

Ho³⁺离子掺杂单颗粒氟化物微米核壳结构的上转换发光特性

高伟 孙泽煜 郭立淳 韩珊珊 陈斌辉 韩庆艳 严学文 王勇凯 刘继红 董军

Upconversion luminescence characteristics of Ho³⁺ ion doped single-particle fluoride micron core-shell structure

Gao Wei Sun Ze-Yu Guo Li-Chun Han Shan-Shan Chen Bin-Hui Han Qing-Yan Yan Xue-Wen
Wang Yong-Kai Liu Ji-Hong Dong Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 034207 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211719

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211719>

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Ho³⁺离子在镧基纳米晶中的红光上转换发射

Enhanced red upconversion fluorescence emission of Ho³⁺ ions in NaLuF₄ nanocrystals through building core-shell structure

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

改变激发环境调控Ho³⁺离子的上转换发光特性

Tuning upconversion emissions of Ho³⁺ 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>

基于等离激元纳腔的单颗粒稀土掺杂纳米晶上转换发光光谱调控

Modulation of upconversion luminescence spectrum of single rare-earth-doped upconversion nanocrystal based on plasmonic nanocavity

物理学报. 2022, 71(2): 027801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211438>

构建NaYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺/Ce³⁺@NaYF₄:Yb³⁺/Nd³⁺纳米核壳结构增强Ho³⁺离子的上转换红光发射

Enhancing red upconversion emission of Ho³⁺ ions through constructing NaYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺/Ce³⁺@NaYF₄:Yb³⁺/Nd³⁺ 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NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺纳米晶体的上转换发光

Building vertical gold nanorod arrays to enhance upconversion luminescence of β -NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ nanocrystals

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

Ho³⁺离子掺杂单颗粒氟化物微米核壳结构的上转换发光特性*

高伟[†] 孙泽煜 郭立淳 韩珊珊 陈斌辉 韩庆艳
严学文 王勇凯 刘继红 董军[‡]

(西安邮电大学电子工程学院, 西安 710121)

(2021 年 9 月 15 日收到; 2021 年 10 月 8 日收到修改稿)

构建核壳结构可有效降低材料的表面缺陷及实现掺杂离子的可控区域分布, 已成为目前增强及调控材料发光特性的有效手段之一. 为此, 本文以外延生长技术, 构建了一系列 NaLnF₄ (Ln = Y, Yb, Ho)@NaLnF₄ (Ln = Y, Yb) 核壳微米结构, 并实现了 Ho³⁺离子上转换发光的增强及可控调节. 借助共聚焦显微光谱测试系统, 在 980 nm 近红外激光激发下, 研究 Ho³⁺离子在不同单颗粒核壳结构中的上转换发光特性. 结果表明, 当包覆 NaYF₄ 惰性壳时, NaYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺及 NaYbF₄:Ho³⁺ 微米棒的上转换发射强度均得到了明显增强, 而 NaHoF₄@NaYF₄ 微米核壳结构的发射强度却没有发生明显的变化. 当在其 NaYF₄ 惰性壳中引入 Yb³⁺离子时, NaYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺, NaYbF₄:Ho³⁺及 NaHoF₄ 微米核壳结构的发射强度及红绿比均再次得到了明显增强. 基于对其光谱特性及动力学过程的研究, 其发射增强主要由于壳层中的 Yb³⁺离子通过能量迁移及传递过程有效地提高 Ho³⁺离子激发, 进而在双向协同的作用下实现其发光有效增强及色彩调控. 由此可见, 对于微米晶体而言, 构建其不同的核壳结构不仅可实现其发光有效增强, 且可根据掺杂离子的不同及其区域分布实现光谱的精准调控, 为拓展高效发光特性的微米晶体在防伪、微纳光电器件等领域的应用提供新途径.

关键词: 上转换发光, 微米核壳结构, 发光调控, 能量传递, 单颗粒

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

DOI: 10.7498/aps.71.20211719

1 引言

稀土掺杂微纳米上转换发光材料由于独特的反斯托克斯发光特性, 被广泛应用于显示、生物成像、防伪和指纹识别等领域^[1-6]. 但由于稀土离子禁戒跃迁及其较小的吸收截面, 同时加之材料表面的缺陷及附着的有机配体, 极大地影响了材料的发光效率及实际应用. 为此, 提高上转换发光材料的发光效率一直以来都是研究者们广泛关注的焦点.

目前, 研究者们已经成功地采用多种技术方法, 如离子共掺杂技术^[7]、构建核壳结构^[8]及引入贵金属纳米颗粒^[9,10]等途径均实现了材料上转换发光的增强. 其中, 构建核壳结构已经成为当前增强及调控稀土上转换材料发光特性的有效方法之一. 如 Tian 等^[11]通过两步热注射法合成不同尺寸的 β -NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺@NaYF₄ 纳米核壳结构晶体, 与其核相比, Er³⁺离子在两种不同尺寸核壳纳米晶体的发光强度分别增强了 40.5 和 107 倍. 可见构建核壳结构可有效地增强材料发光特性, 其中最引人

* 国家自然科学基金 (批准号: 12004303, 62005213)、陕西省青年科技新星培育计划 (批准号: 2021KJXX-45)、陕西省自然科学基金 (批准号: 2019JQ-864)、陕西省重点研发计划 (批准号: 2020GY-101, 2020GY-127)、西安市科技计划 (批准号: 2020KJRC0107, 2020KJRC0112) 和西安邮电大学研究生创新基金 (批准号: CXJJLZ2019031) 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

关注的就是通过构建核壳结构实现纳米晶体上转换发光的量子效率大幅度提高,几乎和微米晶体一致,达到了10%^[12].同时基于外延生长技术,研究者们也成功构建了多种不同的核壳结构,如 $\text{NaErF}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Gd}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{Ca}^{2+}/\text{Yb}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 核-壳-壳纳米晶体,有效地借助壳层间离子的相互作用实现了 Er^{3+} 离子较强的红光发射^[13].

与纳米晶体相比,微米晶体颗粒尺寸较大,且结晶度相对较高及表面缺陷较少,理论上认为通过构建核壳结构增强其发射强度的可能性并不是非常明显,同时目前对微米核壳结构的研究相对较少. Ju等^[14]通过构建 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 微米核壳结构,将具有红、绿光发射的 Er^{3+} 离子与蓝光发射的 Tm^{3+} 离子有效的分离,在980 nm激光激发下,实现了高效白光发射,并在白光二极管和显示设备中具有巨大的应用潜力. Jiao等^[15]通过构建 $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 微米核壳晶体,在紫外和近红外光激发下,其单颗粒的微米核壳晶体展现出了多色发光,并发现不同壳层的厚度对微米颗粒的上转换发射强度有着重要的影响.同时,我们课题组也对 Er^{3+} 离子掺杂单颗粒微米核壳结构的发射特性进行研究,发现通过包覆不同的壳层结构及引入不同敏化离子,也可有效地调控 Er^{3+} 离子的发光特性^[16].然而,与 Er^{3+} 离子相比, Ho^{3+} 离子作为另一种主要的上转换发光离子,其紫外到红外区域的大范围波段的发射成为研究者们广泛关注的焦点^[17].在我们前期的工作中,已对 Ho^{3+} 离子掺杂的单颗粒 NaYF_4 微米晶体的上转换发光特性进行了一系列研究,同时清楚地观测到 Ho^{3+} 离子较强的红光发射及蓝光发射,与 Ho^{3+} 掺杂粉末样品展现出较强绿光及微弱红光发射恰恰相反^[18,19].通过研究发现:在单颗粒激发下,单个微米晶体可获取较高的激发能,而对于粉末激发的样品而言,其大多数颗粒无法被激发光直接激发,因此在较弱激发光条件下, Ho^{3+} 离子通常展现出较强绿光发射,进而展现出不同的光谱特性.由此可见,材料的发光特性不仅与材料的结构特性密切相关,而且密切依赖于激发条件.

