

文章编号: 1000-7032(2021)02-0187-08

纳米 $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}^{3+}$ 中 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度变化引起的相变和发光增强

李晓丹¹, 张 俐^{1*}, 赵慧颖^{1*}, 常钰磊²,
涂浪平², 张友林², 孔祥贵², 李齐清^{3*}

(1. 吉林大学 白求恩第一医院, 吉林 长春 130021;

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

3. 阿姆斯特丹大学 范德霍夫分子科学研究所, 荷兰 阿姆斯特丹 1098 XH)

摘要: 在 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 共掺杂氟化物纳米体系中 2% Er^{3+} 掺杂浓度为上转换发光的最佳浓度, 高于这个浓度随着 Er^{3+} 掺杂浓度的增加, 将发生严重上转换发光浓度猝灭, 已为人们广泛认知和接受。本文合成了不同 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比的 $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}_x^{3+}$ 系列上转换发光纳米粒子。通过扫描电镜、XRD 和荧光光谱等分析方法对这些合成的样品进行了表征。研究结果表明, 当 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比在 0.02/0.98 ~ 0.2/0.8 和 0.6/0.4 ~ 0.8/0.2 范围时, 合成的 $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}_x^{3+}$ 纳米粒子分别为 α 相和 β 相结构; 而特别值得注意的是, 当掺杂浓度比在 0.3/0.7 ~ 0.4/0.6 范围时, 合成的纳米粒子为从 α 相向 β 相过渡的 α 相和 β 相共存相结构。 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 最佳掺杂浓度比分别为 0.02/0.98 和 0.4/0.6 的两种 α 相和 β 相共存相结构的纳米粒子都展现了非常好的上转换发光增强。这些结果对于理解稀土离子浓度发光猝灭机制, 提高上转换发光效率, 促进稀土纳米发光材料在新型光源、生物医学和激光等领域的应用都具有重要的科学研究意义和启发作用。

关键词: 氟化物纳米粒子; Yb^{3+} 和 Er^{3+} 共掺杂; 最佳浓度; 相变; 上转换发光

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20200381

Phase Transition and Luminescence Enhancement Induced by $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Doping Ratio Change in Nano $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}_x^{3+}$

LI Xiao-dan¹, ZHANG Li^{1*}, ZHAO Hui-ying^{1*}, CHANG Yu-lei²,
TU Lang-ping², ZHANG You-lin², KONG-Xiang-gui², LI Qi-qing^{3*}

(1. The First Hospital, Jilin University, Changchun 130021, China;

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

3. Van't Hoff Institute for Molecular Sciences, University of Amsterdam, Science Park 904, 1098 XH Amsterdam, The Netherlands)

* Corresponding Authors, E-mail: zhangli66@jlu.edu.cn; huiying@jlu.edu.cn; liqiqing0742@sina.cn

Abstract: It was well known that 2% Er^{3+} of the doping concentration is optimal in the fluorides nanostructures co-doped with Yb^{3+} and Er^{3+} for boosting upconversion luminescence. Herein, a series of $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}_x^{3+}$ upconversion nanoparticles were synthesized with different $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doping ratio, which were analyzed and characterized by SEM, XRD and spectroscopy. It was shown that the two doping ratio of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, i. e. 0.02/0.98 and 0.4/0.6, are the most favorable for

收稿日期: 2020-12-12; 修订日期: 2021-01-05

基金项目: 国家自然科学基金(11874354, 51772122, 11874355, 62075217, 11674316) 资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(11874354, 51772122, 11874355, 62075217, 11674316)

upconversion luminescence of the as-synthesized nanoparticles. The XRD reveals that the as-synthesized series of nanoparticles show three phase structures, one α phase for 0.02/0.98 ~ 0.2/0.8 of the $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doping ratios, *i. e.* the other β phase for 0.6/0.4 ~ 0.8/0.2, and the third coexisting phase consisting of α phase and β phase for 0.3/0.7 ~ 0.4/0.6, respectively. These results can be useful in promoting the development of biomedical, solar and laser applications.

Key words: fluoride nanoparticles; co-doping with Yb^{3+} and Er^{3+} ; optimal concentration ratio; phase transition; up-conversion luminescence

