

构建核壳结构增强 Ho^{3+} 离子在镨基纳米晶中的红光上转换发射*

严学文¹⁾ 王朝晋²⁾ 王博扬¹⁾ 孙泽煜¹⁾ 张晨雪¹⁾
韩庆艳¹⁾ 祁建霞¹⁾ 董军^{1)†} 高伟^{1)‡}

1) (西安邮电大学电子工程学院, 西安 710121)

2) (宝鸡文理学院物理与光电技术学院, 宝鸡 721016)

(2019年3月28日收到; 2019年7月1日收到修改稿)

本文主要以具有六方相结构的 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 纳米晶体为核, 采用外延生长法构建具有同质结构的 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Ce}^{3+}@\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}$ 核壳纳米晶体. 借助 X-射线衍射仪及透射电子显微镜对样品的晶体结构、形貌及尺寸进行表征. 在近红外光 980 nm 激光激发下, 通过构建核壳结构及有效调控外壳中敏化离子 Yb^{3+} 离子的掺杂浓度, 实现 Ho^{3+} 离子在 NaLuF_4 纳米晶体中的红光发射增强. 实验结果表明: 在相同的激发条件下, 具有核壳结构的 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Ce}^{3+}@\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}$ 纳米晶体的红光发射均得到了增强, 同时, 当外壳中 Yb^{3+} 离子的掺杂浓度为 10.0% 时, 其上转换红光发射强度最强, 为 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ 晶体核红光发射强度的 5.8 倍. 根据其光谱特性及发光动力学过程, 讨论了同质壳及壳中敏化离子掺杂浓度变化对其发光特性的影响规律. 这种具有较强红光发射的核壳结构纳米晶体在生物医学、防伪编码、多色显示等领域具有较大的应用前景.

关键词: NaLuF_4 纳米晶体, 核壳结构, 上转换发光, 荧光增强

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

DOI: 10.7498/aps.68.20190441

1 引言

稀土掺杂的氟化物纳米上转换发光材料由于其独特的光学特性, 在固体激光器、3D 显示、防伪技术、太阳能电池、尤其是生物医学等领域中有着巨大的应用前景^[1-5], 受到研究者的广泛关注. 目前, 人们已经采用多种不同的制备方法成功合成了具有多种不同结构及尺寸的稀土纳米上转换发光材料, 尤其是一系列具有较低声子能量的氟化物

纳米晶体, 如 NaYF_4 , NaLuF_4 , LaF_3 , LiYF_4 和 NaScF_4 ^[6-10] 等. 在这些氟化物晶体中, 具有六方相结构的 NaYF_4 晶体则被公认为是目前具有较高上转换发光效率的材料之一^[11,12], 其展现出优越的上转换发光特性, 并已被应用于多个领域中, 同时也受到研究者的广泛关注. 然而, 近期的研究发现了一种与 NaYF_4 晶体具有相同晶体结构, 即六方相的 NaLuF_4 晶体, 同样具有较高的发光效率, 甚至其发光效率已经超越 NaYF_4 晶体, 相关结论已被吉林大学秦伟平研究组及复旦大学李富友研究

* 国家自然科学基金 (批准号: 11604262)、陕西省科技厅面上项目 (批准号: 2018JM1052)、陕西省科技新星项目 (批准号: 2019KJXX-058)、陕西省教育厅项目 (批准号: 18JK0046) 和宝鸡文理学院院级重点项目 (批准号: ZK2018054) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dongjun@xupt.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: gaowei@xupt.edu.cn

组得以证实^[13,14]. 随后我们研究组也对微米级 NaYF₄ 晶体及 NaLuF₄ 晶体的上转换发光特性进行了深入研究, 同样证实了 NaLuF₄ 晶体具有较高荧光发射强度^[15], 进一步证实 NaLuF₄ 晶体具有较高荧光发射效率, 可作为新的基质材料应用于不同的发光领域中.

事实上, 稀土上转换发光材料独特的激发方式及发光离子的红光和红外荧光发射, 即 600—1100 nm 范围内的光被视为生物组织的“光学窗口”, 为其在生物医学上的应用、尤其是生物成像及检测方面奠定了一定的基础, 同时也开创了新的探测方法^[16]. 这使得稀土氟化物纳米上转换发光材料在生物成像、探测及治疗等应用上具有其他荧光材料无法替代的优势. 因此, 实现及增强发光中心在该类纳米发光材料中红光及红外发射、获取较强的荧光信号, 已成为研究者们关注的焦点. 因此, 获得高强、高纯度的单带红光上转换发射已经成为一种新的挑战. 目前, 增强发光离子的红光发射的主要途径包括: 1) 离子共掺杂技术, 即通过掺杂不同离子, 改变其发射能级的跃迁通道实现发光离子红光发射增强, 最为常见就是增加敏化离子 Yb³⁺ 离子的掺杂浓度实现 Er³⁺ 离子红光发射的增强, 同时也通过掺杂 Ce³⁺ 离子实现 Ho³⁺ 离子的红光发射增强^[17,18], 近期研究者通过共掺杂 Mn²⁺ 和 Pb²⁺ 等金属离子, 借助金属离子与发光中心的能量转移实现了 Er³⁺ 离子及 Ho³⁺ 离子很强的单带红光上转换发射^[19–22]; 2) 构建不同的结构, 如核壳结构或者贵金属纳米颗粒与稀土发光材料的复合结构均可实现发光离子红光上转换发射的增强^[23]. 例如: 荷兰阿姆斯特丹大学张宏教授研究组^[24] 通过构建新型的核壳结构实现 Er³⁺ 离子红光上转换发射的增强.

