

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 $\text{Ho}^{3+}$ 离子的上转换红光发射

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

Enhancing red upconversion emission of  $\text{Ho}^{3+}$  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

Dong Jun Zhang Chen-Xue Cheng Xiao-Tong Xing Yu Han Qing-Yan Yan Xue-Wen Qi Jian-Xia  
Liu Ji-Hong Yang Yi Gao Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 154208 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210118

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210118>

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 $\text{Ho}^{3+}$ 离子在镱基纳米晶中的红光上转换发射

Enhanced red upconversion fluorescence emission of  $\text{Ho}^{3+}$  ions in  $\text{NaLuF}_4$  nanocrystals through building core-shell structure

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

共掺杂 $\text{Ce}^{3+}$ 调控 $-\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 纳米晶体的上转换荧光发射

Tuning upconversion fluorescence emission of  $-\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  nanocrystals through codoping  $\text{Ce}^{3+}$  ions

物理学报. 2017, 66(20): 204206 <https://doi.org/10.7498/aps.66.204206>

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>

改变激发环境调控 $\text{Ho}^{3+}$ 离子的上转换发光特性

Tuning upconversion emissions of  $\text{Ho}^{3+}$  through changing excitation conditions

物理学报. 2020, 69(3): 034207 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191333>

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>

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

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

物理学报. 2017, 66(10): 107801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.107801>

# 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 $\text{Ho}^{3+}$ 离子的上转换红光发射\*

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†

(西安邮电大学电子工程学院, 西安 710121)

(2021年1月18日收到; 2021年3月23日收到修改稿)

三阶  $\text{Ho}^{3+}$  离子的红光发射位于生物组织的“光学窗口”中, 在生物医学领域具有巨大应用前景, 增强其红光发射已成为大家关注热点. 为此, 本文借助外延生长技术构建  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Ce}^{3+}@\text{NaYF}_4$  纳米核壳结构, 并在其外壳中引入不同浓度的敏化离子  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Nd}^{3+}$  离子, 以构建新的能量传递通道, 实现  $\text{Ho}^{3+}$  离子的上转换红光发射增强. 实验结果表明: 在近红外光 980 nm 及 800 nm 激发下,  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Ce}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Ce}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  核壳纳米结构均可实现  $\text{Ho}^{3+}$  离子的红光发射增强, 最高可增强 6.1 倍, 主要是由于外壳中的敏化离子可传递更多的激发能给  $\text{Ho}^{3+}$  离子. 同时, 研究发现在双波长 (980 nm + 800 nm) 共激发下,  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}@\text{NaYF}_4:15\%\text{Yb}^{3+}/20\%\text{Nd}^{3+}$  核壳纳米晶体的红光发射强度明显高于两个单一波长激发下的红光发射强度及其之和, 其原因是由双波长共激发的协同效应所致. 由此可见, 通过引入不同敏化离子构建多模式激发的稀土掺杂纳米核壳结构, 不仅可实现上转换红光发射的增强及激发的有效调控, 且可为进一步拓展该类材料在生物医学、防伪编码、多色显示等领域中的应用提供新思路.

**关键词:** 上转换红光发射,  $\text{NaYF}_4$  纳米晶体, 核壳结构, 双波长共同激发

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

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210118

## 1 引言

稀土上转换发光材料因其独特的光谱特性, 在发光、防伪、太阳能电池、生物成像及探针等领域有着巨大的应用前景<sup>[1-5]</sup>. 与荧光蛋白、量子点和有机染料等传统荧光材料相比, 稀土上转换发光材料具有寿命长、反斯托克斯位移大、谱线锐利及生物毒性低等优点倍受研究者的广泛关注<sup>[6-9]</sup>. 然

而, 稀土离子的上转换发光主要是源自其内层电子 f-f 跃迁, 且吸收截面较小, 导致其发光效率及强度较低, 极大地限制该类发光材料的实际应用<sup>[10]</sup>. 近年来, 经研究人员的努力, 已成功采用了多种方法增强了稀土上转换发光材料的发射强度及光谱的有效精准调控, 其中最为常见方法包括: 共掺不同的敏化离子、引入过渡金属离子、构建核壳结构及贵金属复合结构等<sup>[11-14]</sup>.

众所周知,  $\text{Yb}^{3+}$  离子对近红外光的吸收截面

\* 陕西省国际交流项目 (批准号: 2019KW-027)、陕西省自然科学基金 (批准号: 2019JQ-864)、陕西省重点研发项目 (批准号: 2020GY-101, 2020GY-127)、西安市科技创新人才企业项目 (批准号: 2020KJRC0107, 2020KJRC0112) 和西安邮电大学联合示范工作站项目 (批准号: YJGJ201905) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gaowei@xupt.edu.cn

相对较大,使其成为上转换发光材料中最常见的敏化剂离子之一<sup>[15]</sup>.然而,在980 nm近红外光照射下,水分子会吸收大量的激发能导致激发光强度衰减并产生局部热效应,因而不利于其在生物医学领域方面的应用<sup>[16,17]</sup>.与水分子对980 nm处的吸收系数 $0.48\text{ cm}^{-2}$ 相比,水分子在800 nm处的吸收系数为 $0.02\text{ cm}^{-2}$ ,远低于980 nm处的吸收<sup>[18]</sup>.因此,800 nm近红外光被认为是对生物组织更为友好的波长.恰好三价 $\text{Nd}^{3+}$ 离子在800 nm附近具有很强的吸收,且吸收截面( $1.2 \times 10^{-19}\text{ cm}^{-1}$ )为 $\text{Yb}^{3+}$ 离子在980 nm处吸收截面( $1.2 \times 10^{-20}\text{ cm}^{-1}$ )的10倍,可成为替代 $\text{Yb}^{3+}$ 离子最佳选择,并在不同的掺杂体系中实现稀土上转换发光材料的发射增强<sup>[18,19]</sup>.如严纯华课题组<sup>[18]</sup>组通过构建 $\text{Nd}^{3+}$ 离子敏化的 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@/\text{NaGdF}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 核壳纳米晶体,在800 nm激发下,不仅实现了 $\text{Er}^{3+}$ 离子上转换发光的有效增强,且有效降低了激光诱导的局部过热效应.赵宇亮课题组<sup>[20]</sup>通过将光敏剂与 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}@/\text{NaNdF}_4:\text{Yb}$ 核壳纳米晶体结合,在808 nm近红外光激发下,实现了生物体内癌细胞的光动力治疗.由此可见, $\text{Nd}^{3+}$ 离子敏化的上转换纳米发光材料在生物医学中具有巨大的应用潜力.

在生物医学应用中,生物组织的“光学窗口”介于红光发射(600—700 nm)和近红外发射(700—1100 nm)之间<sup>[21]</sup>.因而,采用近红外光激发实现稀土纳米上转换发光材料高强度、高纯度的单带红光上转换发射已经成为一种新的挑战.迄今为止,研究者们已通过提高 $\text{Yb}^{3+}$ 离子的掺杂浓度或者引入 $\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Pb}^{2+}$ 等金属离子,实现了稀土上转换发光材料中 $\text{Er}^{3+}$ 离子及 $\text{Ho}^{3+}$ 离子单带红光上转换发射<sup>[22–24]</sup>.在前期工作中,本课题组通过共掺杂 $\text{Ce}^{3+}$ 离子,借助 $\text{Ce}^{3+}$ 离子与 $\text{Ho}^{3+}$ 离子之间交叉弛豫(cross-relaxation, CR)过程,即 ${}^5\text{S}_2({}^5\text{F}_4)$  ( $\text{Ho}^{3+}$ ) +  ${}^2\text{F}_{5/2}$  ( $\text{Ce}^{3+}$ )  $\rightarrow$   ${}^5\text{F}_5$  ( $\text{Ho}^{3+}$ ) +  ${}^2\text{F}_{7/2}$  ( $\text{Ce}^{3+}$ )和 ${}^5\text{I}_6$  ( $\text{Ho}^{3+}$ ) +  ${}^2\text{F}_{5/2}$  ( $\text{Ce}^{3+}$ )  $\rightarrow$   ${}^5\text{I}_7$  ( $\text{Ho}^{3+}$ ) +  ${}^2\text{F}_{7/2}$  ( $\text{Ce}^{3+}$ ),在 $\text{NaYF}_4$ ,  $\text{NaLuF}_4$ 及 $\text{LaF}_3$ 纳米晶体中均实现了 $\text{Ho}^{3+}$ 离子的上转换发光由绿光向红光转变<sup>[25–27]</sup>.然而,研究发现:当掺杂 $\text{Ce}^{3+}$ 离子浓度增加到12%后,尽管可获取单色性较好的红光发射,但由于 $\text{Ho}^{3+}$ 离子将部分激发能传递给了 $\text{Ce}^{3+}$ 离子,导致红光发射强度减弱,因而不利于该类纳米晶体在生物医学中应用.