为此,为了进一步深入研究 Ho^{3+} 离子发光特性与其结构及激发环境的影响规律,本文以水热合成法,借助外延生长技术合成了一系列 Ho^{3+} 离子掺杂的不同 $\text{NaLnF}_4@\text{NaLnF}_4$ ($\text{Ln} = \text{Y}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$,

Ho^{3+})核壳微米晶体.在980 nm激光激发下,研究了不同核壳结构中 Ho^{3+} 离子上转换发射特性,并尝试通过在其外壳中引入 Yb^{3+} 离子,实现 Ho^{3+} 离子上转换发射的增强及其单带的红光发射.同时基于单个微米颗粒的光谱特性及其发光动力学讨论了 Ho^{3+} 离子在不同核壳结构中的上转换发光调控机理,为深入研究微米晶体的发光机理提供理论依据.

2 实验

2.1 实验材料

本文中实验所需的主要试剂 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$)(99.99%)购买于上海麦克林生化科技有限公司,EDTA(99.00%), NH_4HF_2 (98.00%),NaF(98.00%)均来自中国国药集团化学试剂公司.

2.2 NaLnF_4 ($\text{Ln} = \text{Y}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$) 微米晶体的制备

以水热合成法制备 NaLnF_4 ($\text{Ln} = \text{Y}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$)微米棒晶体^[20],将EDTA和 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{RE} = \text{Y}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$)水溶液添加到20.0 mL去离子水中并搅拌30 min.随后加入NaF和 NH_4HF_2 溶液并持续搅拌约30 min.最后将前驱液转移到45.0 mL高压釜中并加热至220 °C保持28 h.待反应结束后,以去离子水对产物进行洗涤3次,并在3000 r/min离心下收集到白色粉末样品.干燥后的样品便为所制备不同 NaLnF_4 微米晶体.样品制备的详细参数如表1所列.

表1 水热法制备微米晶体所需药品的详细参数
Table 1. Detailed parameters of the chemical reagents required for the preparation of microcrystals by hydrothermal method.

样品	EDTA /g	$\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ / mmol	NaF/ mmol	NH_4HF_2 / mmol
$\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$	0.282	0.75	2.5	3
$\text{NaYbF}_4:2\%\text{Ho}^{3+}$	0.282	0.75	2.5	3
NaHoF_4	0.282	0.75	2.5	3

2.3 $\text{NaLnF}_4@\text{NaLnF}_4$ ($\text{Ln} = \text{Y}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$) 核壳微米棒晶体的制备

基于外延生长技术构建 $\text{NaLnF}_4@\text{NaLnF}_4$ ($\text{Ln} = \text{Y}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$)核壳微米棒晶体^[21],将EDTA

表 2 水热法制备微米核壳晶体的所需药品的详细参数

Table 2. Detailed parameters of the chemical reagents required for the preparation of the core-shell microcrystal by hydro-thermal method.

样品	Seed crystals quality/g	EDTA/mmol	RE(NO ₃) ₃ /mmol	NaF/mmol	NH ₄ HF ₂ /mmol
NaYF ₄ :20%Yb ³⁺ /2%Ho ³⁺ @NaYF ₄	0.1494	0.75	0.75	2.5	3
NaYF ₄ :20%Yb ³⁺ /2%Ho ³⁺ @NaYbF ₄	0.1494	0.75	0.75	2.5	3
NaYbF ₄ :2%Ho ³⁺ @NaYF ₄	0.1228	0.75	0.50	2.5	3
NaHoF ₄ @NaYF ₄	0.1995	0.75	0.75	2.5	3
NaHoF ₄ @NaYF ₄ :20%Yb ³⁺	0.1995	0.75	0.75	2.5	3
NaHoF ₄ @NaYbF ₄	0.1995	0.75	0.75	2.5	3

和 RE(NO₃)₃ (RE = Y³⁺, Yb³⁺, Ho³⁺) 溶液混合加入到具有 20.0 mL 去离子水的烧杯中并持续搅拌 30 min. 随后将上述制备好的 NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Ho³⁺或 NaHoF₄ 微米晶体作为晶种核加入到反应溶液中, 并加入 NaF 和 NH₄HF₂ 水溶液, 持续搅拌 30 min. 待充分混合之后将反应液物转移到 45 mL 高压釜中, 加热至 220 °C 反应 28 h. 待反应结束后, 将反应物在 3000 r/min 离心, 并以去离子水对产物洗涤 3 次. 所得白色粉末样品便为所合成的核壳微米晶体, 不同核壳微米晶体的详细制备参数见表 2.

2.4 样品表征与光谱测试

借助 X-射线衍射仪 (XRD, Rigaku/Dmax-rB, Cu K_α irradiation, λ = 0.15406 nm) 及扫描电子显微镜 (SEM) 对所制备的样品进行晶体结构和形貌的表征. 样品的光谱采集以实验搭建的共聚焦显微镜显微光谱测试系统来完成, 主要包括: 980 nm 的半导体激光器、奥林巴斯光学共聚焦显微镜 (OLYMPUS-BX51)、海洋光学的光谱仪 (SP2750i) 及相应的滤波片. 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及暗室下进行.

3 结果讨论

3.1 晶体结构及形貌

图 1 为 NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Ho³⁺与 NaHoF₄ 微米晶体及其核壳结构的 XRD 图谱. 可以看出, 所得 NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Ho³⁺及其核壳结构的衍射峰位置分别与标准卡 JCDPS cards 16-0334 和 27-1472 一致 [18], 且没有发现其他杂峰, 表明制备的 NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Ho³⁺核和核-壳微米晶体均为

纯六方相晶体结构. 研究发现当 NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Ho³⁺微米晶体包覆同质的 NaYF₄ 及异质的 NaYbF₄ 壳层时, 不同核壳结构的衍射峰强度均发生明显的变化. 与 NaYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺微米晶体相比, NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Ho³⁺@NaYF₄ 核壳晶体的 (100) 和 (110) 面的衍射峰强度明显高于 (101) 面, 表明晶体的外延生长沿着 [001] 纵轴方向优先生长 [22]. 而随着 NaYF₄ 壳晶体中引入 Yb³⁺, 直到完全转变成 NaYbF₄ 活性壳时, 其 (100) 和 (110) 面的衍射峰强度明显有所下降, 即沿着 [010] 横轴方向优先生长 [23]. 通过对比发现所制备的 NaHoF₄ 微米晶体的衍射峰的位置与标准卡 JCPDS card 49-1896 一致, 表明其结构也为纯六相结构 [23]. 同时, 当包覆 NaYF₄ 惰性壳及 NaYbF₄ 活性壳时, 其生长趋势与 NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Ho³⁺微米晶体完全一致.

图 2 为 NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Ho³⁺和 NaHoF₄ 微米晶体以及相应的核壳微米晶体的 SEM 图. 由图 2(a) 可知, 所制备的 NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Ho³⁺微米晶体的形貌为棒状六棱柱, 其棒的长和直径分别约为 5.2 和 3.8 μm. 图 2(b) 为 NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Ho³⁺微米棒包覆 NaYF₄ 惰性壳后的形貌图, 其核壳微米棒的长和直径分别约为 11.2 和 5.3 μm. 显然, 与 NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Ho³⁺微米核相比, 其颗粒尺寸明显增加, 且其纵向生长速度明显优于横向生长速度, 与 XRD 图谱的结果一致, 即沿 [001] 纵轴方向生长. 而当 NaYF₄ 惰性引入 Yb³⁺离子时, 发现 NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Ho³⁺@NaYF₄:(20%, 40%, 80%, 100%)Yb³⁺核壳结构长和直径分别约为 8.2 μm 和 6.1 μm, 6.7 μm 和 6.1 μm, 6.8 μm 和 8.1 μm, 10.1 μm 和 12.2 μm, 如图 2(c)–(f) 所示. 显然, 核壳微米棒的纵横比逐渐变小, 这主要归因于高浓度 Yb³⁺离子对不同晶面生长的影响所致 [21].