本文采用高温共沉淀法制备六方相 NaLuF₄:Yb³⁺/Ho³⁺/Ce³⁺ 纳米晶体, 借助 Ce³⁺ 离子与 Ho³⁺ 离子之间的相互作用, 初次实现 Ho³⁺ 离子的红光上转换发射. 在此基础上, 借助外延生长方法, 构建 NaLuF₄:Yb³⁺/Ho³⁺/Ce³⁺@NaLuF₄:x%Yb³⁺ 核壳纳米晶体结构, 通过构建核壳结构及改变壳层中 Yb³⁺ 离子的掺杂浓度, 实现 Ho³⁺ 离子红光发射增强. 并根据其发射光谱及动力学过程, 对其增强机理进行讨论. 希望通过这种方法实现更强的红光发射, 为进一步扩大其在生物医学成像、防伪和颜色显示中的应用提供新的途径及实验依据.

2 实验

2.1 样品制备

2.1.1 实验原料

实验中使用的所有化学药品均为分析纯, LuCl₃ (99.99%), YbCl₃ (99.99%), HoCl₃ (99.99%), CeCl₃ (99.99%) 和十八烯均从麦克林生化科技有限公司购买; NaOH (≥96.0%)、NH₄F (≥96.0%)、环己烷、乙醇、甲醇由国药集团化学试剂有限公司生产; 油酸来自阿法埃莎公司.

2.1.2 NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺ 纳米晶体的制备

以高温共沉淀法合成 NaLuF₄:Yb³⁺/Ho³⁺/Ce³⁺ 纳米晶体^[25]. 具体制备过程如下: 首先, 将 30.0 mL 十八烯和 12.0 mL 油酸加入到三口烧瓶中, 并将称量好的 RECl₃ (RE = Y, Yb, Ho, Ce) 按一定比例加入. 随后在 160 °C 下反应 1 h 形成淡黄色溶液, 待温度降到 90 °C 后, 分别将配好的 20.0 mL NaOH 和 NH₄F 甲醇溶液缓慢加入到三口瓶中, 并在 30 °C 下保持 1 h, 随后升温到 60 °C 同时配合真空泵将多余的甲醇气蒸发掉, 抽真空 30 min 后将温度升高到 300 °C 反应 1 h, 最后将反应液冷却到室温并离心得到白色沉淀样品. 整个样品溶液制备过程均在氩气环境下完成.

2.1.3 NaLuF₄:20%Yb³⁺/2%Ho³⁺/12%Ce³⁺@NaLuF₄:x%Yb³⁺ 核壳纳米晶体的制备

NaLuF₄:20%Yb³⁺/2%Ho³⁺/12%Ce³⁺@NaLuF₄:Yb³⁺ 核壳纳米晶体的制备方法与制备 NaLuF₄:Yb³⁺/Ho³⁺/Ce³⁺ 的纳米晶体流程完全相同. 首先将上述制备 1 mmol NaLuF₄:Yb³⁺/Ho³⁺/Ce³⁺ 的纳米晶体加入到三口瓶中, 加入 30.0 mL 十八烯, 12.0 mL 油酸充分搅拌 1 h, 再将称量好的 RECl₃ (RE = Lu, Yb, Ho) 加入, 后续过程均与制备 NaLuF₄:Yb³⁺/Ho³⁺/Ce³⁺ 的纳米晶体完全相同. 待反应结束后, 便可获得具有不同掺杂浓度 NaLuF₄:20%Yb³⁺/2%Ho³⁺/12%Ce³⁺@NaLuF₄:Yb³⁺ 核壳纳米晶体.

2.2 样品表征和光谱测量

样品的晶体结构及形貌采用 X 射线衍射仪

(XRD, Rigaku/Dmax-rB, Cu K α irradiation, $\lambda = 0.15406$ nm) 及透射电子显微镜 (TEM) 对其表征. 光谱测量: 激发光源为 Verdi 10 抽运的钛宝石激光器 (MBR-110, 波长范围: 700—1000 nm) 和半导体固体激光器 (波长为 980 nm). 光谱采集和记录用焦距为 0.75 cm 的三光栅单色仪 (SP2750i) 与 CCD 系统 (ACTON, PIXIS/00) 共同完成, 其荧光寿命采用是 980 nm 脉冲激光器、光电倍增管及示波器来完成. 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中进行.

3 结果讨论

3.1 晶体结构及形貌

图 1 为 NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺ 及 NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺@NaLuF₄:x%Yb³⁺ ($x = 0, 5.0\%, 10.0\%, 15.0\%$) 纳米晶体及核壳结构纳米晶体的 XRD 图谱. 从图 1 中可见: 所有制备样品的主衍射峰位置均与 NaLuF₄ (JCPDS card 27-0726) 标准图一致, 表明其晶体结构均为六方相结构. 同时, 发现随着核壳结构的生成, NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺@NaLuF₄:x%Yb³⁺ 核壳纳米晶体衍射峰的半高宽明显变小, 根据谢乐公式, 可证实核壳纳米晶体的尺寸明显增加了, 同时发现核壳纳米晶体的衍射峰强度也明显增强, 表明其纳米晶体的结

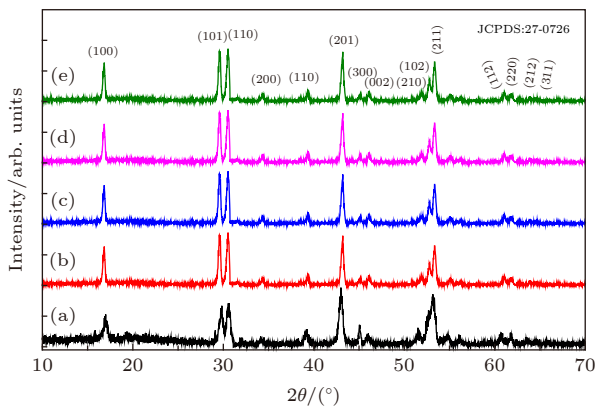


图 1 (a) NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺ 纳米晶体核, (b)—(e) NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺@NaLuF₄:x%Yb³⁺ ($x = 0, 5.0\%, 10.0\%, 15.0\%$) 纳米核壳结构的 XRD 图谱

Fig. 1. XRD patterns of (a) NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺ nanocrystals and (b)–(e) NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺@NaLuF₄:x%Yb³⁺ ($x = 0, 5.0\%, 10.0\%, 15.0\%$) core-shell nanocrystals.

