

## 高浓度敏化剂掺杂的 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米材料的合成及 发光性能研究

吴启晓<sup>1,2</sup>, 赵谡玲<sup>1,2\*</sup>, 徐征<sup>1,2</sup>, 宋丹丹<sup>1,2</sup>, 乔泊<sup>1,2</sup>, 张俊杰<sup>1,2</sup>, 左鹏飞<sup>1,2</sup>

1. 北京交通大学发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044
2. 北京交通大学光电子技术研究所, 北京 100044

**摘要** 为了探究泵浦功率对不同浓度敏化剂离子掺杂的上转换材料发光特性的影响, 采用溶剂热法, 成功制备了不同浓度敏化剂  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  上转换纳米颗粒。首先对这种纳米晶体的结构和形貌进行了详细的分析, 使用 X 射线粉末衍射仪和透射电子显微镜测试了制备的纳米晶体的结构和形貌。表征结果证明了制备的纳米颗粒均为结晶性良好、形状规则的六方相纳米晶体, 随着  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂浓度的提高, 纳米晶体的粒径有所增加。在此基础上, 通过控制泵浦功率对不同浓度敏化剂  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  上转换纳米颗粒在 980 nm 激发光下的光致发光特性做了详细的研究。对于不同浓度敏化剂掺杂的样品, 随着泵浦功率的提高, 上转换发光的强度增强, 这可以归因于高泵浦功率促进材料对激发光的吸收。上转换发光的红绿比也得到了提高, 值得注意的是, 在不同浓度敏化剂  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的样品中, 发光的红绿比改变的程度和可调谐的范围有所不同。为了深入的了解上转换发光机制, 对不同浓度样品中可能发生的电子能量传递机制进行了讨论并提出假设, 认为上转换发光过程中, 不同浓度样品中红绿比变化程度的不同是发光离子组合之间的平均距离和包括多声子弛豫、交叉弛豫和反向能量传递的非弛豫过程的综合作用。在低浓度敏化剂掺杂的样品中, 由于掺杂浓度导致  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  之间的平均距离较大, 反向能量传递过程比较微弱。在非弛豫过程中, 发生在同一发光中心  $\text{Er}^{3+}$  上的多声子弛豫和相邻发光中心  $\text{Er}^{3+}$  之间的交叉弛豫为主要过程。随着泵浦功率的提高, 高能级的布居速率增加减弱了非辐射弛豫对发光的影响, 材料的红绿比只有微弱的提高, 绿光是上转换发光中的主要成分。随着掺杂浓度的提高, 敏化剂离子  $\text{Yb}^{3+}$  和激活剂离子  $\text{Er}^{3+}$  之间的平均间距减小, 反向能量传递过程得到增强, 成为非辐射弛豫过程中的主要部分。由于泵浦功率增强而提高的高能级对上转换发光的贡献, 通过相邻敏化剂和激活剂离子之间的反向能量传递过程得到迅速的衰减, 使红光成为上转换发光中的主要成分。在 980 nm 的近红外光激发下, 在不同浓度  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的样品中存在不同侧重的非辐射弛豫过程, 由于多声子弛豫、交叉弛豫和反向能量传递共同作用, 红绿比随着泵浦功率提高而增加。这种发光特性不但使得我们得到红光性能更好的上转换荧光材料, 而且可以通过测定材料的红绿比来判定材料的掺杂浓度。经过进一步的设计和修饰, 这种纳米材料很有潜力作为一种多功能光动力治疗纳米平台在生物检测领域中得到应用。不同浓度样品中可能发生的电子能量转移过程的提出, 有利于对上转换发光机理的了解和稀土发光离子组合的设计和优化。

**关键词**  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ; 上转换发光; 敏化剂掺杂

**中图分类号**: TQ422 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)05-1406-06

**收稿日期**: 2018-03-31, **修订日期**: 2018-07-15

**基金项目**: 国家自然科学基金项目(61775013, 11474018, 61704007), 中央高校基本科研业务费专项资金项目(2017RC034, 2017RC015, 2017JBZ105)资助

**作者简介**: 吴启晓, 1993年生, 北京交通大学光电子技术研究所硕士研究生 e-mail: 15121632@bjtu.edu.cn

\* 通讯联系人 e-mail: slzhao@bjtu.edu.cn

## 引 言

上转换发光材料能吸收近红外光将其转化为可见光, 这种独特的光转换使其具有非常广泛的应用, 尤其是在生物领域, 上转换发光纳米材料由于其具有探测深度深、组织损伤小、背景噪声低和对比度高以及发光寿命长<sup>[1-2]</sup>等优点, 在生物成像、医疗检测、基因敲除和药物靶向运输等领域有很大的应用潜力<sup>[3-8]</sup>。