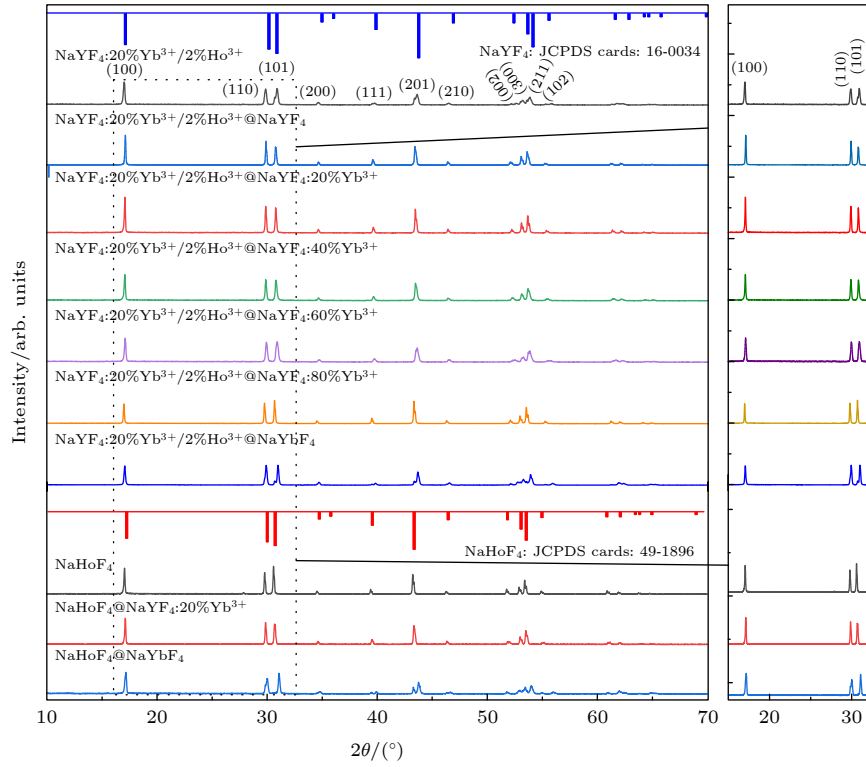


图 1 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ 与 NaHoF_4 微米晶体及其相应核壳结构的 XRD 图谱

Fig. 1. The XRD patterns of $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ microcrystals and NaHoF_4 microcrystals with corresponding core-shell (CS) microcrystals.

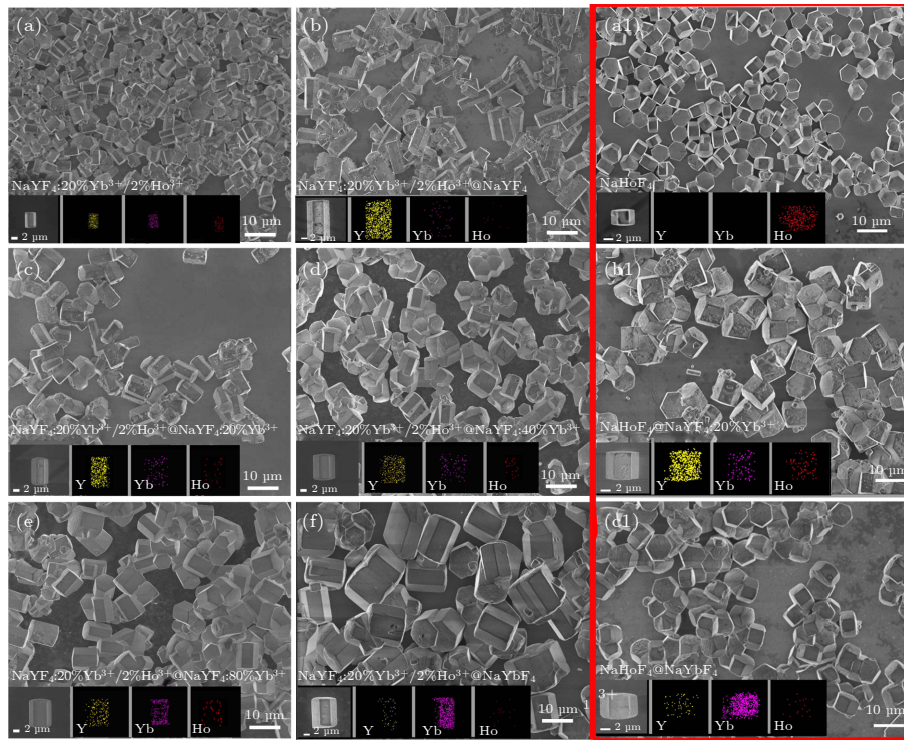


图 2 (a)–(f) $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ 及 (a1)–(c1) NaHoF_4 包覆不同壳层结构微米棒的 SEM 及其相应的 mapping 图

Fig. 2. The SEM images and element mappings of Y, Yb, Ho of (a)–(f) $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ microrods and (a1)–(c1) NaHoF_4 microrods with corresponding CS microrods.

图 2(a1) 为 NaHoF_4 微米晶体的 SEM 图, 可见其颗粒形貌六棱柱短棒, 其棒长和直径分别约为 2.7 和 4.8 μm . 当其包覆相应活性壳及惰性壳后, 发现 $\text{NaHoF}_4@ \text{NaYF}_4$ 和 $\text{NaHoF}_4@ \text{NaYbF}_4$ 核壳微米晶体同样均为六棱柱短棒, 其长和直径分别约为 5.2 μm 和 6.7 μm , 4.5 μm 和 7.6 μm , 如图 2(b1) 和图 2(c1) 所示. 通过对比上述样品的尺寸, 发现当包覆同质的 NaYF_4 及异质的 NaYbF_4 壳层时, 其微米棒外延生长过程与外壳基质的性质密切相关, 即由外壳基质特性所决定, 与其晶核无关 [24]. 同时, 通过对不同微米晶体的 Mapping 图分析, 可知当包覆相应的外壳后, Y 和 Yb 元素的含量明显发生变化, 进一步证实不同微米核壳的成功构建.

3.2 上转换发射特性

为有效避免颗粒周围环境及样品均一性对其光谱特性的影响, 采用图 3 所示的共聚焦显微光谱测试装置对单颗粒微米棒的光谱进行选择性的

采集. 通过选择性的激发, 保证测试样品的一致性, 为准确获取不同样品的光谱信息提供实验保

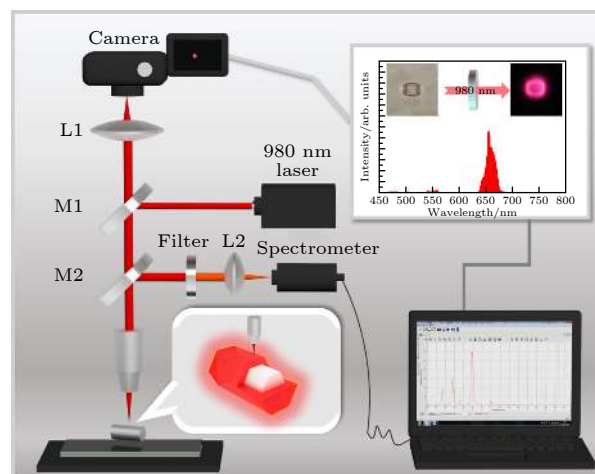


图 3 共聚焦显微光谱测试装置示意图 (M1, M2, 半透半反镜; L1, L2, 透镜)

Fig. 3. Schematic illustration of confocal microscopy setup (M1, M2, semi-transparent and semi-reflective mirrors; L1, L2, lenses).