1 引 言

稀土离子共掺氟化物上转换发光纳米粒子 (UCNPs) 在近红外光激发下,具有吸收近红外光上转换为紫外至近红外多谱带发光、光谱带窄和发光高稳定的独特性质,在新型光源、激光、三维显示等领域展现了广泛的应用前景^[1-3]。尤其是近年来,UCNPs 这些独特的光学性质,在生物成像和生物示踪、生物检测、肿瘤等疾病精准诊疗的多功能可视化纳米平台、药物控释等众多应用中展现了不可替代的应用优势^[4]。由于氟化物基质具有相对较低的声子能量,因此,国内外普遍采用诸如 $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ 等氟化物 UCNPs 开展上转换发光及其生物医学应用研究。近年来,尽管 UCNPs 在可控合成制备、表面生物功能化、多功能化生物医学应用研究领域取得了迅速进展,但是,用于生物医学应用研究的 UCNPs 上转换发光效率仍然还很低,仅限于 0.1%~3% 左右^[5]。为了提高 UCNPs 上转换发光效率,很多合成策略已被发展和报道^[6-8]。众所周知,制约稀土离子掺杂 UCNPs 上转换发光效率的因素有很多,除了基质选择和合成方法之外,更主要的因素是来自于稀土离子的许多本征基本科学问题仍然未能得到很好的解决。其中,稀土离子本征近红外光吸收截面小和发光离子掺杂浓度发光猝灭是两个较为重要的问题。为了解决氟化物 UCNPs 的上述两个问题,通过提高 Yb^{3+} 敏化离子浓度,增强 NaYbF_4 基质近红外光吸收的上转换纳米体系获得了快速的发展,有关 $\text{NaYbF}_4:\text{Er}^{3+}$ (或 Tm^{3+} 等) 体系的 UCNPs 合成及其发光性质研究已有大量报道^[2,9-10]。截至目前,无论稀土离子掺杂的 NaYF_4 基质的 UCNPs,还是 NaYbF_4 基质的 UCNPs,均受到稀土离子掺杂浓度猝灭发光效应的限制,发光离子掺杂浓度难于提高。例如已为人

们广泛接受和公认的 Er^{3+} 最佳掺杂浓度仅为 2%,其他离子掺杂浓度则更低,高于这个最佳浓度值的任何掺杂浓度都将导致浓度依赖的严重发光猝灭,掺杂浓度越高,发光猝灭就越严重,甚至观察不到发光^[11-13]。其他稀土发光离子的浓度猝灭更为严重。

在本研究中,针对稀土离子掺杂的氟化物 UCNPs 中稀土发光离子掺杂浓度猝灭问题,合成了具有不同 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比的纳米 $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}_x^{3+}$ 系列 UCNPs。分析结果表明, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比依赖的纳米 $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}_x^{3+}$ 的 UCNPs 分别存在 α 相、 β 相和从 α 相向 β 相过渡期间的 α 和 β 相共存相结构。UCNPs 分别存在 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 为 0.02/0.98 和 0.4/0.6 的两个最佳掺杂浓度比或 2% 和 40% 的 Er^{3+} 最佳掺杂浓度,在这两个最佳掺杂浓度比下,合成的两组 UCNPs 都在 650 nm 处获得了最强的上转换红光发射。据我们所知,这是第一次在 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 共存的 UCNPs 中,在两个 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 最佳掺杂浓度比条件下获得上转换发光的增强。这些结果对于研究和解决稀土离子掺杂浓度猝灭发光的基本科学问题具有重要的科学研究价值和实际应用意义。

2 实 验

2.1 样品制备

本文按照之前发表的 UCNPs 合成方法^[14-15],采用氯化物溶剂热法,制备了不同 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比的系列 $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}_x^{3+}$ UCNPs,每组 UCNPs 的合成总量为 1 mmol。依据稀土离子的配比,分别称量 x mmol $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(1-x)$ mmol $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和相应用量的 OA 和 ODE,将这些配比试剂注入容量为 50 mL 的圆底三颈瓶中。之后将该容器中的混合配比试剂在常温下搅拌混合 30 min。为了防止合成期间加入的稀土离

子试剂在高温合成条件下发生氧化,需要连续通入氩气。以约 $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将混合溶液瓶中的溶液温度升至 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$,在氩气的充分防护下搅拌 30 min ,配比的稀土溶剂溶解后和油酸配位,使合成的 $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}^{3+}$ UCNP 溶液由浑浊变为透明。随后将合成的样品溶液自然降至室温。

接下来,依次称量 8 mmol 的 NH_4F 和 5 mmol 的 NaOH ,并将两种溶液混合液超声溶解于 4 mL 的甲醇溶液中。随后将 4 mL 的甲醇溶液逐滴滴加到之前合成并已经降至常温的混合溶液中,将混合溶液加温到 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$,并连续搅拌 30 min ,以确保完全排除反应溶液中的甲醇。接下来,仍需继续向三颈瓶容器内通氩气 45 min ,以排除在蒸发甲醇过程中残留的空气。之后再继续以约 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将三颈瓶内混合溶液升温到 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$,在氩气的保护下断续搅拌 90 min ,以保证溶剂中的化合物充分反应。在自然环境下将合成的样品温度降至室温后,应用丙酮对合成的溶液进行离心洗涤,离心机转速设置为 $7\text{ }500\text{ r}/\text{min}$;离心 6 min 后,再用乙醇进行离心 6 min ,清洗 3 次,离心机转速设置为 $6\text{ }000\text{ r}/\text{min}$ 。最后将产物溶于 4 mL 的环己烷溶液中。

在上述条件下合成的 UCNP 其表面为油酸配体,这样合成的 UCNP 虽然能很好地溶于有机溶剂中,但无法溶于水中。因而,这种非水溶性的 UCNP 远不能满足生物应用研究的需要。因此,需要将合成的 UCNP 从油相溶液中转移至水相溶液中,具体步骤如下:将 $12\text{ mol}/\text{L}$ 的浓盐酸溶液稀释 100 倍,再将 4 mL 稀释盐酸溶液与相应的含有一定量纳米 $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}^{3+}$ 的环己烷溶液混合,并连续搅拌 12 h 。由于环己烷与水互不相溶,因此,经过如此长时间的搅拌后,溶液出现油水相分层,下层为 UCNP 的水溶液,而上层为环己烷溶液。抽取下层 UCNP 水溶液再次进行离心分离,至此获得了完全溶于水的 UCNP。依照该合成方法,改变不同的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比,便可获得研究所需的不同 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比的 UCNP 系列样品。