为此,基于课题前期研究工作,本文将以具有红光发射的 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}$ 纳米晶体为研究对象,借助外延生长技术,构建 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Ce}^{3+}@/\text{NaYF}_4$ 纳米核壳结构,并在其外壳中引入不同浓度的 $\text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{Nd}^{3+}$ 离子.在不同的激发条件下,通过调控外壳中 $\text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{Nd}^{3+}$ 离子掺杂浓度,实现 $\text{Ho}^{3+}$ 离子的红光发射增强.同时,在980 nm和800 nm双波长共同激发条件下,研究 $\text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{Nd}^{3+}$ 离子共掺时 $\text{Ho}^{3+}$ 离子的上转换红光发射特性.并根据不同的核壳纳米晶体的上转换发射特性及动力学过程,对其增强机理进行讨论.希望通过所构建核壳结构不仅可以有效降低表面淬灭效应及局部热效应所引起的能量损失,且可实现 $\text{Ho}^{3+}$ 离子能量的二次补充,增强红光发射强度,为进一步扩展其在生物医学中的应用提供新材料.

## 2 实验

### 2.1 实验材料

十八烯( $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ , ODE)、 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9%)、 $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9%)、 $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9%)、 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9%)和 $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9%)均从上海麦克林生化科技有限公司购买.油酸( $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ , OA)购买自阿法埃莎化学有限公司. $\text{NaOH}$  ( $\geq 96.0\%$ )、 $\text{NH}_4\text{F}$  ( $\geq 96.0\%$ )、甲醇、环己烷和无水乙醇由国药集团化学试剂有限公司生产.实验中使用的化学药品均为分析纯.

### 2.2 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}$ 纳米晶体的制备

以高温共沉淀法合成 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}$ 纳米晶体<sup>[28]</sup>.具体制备流程如下:首先将称量的2.0 mmol的 $\text{RECl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{RE} = \text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ )加入含有30.0 mL十八烯和12.0 mL油酸的四口烧瓶中,随后升温至160 °C并保持1 h.待溶液温度降至90 °C后,将制备好的10.0 mL  $\text{NaOH}$  (5.0 mmol)和20.0 mL  $\text{NH}_4\text{F}$  (8.0 mmol)甲醇溶液缓慢加入四口烧瓶中,并在30 °C下反应1 h.接下来,将反应液升温至108 °C并配合真空泵将多余的甲醇和水汽蒸发掉,抽真空30 min后升温至300 °C并保持1.5 h.最后,将反应液冷却至室温,用环己烷和无水乙醇对反应液

洗涤并离心数次得到  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}$  纳米晶体. 整个样品溶液制备过程均在氩气环境下完成.

### 2.3 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}@$ $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 核壳纳米晶体的制备

在上述制备核心纳米晶体的基础上, 基于外延生长技术合成  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}@$  $\text{NaYF}_4:x\%\text{Yb}^{3+}/y\%\text{Nd}^{3+}$  ( $x = 0, 5, 10, 15; y = 5, 10, 20, 30, 40$ ) 核壳纳米晶体, 具体制备流程与核心纳米晶体的制备流程相似. 首先, 将称量的 1.0 mmol 的  $\text{RECl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{RE} = \text{Y}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ ) 加入含有 30.0 mL 十八烯和 12.0 mL 油酸的四口烧瓶中, 随后升温至 160 °C 并保持 1 h. 待溶液温度降至 90 °C 后, 将上述制备好的  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}$  纳米晶体环己烷溶液,  $\text{NaOH}$  (5.0 mmol) 和  $\text{NH}_4\text{F}$  (8.0 mmol) 甲醇溶液缓慢加入四口烧瓶中, 并在 30 °C 下反应 1 h. 后续实验流程均与核心纳米晶体的制备流程一致, 整个样品溶液制备过程也均在氩气环境下完成.

### 2.4 样品表征与光谱测试

实验制备的样品的晶体结构和形貌借助 X-射线衍射仪 (XRD, Rigaku/Dmax-rB,  $\text{Cu K}\alpha$  irradiation,  $\lambda = 0.15406$  nm) 及透射电子显微镜 (TEM) 进行表征. 采用波长为 800 nm 的半导体激光器和波长为 980 nm 的半导体激光器作为激发源. 光谱采集和记录用焦距为 0.75 cm 的三光栅单色仪 (SP2750i)、电荷耦合器件 (CCD 系统 (ACTON, PIXIS/00)) 组成. 荧光寿命采用爱丁堡 FLS980 测试完成. 测量时根据光谱采集需要选用合适的滤波片, 且所有光谱学测试均在室温下进行.

## 3 结果讨论

### 3.1 晶体结构及形貌

图 1 为  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}$  纳米晶体及相应核壳纳米晶体的 XRD 图谱. 从图 1 可以清楚地看出样品尖锐的衍射峰及相对位置均与  $\text{NaYF}_4$  (JCPDS card 16-0034) 标准图一致, 且未观察到其他衍射峰, 其结果表明所制备的样品均具有纯六方相晶体结构. 同时发现当  $\text{NaYF}_4:20\%$

$\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}$  纳米晶体包覆不同壳层时, 其相应核壳结构的衍射峰强度也明显增强, 进而表明样品的结晶度也有所提高.  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}@$  $\text{NaYF}_4:0-15\%\text{Yb}^{3+}$  及  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}@$  $\text{NaYF}_4:15\%\text{Yb}^{3+}/10\%-40\%\text{Nd}^{3+}$  核壳结构的 XRD 图谱详见补充材料图 S1 (online).

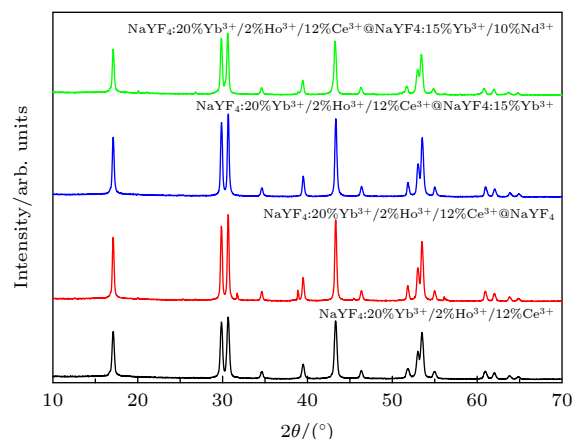


图 1  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}$  纳米晶体及相应核壳纳米晶体的 XRD 图

Fig. 1. The XRD patterns of  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}$  nanoparticles (NPs) and core-shell (CS) structures.

图 2 为  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}$  纳米晶体及相应核壳纳米晶体的 TEM 图和粒径分布图. 由图 2(a) 可知,  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}$  纳米晶体形貌为较为均一的纳米球, 其平均尺寸约为 33.76 nm. 当包覆不同敏化离子掺杂的  $\text{NaYF}_4$  壳层后, 核壳纳米晶体呈现出椭球状, 其平均尺寸分别为 46.07, 45.10 和 42.55 nm, 如图 2(b)—(d) 所示. 显然, 包覆壳层后的颗粒尺寸均明显大于纳米核晶体的尺寸, 进而表明  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}$  晶体被包覆成功, 即成功构建了不同尺寸的核壳结构. 其他相应不同核壳结构的 TEM 图及其粒径分布图详见补充材料图 S2 (online).