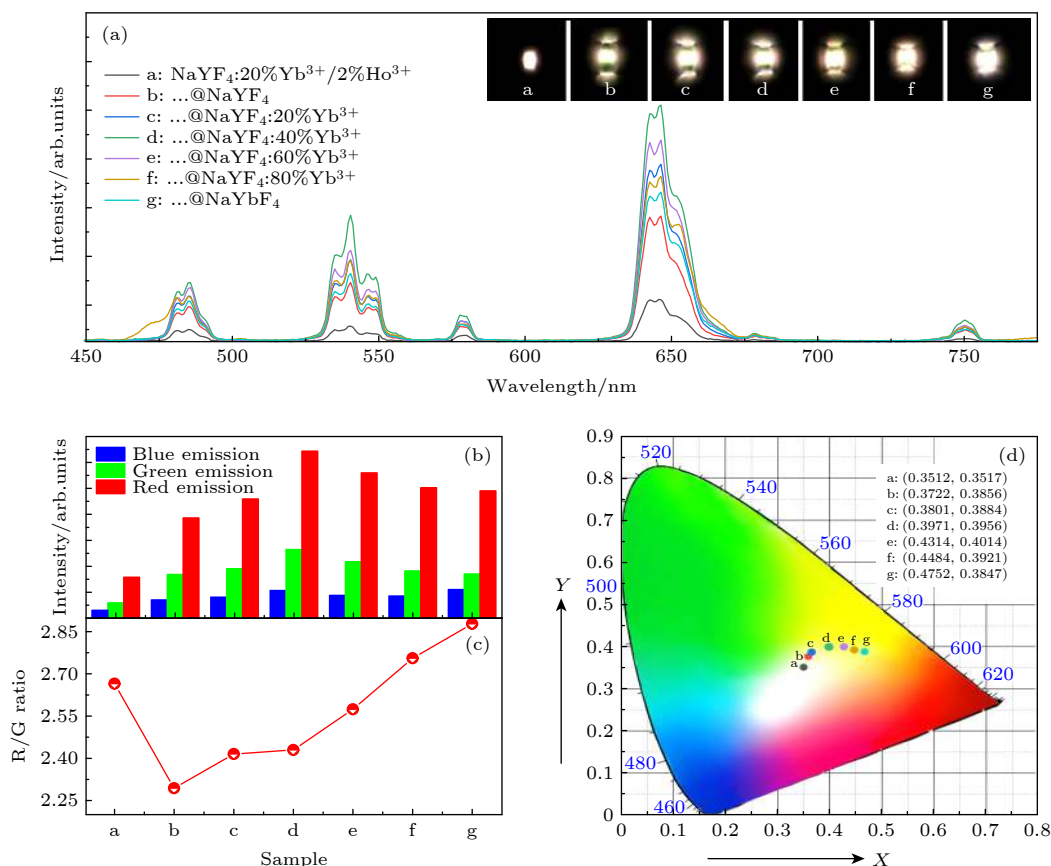


图 4 在 980 nm 激发下, 单个 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ 及其核壳微米棒的 (a) 上转换发射光谱, (b) 蓝光、绿光和红光的发射峰面积, (c) 红绿比和 (d) CIE 色度坐标图

Fig. 4. (a) The UC emission spectra, (b) the peak area of the blue, green and red emission intensity, (c) R/G ratio and (d) CIE chromaticity diagram of the single $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ microrod with corresponding CS microrod under the excitation of a 980 nm near-infrared (NIR) laser.

障. 图 4(a) 为在 980 nm 近红外光激发下, 单颗粒 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ 微米棒及其相应核壳结构的上转换发射光谱及其相关发光照片. 从图 4(a) 可以清晰地观察到所有的单颗粒微米棒晶体均展现出了 3 个主要的发射峰, 分别来源于 Ho^{3+} 离子 $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (蓝光发射, 485 nm), $^5\text{F}_4/^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (绿光发射, 541 nm) 和 $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (红光发射, 645 nm) 能级的辐射跃迁 [25]. 同时也源自于 $^5\text{G}_4/^3\text{K}_7 \rightarrow ^5\text{I}_7$ 能级和 $^5\text{F}_4/^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_7$ 能级辐射跃迁产生的微弱黄光发射 (579 nm) 及红光的发射 (750 nm). 图 4(b) 和 (c) 为相应微米棒的蓝光、绿光、红光的发射峰面积及其红绿比. 对比发现, 当 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ 微米棒包覆 NaYF_4 惰性壳后, 整体的发光强度均明显增强, 同时当在其外壳中引入 Yb^{3+} 离子后, 发光强度再次得到明显增强. 当 Yb^{3+} 离子浓度增至 40% 时, 其发光强度达到最强, 约为 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ 核微米棒的 5 倍. 同时, 发现当包覆惰性壳 NaYF_4 后, 其 Ho^{3+} 离子相应的红绿比明显降低, 而随着壳层中掺杂的 Yb^{3+} 离子浓度的增加, 红绿比则随之增加, 如图 4(c) 所示. 根据图 4(d)

所示, 通过对其不同核壳结构单颗粒微米棒在色度图中坐标对比, 单颗粒微米棒均展现出了不同色彩分布. 由此可见, 核壳结构的构建不仅实现了发光增强, 同时也实现了发光色彩的可控调节.

图 5(a) 为 980 nm 激光激发下单颗粒 $\text{NaYbF}_4:20\%\text{Ho}^{3+}$ 微米棒和 $\text{NaYbF}_4:20\%\text{Ho}^{3+}@\text{NaYF}_4$ 核壳微米棒的上转换发射光谱及红绿比. 可清楚地观测到单颗粒 $\text{NaYbF}_4:20\%\text{Ho}^{3+}$ 微米棒展现出了较强的红光发射及微弱绿光发射和蓝光发射, 且其红绿比为 15, 如图 5(a) 插图所示. 当包覆 NaYF_4 惰性壳后, 发现其发光强度得到明显增强, 但红绿比则有所降低, 其现象与 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}@\text{NaYF}_4$ 一致. 图 5(b) 为 980 nm 激光激发下, 单颗粒 NaHoF_4 微米棒及其相应核壳微米棒的上转换发射光谱及红绿比. 发现单颗粒 NaHoF_4 微米棒在 980 nm 激发下, 并没有展现出锐利的发射峰, 结合发光照片, 没有观测到发光亮点, 即微米棒激发极其微弱. 当包覆 NaYF_4 惰性壳后, 其发射强度也并没有发生明显变化, 同样激发不明显. 然而当在其 NaYF_4 惰性壳引入 20% Yb^{3+} 离子后, 发现单颗粒 $\text{NaHoF}_4@$

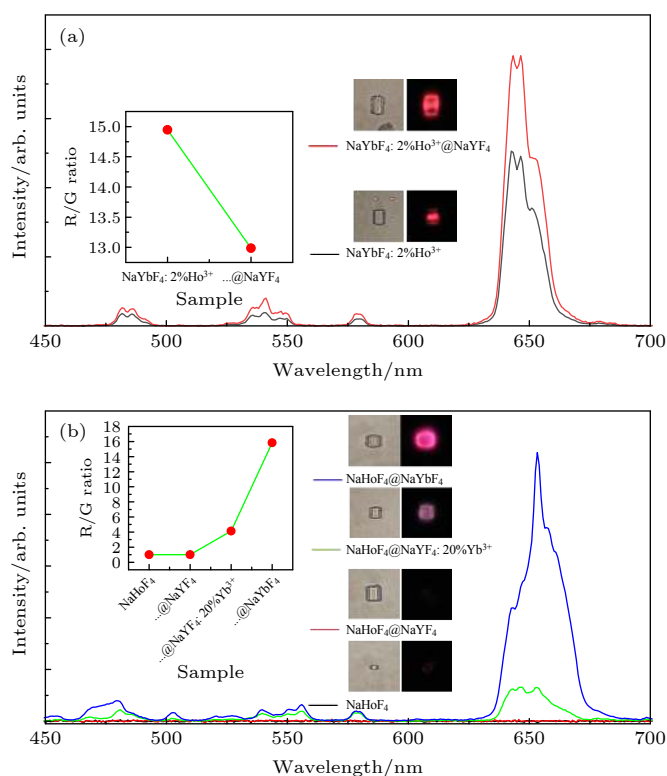


图 5 在 980 nm 激光激发下, (a) 单颗粒 $\text{NaYbF}_4:20\%\text{Ho}^{3+}$ 和 (b) NaHoF_4 微米棒及其相应核壳微米棒的上转换 (UC) 发射光谱 (插图为其相应的红绿比及发光照片)

Fig. 5. The UC emission spectra of the single (a) $\text{NaYbF}_4:20\%\text{Ho}^{3+}$ and (b) NaHoF_4 microrod with corresponding CS microrod under the excitation of a 980 nm NIR laser (The insert is corresponding optical micrographs and R/G ratio).