2.2 样品表征

应用日本日立公司 (Hitachi) 型号为 S4800 的场扫描发射电镜 (SEM) 对合成的 UCNP 形貌进行表征分析;采用日本理学 (Rigaku) 公司型号为 D/max-2000 的 X 射线衍射仪,辐射源为铜靶

($\lambda = 0.154\text{ }06\text{ nm}$),采用该衍射仪对合成的系列 UCNP 进行结构表征分析;应用美国海洋光学 (Ocean Optics) Maya 2000 可见光谱仪进行发光光谱测试分析;应用 UV-3101 紫外-可见吸收光谱仪进行吸收光谱分析表征。

3 结果与讨论

采用氯化物溶剂热法制备了以 NaYbF_4 为基质的 $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}^{3+}$ 系列 UCNP。其中 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比分别为 $0.02/0.98$ 、 $0.05/0.95$ 、 $0.1/0.9$ 、 $0.2/0.8$ 、 $0.3/0.7$ 、 $0.4/0.6$ 、 $0.6/0.4$ 和 $0.8/0.2$ 。

应用 SEM 对上述合成的系列 UCNP 进行了形貌表征,表征结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,合成的 UCNP 的平均直径约为 $(17 \pm 0.2)\text{ nm}$ (图 1(a))、 $(15 \pm 0.2)\text{ nm}$ (图 1(b))、 $(11 \pm 0.3)\text{ nm}$ (图 1(c))、 $(16 \pm 0.2)\text{ nm}$ (图 1(d))、 $(11 \pm 0.1)\text{ nm}$ (图 1(e))、 $(18 \pm 0.1)\text{ nm}$ (图 1(f))、 $(17 \pm 0.1)\text{ nm}$ (图 1(g)) 和 $(15 \pm 0.1)\text{ nm}$ (图 1(h))。尤其是由图 1(a)、(b)、(c) 的扫描

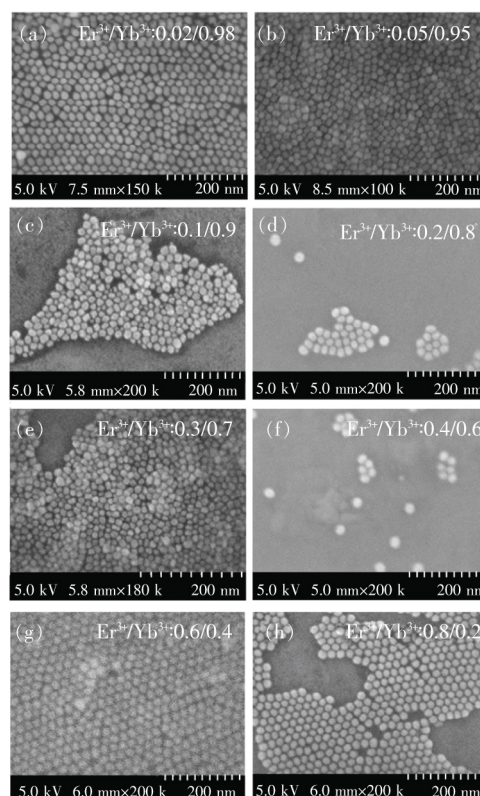


图 1 合成的不同 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比 $\text{Na}_{1-x}\text{YbF}_4:\text{Er}^{3+}$ UCNP 的 SEM 结果

Fig. 1 SEM images of the as-synthesized $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}^{3+}$ UCNP with different $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doping concentration ratio

电镜结果可见粒径大小较不均一,而图 1(d) ~ (h) UCNP 的直径相对较为均一。显然,尽管粒子的尺度均一性不是较为理想,但是并不会对合成的 UCNP 晶相微结构和光谱性质造成显著影响,尤其是对 UCNP 的晶相结构不会产生影响。例如,粒子大小均一性也许会对 XRD 的衍射线最大半高宽带来微小的影响,但不会对 XRD 衍射峰的存在与否产生影响。

图 2 为不同 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比 $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}_x^{3+}$ 系列 UCNP 的吸收光谱。对每组 UCNP 均进行 3 次吸收光谱测试,测量误差为 ± 0.01 。对每组 UCNP 选用的吸收光谱均为 3 次测试吸收强度居中的吸收光谱。

由图 2 可见,随着 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比的提高,大约在 488, 521, 653, 800 nm 处的吸收峰强度相应地随之增大,这说明这 4 个吸收峰均来自于 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$ 、 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ 和 $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ 跃迁吸收^[14,16]。然而,伴随着 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比的增加,976 nm 处的吸收峰强度却相应地下降,这一结果证明了 976 nm 的吸收峰是来自于 Yb^{3+} 的 $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ 两个能级间的跃迁吸收。

