

单颗粒  $\text{NaYF}_4$  核壳结构的能量传递特性\*高伟<sup>†</sup> 张晶晶 韩珊珊 邢宇 邵琳 陈斌辉  
韩庆艳 严学文 张成云 董军<sup>‡</sup>

(西安邮电大学电子工程学院, 西安 710121)

(2022 年 7 月 20 日收到; 2022 年 8 月 26 日收到修改稿)

基于晶体外延生长技术构建稀土掺杂的微纳米核壳结构, 不仅有利于增强稀土离子的发射强度, 且可通过对离子的空间分离实现其发光颜色的精细调控. 为此, 本工作巧妙地借助外延生长技术构建了一系列掺杂不同离子浓度的  $\text{NaYF}_4/\text{NaYF}_4$  核壳结构微米晶体. 在 980 nm 近红外光激发下, 借助共聚焦显微光谱测试系统, 通过改变激发位置, 研究了掺杂离子在单颗粒核壳微米晶体中的能量传递特性. 研究表明, 当改变其激发位置时, 核壳微米盘不同区域掺杂的离子均展现出了不同的光谱特性, 其原因主要是由于在核壳结构中激发能传递方向不同所致. 基于其不同位置发射光谱及功率变化光谱, 证实微米核壳的激发能量主要是由外向内传递. 同时依据相应的光波导模型, 揭示了核壳结构微米盘多彩发射图案的产生. 由此可见, 通过构建不同微米核壳结构, 不仅能实现微米晶体发光特性的可控调节, 而且为进一步拓展微米晶体在光电子器件、光学编码及多色显示等领域中的应用提供重要的实验参考.

**关键词:** 单颗粒, 微米核壳结构, 上转换发光调控, 能量传递, 光波导效应**PACS:** 42.70.-a, 78.55.-m, 78.67.-n, 76.30.kg**DOI:** 10.7498/aps.71.20221454

## 1 引言

稀土元素由于其特殊的 4f 电子结构赋予了稀土发光材料独特的发光特性, 其锐利的发射谱线、丰富的发射带及长的发光寿命使得该类材料成为了发光材料中不可或缺的一部分, 倍受研究者的广泛关注<sup>[1-5]</sup>. 而具有光子转换功能的稀土掺杂上转换微纳米发光材料, 由于特有的反斯托克斯光谱特性, 在生物成像、防伪和太阳能电池等领域展现出巨大的应用潜力, 进而成为现阶段研究的热点<sup>[6-10]</sup>. 然而, 稀土离子发射为禁戒跃迁, 其发光特性强烈依赖于材料的结构特性. 同时, 稀土离子

的较小吸收截面及其掺杂材料表面的大量缺陷均严重影响稀土上转换发光材料的发光效率. 除此之外, 稀土离子丰富的能级结构及较小的能级间隔, 也可导致多个能级间辐射和无辐射弛豫过程的加剧, 使得离子发光颜色的可控调节存在一定的挑战性. 因此, 提高材料的上转换发光效率以及精准调控其发光特性已成为研究者们亟待解决的核心问题.

到目前为止, 研究者们已采用改变基质特性、离子共掺杂技术、构建核壳结构等途径提高材料的上转换发光效率<sup>[11-14]</sup>. 其中借助晶体外延生长技术构建的微纳米核壳结构备受研究者的青睐, 其结构模型示意图如图 1 所示. 贾等<sup>[15]</sup>特别设计的

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12004304, 12104366)、陕西省重点研发项目 (批准号: 2022SF-333)、陕西省青年科技新星项目 (批准号: 2021KJXX-45)、陕西省自然科学基金重点项目 (批准号: 2022JZ-05)、陕西省自然科学基金青年基金 (批准号: 2022JQ-041) 和西安邮电大学研究生创新基金 (批准号: CXJJDL2021002) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: gaowei@xupt.edu.cn

<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: dongjun@xupt.edu.cn

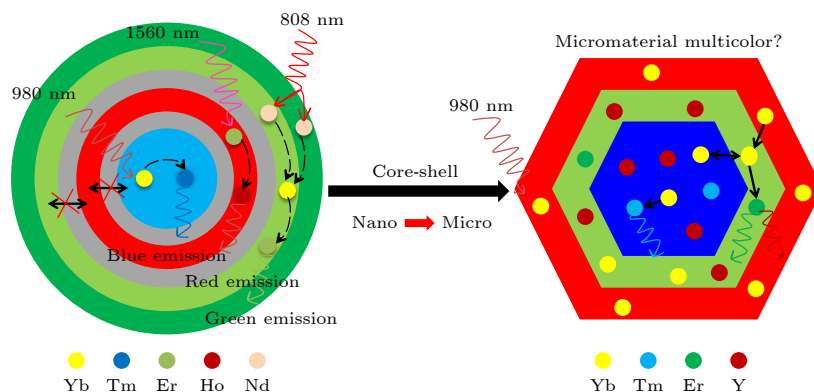


图1 微/纳米晶体借助核壳结构实现上转换发射的模型示意图

Fig. 1. Model schematic diagram of micro/nanocrystals up-conversion (UC) emission via core-shell (CS) structure.

$\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4@\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}@\text{NaYF}_4@\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}$  多壳层核壳纳米晶体, 在 1560, 808 和 980 nm 激光激发下, 通过精确控制能量传递路径, 分别实现了不同壳层间离子的选择性激发并获得较高的色纯度. 除此之外, 陈等<sup>[16]</sup>所构建的  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaLuF}_4@\text{NaYF}_4:15\%\text{Eu}^{3+}$  三明治纳米核壳结构, 通过使  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  离子在结构中的空间分离, 从而消除了  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  离子之间发生的有害交叉弛豫过程, 实现了近红外及紫外光向可见光的有效转换, 并将其应用于染料敏化太阳能电池的  $\text{TiO}_2$  光阳极中, 使其光电转换效率提高了 7.87%. 由此可见, 构建独特的核壳结构不仅能有效地提高材料的上转换发光效率, 且可通过对掺杂离子的有效分离实现材料发光特性的精准调控. 然而, 与稀土掺杂纳米晶体相比, 构建微米核壳结构的研究报告相对较少, 其原因可能是由于微米晶体具有较高结晶度及较少表面缺陷等优势. 近期, Jiao 课题组<sup>[17]</sup>通过构建  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  微米核壳结构, 将不同发光离子分别掺杂在核与壳层中, 在 980 和 254 nm 激光激发下, 实现了核壳中红光和绿光双模发射. 并成功通过调节其壳层厚度, 进一步增强微米晶体的发光强度. 鞠等<sup>[18]</sup>基于  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  核壳微米晶体, 通过调节掺杂离子浓度和壳层厚度实现了近红外光激发下的明亮白光发射, 并通过激发环境的温度变化实现了发射颜色由白光转变为紫光. 目前, 本课题组也针对  $\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Ho}^{3+}$  离子掺杂的微米核壳结构晶体的上转换发光特性进行了相关工作, 并以单颗粒微米晶体为研究对象, 在  $\text{NaErF}_4$  微米棒上包覆不同的惰性和活性壳层, 实现了单颗

粒微米棒红光发射增强<sup>[19]</sup>. 同时, 通过构建  $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Ho}^{3+}@\text{NaYbF}_4@\text{NaYF}_4$  核-壳-壳结构微米盘, 在 980 nm 激光激发下, 进一步提高了  $\text{Ho}^{3+}$  离子发射的红绿比及红光发射强度<sup>[20]</sup>. 然而, 对于具有不同发光特性的微米核壳结构而言, 深入研究微米材料的发光特性及核壳间离子相互作用的报道仍相对较少, 尤其是基于单颗粒微米核壳结构晶体光谱特性的研究.