$\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}$ 微米棒展现出了微弱的红光发射, 其红绿比约为 4. 当其包覆 NaYbF_4 活性壳后, 其红光发射强度及红绿比相比单颗粒 $\text{NaHoF}_4@$ $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}$ 微米棒均显著增强, 其红绿达到了 16, 如图 5(b) 中的插图所示.

3.3 上转换红光发射机理

为了解释不同核壳结构中 Ho^{3+} 离子上转换发光特性, 首先对 Ho^{3+} 离子在不同核壳结构中发光机理进行讨论. 图 6 为 980 nm 近红外光激发下, Yb^{3+} 及 Ho^{3+} 离子在不同体系之间能量传递及其 Ho^{3+} 离子相应的辐射和非辐射跃迁过程. 在 Yb^{3+} 及 Ho^{3+} 离子共掺的体系中, 基于 Yb^{3+} 离子在 980 nm 近红外光有较大的吸收截面, 且远大于 Ho^{3+} 离子, 因此, Ho^{3+} 离子激发态的粒子数布居主要借助 Yb^{3+} 离子的能量传递过程来实现, 当激发态 $^5\text{F}_5$, $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$ 和 $^5\text{F}_3$ 能级的电子辐射跃迁返回基态时, 便发射出相应的红光、绿光及蓝光^[26,27]. 然而, 当 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ 微米棒包覆 NaYF_4 惰性壳并引

入 Yb^{3+} 离子后, Ho^{3+} 离子可借助 3 种不同的能量传递通道实现高能级的粒子数布居, 一是核中的 Yb^{3+} 离子直接传递能量给 Ho^{3+} 离子, 即 $\text{Yb}^{3+}(\text{核}) \rightarrow \text{Ho}^{3+}(\text{核})$; 二是壳中 Yb^{3+} 离子通过能量迁移过程传递给核中的 Yb^{3+} 离子, 随后核中的 Yb^{3+} 离子再将能量传递 Ho^{3+} 离子, 即 $\text{Yb}^{3+}(\text{壳}) \rightarrow \text{Yb}^{3+}(\text{核}) \rightarrow \text{Ho}^{3+}(\text{核})$; 三是壳中 Yb^{3+} 离子通过能量迁移过程直接传递给 Ho^{3+} 离子 (相邻的界面处发出), 即 $\text{Yb}^{3+}(\text{壳}) \rightarrow \text{Ho}^{3+}(\text{核})$. 可见, Ho^{3+} 离子可通过上述 3 种能量通道获取激发能, 因此, 当 NaYF_4 壳层中掺杂 Yb^{3+} 离子增加时, Ho^{3+} 离子将获取更多的激发能使得其发光增强, 如图 4(a) 所示. 然而, 当壳层中的 Yb^{3+} 离子浓度增加到一定值时, 相邻的 Yb^{3+} 离子之间距离会变短, 高浓度猝灭效应则可导致上转换发光强度减弱, 见图 4(a) 及图 4(b). 同时, 在高浓度离子掺杂下, Ho^{3+} 离子和 Yb^{3+} 离子之间的反向能量传递过程 ($^5\text{F}_4/^5\text{S}_2(\text{Ho}^{3+}) + ^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^5\text{I}_6(\text{Ho}^{3+}) + ^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$) 则会加剧, 进而导致红绿比的增加^[28].

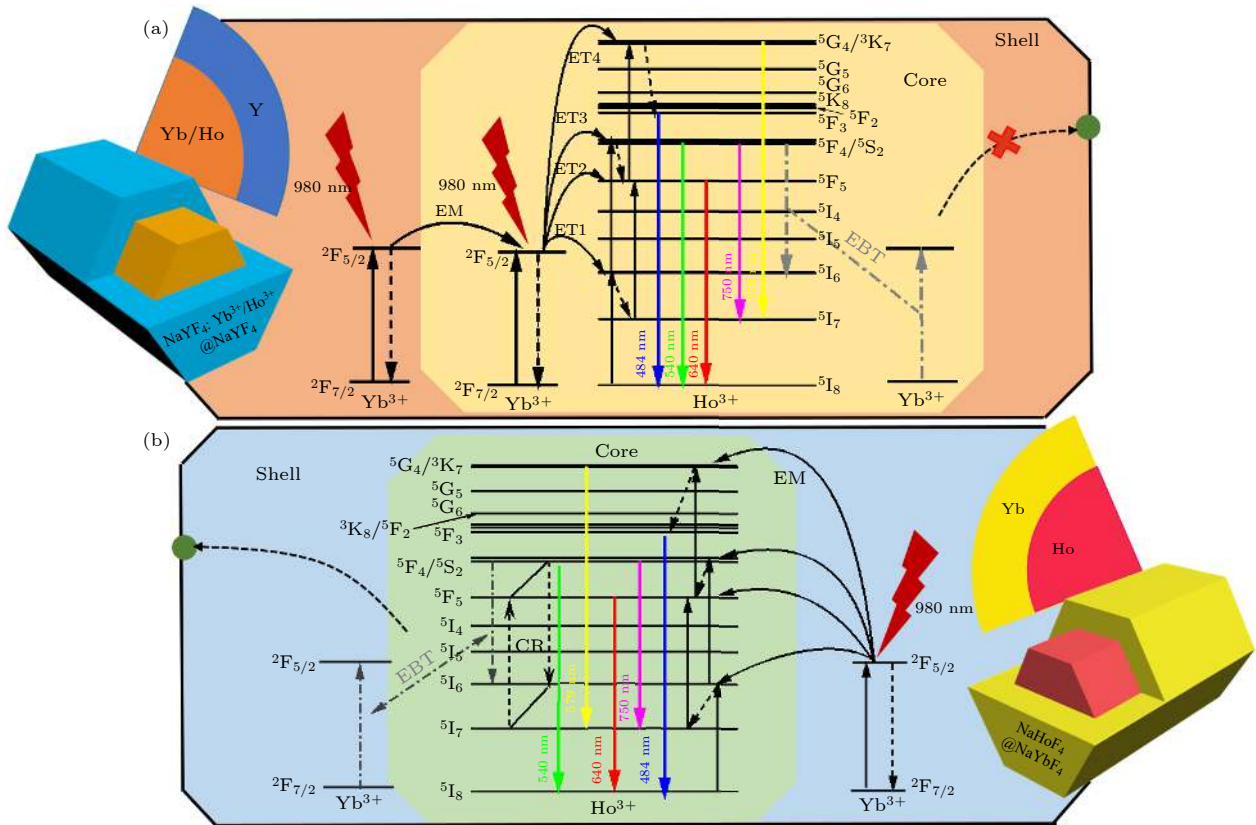


图 6 在 980 nm 激光激发下, Ho^{3+} 离子与 Yb^{3+} 离子在不同核壳微米结构中的能量传递与其可能的辐射及无辐射跃迁过程 (a) $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}@$ NaYF_4 微米核壳结构; (b) $\text{NaHoF}_4@$ NaYbF_4 微米核壳结构

Fig. 6. Possible energy transfer, radiation and no-radiation processes between Yb^{3+} and Ho^{3+} , in the (a) $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}@$ NaYF_4 and (b) $\text{NaHoF}_4@$ NaYbF_4 CS structures.