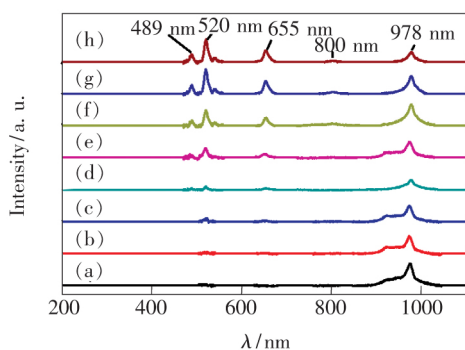


图 2 不同 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比的 $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}_x^{3+}$ UCNP 的吸收光谱。(a) 0.02/0.98; (b) 0.05/0.95; (c) 0.1/0.9; (d) 0.2/0.8; (e) 0.3/0.7; (f) 0.4/0.6; (g) 0.6/0.4; (h) 0.8/0.2。

Fig. 2 Absorption spectra of the as-synthesized $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}_x^{3+}$ UCNP with different $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doping concentration ratio. (a) 0.02/0.98. (b) 0.05/0.95. (c) 0.1/0.9. (d) 0.2/0.8. (e) 0.3/0.7. (f) 0.4/0.6. (g) 0.6/0.4. (h) 0.8/0.2.

图 3 给出了合成的 UCNP 中 Er^{3+} 分别在 489, 520, 655 nm 处以及 Yb^{3+} 在 978 nm 处吸收峰强度随 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比的变化规律。图中

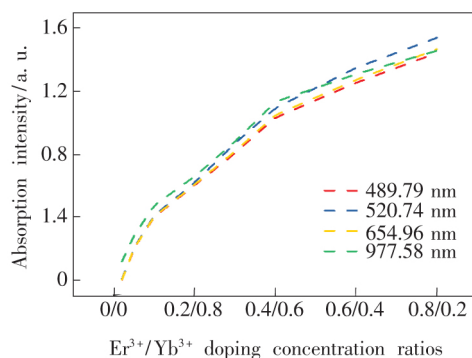


图 3 不同 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比的 $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}_x^{3+}$ UCNP 在 4 个不同吸收波长处的吸收强度与 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比的关系 ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: 0.02/0.98, 0.05/0.95, 0.1/0.9, 0.2/0.8, 0.3/0.7, 0.4/0.6, 0.6/0.4, 0.8/0.2)

Fig. 3 Relationship between absorption intensity and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doping concentration ratio for 4 different absorption wavelengths of the $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}_x^{3+}$ UCNP ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: 0.02/0.98, 0.05/0.95, 0.1/0.9, 0.2/0.8, 0.3/0.7, 0.4/0.6, 0.6/0.4, 0.8/0.2)

的相应点线取值是根据图 2 中经过 3 次光谱测试强度平均值获得,相应误差为 ± 0.01 。由图 3 可见,当 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比超过 0.4/0.6 之后, Er^{3+} 的吸收强度变化曲线斜率要高于 Yb^{3+} 的吸收强度变化曲线斜率。这是由于 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比变大, Yb^{3+} 掺杂浓度相对变低的缘故。这说明在 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比为 0.4/0.6 时, UCNP 中 Er^{3+} 对激发光能量的吸收相对于 Yb^{3+} 而言, Er^{3+} 之间相应的能级耦合作用增强,从而增大了光的吸收截面。

图 4 为在 980 nm 近红外光激发下,合成的 $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}_x^{3+}$ 系列 UCNP 的上转换发光光谱。对图 4 中每组 UCNP 的上转换发光光谱进行了 3 次测试,获得的测量误差为 ± 0.1 。其中,对每组 UCNP 选用的光谱均为 3 次测试光谱强度居中的光谱。

由图 4 可见, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比分别为 0.02/0.98 和 0.4/0.6 的两组 UCNP 的上转换发光相对强度最大,并且这两组 UCNP 的发光强度很接近。这说明 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比 0.02/0.98 和 0.4/0.6 为两个最佳掺杂浓度比,或当 Yb^{3+} 掺杂浓度分别为 98% 和 60% 时, Er^{3+} 的两个掺杂浓度 20% 和 40% 为最佳浓度值。从图 1(f) 中 0.4/0.6 掺杂浓度比的 UCNP 平均直径 (18 ± 0.1)

nm 可见,虽然这个直径要比图 1(a) 0.02/0.98 掺杂浓度比的 UCNP 平均直径 (17 ± 0.2) nm 和图 1(g) 0.6/0.4 的 UCNP 平均直径 (17 ± 0.1) nm 略大一点,这也许会对上转换发光相对强度产生一定的影响,但是,从图 4 中 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比分别为 0.02/0.98 和 0.4/0.6 两组 UCNP 的 657/667 nm 简并光谱带显然可以看出,浓度比为 0.4/0.6 UCNP 的光谱带(黑黄线)为准单带结构,而 0.02/0.98 掺杂浓度比 UCNP 的光谱带(黑线)为非对称的双带结构。这充分地说明两组 UCNP 中 Er^{3+} 所处晶场宇称对称性具有很大的差异。显然,这种宇称对称性的显著差异对 Er^{3+} 相应能级跃迁强度和光谱带精细结构的影响应该是更主要的因素。另外,图 1(g) $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比为 0.6/0.4 的 UCNP 平均直径也为 (17 ± 0.1) nm,这与(a)的平均直径几乎相同,但其上转换发光强度却弱得多。由此可以说明,虽然 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比为 0.4/0.6 的平均粒径略大,但这并非是其上转换发光强度增大的主要原因。

