

文章编号: 1000-7032(2017)10-1267-06

阳离子交换增强 β -NaGdF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ 纳米晶近红外发光贾明理^{1*}, 张家骅^{2*}

(1. 运城学院 物理与电子工程系, 山西 运城 044000;

2. 发光学及应用国家重点实验室 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

摘要: 为了增强 β -NaGdF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ 纳米晶的上转换发光, 克服外延增长钝化壳增大尺寸的不足, 利用阳离子交换法制备核壳纳米结构, 研究了样品在 980 nm 激发下的上转换发光性质。首先, 利用高温热分解法制备了直径为 10 nm 的 β -NaGdF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ 纳米晶; 然后, 将制备的纳米晶与 Gd³⁺ 在油酸-十八烯混合溶液中在 300 °C 进行交换反应。实验结果表明, 随着表面 Yb³⁺ 和 Tm³⁺ 被 Gd³⁺ 取代, 钝化壳的形成抑制了内部 Yb³⁺ 的表面去激发过程, 增强了内部 Yb³⁺ (²F₅) → Tm³⁺ (³H₅, ³F_{2,3}) 的能量传递, 上转换发光逐渐增强。交换 30 min 后, Tm³⁺ 的 ³H₄ → ³H₆ 近红外发光增强达到最大, 为对照样品的 6.5 倍, 而尺寸基本保持不变。在生物成像方面, 上转换纳米晶的尺寸必须与生物分子相匹配, 同时发光强度要高, 阳离子交换法既能增强近红外发光, 又能保持原来小的尺寸, 在生物成像领域具有很好的应用前景。

关键词: NaGdF₄: Yb³⁺: Tm³⁺ 纳米晶; 阳离子交换; 能量传递; 上转换发光

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20173810.1267

NIR Enhancement of β -NaGdF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ Nanocrystals via Cation Exchange ReactionJIA Ming-li^{1*}, ZHANG Jia-hua^{2*}

(1. Department of Physics and Electronic Engineering, Yuncheng University, Yuncheng 044000, China;

2. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

* Corresponding Authors, E-mail: jiaml37@iccas.ac.cn; zhangjh@ciomp.ac.cn

Abstract: In order to enhance upconversion luminescence of β -NaGdF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ nanocrystals and meanwhile overcome the particle size enlargement caused by epitaxial growth technique, NaGdF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ @ NaGdF₄ core-shell nanostructure was prepared using cation exchange strategy. The upconversion luminescence of the core-shell nanocrystals was investigated under 980 nm laser excitation. The oleate-capped β -NaGdF₄: Yb³⁺, Tm³⁺ nanocrystals with diameter about 10 nm were firstly prepared by thermal decomposition procedure. Then, the cation exchange reaction of the nanocrystals with Gd³⁺ was performed in 1-octadecene and oleic acid mixture solution at 300 °C. Experimental results show that the cation exchange strategy has significantly enhanced upconversion luminescence brightness of the nanocrystals, which attribute to the suppression of inner Yb³⁺ de-excitation by the cation exchange shell and the enhancement of energy transfer from Yb³⁺ (²F₅) to Tm³⁺ (³H₅, ³F_{2,3}) inside of the nanocrystals. The maximum improvement of NIR emission for Tm³⁺

收稿日期: 2017-07-08; 修订日期: 2017-08-15

基金项目: 运城学院博士科研启动基金(YQ-2011035); 国家自然科学基金(51172226, 61275055, 11274007, 11174278, 51402284) 资助项目

Supported by Doctoral Research Foundation of Yuncheng University(YQ-2011035); National Natural Science Foundation of China(51172226, 61275055, 11274007, 11174278, 51402284)

$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ transition is achieved with 6.5 times than that of the contrast sample after 30 min of exchange reaction. It demonstrates that the cation exchange strategy can not only enhance NIR luminescence of the nanocrystals, but also well retain small particle size. It provides a simple and convenient way to development of high brightness upconversion nanocrystals with comparable in size to biomolecules, which has enormous applications in biomedical imaging fields.