### 3.2 上转换发射特性

图 3(a) 为在近红外光 980 nm 激发下,  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}$  纳米晶体及  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}@$  $\text{NaYF}_4:0-15\%\text{Yb}^{3+}$  核壳纳米晶体的上转换发射光谱. 可以清晰地观察到  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}$  纳米晶体中  $\text{Ho}^{3+}$  离子主要展现出了较强的红光发射, 源自于

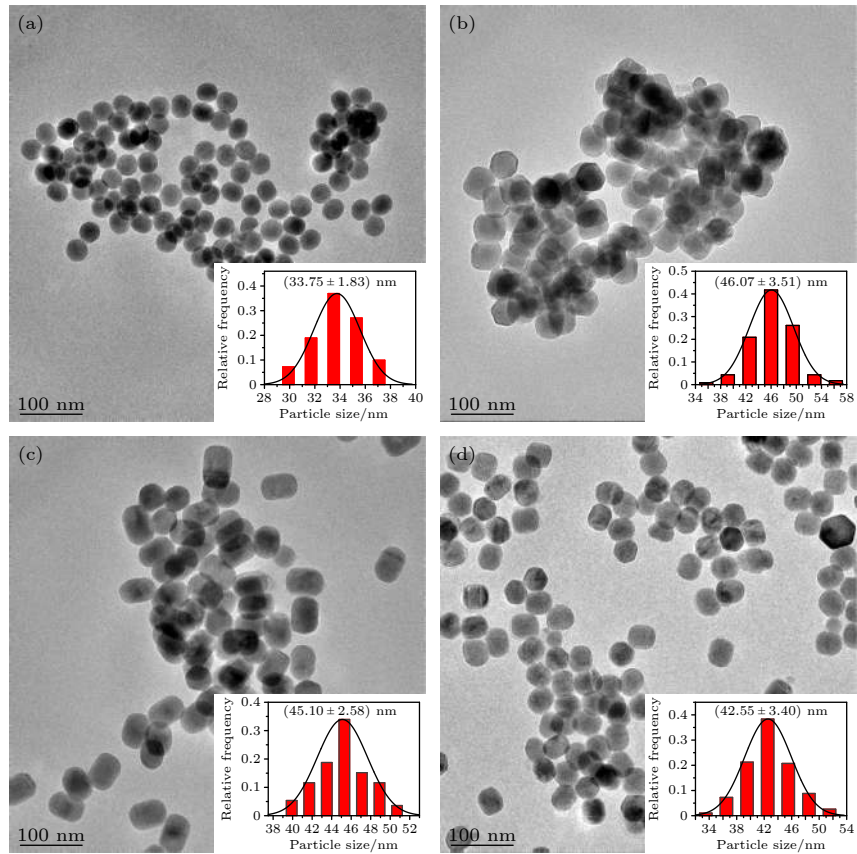


图 2 (a)  $\text{NaYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/12\% \text{Ce}^{3+}$  纳米晶体、(b)  $\text{NaYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/12\% \text{Ce}^{3+} @ \text{NaYF}_4$  核壳纳米晶体、(c)  $\text{NaYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/12\% \text{Ce}^{3+} @ \text{NaYF}_4:15\% \text{Yb}^{3+}$  核壳纳米晶体和 (d)  $\text{NaYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/12\% \text{Ce}^{3+} @ \text{NaYF}_4:15\% \text{Yb}^{3+}/10\% \text{Nd}^{3+}$  核壳纳米晶体的 TEM 图, 插图分别为相应的粒径尺寸分布图

Fig. 2. The TEM images and size distribution of the (a)  $\text{NaYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/12\% \text{Ce}^{3+}$  NPs, (b)  $\text{NaYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/12\% \text{Ce}^{3+} @ \text{NaYF}_4$  CS NPs, (c)  $\text{NaYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/12\% \text{Ce}^{3+} @ \text{NaYF}_4:15\% \text{Yb}^{3+}$  CS NPs, and (d)  $\text{NaYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/12\% \text{Ce}^{3+} @ \text{NaYF}_4:15\% \text{Yb}^{3+}/10\% \text{Nd}^{3+}$  CS NPs.

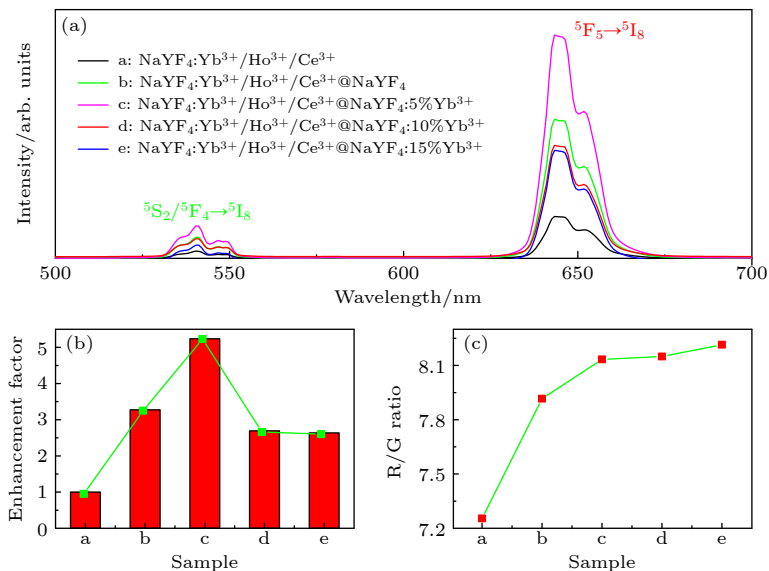


图 3 在近红外光 980 nm 激发下,  $\text{NaYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/12\% \text{Ce}^{3+}$  纳米晶体和  $\text{NaYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/12\% \text{Ce}^{3+} @ \text{NaYF}_4:x\% \text{Yb}^{3+}$  ( $x = 0, 5, 10, 15$ ) 核壳纳米晶体的 (a) 上转换发射光谱、(b) 增强因子和 (c) 红绿比图

Fig. 3. (a) Upconversion (UC) emission spectra, (b) enhancement factor and (c) R/G ratio of  $\text{NaYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/12\% \text{Ce}^{3+}$  NPs and  $\text{NaYF}_4:20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}/12\% \text{Ce}^{3+} @ \text{NaYF}_4:x\% \text{Yb}^{3+}$  ( $x = 0, 5, 10, 15$ ) CS NPs under the excitation of a 980 nm NIR laser.

$^5F_5 \rightarrow ^5I_8$  能级的辐射跃迁, 其较弱的绿光发射, 主要源于  $^5S_2/^5F_4 \rightarrow ^5I_8$  能级的辐射跃迁<sup>[29]</sup>. 当  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}$  纳米晶体包覆  $\text{NaYF}_4$  惰性壳, 并在其壳层中引入不同浓度  $\text{Yb}^{3+}$  离子时, 结果发现: 当  $\text{Yb}^{3+}$  离子的掺杂浓度从 0 增加到 15% 时,  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}@$   $\text{NaYF}_4:x\%\text{Yb}^{3+}$  核壳纳米晶体的红光发射强度先增加而后减小. 当  $\text{Yb}^{3+}$  离子的掺杂浓度为 5% 时,  $\text{Ho}^{3+}$  离子的红光发射最强, 为  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}$  纳米晶体红光发射强度的 5.2 倍. 同时观测到  $\text{Ho}^{3+}$  离子的红绿比由 7.2 增加至 8.2, 如图 3(c) 所示. 由此可见, 构建  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}@$   $\text{NaYF}_4:x\%\text{Yb}^{3+}$  核壳纳米晶体不仅可以有效地增强其上转换发射强度, 也可以进一步提高红绿比.