为了进一步深入研究微米核壳结构中不同壳层离子间的能量传递机理, 本文以外延生长技术, 在水热合成条件下构建  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  及  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4$  等微米核壳结构. 借助共聚焦显微光谱测试系统, 通过对微米晶体的选择性激发, 研究单颗粒核壳微米晶体中核壳间离子的相互能量传递机理. 并根据不同激发条件下单颗粒微米晶体的光谱特性及其功率依赖关系, 深入讨论微米核壳结构中掺杂离子的能量传递路径, 明确激发能传递通道, 其研究为进一步构建具有多彩及精准可控发射的微米材料提供了重要实验依据, 所构建的微米核壳晶体也在光学防伪、光通信等领域展现出巨大的应用潜力.

## 2 实验

### 2.1 实验材料

本实验所需的主要试剂  $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{RE} = \text{Tm}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ ) (99.99%) 均购买于上海麦克林生化科技有限公司,  $\text{EDTA-2Na}$  (99.00%),  $\text{NaF}$  (98.0%) 和  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (无水乙醇, 99.7%) 均由中国国药集团化学试剂有限公司提供, 以上化学试

剂均为分析纯.

## 2.2 NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Tm<sup>3+</sup>微米晶体的制备

以水热合成法制备了 NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Tm<sup>3+</sup>微米晶体<sup>[21]</sup>. 首先, 将 0.282 g EDTA-2Na, 20.0 mL 去离子水和 1.5 mL RE(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (物质的量浓度为 0.5 mol/L, RE = Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>) 水溶液依次添加到烧杯中, 并持续搅拌 30 min. 随后, 将 11.0 mL NaF 水溶液添加到上述反应液, 继续搅拌 30 min. 最后, 将得到的前驱液转移到 50.0 mL 聚四氟乙烯内衬高压釜中并加热至 200 °C 保持 24 h. 待反应结束后, 通过离心将合成的样品从反应液中离取出来, 并用去离子水洗涤 3 次, 即可得到 NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Tm<sup>3+</sup>微米晶体.

## 2.3 NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Tm<sup>3+</sup>@NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Er<sup>3+</sup>核壳微米晶体和 NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Tm<sup>3+</sup>@NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Er<sup>3+</sup>@NaYbF<sub>4</sub> 核-壳-壳微米晶体的制备

在水热反应条件下, 借助外延生长技术制备 NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Tm<sup>3+</sup>@NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Er<sup>3+</sup>核壳微米晶体<sup>[22]</sup>. 首先, 将 EDTA-2Na 和 RE(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (RE = Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>) 水溶液分别加入到含有 20.0 mL 去离子水的烧杯中充分溶解, 并持续搅拌 30 min. 随后, 将上述制备的 NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Tm<sup>3+</sup>作为晶种, 将其加入到上述反应溶液中搅拌 1 h. 然后再加入 11.0 mL NaF 水溶液, 继续搅拌 30 min. 最后将所得到的前驱液转移至 50.0 mL 聚四氟乙烯内衬高压釜中并加热至 200 °C 保持 24 h. 待反应结束冷却至室温后, 通过离心将合成的样品从反应液中离取出来, 并用无水乙醇和去离子水洗涤 3 次. 然后将得到的沉淀物放入烘箱, 60 °C 下干燥 12 h, 待彻底去除水分后, 即可得到粉末样品.

NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Tm<sup>3+</sup>@NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/

2%Er<sup>3+</sup>@NaYbF<sub>4</sub> 核-壳-壳微米晶体的制备方法与上述 NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Tm<sup>3+</sup>@NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Er<sup>3+</sup>核壳微米晶体的合成方法完全相同, 其微米核壳结构晶体制备的详细参数如表 1 所列.

## 2.4 样品表征和光谱测试

使用 X-射线衍射仪 (XRD, Rigaku/Dmax-rB, Cu K $\alpha$  irradiation,  $\lambda$  = 0.15406 nm) 及扫描电子显微镜 (SEM) 对所制备样品的晶体结构、形貌、尺寸和元素分布进行表征. 采用共聚焦显微光谱测试系统对样品的光谱特性进行表征, 该系统主要由 980 nm 半导体激光器、共聚焦显微镜 (OLYMPUS-BX51)、光谱仪 (SP2750i) 及相应的光学元件及滤光片构成. 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 2 为 NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Tm<sup>3+</sup>微米晶体及其包覆不同核壳结构的 XRD 图谱. 可以清楚地看到, NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Tm<sup>3+</sup>微米晶体及其核壳结构的衍射峰位置分别与六方相 NaYF<sub>4</sub> (JCPDS card 16-0334) 和 NaYbF<sub>4</sub> (JCPDS card 27-1427) 标准卡数据相一致<sup>[23]</sup>, 且没有检测到其他杂峰, 表明制备的 NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Tm<sup>3+</sup>微米晶体及其核壳结构均为纯六方相晶体结构. 同时研究发现: 制备的 NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Tm<sup>3+</sup>@NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Er<sup>3+</sup>@NaYbF<sub>4</sub> 核-壳-壳微米核壳结构的 (101) 衍射峰强度强于 (110) 衍射峰强度, 表明包覆多层壳层后微米晶体优先沿 *a* 轴方向生长 (如图 2 插图所示)<sup>[24]</sup>.

图 3 分别给出了 NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Tm<sup>3+</sup>微米晶体及包覆不同核壳结构的 SEM 图及其相应的元素映射图. 由图 3(a) 可知, 所制备的 NaYF<sub>4</sub>:20%Yb<sup>3+</sup>/2%Tm<sup>3+</sup>微米晶体的形貌为尺寸较为均一的六角微米盘, 其微米盘的直径和厚度分别约

表 1 水热法制备微米晶体的药品详细参数

Table 1. Detailed parameters of medicines for the preparation of microcrystals by hydrothermal method.

样品	核(核/壳)体积/mL	<i>m</i> (EDTA-2Na)/g	<i>V</i> (RE(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )/mL	<i>V</i> (NaF)/mL
NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup>	—	0.282	1.5	11.0
NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> @NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup>	5.0	0.282	1.5	11.0
NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> @NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> @NaYbF <sub>4</sub>	5.0	0.282	1.5	11.0

注: RE(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>和NaF溶液均为0.5 mol/L水溶液.



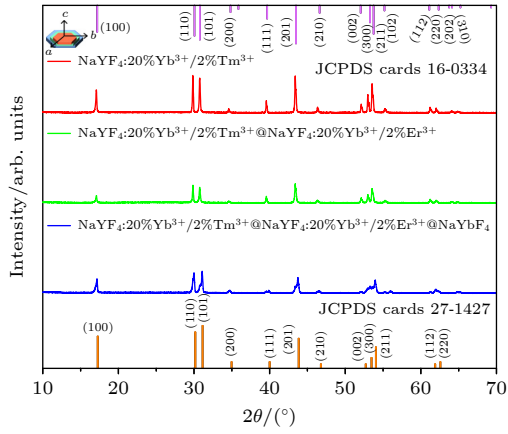


图 2  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$  微米晶体及其包覆不同核壳结构的 XRD 图谱

Fig. 2. The XRD patterns of  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$  microcrystals and their coating with different CS structures.