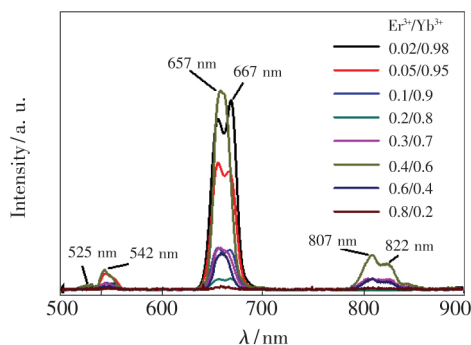


图 4 不同 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比的 $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}^{3+}$ 系列 UCNP 在 980 nm 激发下的上转换发光光谱

Fig. 4 Upconversion luminescence spectra of a series of the UCNP of $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}^{3+}$ with different $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doping concentration ratio upon the excitation of laser with 980 nm

由图 4 可以看出,当 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比为 0.02/0.98 时,除了 657/667 nm 处简并红光带的相对强度达到相对最强之外,525/542 nm 和 807/822 nm 简并带的发光相对强度都很弱。当 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比为 0.4/0.6 时,UCNP 中 Er^{3+} 的 525/542 nm 和 657/667 nm 处的简并红光带以及 807/822 nm 处的简并发光带相对强度都是最强的。这的确能表明:当 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂

浓度比分别为 0.02/0.98 和 0.4/0.6 时,虽然 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比为 0.02/0.98 的 UCNP 平均粒径比掺杂浓度比为 0.4/0.6 UCNP 的平均粒径略小,但是并不会导致掺杂浓度比为 0.02/0.98 UCNP 的其他上转换发光带相对强度选择性地降低,显然这主要是起源于 Er^{3+} 处微环境晶场宇称对称性的不同。对于 $\text{NaYb}_{0.98}\text{F}_4:\text{Er}_{0.02}^{3+}$ 和 $\text{NaYb}_{0.6}\text{F}_4:\text{Er}_{0.4}^{3+}$ 两组 UCNP 而言, $\text{NaYb}_{0.98}\text{F}_4:\text{Er}_{0.02}^{3+}$ UCNP 为 α 相结构,而 $\text{NaYb}_{0.6}\text{F}_4:\text{Er}_{0.4}^{3+}$ UCNP 为 $\alpha + \beta$ 共存相结构的结果在图 6 的结果中获得了证实。由于 Er^{3+} 处于不同晶场宇称对称性的结构中, $\alpha + \beta$ 共存相结构中的 Er^{3+} 晶场宇称对称性相对更低,这更有益于 UCNP 中 Er^{3+} 相应能级的发光跃迁。有关 Er^{3+} 高掺杂浓度下的发光机制有待更深入的研究。

为了理解图 4 中 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比对合成的 $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}^{3+}$ UCNP 的上转换发光积分强度的影响,图 5 给出了合成的 UCNP 中 Er^{3+} 在 525/542 nm 上简并发光带(绿线)以及 657/667 nm 简并发光带(红线)的积分强度与 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比的关系。图 5 清晰地揭示:在合成的系列 UCNP 中, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比为 0.02/0.98 和 0.4/0.6 两组 UCNP 的 525/542 nm 简并发光带和 657/667 nm 简并发光带的积分面积最

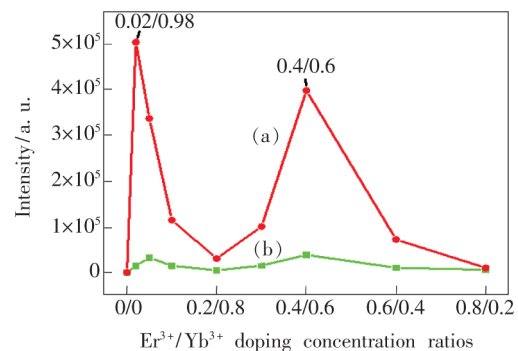


图 5 合成的 $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}^{3+}$ UCNP 的 542 nm 上转换绿光和 657 nm 上转换红光积分强度与 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比的关系 ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: 0.02/0.98, 0.05/0.95, 0.1/0.9, 0.2/0.8, 0.3/0.7, 0.4/0.6, 0.6/0.4, 0.8/0.2)

Fig. 5 Integrated intensity of upconversion luminescence of $\text{NaYb}_{(1-x)}\text{F}_4:\text{Er}^{3+}$ UCNP for 542 nm (green) and 657 nm (red), respectively, versus corresponding Er^{3+} doping concentration ratios ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: 0.02/0.98, 0.05/0.95, 0.1/0.9, 0.2/0.8, 0.3/0.7, 0.4/0.6, 0.6/0.4, 0.8/0.2).