Key words: $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}$ nanocrystals; cation exchange; energy transfer; upconversion luminescence

1 引 言

上转换纳米晶(UCNCs)在固态激光、平板显示、太阳能电池^[1-3],特别是在生物标记、生物成像、临床诊断与治疗等生物领域具有广阔的应用前景^[4-9]。作为荧光探针的重要替代材料,与传统的荧光染料和半导体量子点相比,UCNCs具有谱带窄、发光寿命长、化学稳定性高、刺入生物组织深等优点。在复杂的生物成像方面,一个首要的重要条件是UCNCs的尺寸要与生物分子能匹配^[10]。大部分膜蛋白和球蛋白的尺寸在大约4~10 nm范围,较大尺寸的纳米晶将严重限制其接近较小的亚细胞结构、扰乱运行模式、阻碍扩散、干扰蛋白质功能或改变药物动力学等^[10-12]。另一方面,随着UCNCs尺寸的减小,由表面缺陷、表面有机配体以及溶剂分子引起的表面猝灭增大,导致上转换发光效率急剧下降,限制了UCNCs从实验室研究走向临床应用^[13-14]。目前,主要是通过外延生长技术,制备核@壳结构来提高UCNCs的发光效率^[13-20]。钝化壳抑制了表面缺陷、溶剂及表面配体分子伸缩振动引起的无辐射弛豫,从而增强激活核的上转换发光效率。然而,外延生长核@壳结构必然增大UCNCs的尺寸,制约了其在生物领域的实际应用。

阳离子交换反应(CE)作为纳米晶后处理的一种非常有用的实验技术,不仅可以制备难以用直接合成手段制备的纳米晶,而且可以制备各种半导体核壳纳米结构^[21-24]。目前,利用CE制备UCNCs核壳结构、增强上转换发光的研究工作很少^[25]。Veg-gel和Dong研究组用 Gd^{3+} 与球状PVP稳定的约20 nm $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ 纳米颗粒在水相中进行CE反应,制备了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}@\text{NaGdF}_4$ 纳米晶,但上转换发光强度增强不到1.5倍^[26-27]。最近,Wang等报道了在12 nm球状 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ 纳米晶制备的原溶液中,注入 Gd^{3+} 进行原位CE(一锅法),310 °C交换0.5

h,得到保持原纳米晶尺寸的 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}@\text{NaGdF}_4$ 纳米晶,激活核的尺寸约为5 nm,钝化壳的厚度约为3.5 nm,上转换发光强度增强了29倍^[28]。一锅法中 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ 纳米晶制备过程中涉及 α 相经Ostwald熟化到 β 相的转变,溶液中仍有不少 $\text{Na}^+,\text{F}^-,\text{Y}^{3+},\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$,无法消除外延生长壳的条件,溶液中阳离子的多样性增加了CE反应的复杂性。

本文选取 NaGdF_4 作为基质材料,因其具有低声子能量和多模式成像的优点,是目前研究上转换最多的基质材料之一^[29]。 $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 在980 nm激发下具有高的近红外上转换发光效率, Tm^{3+} 的 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 发射对应生物组织的光学透过窗口(700~1100 nm)。将油酸稳定的 $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 纳米晶与 Gd^{3+} 在油酸和1-十八烯混合溶液中进行CE反应,对交换不同时间的核壳结构研究了上转换发光性质。研究发现,由于表面 $\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 被 Gd^{3+} 取代,形成 NaGdF_4 钝化壳,拟制了内部 Yb^{3+} 的表面去激发,增强了内部 $\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_5) \rightarrow \text{Tm}^{3+}(^3\text{H}_5,^3\text{F}_{2,3})$ 的能量传递,近红外发光显著增强。

2 实 验

2.1 实验试剂

稀土氧化物 $\text{Gd}_2\text{O}_3,\text{Yb}_2\text{O}_3,\text{Tm}_2\text{O}_3$ 的纯度为99.99%,购于yangkou国营稀土公司。油酸(OA,90%)和1-十八烯(ODE,90%)购于Alfa Aesar。 $\text{NaOH},\text{NH}_4\text{F}$ 、无水甲醇、无水乙醇和环己烷购于北京化工试剂公司,均是分析纯,直接用于化学反应,未做提纯处理。

将稀土氧化物溶于稀盐酸,蒸发、真空干燥后即制得稀土卤化物 $\text{LnCl}_3(\text{Ln}=\text{Gd},\text{Yb},\text{Tm})$ 。