图 4(a) 为在近红外光 800 nm 激发下,  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}@$   $\text{NaYF}_4:15\%\text{Yb}^{3+}/x\%\text{Nd}^{3+}$  ( $x = 5, 10, 15, 20, 30, 40$ ) 核壳纳米晶体的上转换发射光谱. 结果发现: 随着外壳中  $\text{Nd}^{3+}$  离子的掺杂浓度由 5% 增加至 40%,  $\text{Ho}^{3+}$  离子的红光发射强度先增加而后减小, 但红绿比则由 4.9 增加至 8.0. 当  $\text{Nd}^{3+}$  离子的掺杂浓度为 20% 时,  $\text{Ho}^{3+}$  离子的红光发射最强, 约为  $\text{Nd}^{3+}$  离子掺杂浓度为 5% 时的 6.1 倍, 如图 4(b) 所示. 同时, 在 800 nm 近红外光激发下,  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}$

@  $\text{NaYF}_4:x\%\text{Nd}^{3+}$  ( $x = 5, 10, 15, 20, 30$ ) 核壳纳米晶体的上转换发射光谱详见补充材料图 S3 (online). 结果发现: 随着  $\text{Nd}^{3+}$  离子掺杂浓度的增加其发射强度同样是先增加后减弱, 表明在其外壳中单掺杂  $\text{Nd}^{3+}$  离子也可实现红光发射的增强. 但在近红外光 800 nm 激发下, 与  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}@$   $\text{NaYF}_4:15\%\text{Yb}^{3+}/20\%\text{Nd}^{3+}$  核壳纳米晶体相比,  $\text{Ho}^{3+}$  离子在  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}@$   $\text{NaYF}_4:15\%\text{Yb}^{3+}/20\%\text{Nd}^{3+}$  核壳纳米晶体中的红光发射强度增加了 3.5 倍, 详见补充材料图 S3 (online). 由此可见, 当  $\text{Nd}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}$  离子共同掺杂时, 其增强效果远高于壳层中单独掺杂  $\text{Nd}^{3+}$  离子的增强效果.

### 3.3 上转换红光发射机理

为了解释构建核壳结构对  $\text{Ho}^{3+}$  离子上转换红光发射特性的增强机理. 首先, 分别以  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}@$   $\text{NaYF}_4:5\%\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}@$   $\text{NaYF}_4:15\%\text{Yb}^{3+}/20\%\text{Nd}^{3+}$  核壳纳米晶体为研究对象, 通过改变激发功率, 研究  $\text{Ho}^{3+}$  离子上转换发射强度与其激发功率之间的依赖关系, 如图 5 所示. 图 5(a) 为在近红外光 980 nm 激发下,  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}@$   $\text{NaYF}_4:5\%\text{Yb}^{3+}$  核壳纳米晶体在不同激发功率下的上转换发射光谱. 随着激发功率

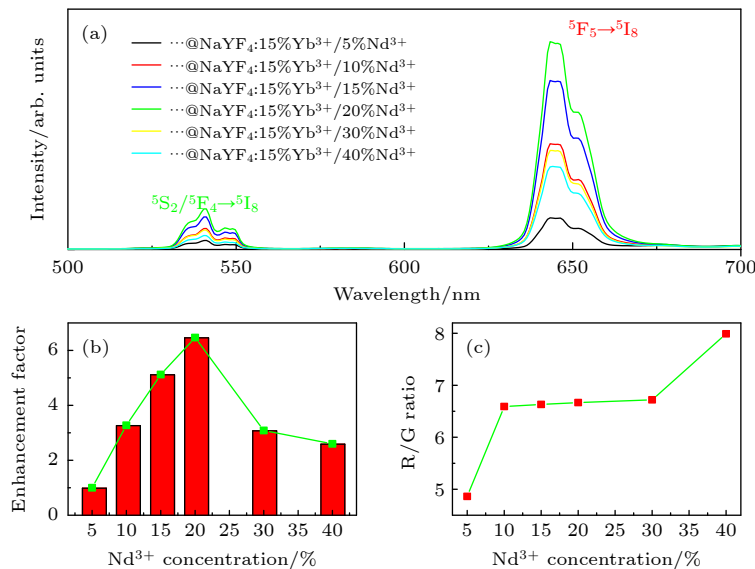


图 4 在近红外光 800 nm 激发下,  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}@$   $\text{NaYF}_4:15\%\text{Yb}^{3+}/x\%\text{Nd}^{3+}$  ( $x = 5, 10, 15, 20, 30, 40$ ) 核壳纳米晶体的 (a) 上转换发射光谱、(b) 增强因子和 (c) 红绿比图

Fig. 4. (a) The UC emission spectra, (b) enhancement factor and (c) R/G ratio of  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}@$   $\text{NaYF}_4:15\%\text{Yb}^{3+}/x\%\text{Nd}^{3+}$  ( $x = 5, 10, 15, 20, 30, 40$ ) CS NPs under the excitation of an 800 nm NIR laser.

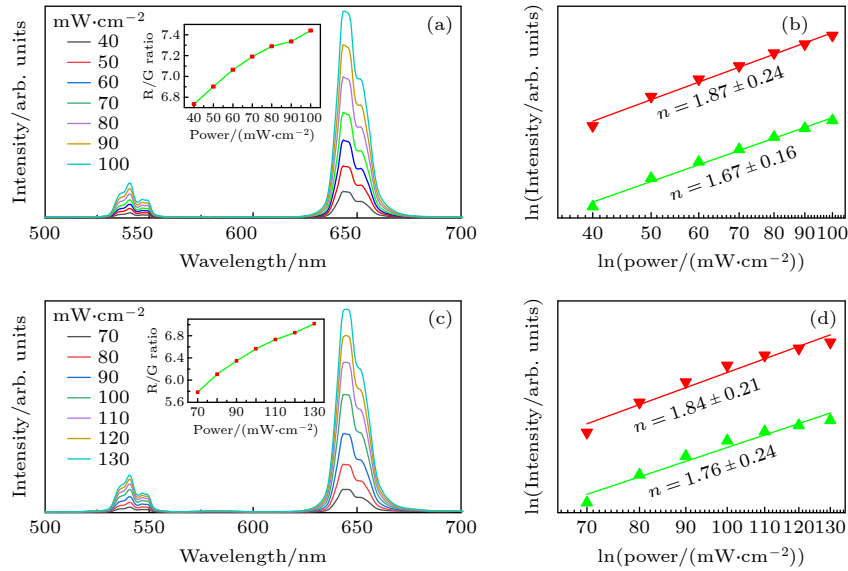


图 5 (a) 在 980 nm 近红外光激发下,  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}@\text{NaYF}_4:5\%\text{Yb}^{3+}$  核壳纳米晶体和 (c) 在 800 nm 近红外光激发下,  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}@\text{NaYF}_4:15\%\text{Yb}^{3+}/20\%\text{Nd}^{3+}$  核壳纳米晶体的上转换发射光谱, 插图分别为其随激发功率变化的红绿比图; (b) 和 (d) 为对应的发光强度与激发功率间的依赖关系

Fig. 5. (a) and (c) The UC emission spectra and corresponding R/G ratio, (b) and (d) UC emission intensity versus excitation power of  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}@\text{NaYF}_4:5\%\text{Yb}^{3+}$  CS NPs with 980 nm excitation power increasing from 40 mW to 100 mW (a), (b) and  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}@\text{NaYF}_4:15\%\text{Yb}^{3+}/20\%\text{Nd}^{3+}$  CS NPs with 800 nm excitation power increasing from 70 mW to 130 mW (c), (d).