晶度有所提高, 其原因可能是由于核和壳具有相似的晶体结构所致^[26].

图 2 分别为 NaLuF₄: 0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺ 及 NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺@NaLuF₄:x%Yb³⁺ ($x = 0, 5.0\%, 10.0\%, 15.0\%$) 纳米晶体的 TEM 图. 由图 2(a) 可见, NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺ 纳米晶体的形貌均为尺寸较为均一的球形, 其平均尺寸约为 25 nm. 由图 2(b)—(d) 可以发现 NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺@NaLuF₄:x%Yb³⁺ ($x = 0, 5.0\%, 10.0\%, 15.0\%$) 核壳纳米晶体的形貌呈现出椭球状, 且样品的尺寸明显较大于核 NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺ 纳米晶体的尺寸, 其平均尺寸约为 37 nm. 根据核壳纳米晶体形貌的变化, 发现其生长沿着某一方向生长, 结合 XRD 的结果, 证实样品是沿着 [0001] 方向生长. 尽管这三个样品掺杂不同的 Yb³⁺ 离子浓度, 但由于其掺杂浓度相对较少, 其为同一化学性质元素的掺杂并且与 Lu³⁺ 离子半径相差不大, 所以认为掺杂离子对其尺寸的影响不大

3.2 上转换荧光发射

图 3 为在近红外 980 nm 激光激发下, NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺, NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺@NaLuF₄:x%Yb³⁺ ($x = 0, 5.0\%, 8.0\%, 10.0\%, 12.0\%, 15.0\%$) 纳米晶体的上转换发射图谱. 在本实验中, 主要选择 NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺ 纳米晶体为核, 即包覆的对象. 其原因主要是在前期实验过程中, 我们发现当 Ce³⁺ 离子的掺杂浓度为 12.0% 时, 其红绿比最高, 这个结果在我们前期一些工作已经得到证实^[27,28]. 在图 3 中, 可以清楚地观察到 NaLuF₄ 纳米晶体 Ho³⁺ 离子的两个主要发射峰, 其较强的发射峰为其红光发射 (646 nm), 源自于 ⁵F₅→⁵I₈ 能级辐射跃迁, 而较弱的绿光发射 (540 nm) 则主要源自于 ⁵S₂/⁵F₄→⁵I₈ 能级跃迁^[28]. 从图 3 中可见, 随着核壳结构的构成, 其样品的荧光发射强度均明显增强, 同时当壳层中的 Yb³⁺ 离子的掺杂浓度从 0% 增加 15%, 其发射强度则是先增加而后减小. 当 Yb³⁺ 离子的掺杂浓度为 10% 时, 则 Ho³⁺ 离子红光发射强度最强, 其强度相比于单一的 NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺ 纳米核增加了 5.8 倍, 如图 3(B) 所示. 从图 3(C) 中可以

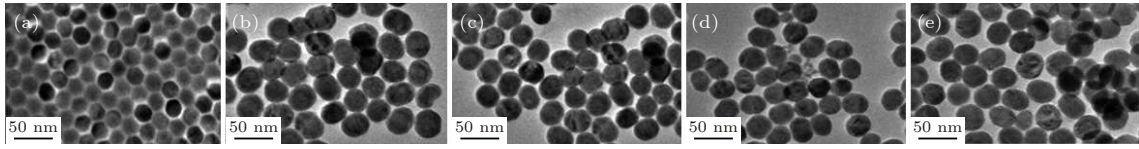


图 2 (a) NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺纳米晶体和 NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12%Ce³⁺@ NaLuF₄:x%Yb³⁺(b) 0, (c) 5.0%, (d)10.0%, (e) 15.0%) 纳米核壳结构的 TEM 图谱

Fig. 2. TEM images and EDX spectra of (a) NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺ nanocrystals and (b)–(e) NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺@ NaLuF₄: x%Yb³⁺ ($x = 0, 5.0\%, 10.0\%, 15.0\%$) core-shell nanocrystals.