2.2 实验仪器

样品晶体结构利用X射线衍射仪(XRD,Bruker D8 Advance光谱仪)进行分析。利用场发

射扫描电镜(SEM, Hitachi S-4800) 进行颗粒尺寸和形貌表征。以 980 nm 半导体激光器为上转换激发光源, 用荧光光谱仪(FLS920, Edinburgh Instruments, U. K.) 检测上转换发光。

2.3 实验步骤

2.3.1 β -NaGdF₄: 20% Yb³⁺, 2% Tm³⁺ 纳米晶的制备

β -NaGdF₄: 20% Yb³⁺, 2% Tm³⁺ 纳米晶采用典型的高温热分解法制备^[6]。将 1.56 mmol GdCl₃、0.4 mmol YbCl₃ 和 0.04 mmol TmCl₃ 与 30 mL ODE、12 mL OA 混合于 100 mL 三颈瓶, 磁力搅拌均匀。氮气保护下升温至 160 °C, 反应 30 min 成透明溶液。自然冷却至室温后, 加入含有 5 mmol NaOH、8 mmol NH₄F 的 20 mL 甲醇溶液, 剧烈搅拌 30 min。升温至 50 °C 恒定 30 min, 除去甲醇。之后在氮气保护下升温至 300 °C, 反应 1 h, 自然冷却至室温。加入 40 mL 乙醇共沉淀, 在 8 000 r/min 的转速下离心, 沉淀物再用乙醇清洗 2 次, 一部分在 60 °C 干燥 10 h 用于 XRD 测试, 一部分分散在环己烷溶液中用于 CE 反应。

2.3.2 β -NaGdF₄: 20% Yb³⁺, 2% Tm³⁺ 纳米晶与 Gd³⁺ 的交换反应

用于 CE 反应的 Gd³⁺ 浓度为上转换纳米晶中掺杂(Yb³⁺, Tm³⁺) 离子浓度的近 10 倍。将 2 mmol GdCl₃ 与 30 mL ODE、12 mL OA 在 100 mL 三颈瓶中磁力搅拌混合均匀, 氮气保护下升温至 160 °C, 反应 30 min。自然冷却至 80 °C 后, 加入 1 mmol β -NaGdF₄: 20% Yb³⁺, 2% Tm³⁺ 纳米晶的环己烷溶液 10 mL, 保持温度 1 h, 除去环己烷, 并取样 2 mL 作为对比样品。此后升温, 40 min 后升至 300 °C, 保持温度恒定并取样 2 mL。15 min 和 30 min 后分别再取样 2 mL。这些样品直接用于上转换发光测试, 研究 Gd³⁺ 取代纳米晶表面的 Yb³⁺、Tm³⁺ 后对上转换发光的影响。

3 结果与讨论

图 1 为 NaGdF₄: 20% Yb³⁺, 2% Tm³⁺ 纳米晶的 XRD 图谱, 很好地对应了 NaGdF₄ β 相衍射峰(JCPDS: 26-0699), 没有任何杂相衍射峰, 表明样品为纯的 β 相 NaGdF₄。

图 2 为 β -NaGdF₄: 20% Yb³⁺, 2% Tm³⁺ 纳米晶和交换 30 min 后的纳米晶的 SEM 图, 可以看

出, 上转换纳米晶与 Gd³⁺ 交换反应前后颗粒的尺寸基本保持不变, 直径为 10 nm 左右。

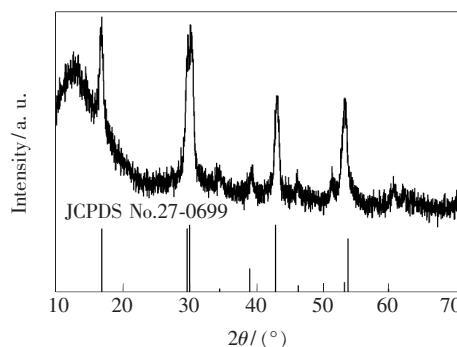


图 1 NaGdF₄: 20% Yb³⁺, 2% Tm³⁺ 纳米晶的 X 射线衍射谱及六角相 NaGdF₄ 标准 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD pattern of diagram of NaGdF₄: 20% Yb³⁺, 2% Tm³⁺ nanocrystals and standard card of hexagonal phase NaGdF₄ (JCPDS No. 27-0699)