为  $5.2\ \mu\text{m}$  和  $2.8\ \mu\text{m}$ . 图 3(b) 为包覆后的  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$  核壳微米晶体的 SEM 图, 可见该核壳结构的形貌同样均为尺寸较为均一的六角微米盘, 其直径和厚度分别约为  $8.1\ \mu\text{m}$  和  $5\ \mu\text{m}$ . 相比于  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$  微米核晶体, 其核壳结构的尺寸明显增加. 图 3(c) 为  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$  核壳微米晶体再次通过外延生长技术包覆  $\text{NaYbF}_4$  活性壳的 SEM 图, 其直径和厚度分别约为  $14.5\ \mu\text{m}$  和  $5.8\ \mu\text{m}$ . 显然, 二次包覆后的微米盘尺寸明显增加. 与  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$  微米核相比, 核壳和核-壳-壳结构的颗粒尺寸明显得到了增大, 进而证实壳层包覆的成功构建. 同时核壳结构微米盘沿横轴生长的速度明显优于纵轴的生长速度, 也证实了微米盘的外延生长主要是沿

横轴方向生长, 这一结论与图 2 的 XRD 图谱结果相一致. 为了进一步证实不同微米核壳晶体的成功构建, 其不同结构微米晶体的元素映射图分别如图 3 所示. 显然, 随着核晶体包覆不同壳层, 其微米结构中的 Tm, Er, Y 和 Yb 等稀土元素的含量也发生了相应的变化, 该结果再次表明了不同核壳微米晶体的成功包覆.

### 3.2 单颗粒 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ 核壳微米晶体的上转换发光特性

为了有效地研究微米核壳结构中, 不同壳层间离子的相互作用及能量传递过程的发生, 以单颗粒微米晶体为研究对象, 借助共聚焦显微光谱测试系统实现对微米晶体的选择性激发及光谱采集, 如图 4 所示. 通过对单颗粒样品的光谱测试, 可有效地避免微米颗粒周围环境影响, 同时也可通过多次选择性激发提高光谱测试准确度, 得到更为精确的光谱测试数据, 为深入研究材料发光机理提供新的测试平台. 图 5(a) 为在  $980\ \text{nm}$  近红外光激发下, 通过改变单颗粒  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$  核壳微米盘的激发位置时所得到的上转换发射光谱及其对应的发光照片. 结果发现: 当激发微米盘的不同位置时, 微米盘展现出不同的发光特性及发光图案, 其主要的蓝光发射源自于  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$  微米核中  $\text{Tm}^{3+}$  离子  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$  ( $450\ \text{nm}$ ) 和  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  ( $475\ \text{nm}$ ) 能级的辐射跃迁, 而红光和绿光发射则主要来源于  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$  微米壳中  $\text{Er}^{3+}$  离子  $^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  ( $524\ \text{nm}$  和  $540\ \text{nm}$ ) 以及  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$

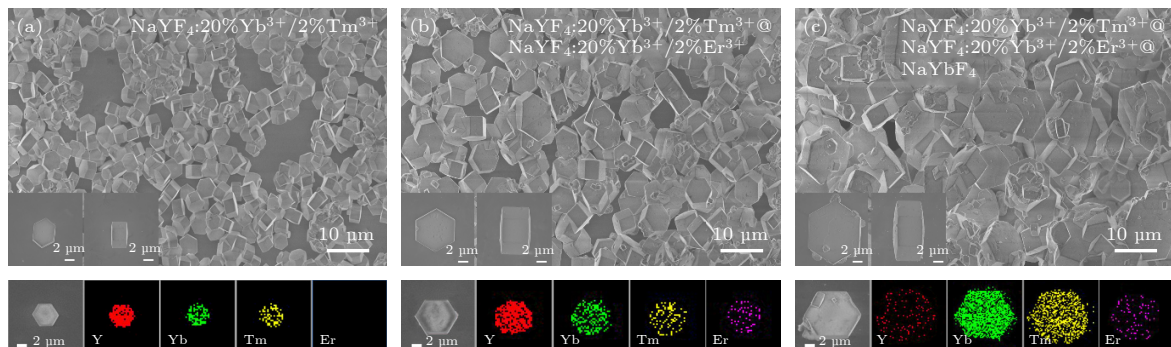


图 3  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$  微米晶体及包覆不同核壳结构的 SEM 及其相应的元素映射图 (a)  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ ; (b)  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ ; (c)  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4$

Fig. 3. The SEM images and element mappings of  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$  microcrystals with corresponding CS structures: (a)  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ ; (b)  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ ; (c)  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4$ .

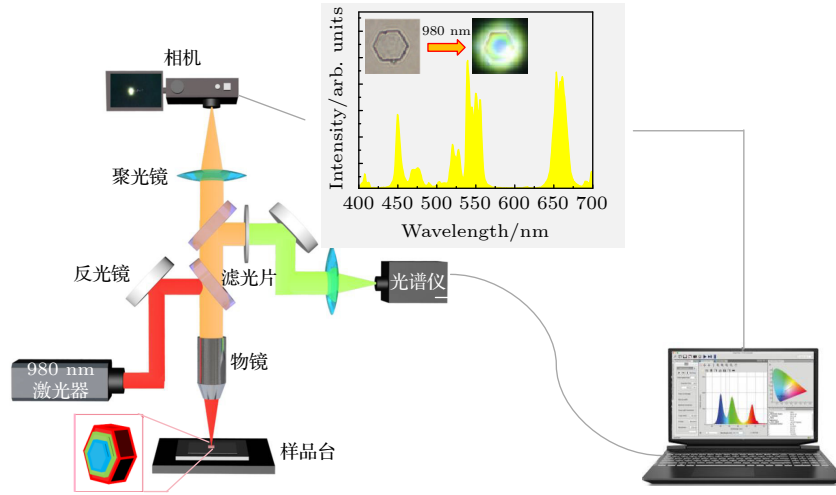


图 4 共聚焦显微光谱测试系统示意图

Fig. 4. Schematic diagram of the confocal microscope spectroscopic test system.

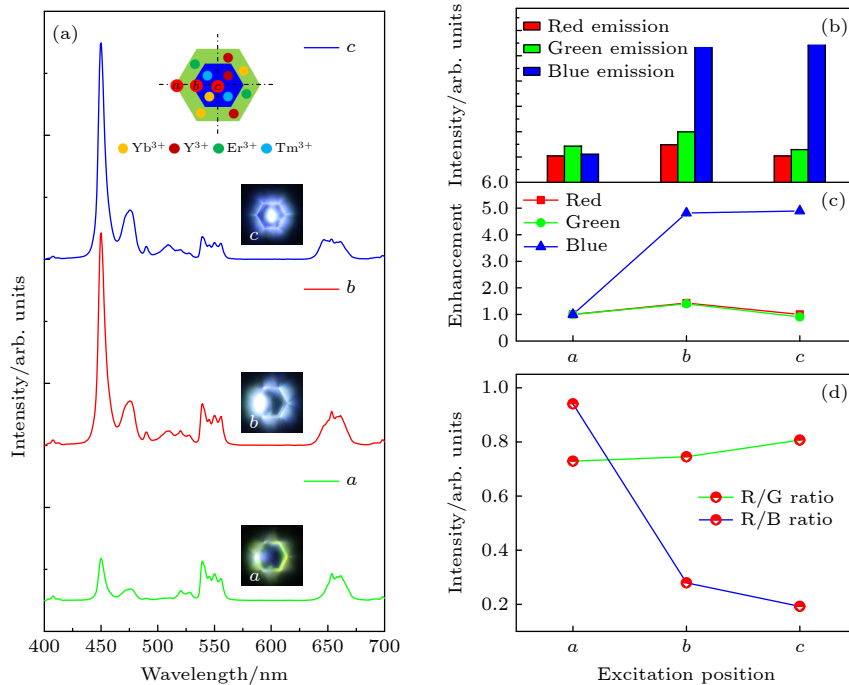


图 5 在 980 nm 激发下, 单个  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$  核壳微米盘在不同激发位置的 (a) 上转换发射光谱 (插图为不同激发位置下对应的发光照片), (b) 蓝光、绿光和红光的发射峰面积, (c) 增强倍数和 (d) 红绿比和红蓝比