近年来, 利用不同方法如共掺杂、包覆等来提高上转换发光纳米材料的荧光效率, 取得了很大的进展<sup>[9-11]</sup>, 但对上转换发光颜色的调控仍是一项挑战, 而这可以使上转换发光材料在实际应用中具有更好的选择性和更好的应用前景。虽然在可见光波段, 通过上转换发光方式已经实现了各个波段的发光, 但各个波段的发光效率和发光强度远远不平衡。目前绿光上转换发光研究的最多, 取得的进展最大, 应用的也最广泛。但在生物领域, 红色上转换发光可以增加生物探测深度以及减少对生物组织的损伤。迄今为止, 为了得到并提高红色上转换发光的性能, 研究人员进行了多种尝试, 采用了金属离子  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  等的共掺杂<sup>[12-14]</sup>、特定的稀土离子发光组合如  $\text{Yb}/\text{Ho}/\text{Ce}$ <sup>[15]</sup>、将  $\text{Er}^{3+}$  作为发光中心掺到特定的高声子能量的基质  $\text{Na}_3\text{Zr}(\text{Hf})\text{F}_4$  中、核壳包覆如  $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Ce}^{3+} @ \text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$  纳米晶体、使用柠檬酸作为螯合剂控制材料的形貌等方法<sup>[16]</sup>。不同浓度敏化剂掺杂的上转换纳米材料可以带来红绿比不同的发光特性<sup>[17]</sup>, 但是不同泵浦功率对这种材料的影响还从未被报道过。一方面高泵浦功率可以缓解浓度猝灭, 激活处于基态的发光中心, 另一方面不同泵浦功率下, 不同能级对发光的贡献也有所不同<sup>[18]</sup>。可以通过制备不同浓度敏化剂掺杂的纳米晶体, 探究不同泵浦功率对激发光的吸收、非辐射弛豫过程所造成的影响, 获得红光性能更好的材料, 同时进一步了解上转换发光机制。

通过溶剂热法合成了不同浓度  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  上转换纳米颗粒, 并通过调节 980nm 近红外光的功率, 得到了在不同激发光功率下的上转换发光, 讨论了不同浓度  $\text{Yb}^{3+}$  对上转换发光纳米颗粒的影响, 包括其形貌、结构以及发光特性, 在此基础上, 研究了在不同激发光强下, 不同浓度掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  的荧光光谱的变化, 并且对红绿比 ( $f_{R/G}$ , Red Green Ratio) 改变的原因进行了详细的分析。实验发现随着泵浦功率的增加, 上转换红光不断增强, 红绿发射比不断增大, 在高浓度敏化剂掺杂的样品中尤为明显。对不同激发光下的发光进行了探讨并提出了假设, 认为这是由包括多声子弛豫、相同离子间的交叉弛豫, 以及敏化剂与发光中心之间的反向能量传递<sup>[19]</sup>综合作用的结果, 这有助于对上转换发光机制的进一步了解, 也可以在设计纳米晶体离子组合的时候提供参考。

## 1 实验部分

实验中使用的试剂包括: 氯化钇 ( $\text{YCl}_3$ , 99%), 六水氯

化铈 ( $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%), 氯化铊 ( $\text{TmCl}_3$ , 99.99%), 氯化铒 ( $\text{ErCl}_3$ , 99%), 氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ , 99.99%), 氟化铵 ( $\text{NH}_4\text{F}$ , 98%), 油酸 (OA, 90%), 1-十八烯 (ODE, 90%), 甲醇 (90%), 乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ , 90%), 环己烷 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , 90%), 所有的试剂均从 Sigma 公司购买且无后续处理。