的增加,  $\text{Ho}^{3+}$  离子整体发光强度也随之增强, 且红绿比明显增加. 根据图 5(b) 绿光和红光发射强度随其激发功率变化的依赖关系可知, 在非饱和状态下,  $\text{Ho}^{3+}$  离子的红光和绿光发射所需的光子数  $n = 1.87$  和  $n = 1.67$ , 且接近于 2, 表明红光和绿光发射都是双光子激发过程. 同样, 在 800 nm 近红外光激发下, 当其激发功率增加时,  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}@\text{NaYF}_4:15\%\text{Yb}^{3+}/20\%\text{Nd}^{3+}$  核壳纳米晶体的发射强度均随激发功率增加而增加, 如图 5(c) 所示. 根据图 5(d) 相应的泵浦功率依赖关系可得, 当  $\text{Yb}^{3+}$  与  $\text{Nd}^{3+}$  共掺杂时, 其  $\text{Ho}^{3+}$  离子的上转换红光和绿光发射同样为双光子过程. 由此可见, 无论  $\text{NaYF}_4$  壳层引入  $\text{Yb}^{3+}$  离子或者  $\text{Nd}^{3+}$  离子与  $\text{Yb}^{3+}$  离子共掺时,  $\text{Ho}^{3+}$  离子的红光和绿光发射均为双光子过程, 进而表明: 在外壳中引入的不同敏化离子, 并没有导致  $\text{Ho}^{3+}$  离子的红光和绿光发射布居过程发生明显改变. 此外, 随着激发功率的增加,  $\text{Ho}^{3+}$  离子在这两种不同的核壳结构中的红绿比也在不断增加, 其原因是由于高功率激发下  $\text{Ho}^{3+}$  间发生交叉弛豫过程或  $\text{Ho}^{3+}$  与  $\text{Yb}^{3+}$  之间发生了能量反向传递过程所导致, 相似的现象在高功率激发下的  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$  纳米晶体中也被观察到<sup>[30]</sup>.

为了进一步解释  $\text{Ho}^{3+}$  在不同核壳结构中红光增强机理, 根据  $\text{NaYF}_4$  壳层中引入不同敏化离子的上转换发射光谱, 在 980 nm 或者 800 nm 近红外光激发下, 其可能的能量传递 (Energy transfer, ET) 过程及其跃迁过程如图 6 所示. 当  $\text{NaYF}_4$  外壳引入  $\text{Yb}^{3+}$  离子, 在 980 nm 近红外光激发下, 壳与核中的  $\text{Yb}^{3+}$  均可获取激发能, 并通过  $\text{Yb}^{3+}$  (壳)  $\rightarrow$   $\text{Yb}^{3+}$  (核)  $\rightarrow$   $\text{Ho}^{3+}$  (核) 或  $\text{Yb}^{3+}$  (壳)  $\rightarrow$   $\text{Ho}^{3+}$  (核) 两条能量传递通道将能量传递给  $\text{Ho}^{3+}$  离子, 实现激发态  $^5\text{I}_6$ ,  $^5\text{F}_5$  和  $^5\text{S}_2/^5\text{F}_4$  能级粒子数的布居及增强, 进而实现发射增强. 同时其包覆的  $\text{NaYF}_4$  外壳也可有效降低  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}$  纳米核晶体的表面淬灭效应. 而当其外壳共掺杂  $\text{Nd}^{3+}$  离子与  $\text{Yb}^{3+}$  离子时, 在 800 nm 近红外光激发下,  $\text{Ho}^{3+}$  离子可通过  $\text{Nd}^{3+}$  (壳)  $\rightarrow$   $\text{Yb}^{3+}$  (壳)  $\rightarrow$   $\text{Yb}^{3+}$  (核)  $\rightarrow$   $\text{Ho}^{3+}$  (核) 或  $\text{Nd}^{3+}$  (壳)  $\rightarrow$   $\text{Yb}^{3+}$  (核)  $\rightarrow$   $\text{Ho}^{3+}$  (核) 两条能量传递通道获取激发能, 实现激发态  $^5\text{I}_6$ ,  $^5\text{F}_5$  和  $^5\text{S}_2/^5\text{F}_4$  粒子数布居及增强. 此外, 由补充材料图 S3 (online) 可知,  $\text{Nd}^{3+}$  离子与  $\text{Yb}^{3+}$  离子共掺时的发光强度远高于单掺  $\text{Nd}^{3+}$  离子时的发光强度, 进而证实了  $\text{Nd}^{3+}$  (壳)  $\rightarrow$   $\text{Yb}^{3+}$  (壳)  $\rightarrow$   $\text{Yb}^{3+}$  (核)  $\rightarrow$   $\text{Ho}^{3+}$  (核) 通道的能量传递效率要远高于  $\text{Nd}^{3+}$  (壳)  $\rightarrow$   $\text{Yb}^{3+}$  (核)  $\rightarrow$   $\text{Ho}^{3+}$  (核) 通道的能量

传递效率,这主要是由于壳中 Yb<sup>3+</sup>离子有效缩短壳中的 Nd<sup>3+</sup>和核中的 Yb<sup>3+</sup>之间的距离,从而促进了从 Nd<sup>3+</sup>到 Yb<sup>3+</sup>离子的能量转移效率,有助于壳层中的 Nd<sup>3+</sup>离子高效地传递能量到核中的 Ho<sup>3+</sup>离子<sup>[31,32]</sup>.由此可见,在其外壳中引入不同的敏化离子,不仅可实现发射增强,且可调控其激发波长,拓展材料应用领域.然而,根据图 3(a)和图 4(a)可知,并不是掺杂敏化离子浓度越高,发光就越强.当掺杂浓度过高时,其发射强度反而减弱,其原因在于敏化离子浓度较高时,可能会导致离子间的能量反向传递或者离子间交叉弛豫过程发生得更加猖狂,导致发射强度减弱,其高浓度下红绿比的增加便可证实该过程的发生<sup>[33,34]</sup>.

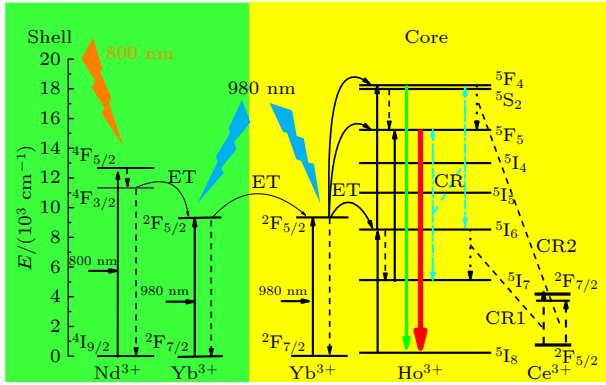


图 6 Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> 和 Ce<sup>3+</sup>离子的能级图和可能的上转换跃迁机理  
Fig. 6. Energy level diagrams of Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup> ions as well as proposed UC mechanisms.

为了进一步证实 NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Ho<sup>3+</sup>/12%Ce<sup>3+</sup>纳米晶体包覆 NaYF<sub>4</sub>壳后 Ho<sup>3+</sup>离子红光发射增强机理及不同壳层离子之间的相互作用.在近红外 980 nm 脉冲激光激发下,以 NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Ho<sup>3+</sup>/12%Ce<sup>3+</sup>@NaYF<sub>4</sub>:x%Yb<sup>3+</sup> (x=

0, 5, 10, 15) 核壳纳米晶体为研究对象,对其 Ho<sup>3+</sup>离子 (<sup>5</sup>F<sub>5</sub> 能级) 红光发光寿命进行了测试,如图 7 所示. Ho<sup>3+</sup>离子的红光上转换发射寿命经双指数函数拟合,其平均衰减寿命由 (1) 式可得<sup>[35]</sup>:

$$\bar{\tau} = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2}, \quad (1)$$

其中, A<sub>1</sub> 和 A<sub>2</sub> 均为常数, τ<sub>1</sub> 和 τ<sub>2</sub> 分别为指数拟合过程中短寿命及长寿命.根据拟合后所得数据,如表 1 所列,当 NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Ho<sup>3+</sup>/12%Ce<sup>3+</sup> 纳米晶体包覆 NaYF<sub>4</sub>壳且引入 Yb<sup>3+</sup>离子浓度到 5% 时,其 Ho<sup>3+</sup>离子红光发射的寿命得到明显的增加,这主要是由于 NaYF<sub>4</sub>壳层有效降低了发光中心的无辐射弛豫,且外壳中的 Yb<sup>3+</sup>离子传递更多能量实现了 <sup>5</sup>F<sub>5</sub> 能级粒子数布居的增加.同时根据 <sup>5</sup>F<sub>5</sub> 能级布居时间,即上升时间可知, Ho<sup>3+</sup>离子 <sup>5</sup>F<sub>5</sub>