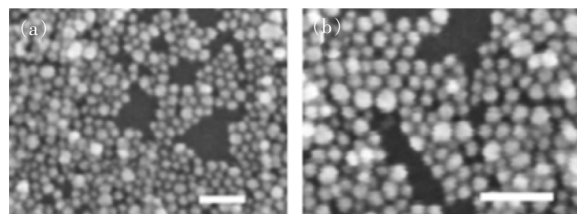


图 2 NaGdF₄: 20% Yb³⁺, 2% Tm³⁺ 纳米晶交换反应前(a) 和 300 °C 交换反应 30 min 后(b) 的场发射扫描电镜图, 标尺均为 50 nm。

Fig. 2 SEM images of NaGdF₄: 20% Yb³⁺, 2% Tm³⁺ nanocrystals before(a) and after cation exchange at 300 °C with 30 min(b). Both scales are 50 nm.

图 3(a) 为 980 nm 激发下 4 个样品的上转换发射光谱。80 °C 的对照样品和 3 个 300 °C 的阳离子交换样品在蓝光 475 nm、红光 700 nm、近红外光 800 nm 均出现发射峰, 分别对应于 Tm³⁺ 离子的 ¹G₄→³H₆、³F_{2,3}→³H₆ 和 ³H₄→³H₆ 跃迁。从 80 °C 升温至 300 °C 的过程中, 近红外发光明显增强, 说明在升温的 40 min 过程中已经发生了表面的稀土阳离子交换。在 300 °C 恒温下, 稀土阳离子交换 15 min 和 30 min 后, 近红外发光继续增强, 分别比 80 °C 对照样品增强 3.3 倍和 6.5 倍。蓝光和红光也同步增强, 近红外发光与蓝光的相对强度比随着交换反应时间逐步增大(图 3(b))。

图 4 为稀土离子 Yb³⁺ 和 Tm³⁺ 能级图以及 β -NaGdF₄: 20% Yb³⁺, 2% Tm³⁺ 纳米晶在 980 nm 激

发下的能量传递过程。 Yb^{3+} 离子吸收 980 nm 激发能并通过能量传递使邻近的 Tm^{3+} 离子布居到 $^3\text{H}_5$ 、 $^3\text{F}_{2,3}$ 和 $^1\text{G}_4$ 能级上,由 $^1\text{G}_4$ 、 $^3\text{F}_{2,3}$ 和 $^3\text{H}_4$ 向基态的跃迁分别产生蓝光、红光和近红外发光。

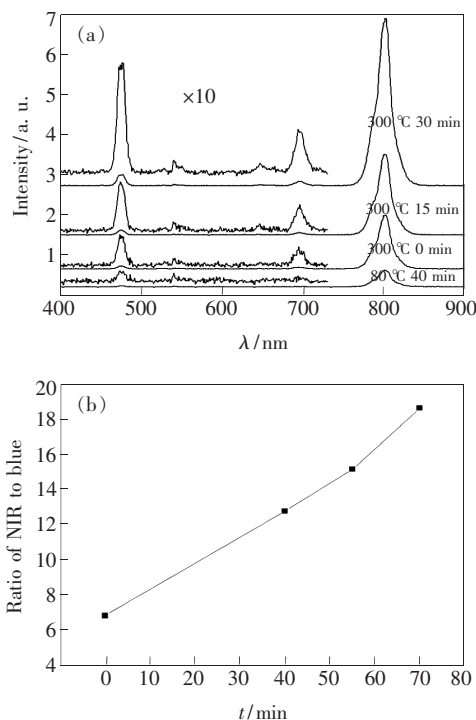


图 3 $\beta\text{-NaGdF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Tm}^{3+}$ 纳米晶的 980 nm 激发上转换发射光谱 (a) 和近红外光 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 与蓝光 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 发射积分强度比随阳离子交换反应时间的关系 (b)

Fig. 3 Upconversion luminescence spectra of $\beta\text{-NaGdF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Tm}^{3+}$ nanocrystals excited by 980 nm laser (a) and the integrated intensity ratio of NIR $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ to blue $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ emissions dependent on the cation exchange time (b)

