ho^{3+} 离子在镧基纳米晶中的红光上转换发射

Enhanced red upconversion fluorescence emission of Ho^{3+} ions in NaLuF_4 nanocrystals through building core-shell structure

物理学报. 2019, 68(17): 174204 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190441>

热注射法合成用于生物成像的核壳上转换纳米晶

Hot injection synthesis of core-shell upconversion nanoparticles for bioimaging application

物理学报. 2020, 69(14): 147801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200347>

Ho^{3+} 离子掺杂单颗粒氟化物微米核壳结构的上转换发光特性

Upconversion luminescence characteristics of Ho^{3+} ion doped single-particle fluoride micron core-shell structure

物理学报. 2022, 71(3): 034207 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211719>

构建 $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Ce}^{3+}@ \text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 纳米核壳结构增强 Ho^{3+} 离子的上转换红光发射

Enhancing red upconversion emission of Ho^{3+} ions through constructing $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Ce}^{3+}@ \text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ core-shell structures

物理学报. 2021, 70(15): 154208 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210118>

构建垂直金纳米棒阵列增强 $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶体的上转换发光

Building vertical gold nanorod arrays to enhance upconversion luminescence of $\beta\text{-NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanocrystals

物理学报. 2020, 69(18): 184213 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200575>

试验优化设计 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}$ 荧光粉及红光上转换发光性质研究

Experimental optimal design of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}$ phosphor and red upconversion luminescence properties

物理学报. 2019, 68(21): 213301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191192>