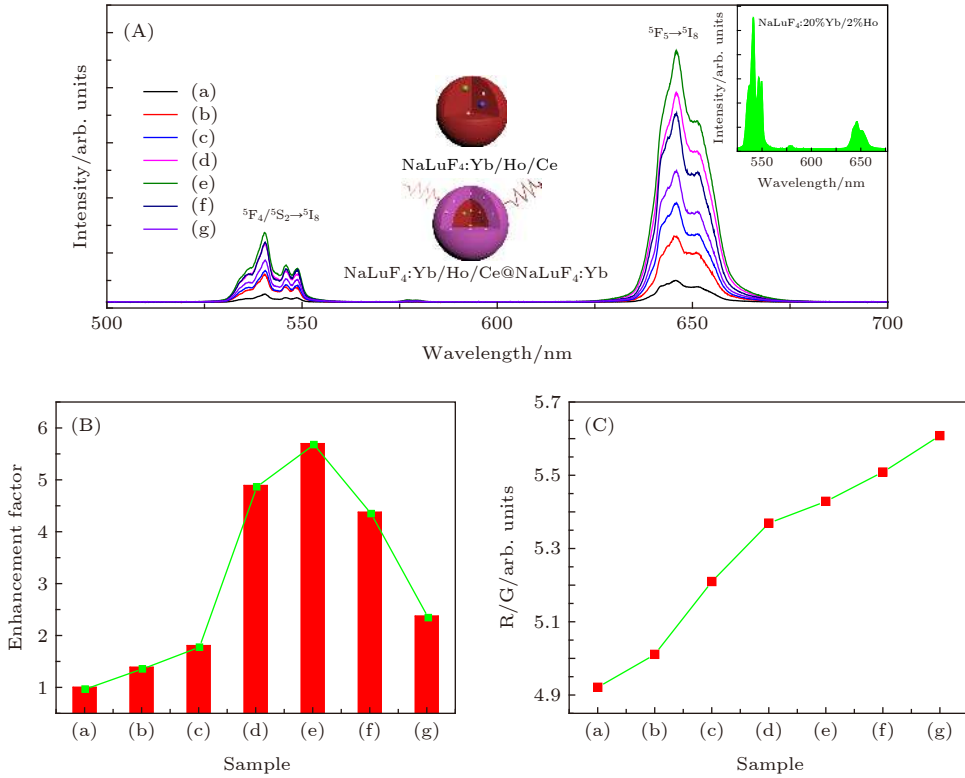


图 3 在 980 nm 激发下, (a) NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺和 (b)–(e) NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺@ NaLuF₄:x%Yb³⁺ ($x = 0\%, 5.0\%, 8.0\%, 10.0\%, 12.0\%, 15.0\%$) 纳米晶体及核壳结构的上转换发射光谱 (A)、增强因子 (B) 和红绿比 (C)

Fig. 3. The upconversion emission spectra (A), enhancement factor (B) and red and green emission intensity ratio (R/G) (C) of (a) NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺ nanocrystals and (b)–(e) NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12%Ce³⁺@ NaLuF₄:x%Yb³⁺ ($x = 0\%, 5.0\%, 8.0\%, 10.0\%, 12.0\%, 15.0\%$) core-shell nanocrystals under 980 nm excitation.

看出, Ho³⁺离子的红绿比也由原来的 4.9 增加到了 5.6. 由此可见, 构建核壳结构不仅有效地提高 Ho³⁺离子的红光发射强度, 且可进一步提高其红绿比, 使其更向红光区域迈进. 图 4 为其不同样品的 CIE 色度坐标图, 可清楚地证实其光谱颜色更加接近红光区域, 相应的色度坐标如表 1 所列.

图 5 展示出 Yb³⁺, Ho³⁺和 Ce³⁺离子在核壳结构中相应的辐射跃迁及能量传递过程. 在 NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺纳米晶体中, 当以 980 nm 激发光激发时, Yb³⁺离子吸收激发光能量后传递给周围附近的 Ho³⁺离子, 使其从基态通过不同的跃迁途径激发到 ⁵I₆, ⁵F₅ 和

⁵S₂/⁵F₄ 激发态能级, 实现相应发射能级的粒子数布局. 当激发态 ⁵S₂/⁵F₄ 和 ⁵F₅ 辐射跃迁到基态 ⁵I₈ 能级时, 分别产生了绿光和红光发射. 事实上, Yb³⁺离子与 Ho³⁺离子共掺杂的体系往往展现出较强的绿光发射及微弱的红光发射^[29,30], 图 3(A) 中插图为 NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺纳米晶体的上转换发射光谱, 进一步证实 Ho³⁺离子较强的绿光发射及微弱的红光发射.

然而, 当三价 Ce³⁺离子进入到该体系后, 则观测到不同的光谱现象, 即随着掺杂 Ce³⁺离子浓度增加, 其荧光发射开始由绿光向红光转变, 其原因主要是由于 Ho³⁺和 Ce³⁺离子之间发生明显交叉弛

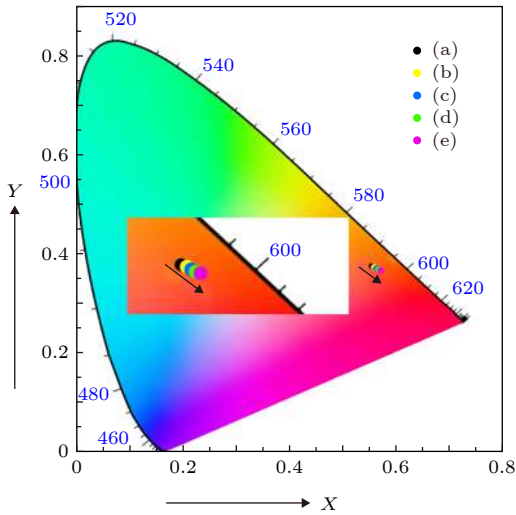


图4 (a) NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺以及(b)–(e)NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺@NaLuF₄:x%Yb³⁺ (x = 0%, 5.0%, 10.0%, 15.0%) 纳米晶体及核壳结构的色度坐标图

Fig. 4. The CIE diagram with position of color coordinates of Ho³⁺ in (a) NaLuF₄ nanocrystals and (b) – (e) NaLuF₄@NaLuF₄:x%Yb³⁺ (x = 0%, 5.0%, 10.0%, 15.0%) core-shell nanocrystals.

豫过程, 即 $^5S_2(^5F_4)$ (Ho³⁺) + $^2F_{5/2}$ (Ce³⁺) → 5F_5 (Ho³⁺) + $^2F_{7/2}$ (Ce³⁺) 和 5I_6 (Ho³⁺) + $^2F_{5/2}$ (Ce³⁺) → 5I_7 (Ho³⁺) + $^2F_{7/2}$ (Ce³⁺) 发生, 使得 $^5S_2/^5F_4$ → 5F_5 和 5I_6 → 5I_7 这两个原本很难实现的无辐射弛豫跃迁发生并增强, 有效地增加 5F_5 能级的粒子数布居, 实现 Ho³⁺ 离子的荧光调控, 如图 5 所示 [27,28]. 关于 Ce³⁺ 调控的 Ho³⁺ 的荧光的发射, 在我们前期工作中的均得到证实, 在此就不做详细的讨论 [27,28]. 在前期的实验过程中, 发现尽管可通过增强 Ce³⁺ 离子的掺杂浓度实现 Ho³⁺ 离子的红光发射, 但是该过程同时伴有强烈的荧光衰减, 即 Ho³⁺ 离子整体的荧光发射强度明显减弱, 不利后期的实际应用, 其原因主要由于 Ho³⁺ 和 Ce³⁺ 离子之间发生的能量传递, 导致其自身发射能量降低.