Fig. 5. (a) The UC emission spectra (The insert is corresponding optical micrographs at different excitation positions), (b) the peak area of the blue, green and red emission intensity, (c) enhancement and (d) R/G ratio and R/B ratio of the single  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$  CS microdisk at different excitation positions under the excitation of a 980 nm near-infrared (NIR) laser.

(654 nm) 能级的辐射跃迁<sup>[25]</sup>. 当激发 *a* 位置时, 如图 5(a) 中的插图所示, 此时微米盘整体发射强度较弱, 蓝光、绿光及红光发射峰的高度基本一致, 同时肉眼清楚观测到单颗粒  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$  核壳微米盘的外壳展现出清晰的黄光发射环, 其发射主要源自

于  $\text{Er}^{3+}$  离子的红光及绿光发射, 同时也可观测到源自于  $\text{Tm}^{3+}$  离子微弱的蓝光发射. 当激发微米盘由 *a* 位置移动 *b* 位置时, 可清楚地观测到微米盘的上转换发射强度明显增强, 尤其是蓝光发射, 表明此刻  $\text{Tm}^{3+}$  离子获取到更多激发能, 其相应发射峰面积和增强倍数明显增强, 如图 5(b) 和图 5(c) 所

示. 随后当激发光移动到  $c$  位置时, 微米盘的红光及绿光发射强度有所减弱, 蓝光发射强度则明显增强, 如图 5(b) 所示. 图 5(d) 为激发微米盘不同位置时的红绿比及红蓝比, 当激发位置由  $a$  移动到  $c$  时, 发光离子的红绿比呈微弱上升趋势, 而红蓝比则在大幅下降, 变化区间较显著. 由此可见, 随着激发位置的改变, 微米盘发射峰间的强度也在不断发生变化, 进而表明激发位置变化可有效地调控核壳结构微米盘的发光特性.

为了进一步证实微米核壳结构离子间能量传递过程的发生, 具有多壳层结构的  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4$  核-壳-壳微米盘被成功构建. 图 6(a) 为在 980 nm 近红外光激发下, 单颗粒  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4$  核-壳-壳微米盘在不同激发位置时的上转换发射光谱及其对应发光照片. 当激发微米盘的  $a$  位置时 ( $\text{NaYbF}_4$  外壳), 微米盘发射出较强的红光和绿光发射 ( $\text{Er}^{3+}$  离子), 同时伴随着极其微弱的蓝光发射 ( $\text{Tm}^{3+}$  离

子), 使得微米盘展现出独特的三色发射环状图案; 当激发位置由外层  $a$  位置移动至  $b$  位置时 ( $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4$  壳层间的相邻位置), 可清楚地观测到微米盘的红光、绿光及蓝光发射均得到明显增强, 如图 6(b) 和图 6(c) 相应的发射峰面积和增强倍数所示; 当激发位置移动到  $c$  位置时, 即  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$  核壳间的相邻位置, 可清楚地观测到微米盘的蓝光发射再次得到增强, 而红光及绿光发射强度则有所减弱; 当微米盘的激发位置移动到  $d$  位置时, 即直接激发  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$  核时, 发现微米盘主要呈现出较强的蓝光发射, 同时伴随较弱的红光及绿光发射, 但此刻并没有观察到微米核壳结构的分层发射特性. 图 6(d) 则展示了在四个不同激发位置的红绿比和红蓝比, 随着激发位置变化, 发光离子的红绿比变化趋势平缓, 而红蓝比则大幅减弱. 由此可见, 在微米核壳结构中, 可通过离子间有效能量传递过程实现核壳体系下的区域化多彩上转换发射及发射的可控调节.

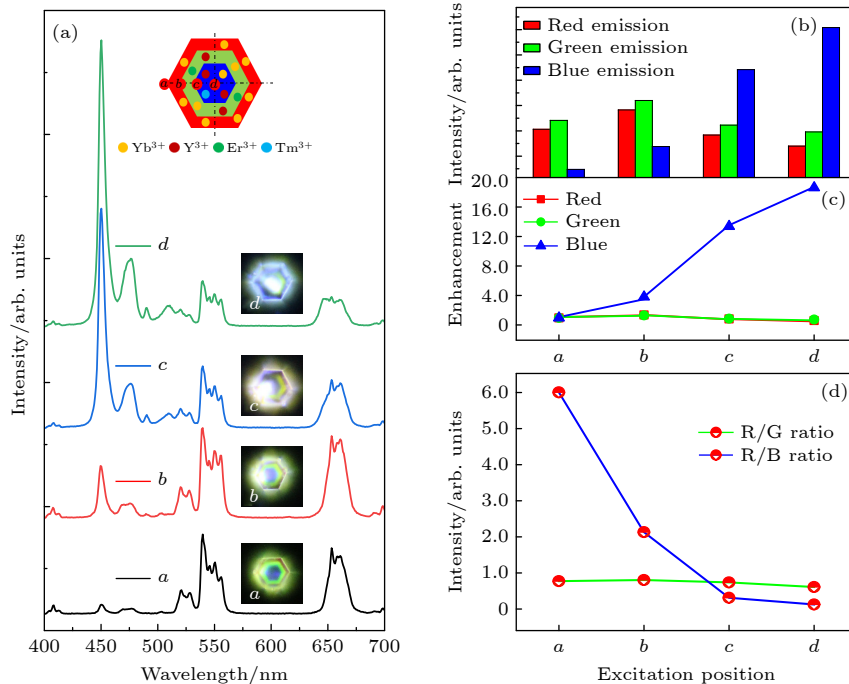


图 6 在 980 nm 激发下, 单个  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4$  核-壳-壳微米盘在不同激发位置的 (a) 上转换发射光谱 (插图为不同激发位置下对应的发光照片), (b) 蓝光、绿光和红光的发射峰面积, (c) 增强倍数和 (d) 红绿比和红蓝比

Fig. 6. (a) The UC emission spectra (The insert is corresponding optical micrographs at different excitation positions), (b) the peak area of the blue, green and red emission intensity, (c) enhancement and (d) R/G ratio and R/B ratio of the single  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4$  core-shell-shell (CSS) microdisk at different excitation positions under the excitation of a 980 nm NIR laser.