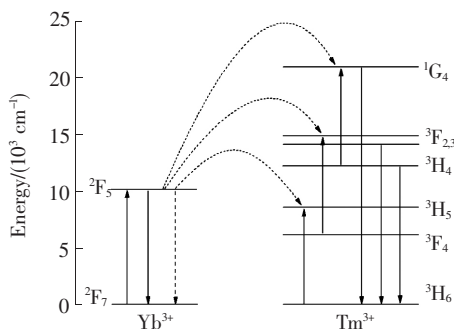


图 4 $\beta\text{-NaGdF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Tm}^{3+}$ 纳米晶的 980 nm 激发上转换发光过程能级图

Fig. 4 Schematic energy level diagram of the main ET mechanisms in $\beta\text{-NaGdF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Tm}^{3+}$ nanocrystals under 980 nm excitation

图 5 为纳米晶表面层 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 离子与溶液中 Gd^{3+} 离子交换形成 NaGdF_4 钝化壳对近红外发光增强示意图。上转换纳米晶表面存在大量猝灭中心, 表面层内 Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 离子的直接猝灭^[13,31], 特别是内部 Yb^{3+} 离子间通过能量迁移至表面猝灭中心, 即能量迁移猝灭是导致 $\beta\text{-NaGdF}_4: 20\% \text{Yb}^{3+}, 2\% \text{Tm}^{3+}$ 纳米晶发光弱的主要原因。在纳米晶中, 由 Yb^{3+} 离子能量迁移导致的辐射和无辐射存在一个平衡, 仅有向纳米晶中心的能量迁移并通过能量传递给邻近的 Tm^{3+} 离子产生上转换发光, 即发光核区域 (图 5, 红色部分)。表面层以及邻近表面层一定厚度壳层内的发光中心 Tm^{3+} 离子实际处于不发光的暗态 (图 5 灰色和深灰色)^[32-33]。随着表面 Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 离子被 Gd^{3+} 离子取代, NaGdF_4 钝化壳的形成使表面无辐射通道逐步减少, 拟制了内部 Yb^{3+} 离子能量迁移至表面的去激活过程, 增大了 Yb^{3+} 离子的激发能在内部的迁移, 上转换发光得到增强。由于 Yb^{3+} 离子的能量迁移是在整个纳米晶内发挥作用, 原来处于明态的部分 (图 5 红色部分), Tm^{3+} 的 $^3\text{H}_4$ 态再吸收 Yb^{3+} 传递的能量, $^1\text{G}_4$ 的布居增加, 蓝光增强。但更多的 Yb^{3+} 激发能向原来处于暗态的 Tm^{3+} 离子迁移 (灰色部分), 导致 $^3\text{F}_{2,3}$ 能级布居的增加快于 $^1\text{G}_4$ 的布居, 近红外光与蓝光相对强度比随稀土阳离子的表面交换逐渐增大, 如图 3 (b) 所示。

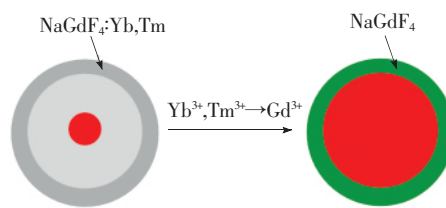


图 5 表面层 Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 离子与 Gd^{3+} 离子交换增强近红外发光示意图。红色表示能够发光的明态部分, 灰色和深灰色表示不发光的暗态部分, 绿色表示表面层 Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 离子被 Gd^{3+} 交换之后形成的钝化壳。

Fig. 5 Illustration of NIR enhancement of $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ nanocrystals via lanthanide cation exchange at the surface layer. The red color and gray as well as dark gray colors indicate the part of bright state, dark state for Tm^{3+} ions, respectively. The green color indicates a formation of inert shell NaGdF_4 after $\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ions located at the surface layer exchanged by Gd^{3+} ions.