大,这说明 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的 0.02/0.98 和 0.4/0.6 两个掺杂浓度比对于上转换发光为最佳掺杂浓度比,即 Er^{3+} 的两个最佳掺杂浓度分别为 2% 和 40%。这个结果完全不同于已为人们普遍接受的 Er^{3+} 最佳掺杂浓度仅为 2% 的发表结果。

接下来,应用 XRD 分析方法,初步地分析了 $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}_x^{3+}$ UCNP 微结构与 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比的关系。图 6 给出了合成的系列 UCNP 的 XRD 衍射分析结果。

为了揭示不同 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比对合成的 UCNP 晶体结构的影响,应用 XRD 对合成的系列 UCNP 的相结构进行了分析研究。

由图 6 可见,在相同合成条件下,合成的所有 UCNP 都显示了非常明确的衍射峰,这充分地证实了合成的 UCNP 具有很好的结晶度。从图 6(a)~(d) 的 XRD 衍射图可见,这些衍射图与 (1) 标准 JCPDS 77-2043 的 α 相 NaYbF_4 衍射图一致,说明在合成的 UCNP 中, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比在 0.02/0.98 ~ 0.2/0.8 范围,即 Er^{3+} 掺杂浓度在 2% ~ 20% 范围时,合成的 UCNP 为纯 α 相结构。此外,从图 6 中也可以清楚地看到,图 6(g)、(h) 的衍射图与 (2) 标准 JCPDS 27-4427 的 β 相 NaYbF_4 衍射图一致,这也说明对于合成的 UCNP,当 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比为 0.6/0.4 和 0.8/0.2 时,UCNP 为纯 β 相结构。

尤其值得注意的是,当图 6(e)、(f) 的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比分别为 0.3/0.7 和 0.4/0.6 时,合成的 UCNP 为从 α 相向 β 相转变过渡期间的 $\alpha + \beta$ 共存相结构。Gunaseelan 等在应用反向胶束合成的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{0.2},\text{Er}_{0.02}$ 时,经过煅烧后获得的 UCNP 结构表征中也观察到了 $\alpha + \beta$ 共存相结构的结果,而不是来自于 α 相结构和 β 相结构的两种 UCNP 的混合结果。但是,在他们的工作中,仍然是应用 Er^{3+} 最佳掺杂浓度 2% 开展研究的^[17]。因此,根据参考文献[12]结果,我们有理由认为在本项研究合成的 UCNP 中,随着 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比的增加,当掺杂浓度比达到 0.3/0.7 ~ 0.4/0.6 范围时,UCNP 开始从 α 相结构向 β 相结构转变,合成的 UCNP 为 $\alpha + \beta$ 共存相结构,而不是来自于两种 α 相 UCNP 和 β 相 UCNP 的混合结果。

此外,孔等在报道合成的 100% Er^{3+} 组成的 NaErF_4 核纳米粒子和 $\text{NaErF}_4@\text{NaYF}_4$ 核壳结构

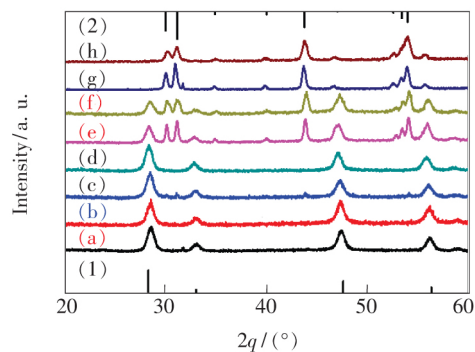


图 6 合成的不同 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比 $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}_x^{3+}$ UCNP 的 XRD 谱。其中, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: (a) 0.02/0.98, (b) 0.05/0.95, (c) 0.1/0.9, (d) 0.2/0.8, (e) 0.3/0.7, (f) 0.4/0.6, (g) 0.6/0.4, (h) 0.8/0.2。(1) α - NaYbF_4 标准 XRD 谱(JCPDS 77-2043);(2) β - NaYbF_4 标准 XRD 谱(JCPDS 27-4427)。

Fig. 6 XRD patterns of the $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}_x^{3+}$ UCNP for different $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doping concentration ratio. Among, (a) 0.02/0.98, (b) 0.05/0.95, (c) 0.1/0.9, (d) 0.2/0.8, (e) 0.3/0.7, (f) 0.4/0.6, (g) 0.6/0.4, (h) 0.8/0.2. (1) and (2) are standard diffraction patterns for α (JCPDS 77-2043) and β (JCPDS 27-4427) phase of NaYbF_4 , respectively.