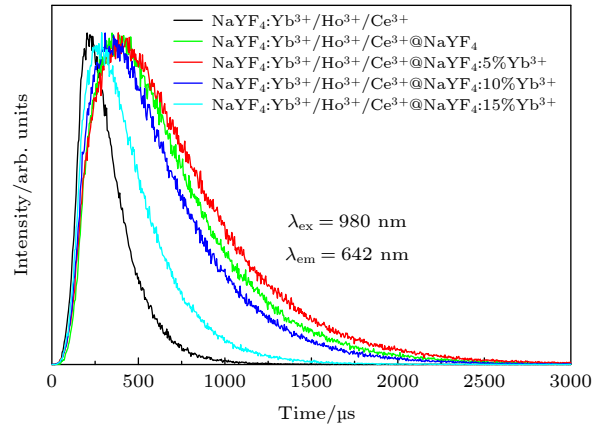


图 7 在 980 nm 近红外光激发下, NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Ho<sup>3+</sup>/12%Ce<sup>3+</sup>纳米晶体和 NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Ho<sup>3+</sup>/12%Ce<sup>3+</sup>@NaYF<sub>4</sub>:x%Yb<sup>3+</sup> (x = 0, 5, 10, 15) 核壳纳米晶体的上转换红光发射的寿命衰减曲线

Fig. 7. Luminescence lifetimes of NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Ho<sup>3+</sup>/12%Ce<sup>3+</sup>NPs and NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Ho<sup>3+</sup>/12%Ce<sup>3+</sup>@NaYF<sub>4</sub>:x%Yb<sup>3+</sup> (x = 0, 5, 10, 15) CS NPs under 980 nm excitation at 642 nm.

表 1 NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Ho<sup>3+</sup>/12%Ce<sup>3+</sup>纳米晶体和 NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Ho<sup>3+</sup>/12%Ce<sup>3+</sup>@NaYF<sub>4</sub>:x%Yb<sup>3+</sup>核壳纳米晶体的上转换红光发射的荧光寿命

Table 1. Luminescence lifetimes of NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Ho<sup>3+</sup>/12%Ce<sup>3+</sup> NPs and NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Ho<sup>3+</sup>/12%Ce<sup>3+</sup>@NaYF<sub>4</sub>:x%Yb<sup>3+</sup> (x = 0, 5, 10, 15) CS NPs under 980 nm excitation at 642 nm.

Samples	Lifetime/μs
a: NaYF <sub>4</sub> :20%Yb <sup>3+</sup> /2%Ho <sup>3+</sup> /12%Ce <sup>3+</sup>	208.7 ± 4.7
b: NaYF <sub>4</sub> :20%Yb <sup>3+</sup> /2%Ho <sup>3+</sup> /12%Ce <sup>3+</sup> @NaYF <sub>4</sub>	555.4 ± 4.1
c: NaYF <sub>4</sub> :20%Yb <sup>3+</sup> /2%Ho <sup>3+</sup> /12%Ce <sup>3+</sup> @NaYF <sub>4</sub> :5%Yb <sup>3+</sup>	667.6 ± 5.7
d: NaYF <sub>4</sub> :20%Yb <sup>3+</sup> /2%Ho <sup>3+</sup> /12%Ce <sup>3+</sup> @NaYF <sub>4</sub> :10%Yb <sup>3+</sup>	499.8 ± 1.7
e: NaYF <sub>4</sub> :20%Yb <sup>3+</sup> /2%Ho <sup>3+</sup> /12%Ce <sup>3+</sup> @NaYF <sub>4</sub> :15%Yb <sup>3+</sup>	321.8 ± 1.3



能级粒子数布居时间随着  $\text{Yb}^{3+}$  离子的引入明显增加, 进而证实  $\text{Ho}^{3+}$  离子的布居主要是通过  $\text{Yb}^{3+}$  (壳)  $\rightarrow$   $\text{Yb}^{3+}$  (核)  $\rightarrow$   $\text{Ho}^{3+}$  (核) 过程来完成的. 然而, 当外壳中  $\text{Yb}^{3+}$  离子的掺杂浓度逐渐增加时, 则  $\text{Yb}^{3+}$  离子将传递更多的激发能给周围的  $\text{Ho}^{3+}$  离子, 导致其饱和吸收, 进而引起  $\text{Ho}^{3+}$  离子间的交叉弛豫及  $\text{Ho}^{3+}$  与  $\text{Yb}^{3+}$  离子之间能量反向传递过程的发生, 使得其发光寿命降低<sup>[36]</sup>. 因此, 根据  $\text{Ho}^{3+}$  离子红光发射寿命的变化进一步证实构建核壳结构并适当引入敏化离子, 不仅降低了表面淬灭效应, 而且进一步提高了上转换红光发射强度.

### 3.4 双波长共激发

在  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}$  @  $\text{NaYF}_4$  核壳纳米晶体中, 若在其  $\text{NaYF}_4$  外壳中同时引入  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Nd}^{3+}$  离子, 那么该纳米晶体则可以被 980 nm 及 800 nm 近红外光分别激发及共同激发. 与单波长激发相比, 两种或多种波长的共同激发则可有效提高能量转移和激活剂离子激发态吸收的效率, 增加了上转换发射强度, 如中国科学院福建物质结构研究所王元生课题组<sup>[37]</sup> 在所制备的  $\text{NaGdF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$  纳米晶体中也报道过类似的现象. 基于双波长激发的增强效应, 以  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}$  @  $\text{NaYF}_4:15\%\text{Yb}^{3+}/20\%\text{Nd}^{3+}$  核壳纳米晶体为研究对象, 在 800 和 980 nm 近红外光的共同激发下, 对其上转换发射的增强效应进行研究. 从图 8 可以看出, 在 800 和 980 nm 近红外光的共同激发下,  $\text{Ho}^{3+}$  离子的红光发射强度明显高于 800 和 980 nm 近红外光单独激发下的红光发射强度及其强度之和, 约增加 1.22 倍, 该结果表明双波长共同激发的增强作用不

是单波长激发的简单求和, 而是发生了协同效应, 有效降低多声子弛豫引起的能量损失, 优化激发态的吸收效率, 从而提高发射强度<sup>[38–40]</sup>.

为了证实  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}$  @  $\text{NaYF}_4:15\%\text{Yb}^{3+}/20\%\text{Nd}^{3+}$  核壳纳米晶体在双波长共同激发下协同效应的发生, 研究了红光和绿光发射强度对其激发功率的依赖关系, 如图 9 所示. 在 800 nm 和 980 nm 近红外光的共同激发下, 将 800 nm 近红外光的激发功率保持不变, 约为 120 mW, 并将 980 nm 近红外光激发功率从 0 增加到 200 mW 时, 发现  $\text{Ho}^{3+}$  离子的发射强度先增加后减少, 但红绿比却一直在增加, 如图 9(a)–(c) 所示. 同样, 将 980 nm 近红外光的激发功率保持不变, 约为 120 mW, 当 800 nm 近红外光激发功率从 0 增加到 160 mW 时, 也观察到了相似的现象, 如图 9(d)–(f) 所示. 同时, 基于发射光对其激发功率的依赖关系, 得到绿光和红光发射所需的光子数均接近 1, 而不是 2, 如补充材料图 S4 (online) 所示. 由此可见, 在双波长激发下, 该过程是同时吸收 1 个 980 nm 和 1 个 800 nm 光子, 而不是单一波长激发的双光子过程, 进而可表明在双波长同时激发下, 上转换发射过程中存在着与单波长激发下不同的激发态吸收机制, 即协同效应的发生<sup>[38–41]</sup>. 同时研究发现在双波长共同激发下, 核壳纳米晶体对不同激发光的功率响应是不相同的, 进而表明这两种不同光子之间的协同效应倍受激发功率影响, 其激发光功率的改变可为调控其发光强度提供新方法及其应用的拓展. 而对于 980 nm 或 800 nm 近红外光激发功率增加到一定值时, 核壳纳米晶体的上转换发射强度则会降低, 这是由于中间激发态耗尽而引起的强度饱和所致<sup>[41]</sup>.