4 结 论

采用高温热分解法制备了 10 nm 的 β -NaGdF₄: 20% Yb³⁺, 2% Tm³⁺ 纳米晶, 通过稀土阳离子的交换反应显著增强了近红外发光。在 300 °C 交换 30 min 后, 近红外发光比 80 °C 对照样品增强了

6.5 倍。增强的原因是表面钝化壳的形成和无辐射通道的减少拟制了内部 Yb³⁺ 离子能量迁移至表面猝灭中心的去激发过程, 激活了内部处于暗态的 Tm³⁺ 离子。阳离子交换法既能增强近红外发光, 又能保持原纳米晶的小尺寸, 有利于上转换纳米晶在生物成像领域的应用。

参 考 文 献:

- [1] CHEN X, JIN L M, KONG W, *et al.*. Confining energy migration in upconversion nanoparticles towards deep ultraviolet lasing [J]. *Nat. Commun.*, 2016, 7:10304-10310.
- [2] DENG R R, QIN F, CHEN R F, *et al.*. Temporal full-colour tuning through non-steady-state upconversion [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2015, 10(3):237-242.
- [3] WANG K F, JIANG J Q, WAN S J, *et al.*. Upconversion enhancement of lanthanide-doped NaYF₄ for quantum dot-sensitized solar cells [J]. *Electrochim. Acta*, 2015, 155:357-363.
- [4] ZHENG W, HUANG P, TU D T, *et al.*. Lanthanide-doped upconversion nano-bioprobes: electronic structures, optical properties, and biodetection [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44(6):1379-1415.
- [5] LIU Y S, TU D T, ZHU H M, *et al.*. Lanthanide-doped luminescent nanoprobe: controlled synthesis, optical spectroscopy, and bioapplications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42(16):6924-6958.
- [6] DONG H, DU S R, ZHENG X Y, *et al.*. Lanthanide nanoparticles: from design toward bioimaging and therapy [J]. *Chem. Rev.*, 2015, 115(19):10725-10815.
- [7] NADOR A, ZHAO J B, GOLDYS E M. Lanthanide upconversion luminescence at the nanoscale: fundamentals and optical properties [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(27):13099-13130.
- [8] CHEN G Y, AGREN H, OHLCHANSKY T Y, *et al.*. Light upconverting core-shell nanostructures: nanophotonic control for emerging applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44(6):1680-1713.
- [9] LIU C Y, GAO Z Y, ZENG J F, *et al.*. Magnetic/upconversion fluorescent NaGdF₄: Yb, Er nanoparticle-based dual-modal molecular probes for imaging tiny tumors *in vivo* [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(8):7227-7240.
- [10] OSTROWSKI A D, CHAN E M, GARGAS D J, *et al.*. Controlled synthesis and single-particle imaging of bright, sub-10 nm lanthanide-doped upconverting nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(3):2686-2692.
- [11] LOWE A R, SIEGEL J J, KALAB P, *et al.*. Selectivity mechanism of the nuclear pore complex characterized by single cargo tracking [J]. *Nature*, 2010, 467(7315):600-603.
- [12] OKUHATA Y. Delivery of diagnostic agents for magnetic resonance imaging [J]. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 1999, 37(1-3):121-137.
- [13] WANG F, WANG J, LIU X G. Direct evidence of a surface quenching effect on size-dependent luminescence of upconversion nanoparticles [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49(41):7456-7460.
- [14] BOYER J C, VAN VEGGEL F C J M. Absolute quantum yield measurements of colloidal NaYF₄: Er³⁺, Yb³⁺ upconverting nanoparticles [J]. *Nanoscale*, 2010, 2(8):1417-1419.
- [15] CHEN G Y, QIU H L, PRASAD P N, *et al.*. Upconversion nanoparticles: design, nanochemistry, and applications in theranostics [J]. *Chem. Rev.*, 2014, 114(10):5161-5241.
- [16] GAI S L, LI C X, YANG P P, *et al.*. Recent progress in rare earth micro/nanocrystals: soft chemical synthesis, luminescent properties, and biomedical applications [J]. *Chem. Rev.*, 2014, 114(4):2343-2389.
- [17] YI G S, CHOW G M. Water-soluble NaYF₄: Yb, Er(Tm)/NaYF₄/polymer core/shell/shell nanoparticles with significant enhancement of upconversion fluorescence [J]. *Chem. Mater.*, 2007, 19(3):341-343.
- [18] JOHNSON N J J, KORINEK A, DONG C H, *et al.*. Self-focusing by ostwald ripening: a strategy for layer-by-layer epitaxial growth on upconverting nanocrystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(27):11068-11071.
- [19] ZHANG F, CHE R C, LI X M, *et al.*. Direct imaging the upconversion nanocrystal core/shell structure at upconverting