### 3.3 上转换多彩发射机理

根据图5及图6可清楚地观测到微米盘在不同激发条件下, 展现出了不同的光谱特性及发射图案. 为了进一步讨论其光谱特性调控, 以  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4$  核-壳-壳微米盘为研究对象, 讨论其掺杂不同离子的能量传递及发射机理. 图7为在 980 nm 近红外光激发下,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  离子在不同核壳体系之间所对应的能级图及跃迁机理图. 由图7可知,  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  离子激发态的粒子数布居主要源自于  $\text{Yb}^{3+}$  离子到  $\text{Tm}^{3+}$  及  $\text{Er}^{3+}$  离子的能量传递<sup>[26]</sup>. 当  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  离子的激发态能级  $^1\text{D}_2$  ( $^1\text{G}_4$ ),  $^2\text{H}_{11/2}$  ( $^4\text{S}_{3/2}$ ) 和  $^4\text{F}_{9/2}$  分别辐射跃迁至  $^3\text{F}_4$  ( $^3\text{H}_6$ ) 和  $^4\text{I}_{15/2}$  能级时, 则产生了  $\text{Tm}^{3+}$  离子的蓝光 (450 nm 和 477 nm) 以及  $\text{Er}^{3+}$  离子的绿光 (524 和 540 nm) 和红光 (654 nm) 发射<sup>[27]</sup>. 当激发微米盘 *a* 位置时 ( $\text{NaYbF}_4$  外壳),  $\text{NaYbF}_4$  外壳的  $\text{Yb}^{3+}$  离子便可获得更多激发能, 并通过能量迁移过程传递给中间壳层 ( $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ ) 的  $\text{Yb}^{3+}$  离子. 随后中间壳层  $\text{Yb}^{3+}$  离子再将能量传递给  $\text{Er}^{3+}$

离子, 同时有少部分  $\text{Yb}^{3+}$  离子会继续能量迁移给核中  $\text{Yb}^{3+}$  离子, 从而使核中  $\text{Tm}^{3+}$  离子也获得激发能. 但随着传输距离的增大,  $\text{Yb}^{3+}$  离子能量传递效率在逐层递减, 故红光和绿光的发射强度明显强于蓝光. 当激发位置由外层 *a* 位置移动至 *b* 位置时, 最外壳层  $\text{Yb}^{3+}$  离子的能量迁移过程有所减少, 但中间壳层  $\text{Yb}^{3+}$  离子可直接被激发, 使得  $\text{Er}^{3+}$  离子的红光和绿光发射达到最强. 同时,  $\text{Yb}^{3+}$  离子获取较高激发能, 也可导致  $\text{Er}^{3+}$  离子和  $\text{Yb}^{3+}$  离子之间的反向能量传递过程 ( $^4\text{S}_{3/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}(\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ ) 以及  $\text{Er}^{3+}$  离子间的交叉弛豫过程 ( $^4\text{S}_{3/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4\text{I}_{13/2}(\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}(\text{Er}^{3+}) + ^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+})$ ) 的发生<sup>[28,29]</sup>, 从而使其红光发射增强. 通常  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  共掺杂的体系均展现出较强绿光发射及微弱红光发射<sup>[30,31]</sup>. 当激发位置移动到位置 *c* 时, 此刻激发刚好位于  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$  核及  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$  壳之间, 根据图6光谱可知, 此时  $\text{Tm}^{3+}$  离子的发射强度明显增强,  $\text{Er}^{3+}$  离子的发射则明显减弱了. 其  $\text{Tm}^{3+}$  离子的发射增强主要是由于获取了更多激发能, 即  $\text{Tm}^{3+}$

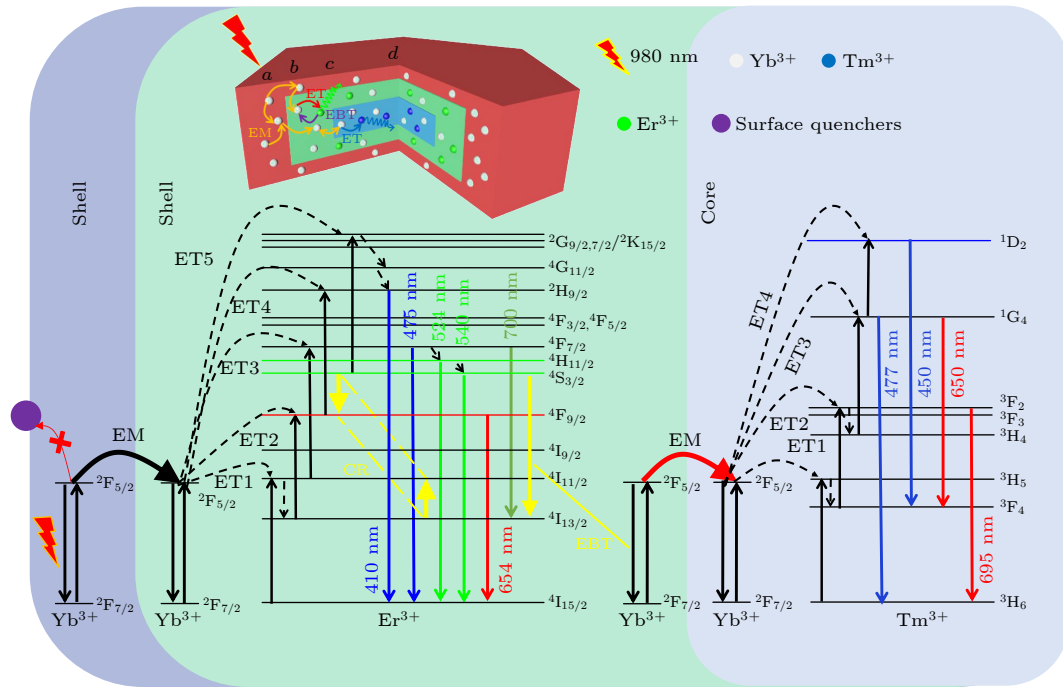


图7 在 980 nm 激发下, 单个  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4$  核-壳-壳微米盘中  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  离子在不同核壳体系之间所对应的能级图及跃迁机制图 (插图为核-壳-壳微米盘的模型, 白点、绿点、蓝点和紫点分别代表  $\text{Yb}^{3+}$  离子、 $\text{Er}^{3+}$  离子、 $\text{Tm}^{3+}$  离子和表面猝灭点)

Fig. 7. The corresponding energy level diagrams and transition mechanism diagrams of  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  ions between different CS systems in a single  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4$  CSS microdisk under the excitation of a 980 nm NIR laser. (The inset is a model of a CSS microdisk, and the white, green, blue, and purple dots represent  $\text{Yb}^{3+}$  ions,  $\text{Er}^{3+}$  ions,  $\text{Tm}^{3+}$  ions, and surface quenching points, respectively.).



离子能级布居是通过以下两种路径:  $\text{Yb}^{3+}(\text{壳层}) \rightarrow \text{Yb}^{3+}(\text{核}) \rightarrow \text{Tm}^{3+}(\text{核})$  和  $\text{Yb}^{3+}(\text{核}) \rightarrow \text{Tm}^{3+}(\text{核})$  完成<sup>[32]</sup>. 当激发位置移动到位置  $d$  时, 微米盘表面及核中  $\text{Yb}^{3+}$  离子被直接激发, 并将大部分能量传递给  $\text{Tm}^{3+}$  离子, 仅有壳层表面少量  $\text{Yb}^{3+}$  离子将能量传递给  $\text{Er}^{3+}$  离子, 如图 7 所示, 故微米盘的蓝光发射强度达到最强. 并且通过对图 2 中  $\text{NaYF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+} @ \text{NaYF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Er}^{3+} @ \text{NaYbF}_4$  核-壳-壳微米盘 SEM 图分析可知, 其外层的  $\text{NaYbF}_4$  壳主要包覆在六角微米盘 6 个侧面上, 即有效增加微米盘直径, 而非其厚度. 因此, 微米盘上下面含有的  $\text{Yb}^{3+}$  离子数较少, 能量传递过程主要是沿着直径方向由外向内完成的, 如图 7 插图所示, 而非在上下表面进行.