表1 NaLuF₄ 和 NaLuF₄@NaLuF₄ 核壳纳米晶体的的 CIE 色坐标

Table 1. The calculated CIE chromaticity coordinates (x, y) of Ho³⁺ in NaLuF₄ nanocrystals and NaLuF₄@NaLuF₄:x%Yb³⁺ (x = 0%, 5.0%, 10.0%, 15.0%) core-shell nanocrystals.

Samples	CIE chromaticity coordinates	
	x	y
a (NaLuF ₄ :20.0%Yb ³⁺ /2.0%Ho ³⁺ /12.0%Ce ³⁺)	0.5501	0.3891
b (NaLuF ₄ :20.0%Yb ³⁺ /2.0%Ho ³⁺ /12.0%Ce ³⁺ @ NaLuF ₄)	0.5621	0.3786
c (NaLuF ₄ :20.0%Yb ³⁺ /2.0%Ho ³⁺ /12.0%Ce ³⁺ @ NaLuF ₄ : 5.0%Yb ³⁺)	0.5643	0.3727
d (NaLuF ₄ :20.0%Yb ³⁺ /2.0%Ho ³⁺ /12.0%Ce ³⁺ @ NaLuF ₄ : 10.0%Yb ³⁺)	0.5724	0.3692
e (NaLuF ₄ :20.0%Yb ³⁺ /2.0%Ho ³⁺ /12.0%Ce ³⁺ @ NaLuF ₄ : 15.0%Yb ³⁺)	0.5756	0.3599

3.3 构建核壳结构增强 Ho³⁺ 离子的红光发射

综上, 为了进一步提高 Ho³⁺ 离子的红光发射强度成为要解决的核心问题. 而目前采用较多技术方法就是构建核壳结构, 核壳结构可有效地抑制材料表面缺陷对发光中心的猝灭, 即可有效地降低无辐射弛豫几率, 从而实现荧光发射的有效增强 [31,32]. 同时在制备的核壳结构的同时, 可实现壳与核中掺杂不同离子间能量传递及多层之间的远距离能量迁移 [33]. 这些有利的途径便可有效地调控离子间的相互作用, 从而实现发光中心的荧光选择性调控. 从图 3 中可知, 采用外延生长所得到 NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺@NaLuF₄ 纳米核壳结构的确实实现 Ho³⁺ 离子的荧光发射增强, 但增强的倍数并不明显. 为了有效实现其荧光的再次增强, 制备了具有掺杂不同 Yb³⁺ 离子浓度的 NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺@NaLuF₄:x%Yb³⁺ (x = 5.0%, 10.0%, 15.0%) 纳米核壳结构, 借助壳中的 Yb³⁺ 离子获取更多的激发能有效地传递给核中的 Yb³⁺ 离子及 Ho³⁺ 离子, 实现能量的二次补充, 同时所包覆的外壳也可有效地降低发光中心的无辐射弛豫, 从而实现 Ho³⁺ 离子红光上转发射再次增强.

在上述的讨论中, 已根据图 3 的荧光发射光谱并结合图 5 对 NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺ 纳米晶体核的上转换跃迁机理进行了讨论. 然而, 当构建新的核壳之后, 并再次引入了 Yb³⁺ 离子, 其势必会对原有的能量传递过程及不同辐射跃迁产生影响. 事实上, 根据图 3(A) 中 Ho³⁺ 离子在不同结构中发射光谱可知, 当构建 NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺@NaLuF₄:x%Yb³⁺ (x = 5.0%, 10.0%, 15.0%) 纳米核

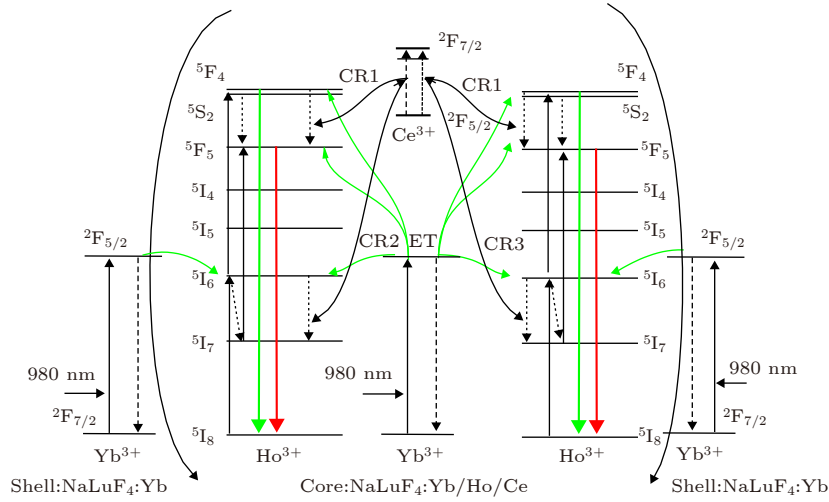

 图 5 Ho^{3+} , Yb^{3+} 和 Ce^{3+} 离子的能级图和可能的上转换跃迁机理

 Fig. 5. Energy level diagrams of Ho^{3+} , Yb^{3+} , and Ce^{3+} ions as well as proposed UC mechanisms.