的 UCNP 的工作中,合成的 $\text{NaY}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}_x^{3+}$ UCNP 均为单一的 β 相结构^[18]。因此,根据孔等报道的这一结果,我们有理由认为,对于合成的 $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}_x^{3+}$ UCNP,在特定合成条件下,仅通过改变 Er^{3+} 掺杂浓度一个参数很难获得纳米 $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}_x^{3+}$ UCNP 的 $\alpha + \beta$ 共存相结构,只有 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比在 0.3/0.7 ~ 0.4/0.6 范围增加时,即 Er^{3+} 掺杂浓度在 30% ~ 40% 浓度范围增强、 Yb^{3+} 相应掺杂浓度在 70% ~ 60% 浓度范围内减少时,才能导致 UCNP 结构从 α 相向 β 相转变过渡期间的 $\alpha + \beta$ 共存相结构的出现。

当将图 4、图 5 和图 6 的结果进行比较时,更有趣的是,当 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比分别为 0.3/0.7 和 0.4/0.6 时,虽然 XRD 衍射结构表明合成的两组 UCNP 同样为从 α 相结构向 β 相结构过渡期间的 $\alpha + \beta$ 共存相结构,但是 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比为 0.4/0.6 的 UCNP 的上转换发光相对强度很大,而 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比为 0.3/0.7 的 UCNP 上转换发光相对强度要比 0.4/0.6 掺杂浓度比的 UCNP 上转换发光相对强度弱很多。这或许是在 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比为 0.3/0.7 时, Er^{3+} 与 Er^{3+} 之间的相对距离仍然要比 $\text{Er}^{3+}/$

Yb^{3+} 掺杂浓度比为 0.4/0.6 时的相对距离大,在 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比为 0.3/0.7 的条件下, Er^{3+} 与 Er^{3+} 间 657/667 nm 简并发光带对应的 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级间的等能传递远不如 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度为 0.4/0.6 时相应能级间的等能传递更有效的缘故。这一问题尚有待更进一步的深入研究。对 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比为 0.4/0.6 的 UCNP 而言,由于在 Er^{3+} 离子之间等能传递与 Er^{3+} 和表面缺陷之间能量传递之间存在相互竞争,因此,随着 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比的增加,相对来讲, Er^{3+} 与表面缺陷态的相互作用越来越显著,且 Er^{3+} 内部多声子弛豫也随之加剧。因此, Er^{3+} 上转换发光浓度猝灭效应也变得越来越显著。

从理论上讲, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比为 0.4/0.6, UCNP 上转换发光相对强度应该比 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比为 0.02/0.98 的 UCNP 上转换发光相对强度强很多。然而,在实验中观察到 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比为 0.4/0.6 的 UCNP 上转换发光相对强度却与 0.02/0.98 的 UCNP 的上转换相对发光强度几乎相同。这可能的原因是: 尽管 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比为 0.4/0.6 的 UCNP 中 Er^{3+} 浓度已远高于 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比为 0.02/0.98 的 UCNP 中的 Er^{3+} 浓度,但是由于在 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比为 0.4/0.6 的 UCNP 中, Er^{3+} 几乎都处于 $\alpha + \beta$ 共存相结构中,因而粒子内的 α 相和 β 相微结构界面晶格失配缺陷对 Er^{3+}

的发光产生相当大的猝灭作用。因此,我们有理由提出,在提高了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比,即提高 Er^{3+} 掺杂浓度之后,要获得更有效的上转换发光效率,还必须解决由该问题导致的制约发光的许多物理基本科学问题。只有这样,才有可能实现稀土离子发光中心在高浓度掺杂条件下的高效上转换发光。

4 结 论

本文合成了不同 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比的 $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}_x^{3+}$ UCNP 系列样品,研究分析了系列样品中 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比与 UCNP 吸收光谱、上转换发光光谱和 XRD 衍射谱的关系。研究结果表明,在合成的 $\text{NaYb}_{1-x}\text{F}_4:\text{Er}_x^{3+}$ 系列 UCNP 中,分别存在增强上转换发光的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 两个最佳掺杂浓度比 0.02/0.98 和 0.4/0.6,即 Er^{3+} 最佳掺杂浓度分别为 2% 和 40%。随着 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 掺杂浓度比在 0.02/0.98 ~ 0.8/0.2 的大范围变化时,合成的 UCNP 分别存在 3 个晶相结构,即 α 相结构(0.02/0.98 ~ 0.2/0.8)、 β 相结构(0.6/0.4 ~ 0.8/0.2) 以及 UCNP 相结构从 α 相向 β 相过渡期间的 $\alpha + \beta$ 共存相结构(0.3/0.7 ~ 0.4/0.6), UCNP 的这个 $\alpha + \beta$ 共存相结构导致上转换发光增强。这一研究结果对于提高 UCNP 中 Er^{3+} 掺杂浓度、抑制浓度猝灭、提高上转换发光强度具有重要的启发和引导作用。

参 考 文 献:

- [1] LI X D, TANG Y, XU L L *et al.*. Dependence between cytotoxicity and dynamic subcellular localization of up-conversion nanoparticles with different surface charges [J]. *RSC Adv.*, 2017, 7(53): 33502-33509.
- [2] 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): 5161-5214.
- [3] CHIEN Y H, CHAN K K, YAP S H K *et al.*. NIR-responsive nanomaterials and their applications; upconversion nanoparticles and carbon dots: a perspective [J]. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2018, 93: 1519-1528.
- [4] 周进, 张美玲, 张俐, 等. 基于近红外上转换纳米探针的固相免疫检测研究 [J]. *发光学报*, 2018, 39(8): 1059-1065.
ZHOU J, ZHANG M L, ZHANG L *et al.*. Studies of solid phase immunoassay based on near infrared upconversion nano-probe [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39(8): 1059-1065. (in Chinese)
- [5] BOYER J C, VAN VEGGEL F C J M. Absolute quantum yield measurements of colloidal $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ upconverting nanoparticles [J]. *Nanoscale*, 2010, 2(8): 1417-1419.
- [6] 王丹, 薛彬, 涂浪平, 等. 染料敏化增强 Ho^{3+} 单带上转换红光 [J]. *发光学报*, 2020, 41(9): 1114-1121.
WANG D, XUE B, TU L P *et al.*. Enhancing single-band red upconversion luminescence of Ho^{3+} through dye-sensitization [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(9): 1114-1121. (in Chinese)