在 NaHoF_4 微米棒中, 当样品直接被 980 nm 近红外光激发时, 几乎观测不到单颗粒微米棒的发光光谱 (图 5(b)), 进而表明 Ho^{3+} 的激发态吸收过程是极其微弱的, 同时 Ho^{3+} 离子高浓度掺杂的情况下, Ho^{3+} 离子之间相互作用会造成严重的浓度猝灭效应使得其上转换发光十分微弱. 然而, 在 $\text{NaHoF}_4@ \text{NaYF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}$ 微米核壳结构中, 观测到 Ho^{3+} 离子较弱的红光发射, 表明核中的 Ho^{3+} 可通过外壳中的 Yb^{3+} 离子获得相应激发能, 如图 6(b) 所示. 但基于离子作用距离原因, 外壳中的 Yb^{3+} 离子与核中的 Ho^{3+} 离子之间能量传递可能只局限于他们相邻界面处, 因此, 当壳层结构中的 Yb^{3+} 离子浓度较低, Yb^{3+} 离子传递给 Ho^{3+} 离子能量也相对较少, 加之激发的 Ho^{3+} 离子的数目也相应较少, 因此, Ho^{3+} 离子在 $\text{NaHoF}_4@ \text{NaYF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}$ 核壳结构的上转换发射强度较弱. 然而, 当 NaHoF_4 微米棒包覆 NaYbF_4 活性壳后, 外壳中 Yb^{3+} 离子浓度达到最高, 此时相邻界面处的 Ho^{3+} 离子将获取

更多激发, 使其发光明显增强. 同时, 当 Ho^{3+} 离子获取更多激发能后, 核中浓度较高的 Ho^{3+} 离子彼此之间可能发生明显交叉弛豫过程: $^5\text{S}_2/^5\text{F}_4(\text{Ho}^{3+}) + ^5\text{I}_7(\text{Ho}^{3+}) \rightarrow ^5\text{I}_6(\text{Ho}^{3+}) + ^5\text{F}_5(\text{Ho}^{3+})$, 有效地增加了 $^5\text{F}_5$ 能级的粒子数布居, 实现红绿比增加 [29].

为了进一步解释 $\text{NaYF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ 核壳结构引入 Yb^{3+} 离子导致的红光发射增强, 在 980 nm 激发下, 对微米棒的功率依赖上转换发光进行研究. 图 7 为在不同 980 nm 近红外光激发功率下, 单颗粒 $\text{NaYF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}$, $\text{NaYF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}@ \text{NaYF}_4: 40\% \text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{NaYbF}_4: 2\% \text{Ho}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ 核壳微米棒的上转换发射光谱及泵浦功率依赖关系图. 随着激发功率的增加, 单颗粒样品的发光强度及其红绿比均得到明显增强. 红绿比的增强表明上转换红光及绿光发射强度随其激发功率增加的变化不同, 即 $^5\text{F}_5$ 发射能级获取的粒子数不同. 根据上转换发射强度与泵浦功率的关系式: $I_{\text{up}} \propto P^n$ (I_{up} 为上转换发射强度, P 为激励

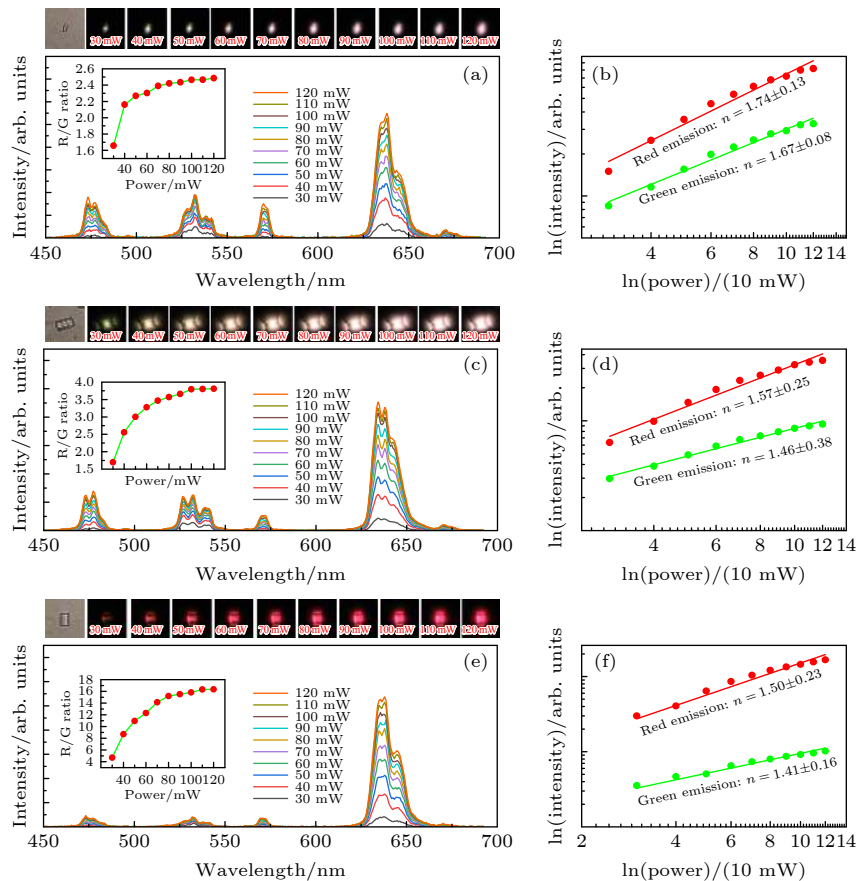


图 7 单颗粒微米棒与泵浦功率的依赖关系 (a), (b) $\text{NaYF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}$ 微米棒; (c), (d) $\text{NaYF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}@ \text{NaYF}_4: 40\% \text{Yb}^{3+}$ 核壳微米棒; (e), (f) $\text{NaYbF}_4: 2\% \text{Ho}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ 核壳微米棒

Fig. 7. Pump power dependences of the single-particle microrod: (a), (b) $\text{NaYF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}$ microrod; (c), (d) $\text{NaYF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Ho}^{3+}@ \text{NaYF}_4: 40\% \text{Yb}^{3+}$ CS microrod; (e), (f) $\text{NaYbF}_4: 2\% \text{Ho}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ CS microrod.

泵浦功率, n 代表泵浦光子数也是双对数曲线图的斜率), 在非饱和状态下, 通常 Ho^{3+} 离子的红光和绿光发射所需的光子数均接近 2, 均为双光子过程 [26]. 然而, 根据图 7(b)、图 7(d)、图 7(f) 结果可知, 具有不同结构的单颗粒微米棒红光和绿光的 n 值均偏小于 2, 且随着掺杂 Yb^{3+} 离子浓度增强, 其 n 值明显向 1 靠近, 由此可见, Ho^{3+} 离子红光和绿光的布居通道发生了明显的变化. 当 Yb^{3+} 离子掺杂浓度增加时, Ho^{3+} 离子极易获取更多激发能, 从而达到饱和吸收, 此时 Ho^{3+} 离子间交叉弛豫过程 ($^5\text{S}_2/^5\text{F}_4(\text{Ho}^{3+}) + ^5\text{I}_7(\text{Ho}^{3+}) \rightarrow ^5\text{I}_6(\text{Ho}^{3+}) + ^5\text{F}_5(\text{Ho}^{3+})$) 以及 Ho^{3+} 离子向 Yb^{3+} 离子的能量反向传递过程 ($^5\text{F}_4/^5\text{S}_2(\text{Ho}^{3+}) + ^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^5\text{I}_6(\text{Ho}^{3+}) + ^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$) 便极易发生, 使得其线性衰减与上转换过程之间产生明显的竞争, 中间能级粒子数布居发生了改变 [30]. 然而, 在单个 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ @ NaYF_4 核壳微米棒中, 其红绿比相比 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ 微米晶体反而降低了, 如图 4(d) 所示, 其原因主要是包覆了 NaYF_4 惰性壳后, 有

效减少了微米棒的表面缺陷及其表面有机配体的含量, 使得 $^5\text{F}_4/^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{F}_5$ 无辐射跃迁的概率减少, 红绿比降低 [18].