为了进一步探究微米核壳结构能量传递过程的发生及方向性, 在近红外光 980 nm 激发下, 研究了单颗粒  $\text{NaYF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  微米盘及  $\text{NaYF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+} @ \text{NaYF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Er}^{3+}$  核壳微米盘的上转换发射随其激发功率变化的光谱特性. 图 8 为在 980 nm 不同激发功率下, 不同单颗粒微米盘在  $d$  位置激发时的上转换发射光谱图. 如

图 8(a) 所示, 当激发功率从 50 mW 递增至 120 mW 时, 可清楚观察到单颗粒  $\text{NaYF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  微米盘的整体发射强度明显提高, 且其蓝光发射强度值增强幅度明确高于绿光和红光发射强度的变化. 表明随着泵浦功率的增加, 加剧了  $\text{Yb}^{3+}$  离子到  $\text{Tm}^{3+}$  离子的能量传递效率. 当包覆  $\text{NaYF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Er}^{3+}$  壳层后, 从图 8(c) 中可以明显看出,  $\text{NaYF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+} @ \text{NaYF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Er}^{3+}$  微米盘发射强度随着激发功率的增加再次得到了增强, 且其绿光及红光发射峰相比于单颗粒  $\text{NaYF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  微米盘发射峰明显展宽, 其原因在于外壳中部分  $\text{Er}^{3+}$  离子也被成功激发, 同时也表明微米核壳结构的成功构建. 但根据图 8(b) 与图 8(d) 可知, 当  $\text{NaYF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  微米核包覆了  $\text{NaYF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Er}^{3+}$  壳层后,  $\text{Tm}^{3+}$  离子及  $\text{Er}^{3+}$  的发射强度的趋势几乎保持一致, 没有发生明显变化, 表明包覆外壳之后, 激发能的传递方向并未从内向外依次展开, 即  $\text{Yb}^{3+}(\text{核}) \rightarrow \text{Yb}^{3+}(\text{壳}) \rightarrow \text{Er}^{3+}(\text{壳})$  过程并没有发生. 因此, 该结论进一步证实构建微米核壳结构的能量传递过程主要是由外向内进行传递.

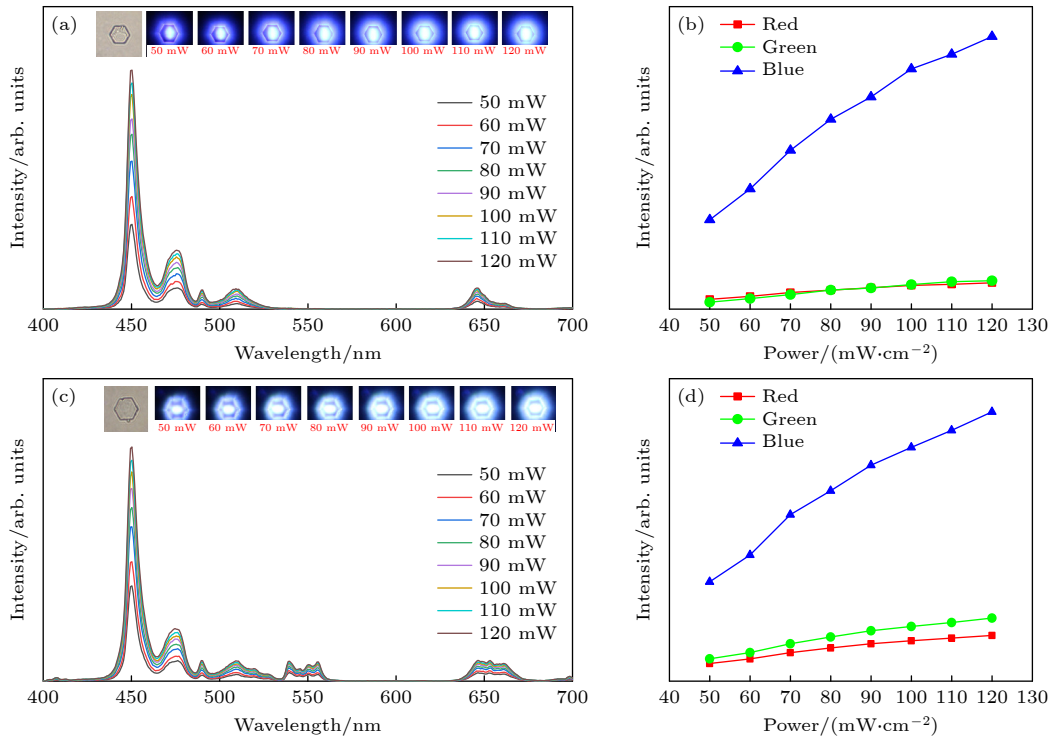


图 8 在 980 nm 不同激发功率下, 单个 (a)  $\text{NaYF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  和 (c)  $\text{NaYF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+} @ \text{NaYF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Er}^{3+}$  微米盘在激发位置  $d$  的上转换发射光谱 (插图为其对应的发光照片); (b), (d) 其蓝光, 绿光和红光发射强度与泵浦功率间的依赖关系  
Fig. 8. The UC emission spectra of a single (a)  $\text{NaYF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+}$  and (c)  $\text{NaYF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Tm}^{3+} @ \text{NaYF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}/2\% \text{Er}^{3+}$  microdisk at excitation position  $d$  under different excitation powers of a 980 nm NIR laser (The insert is corresponding optical micrographs); (b), (d) the dependence of its blue, green and red emission intensity on pump power.



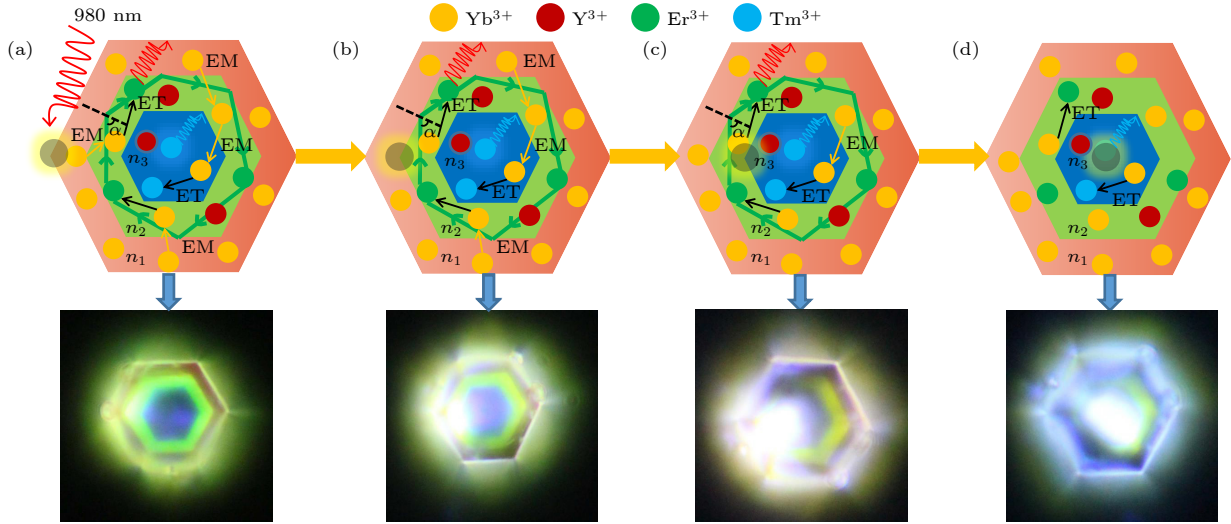


图9 (a)–(d) 在 980 nm 激发下, 单个  $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4$  核-壳-壳微米盘分别在激发位置  $a, b, c, d$  的发光图案及其光波导模型