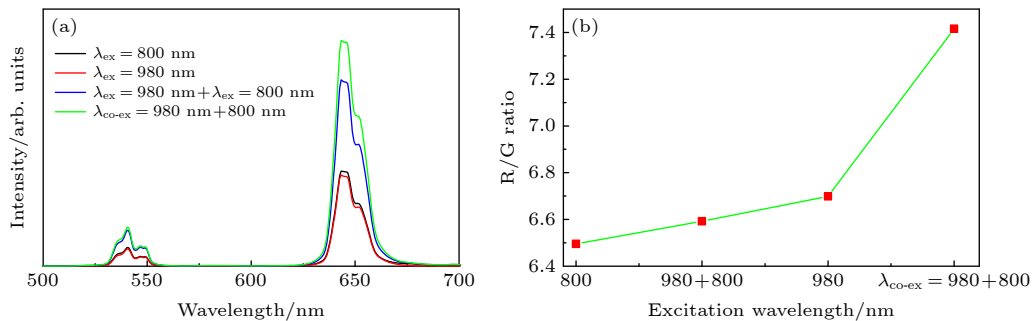


图 8 分别在 980 nm 激发下、800 nm 激发下、980 nm 和 800 nm 共同激发下  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}$  @  $\text{NaYF}_4:15\%\text{Yb}^{3+}/20\%\text{Nd}^{3+}$  核壳纳米晶体的 (a) 上转换发射光谱和 (b) 红绿比图

Fig. 8. (a) The UC emission spectra and (b) R/G ratio of  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}$  @  $\text{NaYF}_4:15\%\text{Yb}^{3+}/20\%\text{Nd}^{3+}$  CS NPs under 980 nm, 800 nm and simultaneous 980 nm + 800 nm excitation.

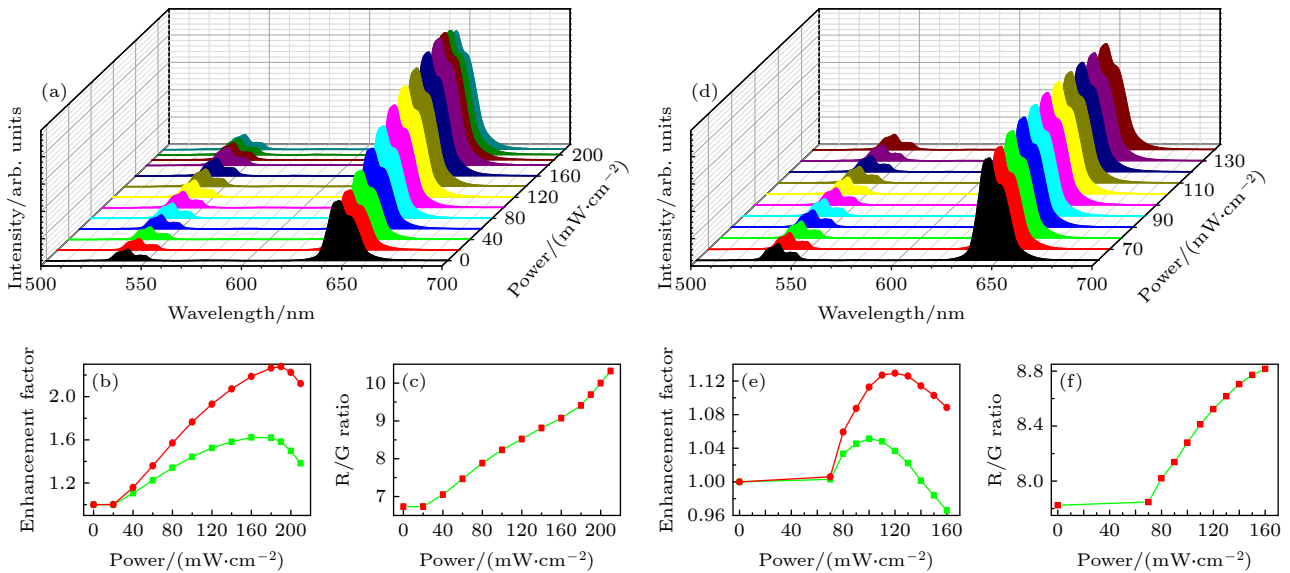


图9 NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Ho<sup>3+</sup>/12%Ce<sup>3+</sup>@NaYF<sub>4</sub>:15%Yb<sup>3+</sup>/20%Nd<sup>3+</sup>核壳纳米晶体在(a)不同980 nm激光功率下,固定800 nm激光功率为120 mW时和(d)不同800 nm激光功率下,固定980 nm激光功率为120 mW时的上转换发射光谱;(b)和(e)为其对应的随不同波长激发功率变化的增强因子图;(c)和(f)为其对应的随不同波长激发功率变化的红绿比图

Fig. 9. (a), (d) The UC emission spectra, (b), (e) enhancement factor and (c), (f) R/G ratio of NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Ho<sup>3+</sup>/12%Ce<sup>3+</sup>@NaYF<sub>4</sub>:15%Yb<sup>3+</sup>/20%Nd<sup>3+</sup> CS NPs on the excitation power of 980 nm with the power of 800 nm laser fixed at 120 mW ((a)–(c)) and NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Ho<sup>3+</sup>/12%Ce<sup>3+</sup>@NaYF<sub>4</sub>:15%Yb<sup>3+</sup>/20%Nd<sup>3+</sup> CS NPs on the excitation power of 800 nm with the power of 980 nm laser fixed at 120 mW ((d)–(f)).

## 4 结论

本文通过外延生长技术成功构建了 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup>@NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup>核壳纳米晶体. 通过调控壳层中敏化离子的掺杂浓度,在不同的激发条件下,实现了 Ho<sup>3+</sup>离子红光发射强度及其红绿比的有效增强. 包覆 NaYF<sub>4</sub> 惰性壳不仅可有效降低纳米核的表面淬灭效应,且可在其中引入不同的敏化离子建立新的能量传递通道及获取更多的激发能,实现 Ho<sup>3+</sup>离子的上转换红光发射强度增强. 在 980 nm 和 800 nm 近红外光共同激发时, NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Ho<sup>3+</sup>/12%Ce<sup>3+</sup>@NaYF<sub>4</sub>:15%Yb<sup>3+</sup>/20%Nd<sup>3+</sup>核壳纳米晶体展现出更强红光发射,其增强作用不是单波长激发的简单求和,而是由于双波长激发的协同效应所致. 该协同效应不仅可有效降低多声子弛豫引起的能量损失,而且可优化激发态的吸收效率及粒子数的布居过程. 由此可见,通过构建不同的核壳结构,不仅可在不同激发条件下提高 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup>晶体的上转换红光发射强度,而且双波长激发模式的增强效应可为稀土纳米颗粒在生物医学领域中的应用提供新思路.

## 参考文献

- [1] Sivakumar S, van Veggel F C J M, Raudsepp M 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 12464
- [2] 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-Eng.* **179** 107504
- [3] Shalav A, Richards B S, Trupke T, Trupke T, Krämer K W, Güdel H U 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 013505
- [4] An M Y, Cui J B, He Q, Wang L Y 2013 *J. Mater. Chem. B* **1** 1333
- [5] Li J J, Cheng F F, Huang H P, Li L L, Zhu J J 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 7855
- [6] Zhu Y R, Zhao S W, Zhou B, Zhu H, Wang Y F 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 18909
- [7] Chen X, Jin L M, Kong W, Sun T Y, Zhang W F, Zhang X H, Fan J, Yu S F, Wang F 2016 *Nat. Commun.* **7** 10304
- [8] Liang Y J, Noh H M, Xue J P, Choi H Y, Park S H, Choi B C, Kim J Y, Jeong J H 2017 *Mater. Design.* **130** 190
- [9] Campos-Gonçalves I, Costa B F O, Santos R F, Durães L 2017 *Mater. Design.* **130** 263
- [10] Szczeszak A, Jurga N, Lis F 2020 *Ceram. Int.* **46** 26382
- [11] Rakov N, Maciel G S, Sundheimer M L, Menezes L D S, Gomes A S L, Messaddeq Y, Cassanjes F C, Poirier G, Ribeiro S J L 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 6337
- [12] Liu Y F, Zhao J, Zhang Y, Zhang H F, Zhang Z L, Gao H P, Mao Y L 2019 *J. Alloy. Compd.* **810** 151761
- [13] Huang X Y, Lin J 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 7652
- [14] Zhan S P, Xiong J, Nie G Z, Wu S B, Hu J S, Wu X F, Hu S G, Zhang J, Gao Y Y, Liu Y X 2019 *Adv. Mater. Interfaces* **6** 1802089
- [15] Li X M, Zhang F, Zhao D Y 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 1346
- [16] Nie Z Y, Ke X X, Li D N, Zhao Y L, Zhu L L, Qiao R, Zhang X L 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 22959