采用溶剂热法制备了不同浓度  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的  $\text{NaY}_{0.98-x}\text{F}_4 : \text{Yb}_x^{3+}, \text{Er}_{0.02}^{3+}$  ( $x=0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ ) 纳米晶体。以合成掺杂浓度为 20 mol%  $\text{Yb}^{3+}$  ( $x=0.2$ ) 的上转换纳米晶体为例: 将总摩尔质量为 1 mmol 的  $\text{YCl}_3$ ,  $\text{YbCl}_3$  和  $\text{ErCl}_3$  按照 78 : 20 : 2 的比例和 6 mL 的 OA 以及 15 mL 的 ODE 混合在一起, 然后加入到 50 mL 的三颈瓶中, 在氩气的环境中, 加热到 160 °C 直至氯化物完全溶解。冷却到室温后, 加入 10 mL 溶解了 2.5 mmol  $\text{NaOH}$  和 1 mmol  $\text{NH}_4\text{F}$  的甲醇溶液, 并加热到 110 °C 且保持 30 min 来去除反应体系中的甲醇蒸汽, 随后加热到 300 °C 并保持 1.5 h。所有的实验过程均在氩气气氛保护下完成。将加热后的溶液冷却至室温, 然后分成两份并用酒精和环己烷洗涤并离心 3 次; 一份用来烘干并制备成粉末保存, 另一份则置于玻璃管中保存为后续表征做准备。

样品的 X 射线粉末衍射图采用配有  $\text{Cu-K}\alpha$  辐射的 D/max 2200v 型号的 X 射线衍射仪进行测试。使用电压为 120 V 的 HEOL-1400 透射电子显微镜来获取它的透射电子显微图像 (TEM)。使用配有 980nm 激发光源的 ZOLIX 荧光光谱仪测量荧光光谱。所有测试均在室温下进行。

## 2 结果与讨论

通过溶剂热法制备的  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  纳米晶体的 X 射线粉末衍射图如图 1 所示。由图中可以看出, 一系列不同浓度敏化剂掺杂的纳米晶体的特征峰均能与六方相  $\text{NaYF}_4$  的标准卡片 (JCPDS No. 28-1192) 一一对应, 这说明合成的上转换纳米颗粒均为结晶度好的六方相上转换纳米颗粒, 而且

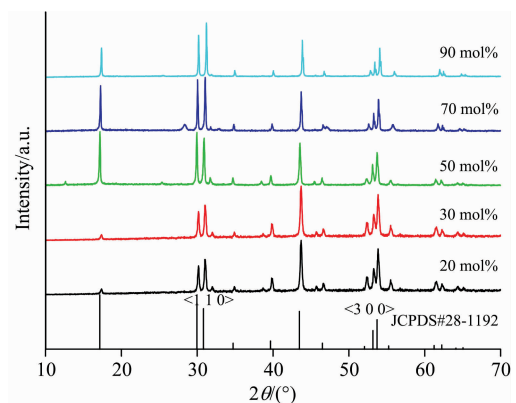


图 1 不同浓度  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  纳米晶体的 XRD 图像和  $\text{NaYF}_4$  标准 PDF 卡片

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  nanocrystals with different  $\text{Yb}^{3+}$  concentration (20 ~ 90 mol%) doped and the standard data of hexagonal  $\text{NaYF}_4$  (JCPDS No. 28-1192)

不同浓度  $\text{Yb}^{3+}$  的掺杂并不会对上转换纳米颗粒的晶相产生影响。此外,从图中可以看出随着  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂浓度的增加,  $\langle 110 \rangle$  晶面对应的衍射峰强度增大,  $\langle 300 \rangle$  晶面对应的衍射峰强度减弱,表明随着掺杂浓度的增加导致纳米晶体粒径的增加,这是由于  $\text{Yb}^{3+}$  与表面配体的结合能在水平方向较小的缘故。

如图 2 所示为六方相的不同浓度  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂  $\text{NaYF}_4$  :