Fig. 9. (a)–(d) The Luminescence patterns and optical waveguide models of a single  $\text{NaYF}_4\text{:20%Yb}^{3+}/\text{2%Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4\text{:20%Yb}^{3+}/\text{2%Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4$  CSS microdisk at excitation positions  $a, b, c, d$  respectively under the excitation of a 980 nm NIR laser.

### 3.4 微米盘的上转换发射图案

在不同激发位置时, 微米盘展现出了不同发射图案, 如图 5 和图 6 所示. 为了证实不同发射图案产生的物理机理, 图 9(a)–(d) 为 980 nm 激发下, 单颗粒  $\text{NaYF}_4\text{:20%Yb}^{3+}/\text{2%Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4\text{:20%Yb}^{3+}/\text{2%Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4$  核-壳-壳微米盘分别在激发位置  $a, b, c, d$  的发光图案及其光波导模型. 如图 9(a) 所示, 当激发光斑垂直聚焦在位置  $a$  时,  $\text{Yb}^{3+}$  离子作为一个能量迁移桥梁将能量有效地传递给  $\text{Er}^{3+}$  离子和  $\text{Tm}^{3+}$  离子<sup>[33]</sup>, 使得微米盘展现出三种不同发光层, 且其发射光可有效穿透外层壳. 通过对其发光图案分析, 显然, 中间层发射主要源自于  $\text{Er}^{3+}$  离子的红光及绿光发射, 内层发射则主要源自  $\text{Tm}^{3+}$  离子的蓝光发射. 根据前期的研究发现, 在单颗粒激发下, 当激发稀土离子掺杂的  $\text{NaYF}_4$  氟化物微米棒一端时, 微米棒另一端则会展现出荧光发射, 其原因主要是该合成微米棒具有光波导效应<sup>[34,35]</sup>. 因此, 单颗粒微米盘中呈现出的独特发光图案也可能是由于产生了光波导效应, 即发射光在中间壳层  $\text{NaYF}_4\text{:20%Yb}^{3+}/\text{2%Er}^{3+}$  中发生了全反射现象. 如图 9(a) 模型所示, 当  $\alpha > \theta$  时 ( $\theta$  为全反射临界角), 中间壳层由于发生全反射而形成环状黄绿色发光带; 当  $\alpha < \theta$  时, 则部分发射不满足条件, 会以光散射的方式发射出去, 即有效地穿透外层壳. 除此之外, 中间发射环的产生也可能是由于  $\text{NaYF}_4\text{:20%Yb}^{3+}/\text{2%Er}^{3+}$  微米壳均被激发所致, 即通过能

量传递过程实现了壳层中不同位置  $\text{Er}^{3+}$  离子被有效激发所致. 但当激发位置依次由  $a$  向  $d$  移动时, 由于发射光在中间壳层的全反射现象逐渐减少, 以及能量传递路径的改变, 从而使得微米盘的发光图案也有所不同, 分别如图 9(a)–(d) 所示. 因此, 这种具有区域发光特性微米材料, 不仅可展现出独特的发光特性, 同时其内部发光传输特性为拓展其在光电器件、发光防伪、显示等领域中的应用提供了重要实验参考.

## 4 结 论

本文在水热条件下以外延生长技术成功制备了一系列  $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  及  $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4$  等六方相结构的核壳微米盘. 在 980 nm 激光激发下, 激发位置不同的单颗粒核壳微米盘均展现出了独特光谱特性及区域化多彩发射. 通过对其不同位置光谱特性的研究, 证实了在微米核壳结构中不同壳层中可有效借助敏化离子的能量迁移实现发光离子有效激发及发光调控. 同时依据功率变化光谱特性, 揭示了微米核壳结构中能量传递主要是由外向内进行传递. 而激发位置不同时, 微米盘不同发光图案的形成主要由于微米盘中间壳层内发生了全反射以及光散射现象所致. 因此, 通过构建掺杂不同稀土离子的微米晶体并改变其激发方式, 为实