- [7] 花景田 陈宝玖 孙佳石 等. 稀土掺杂材料的上转换发光 [J]. 中国光学与应用光学, 2010, 3(4): 301-309.
HUA J T, CHEN B J, SUN J S *et al.*. Introduction to up-conversion luminescence of rare earth doped materials [J]. *Chin. J. Opt. Appl. Opt.*, 2010, 3(4): 301-309. (in Chinese)
- [8] 凌泉 梅青松. 单一稀土激活剂离子的正交上转换发光特性 [J]. 中国光学, 2020, 13(5): 1158-1170.
LING X, MEI Q S. Orthogonal luminescence properties of a single rare-earth activator ion doped upconversion nanoparticles [J]. *Chin. Opt.*, 2020, 13(5): 1158-1170. (in Chinese)
- [9] DAMASCO J A, CHEN G Y, SHAO W *et al.*. Size-tunable and monodisperse $\text{Tm}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ -doped hexagonal NaYbF_4 nanoparticles with engineered efficient near infrared-to-near infrared upconversion for *in vivo* imaging [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6(16): 13884-13893.
- [10] TIAN G, ZHENG X P, ZHANG X *et al.*. TPGS-stabilized NaYbF_4 : Er upconversion nanoparticles for dual-modal fluorescent/CT imaging and anticancer drug delivery to overcome multi-drug resistance [J]. *Biomaterials*, 2015, 40: 107-116.
- [11] CHEN B, KONG W, WANG N *et al.*. Oleylamine-mediated synthesis of small NaYbF_4 nanoparticles with tunable size [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(13): 4779-4786.
- [12] KLIER D T, KUMKE M U. Upconversion NaYF_4 : Yb: Er nanoparticles co-doped with Gd^{3+} and Nd^{3+} for thermometry on the nanoscale [J]. *RSC Adv.*, 2015, 5(82): 67149-67156.
- [13] JIN L M, CHEN X, SIU C K *et al.*. Enhancing multiphoton upconversion from NaYF_4 : Yb/Tm@ NaYF_4 core-shell nanoparticles *via* the use of laser cavity [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(1): 843-849.
- [14] ZUO J, SUN D P, TU L P *et al.*. Precisely tailoring upconversion dynamics *via* energy migration in core-shell nanostructures [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(12): 3054-3058.
- [15] 于海洋 涂浪平 张友林 等. 溶剂中稀土上转换纳米粒子表面猝灭效应的定量分析 [J]. 中国光学, 2019, 12(6): 1288-1294.
YU H Y, TU L P, ZHANG Y L *et al.*. Quantitative analysis of the surface quenching effect of lanthanide-doped upconversion nanoparticles in solvents [J]. *Chin. Opt.*, 2019, 12(6): 1288-1294. (in Chinese)
- [16] ZUO J, TU L P, LI Q Q *et al.*. Near infrared light sensitive ultraviolet-blue nanophotoswitch for imaging-guided “off-on” therapy [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(4): 3217-3225.
- [17] GUNASEELAN M, YAMINI S, KUMAR G A *et al.*. Reverse microemulsion synthesis of mixed α and β phase NaYF_4 : Yb, Er nanoparticles: calcination induced phase formation, morphology and upconversion emission [J]. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2020, 96(3): 550-563.
- [18] ZUO J, LI Q Q, XUE B *et al.*. Employing shells to eliminate concentration quenching in photonic upconversion nanostructure [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(23): 7941-7946.



李晓丹 (1981 -), 女, 吉林榆树人, 博士, 主治医师, 2017 年于吉林大学获得博士学位, 主要从事基于纳米光子学的医学诊治方法学的研究。

E-mail: ddjy@jlu.edu.cn



赵慧颖 (1961 -), 女, 吉林长春人, 博士, 教授, 2000 年于日本九州大学获得博士学位, 主要从事高血压、动脉粥样硬化的临床及基础研究。

E-mail: hui_ying@jlu.edu.cn



张俐 (1981 -), 女, 吉林蛟河人, 博士, 主治医师, 2019 年于吉林大学获得博士学位, 主要从事基于纳米光子学的医学诊治方法学的研究。

E-mail: zhangli66@jlu.edu.cn



李齐清 (1990 -), 男, 福建福州人, 博士, 2018 年于中国科学院大学获得博士学位, 主要从事稀土掺杂上转换纳米发光材料的研究。

E-mail: liqiqing0742@sina.cn