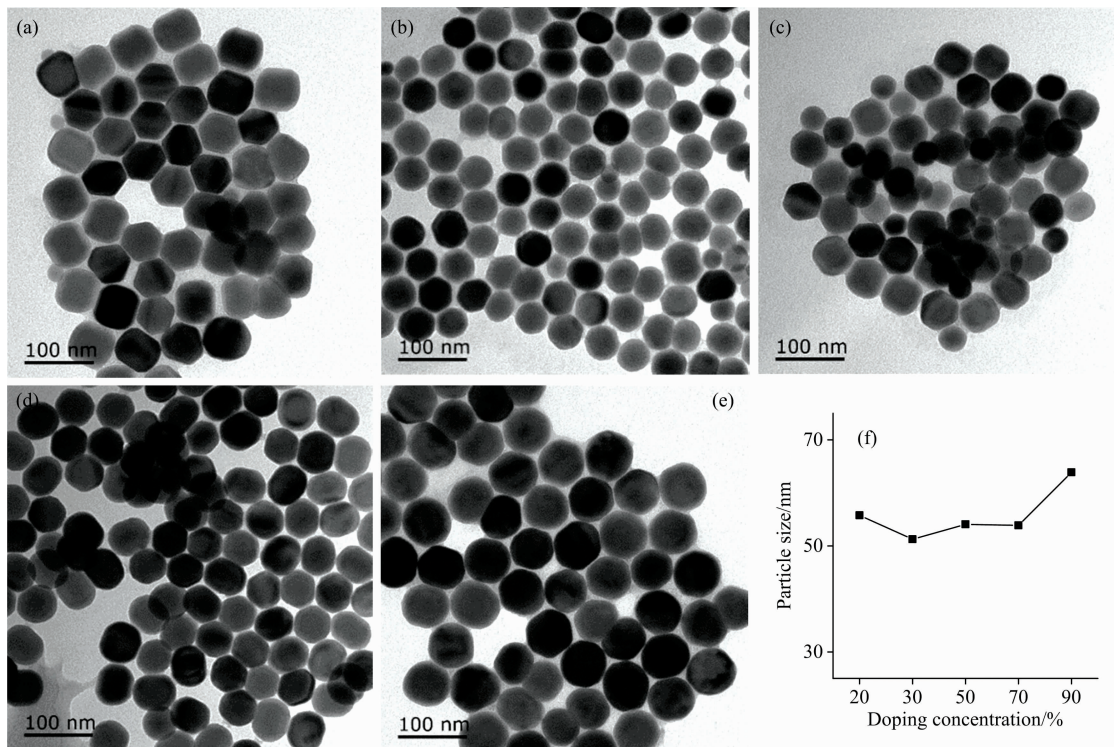


图 2 不同浓度  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  ( $x/2 \text{ mol}\%$ ) 纳米晶体的 TEM 图像

(a):  $x=20$ ; (b):  $x=30$ ; (c):  $x=50$ ; (d):  $x=70$ ; (e):  $x=90$ ; (f): 平均粒径统计,所有的样品都有很窄的粒径分布

Fig. 2 TEM images of  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  ( $x/2 \text{ mol}\%$ ) nanocrystals

(a):  $x=20$ ; (b):  $x=30$ ; (c):  $x=50$ ; (d):  $x=70$ ; (e):  $x=90$ ; (f): Characterization of statistical average particle size, All samples have a narrow size distribution

为了研究泵浦功率对上转换纳米颗粒发光特性的影响,我们测量了不同样品在不同激发光功率下的上转换发光光谱,图 3 是选择了其中三个不同浓度  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂纳米晶体样品的发光光谱。对于 980 nm 的近红外光,  $\text{Yb}^{3+}$  有很大的吸收截面,并且对应激发态能级具有很长的激发态寿命,所以  $\text{Yb}^{3+}$  首先吸收 980 nm 的近红外光,然后将能量传递给  $\text{Er}^{3+}$ ,并将其激发到  $^4I_{11/2}$  和更高能级,随后  $\text{Er}^{3+}$  通过电子跃迁回到基态并发出可见光。在 500~700 nm 波段范围内,主要的上转换荧光发射峰可以分为两个部分<sup>[20]</sup>: 绿光发射,包括 520 和 539 nm 发光峰,分别对应的能级跃迁是  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  和  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ; 红光发射,主要包括 653 nm 和发光峰 661 nm,对应的能级跃迁是  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ; 对比不同浓度敏化剂掺杂纳米晶体的上转换发光光谱可以看出,随着激发光功率的增加,上转换发光强度得到了提高,这可以归因于高泵浦功率促进了材料对激发光的吸收。此外,不同浓度  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂样品的发光中红光和绿光的比例也发生了改变,这是样品