现单颗粒微米尺度下多彩区域化分布发射提供了有效途径, 可进一步为微米晶体在防伪、显示等应用领域提供实验依据。

## 参考文献

- [1] Gnach A, Bednarkiewicz A 2012 *Nano Today* **7** 532
- [2] Bettinelli M, Carlos L, Liu X G 2015 *Phys. Today* **68** 38
- [3] Mandl G A, Cooper D R, Hirsch T, Seuntjens J, Capobianco J A 2019 *Methods Appl. Fluoresc.* **7** 012004
- [4] Zhang H X, Chen Z H, Liu X, Zhang F 2020 *J. Nano Res.* **13** 1795
- [5] Han Q Y, Zhao B C, Gao W, Li Y X, Sun Z Y, Wang C, Chen Y, Wang Y K, Yan X W, Dong J 2022 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 13730
- [6] Xiang Y, Zheng S S, Yuan S S, Wang J, Wu Y H, Zhu X H 2022 *Mikrochim. Acta* **189** 120
- [7] Li Y, Chen C, Liu F F, Liu J L 2022 *Mikrochim. Acta* **189** 109
- [8] Xu M M, Ge W Y, Zhang X M, Li Y X 2022 *Opt. Laser Technol.* **145** 107529
- [9] Alkahtani M, Almuqhim A A, Qasem H, Alsofyani N, Alfahd A, Alenzi S M, Aljuwayr A, Alzaharani Y A, Al-Badri A, Alotaibi M H, Bagabas A, AlHazaa A N, Hemmer P R 2021 *Nanomaterials* **11** 2909
- [10] Liu B T, Huang T H, Wang T L, Hsu C C 2021 *Sol Energy* **227** 1
- [11] Dong H, Sun L D, Yan C H 2021 *J. Am. Chem. Soc.* **143** 20546
- [12] Wang J, Sun X Y, Han Y D, Cheng Z Z, Liu T G 2021 *Opt. Commun.* **483** 126663
- [13] 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, 杨伟, 高伟 2021 物理学报 **70** 154208]
- [14] Wang Y, Low J X, Bi Y F, Bai Y, Jiang Y W, Wang H H, Liu W Y, Ma Y Q, Chen Y N, Long R, Xiong Y J 2022 *Chin. Chem. Lett.* **33** 1087
- [15] 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. Inter.* **13** 4402
- [16] Chen T, Hao S W, Azimbay A, Shang Y F, Pi Q L, Hou Y D, Yang C H 2019 *J. Power Sources* **430** 43
- [17] Jiao X F, Ye W H, Huang Q Y, Luo G, Yu L L, Liu X T 2020 *J. Rare Earths* **38** 697
- [18] Ju D D, Gao X L, Zhang S C, Li Y, Cui W J, Yang Y H, Luo M Y, Liu S J 2021 *CrystEngComm* **23** 3892
- [19] Gao W, Sun Z Y, Han Q Y, Han S S, Cheng X T, Wang Y K, Yan X W, Dong J 2021 *J. Alloys Compd.* **857** 157578
- [20] 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
- [21] Felsted R G, Pant A, Bard A B, Xia X J, Luntz-Martin D R, Dadras S, Zhang S, Vamivakas A N, Pauzauskis P J 2022 *Cryst. Growth Des.* **22** 3605
- [22] Zhang Y H, Huang L, Liu X G 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 5718
- [23] He E J, Yu J J, Wang C, Jiang Y, Zuo X Z, Xu B, Wen J, Qin Y F, Wang Z J 2020 *Mater Res Bull.* **121** 110613
- [24] Yang D D, Peng Z X, Zhan Q Q, Huang X J, Peng X Y, Guo X, Dong G P, Qiu J R 2019 *Small* **15** 1904298
- [25] Zhou Z Q, Xue J B, Zhang B P, Wang C, Yang X C, Fan W, Ying L Y, Zheng Z W, Xie Y J, Wu Y F, Yang X D, Zhang D 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 173301
- [26] Mehrdel B, Nikbakht A, Aziz A A, Jameel M S, Dheyab M A, Khaniabadi P M 2022 *Nanotechnology* **33** 082001
- [27] Wu Y F S, Lai F Q, Liu B, Li Z B, Liang T X, Qiang Y C, Huang J H, Ye X Y, You W X 2020 *J. Rare Earths* **38** 130
- [28] Yan L, Zhou B, Song N, Liu X L, Huang J S, Wang T, Tao L L, Zhang Q Y 2018 *Nanoscale* **10** 17949
- [29] Wu Q X, Xu Z, Wageh S, Al-Ghamdia A, Zhao S L 2022 *J. Alloys Compd.* **891** 162067
- [30] Zhao Y, Yang F, Sun J S, Li X P, Zhang J S, Zhang X Z, Xu S, Cheng L H, Chen B J 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 213301 (in Chinese) [赵越, 杨帆, 孙佳石, 李香萍, 张金苏, 张希珍, 徐赛, 程丽红, 陈宝玖 2019 物理学报 **68** 213301]
- [31] Zhang X Y, Wang D, Shi H W, Wang J G, Hou Z Y, Zhang L D, Gao D L 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 084203 (in Chinese) [张翔宇, 王丹, 石焕文, 王晋国, 侯兆阳, 张力东, 高当丽 2018 物理学报 **67** 084203]
- [32] Gao W, Sun Z Y, Guo L C, Han S S, Chen B H, Han Q Y, Yan X W, Wang Y K, Liu J H, Dong J 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 034207 (in Chinese) [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 2022 物理学报 **71** 034207]
- [33] Kuang Y, Xu J T, Wang C, Li T Y, Gai S L, He F, Yang P P, Lin J 2019 *Chem. Mater.* **31** 7898
- [34] Gao W, Wang B Y, Han Q Y, Gao L, Wang Z J, Sun Z Y, Zhang B, Dong J 2020 *J. Alloys Compd.* **818** 152934
- [35] Gao D L, Wang D, Zhang X Y, Feng X J, Xin H, Yun S N, Tian D P 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 622

# Energy transfer characteristics of single-particle NaYF<sub>4</sub> core-shell structure\*

Gao Wei<sup>†</sup> Zhang Jing-Jing Han Shan-Shan Xing Yu Shao Lin  
Chen Bin-Hui Han Qing-Yan Yan Xue-Wen  
Zhang Cheng-Yun Dong Jun<sup>‡</sup>

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

( Received 20 July 2022; revised manuscript received 26 August 2022 )

## Abstract

The rare-earth doped micro/nano core-shell structure not only is beneficial to enhancing the upconversion emission intensity, but also can realize the fine control of luminescence color through the spatial separation of ions. In this work, a series of NaYF<sub>4</sub>@NaYF<sub>4</sub> core-shell (CS) microcrystals doped with different ion concentrations is constructed by using the epitaxial growth technology. The structure and morphology for each of the prepared microcrystals are characterized by X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The experimental results show that the prepared CS structures each have a pure hexagonal-phase crystal structure, and exhibit a disk-like shape. Under the excitation of 980 nm laser, the energy transfer characteristics of doped ions in single CS microcrystal are carefully studied by using a confocal microscope spectroscopy test system and changing the excitation position. The study shows that the ions doped in different regions of the CS microdisks exhibit different spectral characteristics when the excitation position is changed, which is mainly due to the different directions of excitation energy transfer in the CS structure. Based on the emission spectra of different positions and power variation spectra, it is proved that the excitation energy of the micron CS is mainly transmitted from outside to inside. Meanwhile, the colorful emission pattern of the CS microdisk is revealed by the corresponding optical waveguide model, which is mainly due to the optical waveguide effect. Therefore, by constructing different micron core-shell structures, the luminescence characteristics of microcrystals can be controlled and adjusted, which can provide important experimental reference for the applications of microcrystals in optoelectronic devices, optical coding and multicolor display.

**Keywords:** single particle, micron core-shell structure, upconversion luminescence regulation, energy transfer, optical waveguide effect

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

**DOI:** 10.7498/aps.71.20221454

\* Project supported by the National Science Foundation of China (Grant Nos. 12004304, 12104366 ), the Key R & D Program of Shaanxi Province, China (Grant No. 2022SF-333), the Shaanxi Provincial Research Plan for Young Scientific and Technological New Stars, China (Grant No. 2021KJXX-45), the Key Program of the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant No. 2022JZ-05), the Young Scientists Fund of the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant No. 2022JQ-041), and the Postgraduate Innovation Fund Project of Xi'an University of Posts and Telecommunications, China (Grant No. CXJJDL2021002).

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

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [dongjun@xupt.edu.cn](mailto:dongjun@xupt.edu.cn)

## 单颗粒 $\text{NaYF}_4$ 核壳结构的能量传递特性

高伟 张晶晶 韩珊珊 邢宇 邵琳 陈斌辉 韩庆艳 严学文 张成云 董军

## Energy transfer characteristics of single-particle $\text{NaYF}_4$ core-shell structure

Gao Wei Zhang Jing-Jing Han Shan-Shan Xing Yu Shao Lin Chen Bin-Hui Han Qing-Yan Yan Xue-Wen Zhang Cheng-Yun Dong Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 234206 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20221454

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221454>

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

$\text{Ho}^{3+}$ 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  $\text{Ho}^{3+}$  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 $\text{Ho}^{3+}$ 离子的上转换红光发射

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

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

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>

构建核壳结构增强 $\text{Ho}^{3+}$ 离子在镧基纳米晶中的红光上转换发射

Enhanced red upconversion fluorescence emission of  $\text{Ho}^{3+}$  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>

金薄膜衬底上介质-金属核壳结构的光学力调控

Tuning optical force of dielectric/metal core-shell placed above Au film

物理学报. 2020, 69(18): 184206 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200214>

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>