- optical properties [1]. *Nano Lett.*, 2012, 12(6):2852-2858.
- [20] LI X M, SHEN D K, YANG J P, *et al.*. Successive layer-by-layer strategy for multi-shell epitaxial growth: shell thickness and doping position dependence in upconverting optical properties [1]. *Chem. Mater.*, 2013, 25(1):106-112.
- [21] TRIZIO L D, MANNA L. Forging colloidal nanostructures *via* cation exchange reactions [1]. *Chem. Rev.*, 2016, 116(18):10852-10887.
- [22] SON D H, HUGHES S M, YIN Y D, *et al.*. Cation exchange reaction in ionic nanocrystals [1]. *Science*, 2004, 306(5698):1009-1012.
- [23] ABEL K A, FITZGERALD P A, WANG T Y, *et al.*. Probing the structure of colloidal core/shell quantum dots formed by cation exchange [1]. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116(6):3968-3978.
- [24] ABEL K A, QIAO H J, YOUNG J F, *et al.*. Four-fold enhancement of the activation energy for nonradiative decay of excitons in PbSe/CdSe core/shell *versus* PbSe colloidal quantum dots [1]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1(15):2334-2338.
- [25] YANG L W, LI Y, LI Y C, *et al.*. Quasi-seeded growth, phase transformation, and size tuning of multifunctional hexagonal NaLnF_4 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Yb}$) nanocrystals *via in situ* cation exchange reaction [1]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(5):2254-2262.
- [26] DONG C H, VAN VEGGEL F C J M. Cation exchange in lanthanide fluoride nanoparticles [1]. *ACS Nano*, 2009, 3(1):123-130.
- [27] DONG C H, KORINEK A, BLASIAK B, *et al.*. Cation exchange: a facile method to make $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Tm}-\text{NaGdF}_4$ core-shell nanoparticles with a thin, tunable and uniform shell [1]. *Chem. Mater.*, 2012, 24(7):1297-1305.
- [28] DENG M L, WANG L Y. Unexpected luminescence enhancement of upconverting nanocrystals by cation exchange with well retained small particle size [1]. *Nano Res.*, 2014, 7(5):782-793.
- [29] ZHANG X W, ZHAO Z, ZHANG X, *et al.*. Magnetic and optical properties of $\text{NaGdF}_4:\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ nanocrystals with upconversion/downconversion luminescence from visible to the near-infrared second window [1]. *Nano Res.*, 2015, 8(2):636-648.
- [30] XIANG G T, ZHANG J H, HAO Z D, *et al.*. Importance of suppression of Yb^{3+} de-excitation to upconversion enhancement in $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}@\beta\text{-NaYF}_4$ sandwiched structure nanocrystals [1]. *Inorg. Chem.*, 2015, 54(8):3921-3928.
- [31] ARPPE R, HYPÄNEN I, PERÄLÄ N, *et al.*. Quenching of the upconversion luminescence of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ and $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ nanophosphors by water: the role of the sensitizer Yb^{3+} in non-radiative relaxation [1]. *Nanoscale*, 2015, 7(27):11746-11757.
- [32] GARGAS D J, CHAN E M, OSTROWSKI A D, *et al.*. Engineering bright sub-10-nm upconverting nanocrystals for single-molecule imaging [1]. *Nat. Nanotechnol.*, 2014, 9(4):300-305.
- [33] HOSSAN M Y, HOR A, LUU Q A, *et al.*. Explaining the nanoscale effect in the upconversion dynamics of $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ core and core-shell nanocrystals [1]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(30):16592-16606.



贾明理(1972-),男,山西运城人,博士,讲师,2010年于中国科学院化学研究所获得博士学位,主要从事稀土纳米发光及分子光谱的研究。

E-mail: jiaml37@iccas.ac.cn



张家骅(1965-),男,黑龙江呼兰人,博士,研究员,1997年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事稀土发光动力学与稀土发光材料的研究。

E-mail: zhangjh@ciomp.ac.cn