$\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  的透射电镜显微图像。可以看出,纳米颗粒的平均粒径均在 50~70 nm 之间,这说明高浓度的掺杂并未对晶体形貌造成很大影响,在掺杂浓度为 30~90 mol% 之间,纳米晶体的粒径有轻微的增大,这是由于  $\text{Yb}^{3+}$  的离子半径比  $\text{Y}^{3+}$  的离子半径大,高浓度  $\text{Yb}^{3+}$  取代  $\text{Y}^{3+}$  后,会使得相同条件下  $\text{NaYF}_4$  的晶粒尺寸变大,这与 XRD 的测试结果相符。

中非辐射弛豫过程导致的。

由图 3(a)可以看出,  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂浓度低的情况下,随着激发光的增强,绿光仍是发光光谱中的主要成分,红绿比只有轻微的上升。随着掺杂浓度的提高,由图 3(b)可以看出,在 50 mol%  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的样品中,红色上转换荧光随着激发光的增强逐渐超过了绿光部分,红绿比得到提高。当  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂浓度到 90 mol% 时,从图 3(c)可以看出,红光已经成为了发光中的主要部分,而且随着泵浦功率的提高,红绿比进一步增大。图 3(d)显示的是不同浓度  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的样品在不同功率下的红绿比,可以清晰地看出,对于不同浓度的材料,提高泵浦功率使不同发光能级对上转换发光的贡献是不同的。

为了更详细的了解泵浦功率对不同样品中上转换发光机制的影响,提出了稀土离子  $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  掺杂的纳米晶体的能量传递机制示意图如图 4 所示。图中显示了三个非辐射弛豫过程包括发光中心之间的交叉弛豫过程 (cross relaxation, CR1 和 CR2) 以及发生在相邻的发光中心和敏化离子之间的

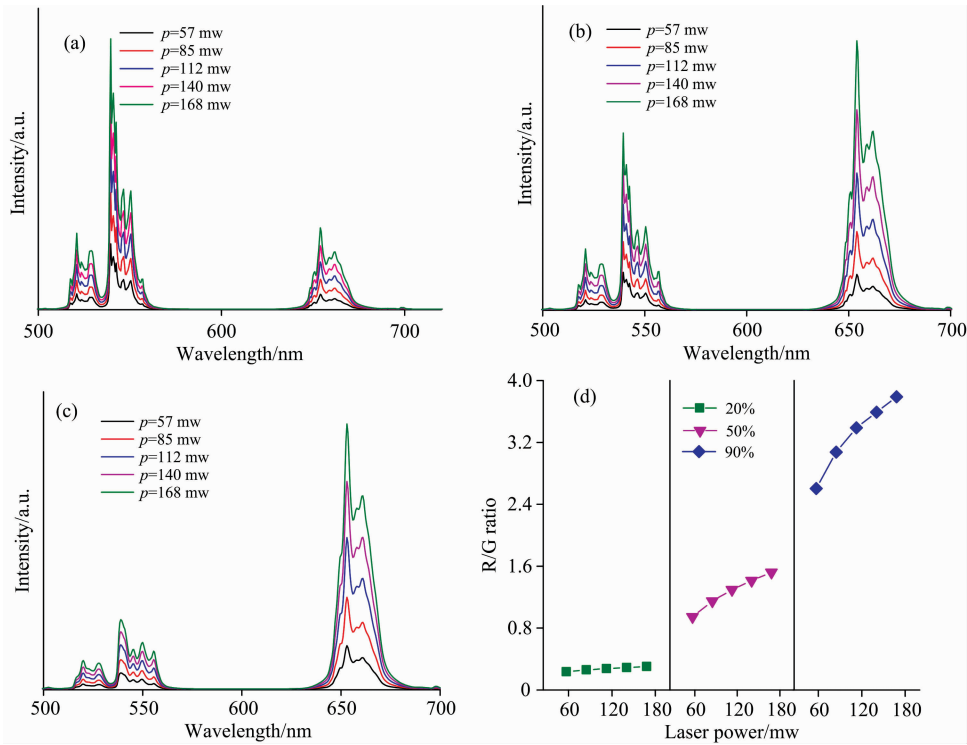


图 3 (a)  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  ( $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+} = 20/2$ ); (b)  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  ( $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+} = 50/2$ ) 和 (c)  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  ( $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+} = 90/2$ ) 纳米晶体在不同泵浦功率下(980 nm)的上转换荧光光谱, (d) 上转换发光积分红绿比与泵浦功率的关系