为了进一步证实微米核壳结构对其发光特性影响, 在 980 nm 近红外脉冲激光激发下, 研究了不同核壳结构中 Ho^{3+} 离子的发光动力学过程. 图 8 为不同样品中 Ho^{3+} 离子的红光发射 ($^5\text{F}_5$ 能级) 和绿光发射 ($^5\text{S}_2$ 能级) 的辐射衰减寿命. 对于上转换发光而言, 其较长的发光寿命意味着较强的发光强度 [31]. 从图 8 可清楚地观测到, 当 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ 和 NaHoF_4 微米晶体包覆 NaYF_4 惰性壳后, 其红光及绿光发射寿命明显增强, 原因在于包覆 NaYF_4 惰性壳可以有效地防止发光中心到表面缺陷的能量损失, 降低无辐射跃迁概率 [32]. 而当 NaYF_4 微米壳引入 Yb^{3+} 离子后, 随着 Yb^{3+} 离子掺杂浓度的增加, 发现其上升沿的时间相比于 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$ 微米棒有所延长, 进而表明 Ho^{3+} 离子激发态粒子数布居所需的时间产生微弱延迟, 其结果证实了激发能是由 $\text{Yb}^{3+}(\text{壳}) \rightarrow$

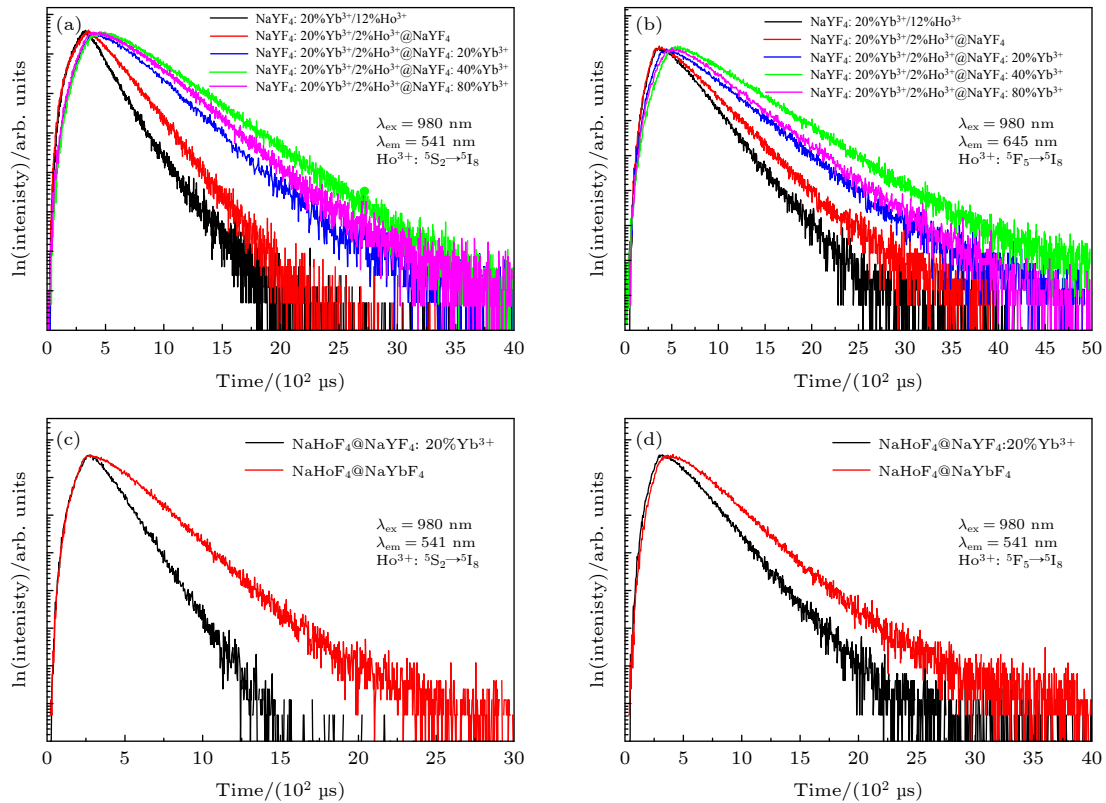


图 8 在 980 nm 脉冲激光激发下, 不同的 (a), (b) NaYF_4 及 (c), (d) NaHoF_4 核壳微米棒中 Ho^{3+} 离子 $^5\text{F}_5$ 能级 (b), (d) 及其 $^5\text{S}_2$ 能级 (a), (c) 的辐射衰减寿命曲线图

Fig. 8. Decay curves of the (b), (d) $^5\text{F}_5$ and (a), (c) $^5\text{S}_2$ levels in (a), (b) NaYF_4 and (c), (d) NaHoF_4 microrod with corresponding CS microrods under the excitation of a 980 nm NIR pulse laser.

Yb^{3+} (核) $\rightarrow\text{Ho}^{3+}$ (核) 能量迁移过程来完成的, 因此, 多条能量传递通道使得 Ho^{3+} 离子的激发能明显增强促使其发射增强. 然而, 对于 NaHoF_4 微米晶体而言, 当包覆 $\text{NaYF}_4\cdot 20\%\text{Yb}^{3+}$ 及 NaYbF_4 壳层时, 其发光寿命是明显增强, 但上升沿并没发生明显的变化, 其结果证实了在 $\text{NaHoF}_4@\text{NaYbF}_4$ 微米核壳结构中离子间的能量传递是较近的, 即外壳中的 Yb^{3+} 离子与核中的 Ho^{3+} 离子之间的能量传递发生可能局限在相邻的界面处, 这也与离子间相互作用距离密切相关^[33]. 表 3 为单指数拟和所得不同样品中 Ho^{3+} 离子的发光衰减寿命值.

表 3 在 980 nm 脉冲激发光下, NaYF_4 与 NaHoF_4 核壳微米棒核壳纳米晶体中的 Ho^{3+} 离子 $^5\text{F}_5$ 能级及 $^5\text{S}_2$ 能级的辐射寿命值

Table 3. Luminescence lifetimes of the $^5\text{F}_5$ and $^5\text{S}_2$ levels in NaYF_4 and NaHoF_4 microrod with corresponding CS microrods under the excitation of a 980 nm NIR pulse laser.

Samples	Lifetime/ μs	
	$^5\text{S}_2$: 541 nm	$^5\text{F}_5$: 645 nm
$\text{NaYF}_4\cdot 20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}$	201.3	367.7
$\text{NaYF}_4\cdot 20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}@\text{NaYF}_4$	298.6	445.1
$\text{NaYF}_4\cdot 20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}@\text{NaYF}_4\cdot 20\%\text{Yb}^{3+}$	380.4	529.3
$\text{NaYF}_4\cdot 20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}@\text{NaYF}_4\cdot 40\%\text{Yb}^{3+}$	472.3	682.1
$\text{NaYF}_4\cdot 20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Ho}^{3+}@\text{NaYF}_4\cdot 80\%\text{Yb}^{3+}$	416.5	573.4
$\text{NaHoF}_4@\text{NaYF}_4\cdot 20\%\text{Yb}^{3+}$	167.4	247.3
$\text{NaHoF}_4@\text{NaYbF}_4$	236.6	318.6

4 结 论

本文以水热合成法, 通过外延生长技术成功合成了一系列 NaLnF_4 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Ho}$) $@\text{NaLnF}_4$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Yb}$) 核壳微米棒, 并对其微米核壳结构的形貌及结构进行表征, 发现在外延生长过程中, 微米壳的外延生长方向并不受其核内晶体结构影响, 而是由外壳晶体结构特性决定. 同时在 980 nm 近红外光激发下, 通过对单颗粒微米棒发光特性的研究发现, 在微米晶体中, 包覆 NaYF_4 惰性壳也可有效地降低微米晶体表面的猝灭效应, 增强其发光强度; 当在 NaYF_4 中引入 Yb^{3+} 离子时或包覆 NaYbF_4 活性壳时, 其外壳中 Yb^{3+} 离子则可通过能量迁移方式将获取的激发能有效地传递给核中 Yb^{3+} 离子, 进而通过建立新的能量传递通

道实现 Ho^{3+} 离子发光增强. 而对于 $\text{NaHoF}_4@\text{NaYbF}_4$ 核壳微米棒而言, 其发光增强主要是由于相邻界面处 Ho^{3+} 离子被充分激发, 使得整体发光强度增强, 而其较高的红绿比主要是由高掺杂浓度下 Ho^{3+} 离子之间的交叉弛豫过程所致. 同时基于不同结构发光特性及其动力学发光过程, 进一步证实微米体系发光过程. 由此可见, 通过构建不同微米核壳结构并引入敏化离子, 不仅可以有效地增强微米材料的发光强度, 且可通过调控掺杂离子浓度及区域分布, 实现发光的可控调节. 因此, 该研究为增强微米体系发光强度及发光的精准调控提高重要的实验参考, 可有效拓展微米晶体在显示器、微米激光器和防伪等领域的应用前景.