壳结构后, 其 Ho^{3+} 离子的上转换发射光谱除了其相对发射强度变化之外, 其他均没有变化. 可见, 核壳结构的建立, 并没有改变原有跃迁通道, 即绿光及红光的辐射跃迁通道还是保持不变, 只是其跃迁几率发生了变化. 其原因主要由于外壳中 Yb^{3+} 离子与壳中 Yb^{3+} 离子共同获取激发能并传递给周围的 Ho^{3+} 离子实现其发光能级的粒子数布局. 因此, 核壳结构的构建主要是增加了 $\text{Yb}^{3+}(\text{壳}) \rightarrow \text{Yb}^{3+}(\text{核}) \rightarrow \text{Ho}^{3+}(\text{核})$ 或者 $\text{Yb}^{3+}(\text{壳}) \rightarrow \text{Ho}^{3+}(\text{核})$ 两条新的能量传递通道, 使得 Ho^{3+} 离子获取更多激发能量, 弥补了 Ho^{3+} 离子向 Ce^{3+} 离子之间能量传递所造成自身荧光发射减弱, 从而实现荧光增强. 相似的实验结果在 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+} @ \text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ 纳米核壳结构中已得到证实 [34]. 如图 3(A) 所示, 当外壳 $\text{NaLuF}_4:x\% \text{Yb}^{3+}$ 中的掺杂的 Yb^{3+} 离子浓度从 0% 增加到 10.0% 时, 清楚地观察到了红光发射的增强. 然而, 当继续增加其掺杂浓度至 15% 时, 其红光发射则明显减小, 而红绿比却有所增加. 由此可见, 并不是获取的能量越多, 其发射就越强. 根据图 5 可见, 一旦当掺杂的 Yb^{3+} 离子浓度增加过多时, 其获取的激发能是不能完全被核中的 Yb^{3+} 离子及 Ho^{3+} 离子所吸收, 可能会发生离子间的能量反向传递或者离子间交叉弛豫, 不仅不能实现的荧光发射增强, 反而使其减弱, 即: 浓度猝灭 [35]. 同时, 离子间交叉弛豫的发生则可进一步改变不同发光能级的粒子数布局, 实现较高的红绿比.

为了进一步证明红色上转换荧光发射强度增强的现象, 在 980 nm 脉冲激光的激发下, 对

$\text{NaLuF}_4:20.0\% \text{Yb}^{3+}/2.0\% \text{Ho}^{3+}/12.0\% \text{Ce}^{3+} @ \text{NaLuF}_4:x\% \text{Yb}^{3+}$ 纳米核壳结构的红光的荧光寿命进行测试, 如图 6 所示. Ho^{3+} 离子的红光衰减寿命曲线经双指数的拟合, 其平均衰减寿命为 [36]:

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

A_1 和 A_2 均为常数, t_1 和 t_2 分别为上升沿及下降沿所对应的寿命. 从图 6 中可见, 随着核壳结构的构建及壳中 Yb^{3+} 离子掺杂浓度的增加, 其 Ho^{3+} 离子红光荧光寿命得到明显的增加, 通过 (1) 式计算所得 Ho^{3+} 离子的红光荧光衰减寿命如表 2 所列. 因此, Ho^{3+} 离子红光发射寿命的增加也再次证实构建的核壳结构有效地提高了其红光的发射强度 [36].

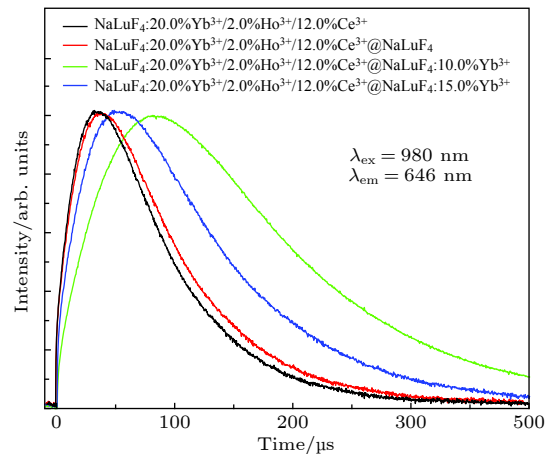

 图 6 在 980 nm 近红外激光的激发下, Ho^{3+} 离子掺杂 NaLuF_4 和 $\text{NaLuF}_4 @ \text{NaLuF}_4$ 纳米晶体的红光上转换发射的寿命衰减曲线图

 Fig. 6. Luminescence lifetimes of NaLuF_4 and $\text{NaLuF}_4 @ \text{NaLuF}_4$ core-shell nanocrystals under 980 nm excitation at 654 nm.

表 2 NaLuF₄ 和 NaLuF₄@ NaLuF₄ 核壳纳米晶体的红光发射的荧光寿命Table 2. Luminescence lifetimes of NaLuF₄ and NaLuF₄@NaLuF₄ core-shell nanocrystals under 980 nm excitation at 650 nm.

Samples	Lifetime/ μ s
	650 nm
a (NaLuF ₄ :20.0%Yb ³⁺ /2.0%Ho ³⁺ +12.0%Ce ³⁺)	97.4 \pm 0.2
b (NaLuF ₄ :20.0%Yb ³⁺ /2.0%Ho ³⁺ /12.0%Ce ³⁺ @ NaLuF ₄)	125.4 \pm 1.1
c (NaLuF ₄ :20.0%Yb ³⁺ /2.0%Ho ³⁺ /12.0%Ce ³⁺ @ NaLuF ₄ :5.0%Yb ³⁺)	136.3 \pm 0.8
d (NaLuF ₄ :20.0%Yb ³⁺ /2.0%Ho ³⁺ /12.0%Ce ³⁺ @ NaLuF ₄ :10.0%Yb ³⁺)	184.2 \pm 0.6
e (NaLuF ₄ :20.0%Yb ³⁺ /2.0%Ho ³⁺ /12.0%Ce ³⁺ @ NaLuF ₄ :15.0%Yb ³⁺)	144.4 \pm 0.4