Fig. 3 Power-dependent luminescence spectra of  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  ( $x/2$  mol%) nanocrystals obtained value under same condition; (a)  $x=20$ , (b)  $x=50$ , (c)  $x=90$ , (d) integrated upconversion luminescence R/G ratio as a function of excitation irradiance

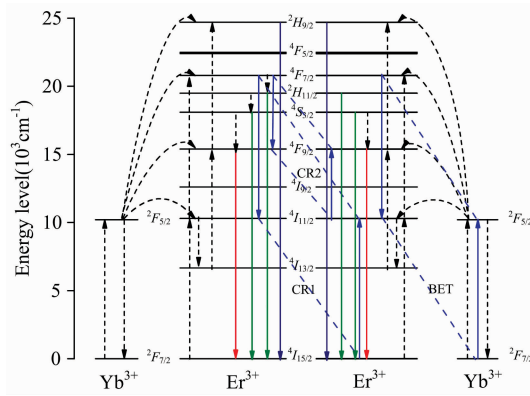
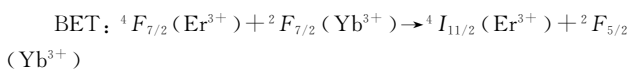
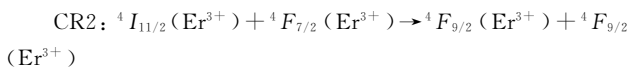
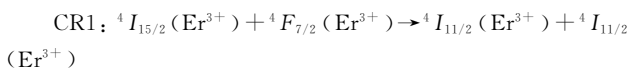


图 4  $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$  能级及上转换机制示意图

Fig. 4 A schematic diagram of the energy levels in  $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  as well as the Proposed UC mechanisms

反向能量传递过程(back energy transfer, BET)



这些非辐射弛豫过程会导致红光发射的增强和绿光发射的降低。根据前人的工作<sup>[12]</sup>并根据实际的情况将能级简化,使用以下方程式可以对邻近稀土离子对之间发生的能量传递过程进行描述,包括相邻发光中心  $\text{Er}^{3+}$  之间的交叉弛豫过程(CR)以及相邻处于激发态  $\text{Er}^{3+}({}^4F_{7/2})$  和处于基态的  $\text{Yb}^{3+}({}^2F_{7/2})$  之间的反向能量转移过程(BET)。

$$\frac{dN_2}{dt} = -F'N_2 - \frac{N_2}{\tau_2} + C_{\text{up}}N_1 - C_2N_2 \quad (1)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{N_1}{\tau_1} + FN_0 - C_{\text{up}}N_1 + 2C_2N_2 + F'N_2 \quad (2)$$

$$\frac{dN_0}{dt} = \frac{N_1}{\tau_1} - FN_0 + \frac{N_2}{\tau_2} - C_2N_2 \quad (3)$$

$$\frac{dN_{\text{yb},1}}{dt} = AI_0N_{\text{yb},1} - C_{\text{up}}N_1 - FN_0 + F'N_2 \quad (4)$$

其中,  $AI_0$  表示  $\text{Yb}^{3+}$  对近红外光的吸收。  $N_0, N_1, N_2$  分别代表的是  $\text{Er}^{3+}$  的  ${}^4I_{15/2}, {}^4I_{11/2}$  和  ${}^4F_{7/2}$  能级的布居态密度,  $N_{\text{yb},1}$  代表  $\text{Yb}^{3+}$  的  ${}^2F_{5/2}$  能级的布居态密度。  $F$  和  $C_{\text{up}}$  代表的是激发态的  $\text{Yb}^{3+}$  和邻近分别处于  ${}^4I_{15/2}$  和  ${}^4I_{11/2}$  两个能级的  $\text{Er}^{3+}$  之间进行能量传递的转移率。为简单起见,我们以  $C_2N_2$  作为 CR1 和 CR2 过程的综合结果。  $C_2$  是相邻发光中心  $\text{Er}^{3+}$  之间发生交叉弛豫过程的系数,  $F'$  则是反向能量传递过程 BET 的系数。这些系数与发生能量传递过程的两离子之间的距离  $r^6$  成反比。  $\tau_1$  和  $\tau_2$  是  $\text{Er}^{3+}$  的  ${}^4I_{11/2}$  和  ${}^4F_{7/2}$  能级