参考文献

- [1] Deng R R, Qin F, Chen R F, Huang W, Hong M H, Liu X G 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 237
- [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] Park Y I, Lee K T, Suh Y D, Hyeon T H 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 1302
- [4] Zheng W, Huang P, Tu D T, Ma E, Zhu H M, Chen X Y 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 1379
- [5] Wang J, Wei T, Li X Y, Zhang B H, Wang J X, Huang C, Yuan Q 2014 *Angew. Chem.* **126** 1642
- [6] Wang Y H, Ohwaki. J 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 3268
- [7] 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
- [8] Su Q Q, Han S Y, Xie X J, Zhu H M, Chen H Y, Chen C K, Liu R S, Chen X Y, Wang F, Liu X G 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 20849
- [9] Wang Y D, Yang Z W, Ma Y J, Chai Z Z, Qiu J B, Song Z G 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 8535
- [10] Dong J, Gao W, Han Q Y, Wang Y K, Qi J X, Yan X W, Sun M T 2019 *Rev. Phys.* **4** 100026
- [11] Tian Q, Tao K, Sun K 2013 *Micro Nano Lett.* **8** 731
- [12] Homann C, Krukewitt L, Frenzel F, Grauel B, Würth C, Resch-Genger U, Haase M 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 8765
- [13] Choi J E, Kim D, Jang H S 2019 *Chem. Commun.* **55** 2261
- [14] Ju D D, Song F, Han Y D, Zhang J, Song F F, Zhou A H, Huang W, Zadkov V 2019 *J. Alloy. Compd.* **787** 1120
- [15] Jiao X F, Ye W H, Huang Q Y, Luo J, Yu L L, Liu X T 2020 *J. Rare Earth* **38** 697
- [16] Gao W, Sun Z Y, Han Q Y, Han S S, Cheng X T, Wang Y K, Yan X W, Dong J 2021 *J. Alloy. Compd.* **857** 157578
- [17] Gai S L, Li C X, Yang P P, Lin J 2014 *Chem. Rev.* **114** 2343
- [18] Gao W, Zheng H R, Han Q Y, He E J, Wang R B 2014 *CrystEngComm.* **16** 6697
- [19] Gao W, Wang B Y, Sun Z Y, Gao L, Zhang C X, Han Q Y, Dong J 2020 *Acta Phys Sin* **69** 034207 (in Chinese) [高伟, 王博扬, 孙泽煜, 高露, 张晨雪, 韩庆艳, 董军 2020 物理学报 **69**

- 034207]
- [20] Gao D L, Zhang X Y, Gao W, 2013 *ACS Appl. Mat. Inter.* **5** 9732
- [21] Zhang Y H, Huang L, Liu X G 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 5718
- [22] Chen B, Sun T Y, Qiao X S, Fan X P, Wang F 2015 *Adv. Opt. Mater.* **3** 1577
- [23] Tong L M, Lu E, Pichaandi J, Zhao G Y, Winnik M A 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 6269
- [24] Zhang Y H, Huang L, Liu X G, 2016 *Angew. Chem.* **128** 5812
- [25] 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]
- [26] Gao W, Zheng H R, Han Q Y, He E J, Gao F Q, Wang R B 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 5327
- [27] Sangeetha N M, van Veggel F C J M 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 14702
- [28] Pilch A, Würth C, Kaiser M, Wawrzyńczyk D, Kurnatowska M, Arabasz S, Prorok K, Samoć M, Strek W, Resch-Genger U, Bednarkiewicz A 2017 *Small* **13** 1701635
- [29] 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
- [30] Gao D L, Zhang X Y, Zheng H R, Gao W, He E J, 2013 *J. Alloy. Compd.* **554** 395
- [31] Shi F, Wang J S, Zhai X S, Zhao D, Qin W P, 2011 *CrystEngComm* **13** 3782
- [32] Jiang Y F, Shen R S, Li X P, Zhang J S, Zhong H, Tian Y, Sun J S, Cheng L H, Zhong H Y, Chen B J 2012 *Ceram. Int.* **38** 5045
- [33] Auzel F 2004 *Chem. Rev* **104** 139

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

Gao Wei[†] Sun Ze-Yu Guo Li-Chun Han Shan-Shan Chen Bin-Hui
Han Qing-Yan Yan Xue-Wen Wang Yong-Kai Liu Ji-Hong Dong Jun[‡]

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

(Received 15 September 2021; revised manuscript received 8 October 2021)

Abstract

Constructing core-shell structures can effectively reduce the surface quenching effect of luminescent materials, which becomes an effective method to enhance upconversion luminescence. In this work, a series of $\text{NaLnF}_4@\text{NaLnF}_4$ ($\text{Ln} = \text{Y}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$) core-shell microcrystals is successfully synthesized based on epitaxial growth technology, thereby enhancing and regulating the upconversion emission of Ho^{3+} ions. The results of the XRD and SEM indicate that the $\text{NaLnF}_4@\text{NaLnF}_4$ core-shell microcrystal possesses a pure hexagonal-phase crystal structure with a rod-like shape. Meanwhile, it is found that the epitaxial growth direction of the micro-shell is not affected by the crystal characteristics in the core, but determined by the crystal characteristics of the shell. Under 980 nm near-infrared laser excitation, the upconversion luminescence properties of single microrods with different core-shell structures are investigated via a confocal microscope spectroscopy. It is found that in the NaLnF_4 micro-crystal, the coated NaYF_4 inert shell can also effectively reduce the quenching effect on the surface of the micro-crystal for enhancing upconversion emission. When the Yb^{3+} ions are introduced into NaYF_4 or NaYbF_4 active shell that is coated, the Yb^{3+} ions in the shell can effectively transfer excitation energy to Yb^{3+} in the core through energy migration, and then establish new energy transfer channels, thereby realizing the Ho^{3+} ion luminescence enhancement. For $\text{NaHoF}_4@\text{NaYbF}_4$ core-shell microrods, the Yb^{3+} in the shell can transfer more excitation energy to Ho^{3+} ions at the adjacent interface for enhancing the overall luminescence intensity, and its higher red-green ratio is mainly due to the cross-relaxation process occurring between the Ho^{3+} ions at high doping concentration of Ho^{3+} in the NaHoF_4 core. Meanwhile, the luminescence process of the micron core-shell system is further confirmed based on the luminescence characteristics of different structures and the dynamic luminescence process. It can be seen that constructing different micron core-shell structures and introducing sensitizing ions, can not only effectively enhance the luminous intensity of the micron materials, but also adjust the output color. Therefore, this research is an important experimental reference for enhancing the luminous intensity of the micron system and the precise adjustment of luminescence, and can effectively expand the applications of micron crystals in the fields of displays, micron lasers and anti-counterfeiting.

Keywords: upconversion luminescence, micron core-shell structure, luminescence regulation, energy transfer, single particle

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

DOI: 10.7498/aps.71.20211719

* Project supported by the National Science Foundation of China (Grant Nos. 12004303, 62005213), the Shaanxi Provincial Research Plan for Young Scientific and Technological New Stars, China (Grant No. 2021KJXX-45), 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 Postgraduate Innovation Fund Project of Xi'an University of Posts and Telecommunications, China (Grant No. CXJLZ2019031).

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

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