- [17] Wang D, Xue B, Kong X G, Tu L P, Liu X M, Zhang Y L, Chang Y L, Luo Y S, Zhao H Y, Zhang H 2015 *Nanoscale* **7** 190
- [18] Wang Y F, Liu G Y, Sun L D, Xiao J W, Zhou J C, Yan C H 2013 *ACS Nano*. **7** 7200
- [19] Shi Z L, Duan Y, Zhu X J, Wang Q W, Li D D, Hu K, Feng W, Li F Y, Xu C X 2018 *Nanotechnology* **29** 094001
- [20] Xu B, Zhang X, Huang W J, Yang Y J, Ma Y, Gu Z J, Zhai T Y, Zhao Y L 2016 *J. Mater. Chem. B* **4** 2776
- [21] Cui X S, Cheng Y, Lin H, Wu Q P, Xu J, Wang Y S 2019 *J. Rare Earth*. **37** 573
- [22] Vetrone F, Boyer J C, Capobianco J A, Spgehini A, Bettinelli M 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 661
- [23] Tian G, Gu Z J, Zhou L J, Yin W Y, Liu X X, Yan L, Jin S, Ren W L, Xing G M, Li S J, Zhao Y L 2012 *Adv. Mater.* **24** 1226
- [24] Li Y, Wang G F, Pan K, Fan N Y, Liu S, Feng L 2013 *RSC Adv.* **3** 1683
- [25] Gao W, Kong X Q, Han Q Y, Chen Y, Zhang J, Zhao X, Yan X W, Liu J H, Shi J, Dong J 2018 *J. Lumin.* **202** 381
- [26] Yan X W, Wang Z 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]
- [27] Gao W, Dong J, Liu J H, Yan X W 2016 *J. Lumin.* **179** 562
- [28] Dong J, Zhang J, Han Q Y, Zhao X, Yan X W, Liu J H, Ge H B, Gao W 2019 *J. Lumin.* **207** 361
- [29] Gao W, Dong J, Yan X W, Liu L, Liu J H, Zhang W W 2017 *J. Lumin.* **192** 513
- [30] Gao W, Wang B Y, Han Q Y, Gao L, Wang Z J, Sun Z Y, Zhang B, Dong J 2020 *J. Alloy. Compd.* **818** 152934
- [31] Chen D Q, Liu L, Huang P, Ding M Y, Zhong J S, Ji Z G 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 2833
- [32] Li J C, Zhu X J, Xue M, Feng W, Ma R L, Li F Y 2016 *Inorg. Chem.* **55** 10278
- [33] Vetrone F, Naccache R, Mahalingam V, Morgan C G, Capobianco J A 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 2924
- [34] Kuang Y, Xu J T, Wang C, Li T Y, Gai S L, He F, Yang P P 2019 *Chem. Mater.* **31** 7898
- [35] Zhao J, Liu Y F, Zhou C P, Gao H P, Zhang H F, Mao Y L 2020 *J. Lumin.* **219** 116936
- [36] Gao D L, Zhang X Y, Chong B, Xiao G Q, Tian D P 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 4288
- [37] Wang J M, Lin H, Cheng Y, Cui X S, Gao Y, Ji Z L, Xu J, Wang Y S 2019 *Sensor Actuat. B-Chem.* **278** 165
- [38] Chen Z, Zhang X W, Zeng S F, Liu Z J, Ma Z J, Dong G P, Zhou S F, Liu X F, Qiu J R 2015 *Applied Physics Express* **8** 032301
- [39] Zhou J J, Deng J Y, Zhu H M, Chen X Y, Teng Y, Jia H, Xu S Q, Qiu J R 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 8023
- [40] Yang Y, Li W W, Mei B C, Song J H, Yi G Q, Zhou Z W, Liu J S 2019 *J. Lumin.* **213** 504
- [41] Li P, Guo L N, Zhang Z X, Li T S, Chen P L 2018 *Dyes and Pigments* **154** 242

# Enhancing red upconversion emission of $\text{Ho}^{3+}$ 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\*

Dong Jun   Zhang Chen-Xue   Cheng Xiao-Tong   Xing Yu   Han Qing-Yan  
 Yan Xue-Wen   Qi Jian-Xia   Liu Ji-Hong   Yang Yi   Gao Wei<sup>†</sup>

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

( Received 18 January 2021; revised manuscript received 23 March 2021 )

## Abstract

The red upconversion (UC) emission of  $\text{Ho}^{3+}$  ions is located in an “optical window” range of the biological tissue, which has great prospects in the biology application. In this work, the  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}@/\text{NaYF}_4:x\%\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}@/\text{NaYF}_4:15\%\text{Yb}^{3+}/x\%\text{Nd}^{3+}$  core-shell (CS) nanoparticles (NPs) are built based on the epitaxial growth technology by the high-temperature co-precipitation method in order to enhance red UC emission. The crystal structure and morphology of  $\text{NaYF}_4$  CS NPs are characterized by X-ray diffraction and transmission electron microscope. It can be found that the morphology of  $\text{NaYF}_4$  CS NPs changes from sphere into rod shape when coated with  $\text{NaYF}_4$  shell, and has a pure hexagonal-phase crystal structure. Under 980 nm excitation, the red UC emission intensity of  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}@/\text{NaYF}_4:5\%\text{Yb}^{3+}$  CS NPs is strongest and enhanced about 5.2 times than that of  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}$  NPs. Under 800 nm excitation, the red emission intensity of  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}@/\text{NaYF}_4:15\%\text{Yb}^{3+}/20\%\text{Nd}^{3+}$  CS NPs is increased about 6.1 times compared with that of the  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}@/\text{NaYF}_4:15\%\text{Yb}^{3+}/5\%\text{Nd}^{3+}$  CS NPs. This is because the constructed CS effectively reduces the non-radiative decay from the surface defects of NPs, and the doped  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  ions in the  $\text{NaYF}_4$  shells can transfer more excitation energy to  $\text{Ho}^{3+}$  ions in the core. In addition, the  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}/12\%\text{Ce}^{3+}@/\text{NaYF}_4:15\%\text{Yb}^{3+}/20\%\text{Nd}^{3+}$  CS NP is excited by dual-wavelengths co-excitation (800 nm + 980 nm). It is found that the red UC emission intensity under the co-excitation of dual-wavelengths is higher than the sum of the excitation intensities of two single wavelengths (800 nm and 980 nm), which is due to the synergistic effect generated under the co-excitation of 980 nm and 800 nm near infrared laser. Therefore, different CS structures constructed by introducing different energy transfer channels can achieve the enhancement of the red UC emission under different excitation conditions, and the dual-wavelength co-excitation provides a new way to improve the penetration depth and the detection sensitivity for further expanding the applications in the field of biomedicine.

**Keywords:** red upconversion emission,  $\text{NaYF}_4$  nanoparticles, core-shell nanoparticles, dual-wavelength co-excitation

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

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210118

\* Project support by the Shaanxi Province International Cooperation and Exchange Program, China (Grant No. 2019KW-027), the Natural Science Basic Research Plan in Shaanxi Province of China (Grant No. 2019JQ-864), the Key R&D program of Shaanxi Province, China (Grant Nos. 2020GY-101, 2020GY-127), the Xi'an Science and Technology Innovation Talent Service Enterprise Project, China (Grant Nos. 2020KJRC0107, 2020KJRC0112), and the Funded by Xi'an University of Posts and Telecommunications Joint Postgraduate Cultivation Workstation, China (Grant No. YJGJ201905).

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