的衰减时间。通过方程(2)我们可以得知

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\left(F' + \frac{1}{\tau_2} + C_2\right)}{C_{up}}$$

在低浓度  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的样品中, 由于  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  之间的平均距离比较大, 所以非辐射弛豫过程中的反向能量传递过程比较微弱,  $F'$  比较小。导致红光增强的非辐射弛豫过程中, 发生在同一发光中心上的多声子弛豫 (multi-phonon relaxation, MR) 以及相邻发光中心之间的交叉弛豫 (CR) 为主要过程。随着泵浦功率的提高, 高能级的布居速率得到了提高,  $C_{up}$  增大, 更有利于绿光发射, 这减弱了非辐射弛豫对发光的影响。随着泵浦功率的提高, 材料的红绿光的比只得到微弱的提高, 绿光仍是上转换发光中的主要成分。

随着浓度的增加,  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  之间的平均距离减小, 非辐射弛豫过程中反向能量传递过程增强,  $F'$  增大。随着泵浦功率的提高, 虽然高能级的布居速率提高,  $C_{up}$  增大, 但是已不能克服反向能量传递等非弛豫过程增强带来对红光的增强, 使得泵浦功率的提高对红光的提升更加明显, 红绿比进一步提高。当掺杂浓度很高的情况下,  $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Er}^{3+}$  之间的平均距离减小导致反向能量传递过程急剧增强,  $F'$  很大。在非辐射弛豫过程中, 反向能量传递成为非辐射弛豫中的主要部分。在这种情况下, 随着激发光功率的提升, 虽然仍能促进材料对激发光的吸收和高能级布局速率的提高, 但处于

$N_2$  能级的  $\text{Er}^{3+}$  会很快通过反向能量传递过程向下跃迁, 最终导致红光增强, 成为上转换发光中的主要成分, 这与图 3 (d) 中高浓度  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂样品中红绿比快速增加是相符的。

通过对材料发光特性的分析可以得知随着泵浦功率的提高, 不同敏化剂掺杂  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  上转换纳米材料的发光均得到了增强, 红绿比增大, 但是在不同浓度掺杂样品中的变化程度是不同的, 这可以归因于非辐射弛豫过程包括多声子弛豫、发光中心之间的交叉弛豫过程和反向能量传递的综合作用。

### 3 结 论

通过溶剂热法制备了不同浓度  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的结晶性良好的  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  纳米晶体。通过 XRD 和 TEM 测试证明了制备的纳米颗粒结晶性好、粒径均一、形貌优良。在此基础上对其发光特性进行了详细的研究, 在 980 nm 的近红外光激发下, 在不同浓度  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的样品中存在不同侧重的非辐射弛豫过程, 由多声子弛豫、交叉弛豫和反向能量传递共同作用, 使得红绿比随着泵浦功率提高而增加。这不但使得我们得到红光性能更好的上转换荧光材料, 而且可以通过测定材料的红绿比来判定材料的掺杂浓度, 这种特性使材料在生物领域特别是生物检测方面有着很好的应用前景。

### References

- [ 1 ] Wang F, Liu X. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(4): 976.
- [ 2 ] Dong H, Sun L D, Yan C H. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(6): 1608.
- [ 3 ] Wang F, Banerjee D, Liu Y, et al. *Analyst*, 2010, 135(8): 1839.
- [ 4 ] Liu Q, Sun Y, Yang T, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(43): 17122.
- [ 5 ] Zhou J, Shirahata N, Sun H T, et al. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(3): 402.
- [ 6 ] Huang P, Zheng W, Zhou S, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(5): 1252.
- [ 7 ] Wang C, Cheng L, Liu Z. *Biomaterials*, 2011, 32(4): 1110.
- [ 8 ] Wang X, Liu K, Yang G, et al. *Nanoscale*, 2014, 6(15): 9198.
- [ 9 ] Dong H, Sun L D, Yan C H. *Nanoscale*, 2013, 5(13): 5703.
- [ 10 ] Vetrone F, Naccache R, Mahalingam V, et al. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(18): 2924.
- [ 11 ] Liang Z, Cui Y, Zhao S, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 610: 432.
- [ 12 ] Yin W, Zhao L, Zhou L, et al. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18(30): 9239.
- [ 13 ] Tang J, Chen L, Li J, et al. *Nanoscale*, 2015, 7(35): 14752.
- [ 14 ] Tian G, Gu Z, Zhou L, et al. *Advanced Materials*, 2012, 24(9): 1226.
- [ 15 ] Zhu W, Zhao S, Liang Z, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 659: 146.
- [ 16 ] Song W, Bi X, Guo X, et al. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, 16(4): 3961.
- [ 17 ] Wei W, Zhang Y, Chen R, et al. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(18): 5183.
- [ 18 ] Zhao J, Jin D, Schartner E P, et al. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(10): 729.
- [ 19 ] Mi C, Wu J, Yang Y, et al. *Scientific Reports*, 2016, 6: 22545.
- [ 20 ] Zhao J, Sun Y, Kong X, et al. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(49): 15666.