4 结 论

本文采用高温共沉淀法制备具有纯六方相的 NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12.0%Ce³⁺ 纳米晶体, 同时通过外延生长法构建具有不同 Yb³⁺ 离子掺杂浓度的 NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12%Ce³⁺@ NaLuF₄:x%Yb³⁺ 纳米核壳结构. 借助 XRD 及 TEM 对所制备的样品进行表征, 证实所得样品的晶体结构、形貌及尺寸, 同时也证实了核壳结构的构建. 在近红外光 980 nm 激发下, 实现 Ho³⁺ 离子的红光发射的有效增强, 其增强倍数最高达 5.8 倍, 主要原因就是构建的核壳纳米结构有效地降低了其无辐射弛豫几率, 同时壳中掺杂的 Yb³⁺ 离子有效地改变了 Ho³⁺ 离子的能量传递通道, 使其可获得更多激发能, 增强发光中心的能量吸收, 最终通过吸收增强实现荧光的发射增强. 通过发光机理的研究, 证实了这种具有核壳结构的 NaLuF₄:20.0%Yb³⁺/2.0%Ho³⁺/12%Ce³⁺@ NaLuF₄:10%Yb³⁺ 纳米晶体具有较强的红光发射, 可被应用于生物医学、防伪编码、多色显示等领域中.

参考文献

- [1] Menyuk N, Dwight K, Pinaud F 1972 *Appl. Phys. Lett.* **21** 159
- [2] Downing E, Hesselink L, Ralston J, Macfarlane R A 1996 *Science* **273** 1185
- [3] Zhang Y, Zhang L, Deng R, Tian J, Zong Y, Jin D, Liu X G 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 4893
- [4] Zou W, Visser C, Maduro J A, Pshenichnikov M S, Hummelen J C 2012 *Nat. Photon.* **6** 560
- [5] Su Q, Feng W, Yang D, Li F 2017 *Acc. Chem. Res.* **50** 32
- [6] Huang B L, Dong H, Wong K L, Sun L D, Yan C H 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 18858
- [7] Niu N, Yang P P, He F, Zhang X, Gai S L, Li C X, Lin J 2012 *J. Mater. Chem.* **22**
- [8] Gao D L, Zheng H R, Tian Y, Lei Y, Cui M, He E J, Zhang X S 2010 *Sci. Sin.: Phys. Mech. Astron.* **40** 287 (in Chinese) [高当丽, 郑海荣, 田宇, 雷瑜, 崔敏, 何恩节, 张喜生 2010 中国科学: 物理学 力学 天文学 **40** 287]
- [9] Gao W, Zheng H R, He E J, Lu Y, Gao F Q 2014 *J. Lumin.* **152** 44
- [10] Teng X, Zhu Y H, Wei W, Wang S C, Huang J F, Naccache R, Hu W B, Tok A I Y, Han Y, Zhang Q C, Fan Q L, Huang W, Capobianco J A, Huang L 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 8340
- [11] Heer S, Kompe K, Gudel H U, Haase M 2004 *Adv. Mater.* **16** 2102
- [12] Mai H X, Zhang Y W, Sun L D, Yan C H 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 13721
- [13] Shi F, Wang J S, Zhai X S, Zhao D, Qin W P 2011 *Cryst. Eng. Comm.* **13** 3782
- [14] Yang T S, Sun Y, Liu Q, Feng W, Yang P Y, Li F Y 2012 *Biomaterials* **33** 3733
- [15] He E J, Zheng H R, Gao W, Tu Y X, Lu Y, Li G A 2013 *Mater. Res. Bull.* **48** 3505
- [16] Chang J, Liu Y, Li J, Wu S L, Niu W B, Zhang S F 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 1168
- [17] Gao D L, Zhang X Z, Zheng H R, Gao W, He E J 2013 *J. Alloy. Compd.* **554** 395
- [18] Gao W, Zheng H R, Han Q Y, He E J, Gao F Q, Wang R B 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 5327
- [19] He E J, Zheng H R, Gao W, Lu Y, Li J N, Wei Y, Wang D, Zhu G Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 237803 (in Chinese) [何恩节, 郑海荣, 高伟, 鹿盈, 李俊娜, 魏映, 王灯, 朱刚强 2013 物理学报 **62** 237803]
- [20] Dong J, Gao W, Han Q Y, Wang Y K, Qi J X, Yan X W, Sun M T 2019 *Rev. Phys.* **4** 100026
- [21] Dong J, Zhang Z L, Zheng H R, Sun M T 2015 *Nanophotonics* **4** 472
- [22] Li Y, Wang G F, Pan K, Fan N Y, Liu S, Feng L 2013 *RSC Adv.* **3** 1683
- [23] Rai M, Singh S K, Singh A K, Prasad R, Koch B, Mishra K, Rai S B 2015 *ACS Appl. Mater. Inter.* **7** 15339
- [24] Zuo J, Li Q Q, Xue B, Li C X, Chang Y L, Zhang Y L, Liu X M, Tu L P, Zhang H, Kong X G 2017 *Nanoscale* **9** 7941
- [25] Yi G S, Lu H C, Zhao S Y, Ge Y, Yang W J, Chen D P, Guo L H 2004 *Nano Lett.* **4** 2191
- [26] Chen X, Peng D, Ju Q, Wang F 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 1318
- [27] Gao W, Dong J, Liu J H, Yan X W 2016 *Mater. Res. Bull.* **80**