## Synthesis and Upconversion Mechanism of $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Nanocrystal Doped with Different Concentration of Sensitizer

WU Qi-xiao<sup>1,2</sup>, ZHAO Su-ling<sup>1,2\*</sup>, XU Zheng<sup>1,2</sup>, SONG Dan-dan<sup>1,2</sup>, QIAO Bo<sup>1,2</sup>, ZHANG Jun-jie<sup>1,2</sup>, ZUO Peng-fei<sup>1,2</sup>

1. Key Laboratory of Luminescence and Optical Information (Beijing Jiaotong University), Ministry of Education, Beijing 100044, China

2. Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

**Abstract** In order to investigate the effect of pump power on the luminescence properties of upconversion materials doped with different concentrations of sensitizer ions, in this study,  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  upconversion nanoparticles doped with different concentration of sensitizer  $\text{Yb}^{3+}$  were successfully synthesized by solvent-thermal method. The morphology and structure of prepared sample were characterized by XRD and TEM measurements. The results suggested that these samples were all hexagonal nanocrystals with good crystallinity. As the concentration of  $\text{Yb}^{3+}$  increased, the particle size increased slightly. At the same time, the photoluminescence properties of these prepared nanoparticle excited by 980 nm were studied in detail by collecting the pump power-dependence fluorescence spectrum. For all samples, the intensity of upconversion fluorescence increases with the enhancement of excitation irradiance which can be attributed to the fact that high pump power induced the higher absorption efficiency of nanoparticles. Besides, the red green ratio (RGR) can be tuned by adjusting the excitation irradiance too. And it's worth noted that the tuning range of RGR depends on the doping ratio of sensitizer  $\text{Yb}^{3+}$  in  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ . In order to deeply understand the mechanism of upconversion luminescence, the possible electron energy transfer process was proposed. We assumed that the tuning range of RGR is related to the different average distance between rare earth ions and the comprehensive effect of the process of multi-phonon relaxation, cross-relaxation, and back energy transfer. The sample with low  $\text{Yb}^{3+}$  doping concentration has a negligibly back energy transfer probability due to the fact that average distance between  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  is long. The multiphonone relaxation and corss-relaxation are the main processes that convert a part of green emission into red emission. Following the enhancement of excitation irradiation, the benefit of the high excitation irradiance can relief this insufficient, and the red green ratio increases slightly. In heavily doping samples, the back energy transfer process between neighboring  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  happened more probably and became the main factor for the nonradiative process. High-lying levels show a decreasing contribution, which leads to a increasing red green ratio followed the enhancement of pump power. The red green ratio increases with the increasing pump power due to different emphases of nonradiative processes in  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  nanoparticles doped with different concentrations of  $\text{Yb}^{3+}$ . The luminescence properties of the prepared UCNPs not only allow us obtaining upconversion nanoparticles with better red emission performance, but also determine the doping ratio by measuring the red-green ratio of the material. All results indicated that the material is potentially to be a multifunctional photodynamic therapy nanoplatform used in bio-detection filed through further design and modification. The possible electron energy transfer process is proposed which is helpful in designing and optimizing the doping of rare earth ion-pair, and understand the mechanism of upconversion luminescence.

**Keywords**  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ; UCNPs; Sensitizer-doped

(Received Mar. 31, 2018; accepted Jul. 15, 2018)

\* Corresponding author