256

- [28] Gao W, Dong J 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 204206 (in Chinese)
[高伟, 董军 2017 物理学报 **66** 204206]
- [29] Hu H, Chen Z G, Cao T Y, Zhang Q, Yu M G, Li F Y, Yi T, Huang C H 2008 *Nanotechnology* **19** 375702
- [30] Sangeetha N M, van Veggel F C J M 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 14702
- [31] Ye S, Chen G Y, Shao W, Junle Q, Paras N P 2015 *Nanoscale* **7** 3976
- [32] Xie X G, Ga N G, Deng R R, Sun Q, Xu Q H, Liu X G 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 12608
- [33] Wang F, Deng R R, Wang J, Wang Q X, Han Y, Zhu H M, Chen X Y, Liu X G 2011 *Nat. Mater.* **10** 968
- [34] Vetrone B F, Naccache R, Mahalingam V, Morgan C G, Capobianco J A 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 2924
- [35] Gao W, Kong X Q, Han Q Y, Dong J, Zhang W W, Zhang B, Yan X W, Zhang Z L, He E J, Zheng H R 2018 *J. Lumin.* **196** 186
- [36] 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

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

Yan Xue-Wen¹⁾ Wang Zhao-Jin²⁾ Wang Bo-Yang¹⁾ Sun Ze-Yu¹⁾
 Zhang Chen-Xue¹⁾ Han Qing-Yan¹⁾ Qi Jian-Xia¹⁾ Dong Jun^{1)†} Gao Wei^{1)‡}

1) (*School of Electronic Engineering, Xi'an University of Post and Telecommunications, Xi'an 710121, China*)

2) (*College of Physics and Optoelectronics Technology, Baoji University of Arts and Sciences, Baoji 721016, China*)

(Received 28 March 2019; revised manuscript received 1 July 2019)

Abstract

A series of the hexagonal-phase $\text{NaLuF}_4:20.0\%\text{Yb}^{3+}/2.0\%\text{Ho}^{3+}/12.0\%\text{Ce}^{3+}@/\text{NaLuF}_4:x\%\text{Yb}^{3+}$ core-shell (CS) nanocrystals with codoping different Yb^{3+} ions in the shell is successfully built by a sequential growth process. The crystal structures and morphologies of samples are characterized by X-ray diffractometer and transmission electron microscope. With the Yb^{3+} ion concentration increasing from 0% to 15% in NaLuF_4 shell, none of the crystal structures, sizes, and morphologies of the samples changes obviously because of the similarity in ionic radius between Yb^{3+} and the ions in shell and the low doping concentration. Under 980 nm near-infrared (NIR) excitation, the $\text{NaLuF}_4:20.0\%\text{Yb}^{3+}/2.0\%\text{Ho}^{3+}/12.0\%\text{Ce}^{3+}$ core nanocrystal produce green and red UC emission. And the red UC emission intensity is higher than green emission intensity. This is because two effective cross-relaxation processes happen between Ho^{3+} and Ce^{3+} ions, which results in the enhancement of the red emission. However, the overall emission intensity of $\text{NaLuF}_4:20.0\%\text{Yb}^{3+}/2.0\%\text{Ho}^{3+}/12.0\%\text{Ce}^{3+}$ nanocrystal decrease compared with that of the $\text{NaLuF}_4:20.0\%\text{Yb}^{3+}/2.0\%\text{Ho}^{3+}$ nanocrystal. Thus, to further enhance the red UC emission intensity in $\text{NaLuF}_4:20.0\%\text{Yb}^{3+}/2.0\%\text{Ho}^{3+}/12.0\%\text{Ce}^{3+}$ nanocrystal, the $\text{NaLuF}_4:20.0\%\text{Yb}^{3+}/2.0\%\text{Ho}^{3+}/12.0\%\text{Ce}^{3+}@/\text{NaLuF}_4:x\%\text{Yb}^{3+}$ CS nanocrystal are prepared for blocking the excitation and emission energy, transmitting surface quenching center and getting more excitation energy through doping Yb^{3+} ions in NaLuF_4 shell. It can be clearly seen that the red UC emission intensity of CS nanocrystal first increases and then decreases with Yb^{3+} ion concentration increasing. Meanwhile, the corresponding red-to-green ratio increases from 4.9 to 5.6. The highest red UC emission intensity is observed in each of the $\text{NaLuF}_4:20.0\%\text{Yb}^{3+}/2.0\%\text{Ho}^{3+}/12.0\%\text{Ce}^{3+}@/\text{NaLuF}_4:10\%\text{Yb}^{3+}$ CS nanocrystal because the Ho^{3+} ions get more energy through the following three ways: 1) Yb^{3+} (core)- Ho^{3+} (core); 2) Yb^{3+} (shell)- Ho^{3+} (core); 3) Yb^{3+} (shell)- Yb^{3+} (core)- Ho^{3+} (core). Thus, building CS nanocrystals is one of the most effective approaches in order to improve the UC efficiency by suppressing the non-radiative decay of activators in the core and getting more excitation energy through different energy transfer ways. These $\text{NaLuF}_4:20.0\%\text{Yb}^{3+}/2.0\%\text{Ho}^{3+}/12.0\%\text{Ce}^{3+}@/\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}$ CS nanocrystals with red UC emission have great potential applications in biological field and multi-primary color.

Keywords: NaLuF_4 nanocrystals, core-shell, upconversion emission, fluorescent enhancement

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

DOI: 10.7498/aps.68.20190441

* Project supported by the National Science Foundation of China (Grant No. 11604262), the Natural Science Basic Research Plan in Shaanxi Province of China (Grant No. 2018JM1052), Shaanxi Provincial Research Plan for Young Scientific and Technological New Stars, China (Grant No. 2019KJXX-058), the Scientific Research Program Funded by Shaanxi Provincial Education Department, China (Grant No. 18JK0046), and the Key Program of the Scientific Research of Baoji University of Arts and Sciences, China (Grant No. ZK2018054).

† Corresponding author. E-mail: dongjun@xupt.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: gaowei@xupt.edu.cn