文章编号：1000-7032(2021)11-1763-11

Ce^{3+} 掺杂对 $NaYF_4:Yb^{3+},Tm^{3+}$ 纳米粒子上转换发光性能的影响及其荧光温度特性应用

蒙铭周，张　瑞，法信蒙，杨江华，欧　俊*
（桂林理工大学 材料科学与工程学院，广西有色金属及特色材料加工重点实验室，广西 桂林　541004）

摘要： 采用溶剂热法制备了一系列不同 Ce^{3+} 含量的 $Yb^{3+}/Tm^{3+}/Ce^{3+}$ 共掺 $NaYF_4$ 纳米粒子。样品在 980 nm 激光激发下，可以观察到强烈的上转换蓝色荧光。探究了不同 Ce^{3+} 含量对发光强度的影响，发现在 Ce^{3+} 含量从 0% 增加到 0.5% 的过程中，紫外到可见的上转换发光随着 Ce^{3+} 浓度的增加先增强后减弱，在 0.2% 时荧光达到最强，比不掺 Ce^{3+} 时荧光增强高达 5 倍左右，其中 475 nm 的蓝光更是增强了 6 倍。此外，对其机理进行了深入细致的探究，一方面，掺杂 Ce^{3+} 后，Tm^{3+} 中的（$^3F_3$，$^3H_4$）与 Ce^{3+} 中的（$^2F_{7/2}$，$^2F_{5/2}$）发生交叉弛豫，有效地防止了电子跃迁回到基态，以致整体荧光明显增强；另一方面，当掺入 Ce^{3+} 后，形成的（Yb^{3+} - Yb^{3+} - Ce^{3+}）Trimers 把能量传递给 $^1G_4$ 能级，发出 475 nm 的蓝光，导致蓝光很强。将其应用于荧光强度比测温，绝对灵敏度高达 0.035 0 K^{-1}。

关　键　词： Ce^{3+} 掺杂；上转换发光；强蓝光；（Yb^{3+} - Yb^{3+} - Ce^{3+}）Trimers；荧光强度比测温
中图分类号： O482.31　　**文献标识码：** A　　**DOI：** 10.37188/CJL.20210227

Effect of Ce^{3+} Doping on Upconversion Luminescence of $NaYF_4:Yb^{3+},Tm^{3+}$ Nanoparticles and Application of Fluorescence Temperature Characteristics

MENG Ming-zhou, ZHANG Rui, FA Xin-meng, YANG Jiang-hua, OU Jun*
(*Guangxi Key Laboratory of Nonferrous Metals and Special Materials Processing, College of Material Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin* 541004, *China*)
* *Corresponding Author, E-mail: gloujun@glut.edu.cn*

Abstract: A series of $Yb^{3+}/Tm^{3+}/Ce^{3+}$ co-doped $NaYF_4$ nanoparticles with different Ce^{3+} contents were produced by solvothermal method. Strong upconversion blue fluorescence can be observed under 980 nm laser excitation. The influence of different Ce^{3+} content on the luminescence intensity was investigated. It was found that the upconversion luminescence from UV to visible enhanced firstly and then weakened with the increase of Ce^{3+} concentration when the mole fraction of Ce^{3+} increased from 0% to 0.5%. The fluorescence intensity reached the maximum at 0.2%, which was about 5 times stronger than that without Ce^{3+} doping, and the blue light at 475 nm was enhanced by 6 times. In addition, the mechanism was explored in detail. On the one hand, the cross relaxation between ($^3F_3$, $^3H_4$) in Tm^{3+} and ($^2F_{7/2}$, $^2F_{5/2}$) in Ce^{3+} occured after doping Ce^{3+}, which effectively prevented the electron transition from going back to the ground state, resulting in the overall fluorescence enhancement. On the other hand, the (Yb^{3+} - Yb^{3+} - Ce^{3+}) Trimers formed by doping Ce^{3+} transfered energy to $^1G_4$ level and emitted 475 nm blue light, which led to strong blue light. When it

收稿日期： 2021-07-05；**修订日期：** 2021-07-20
基金项目： 广西重点科研项目(2016GXNSFDA380026)资助
Supported by Key Scientific Research Projects in Guangxi(2016GXNSFDA380026)

was applied to the fluorescence intensity ratio thermometry measurement, the absolute sensitivity was as high as 0.035 0 K^{-1}.

Key words: Ce^{3+} doped; upconversion luminescence; strong blue light; (Yb^{3+} - Yb^{3+} - Ce^{3+}) Trimers; fluorescence intensity ratio thermometry

1 引 言

上转换发光是指当一束长波长的光激发时,物质会转换发出短波长的光,这是一种反斯托克斯发光现象,即把能量低的光子转换成能量高的光子[1-3]。它独特的发光特性在生物荧光成像、医疗、能源等多方面得到了广泛应用[4-6]。目前,980 nm 红外激光器比较高效且价格低廉,可为上转换纳米材料发光提供稳定可靠的激励能量,因此上转换发光材料的应用前景显得越来越重要。在许多镧系基质中,氟化物具备声子能量低、稳定性好以及透光率高等优势[7],$NaYF_4$ 声子能量只有 360 cm^{-1},因此 $NaYF_4$ 成为最理想的基质材料[8-9]。Tm^{3+} 作为目前发光效率较高的稀土元素,成为纳米晶理想的激活剂。Yb^{3+} 与 980 nm 激发光能量匹配,为激活剂提供能量传递作用,可作为纳米晶理想的敏化剂。因此,$NaYF_4$: Yb^{3+}, Tm^{3+} 是目前较为理想的上转换纳米晶[10-12]。

但目前稀土上转换发光效率依然非常低,为了解决这一问题,进一步增强纳米粒子发光强度,使 $NaYF_4$: Yb^{3+}, Tm^{3+} 更好地满足日益旺盛的社会需求,人们往往只是通过控制纳米粒子的大小[13]、改变掺杂离子的百分比等方式提高发光效率,但其有一定的局限性。然而,近年来,王元生课题组把 Ca^{2+} 掺入 $NaGdF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} 上转换纳米粒子中,发现发光强度比不掺 Ca^{2+} 时大幅度提高[6,8-9,13-15]。显然,通过掺杂异质离子可以明显提高上转换发光效率,是一种非常可行且有效的方法[16-18]。

Ce^{3+} 掺杂引起了研究人员的广泛关注。李英杰课题组发现 Ce^{3+} 提高了 CaO 表面电子的电导率,增加了 CO_2 捕集,促使水煤气变换和蒸汽甲烷重整反应[19]。杨振东课题组发现与纯 $ZnCO_2O_4$ 相比,Ce^{3+} 掺杂的 $ZnCO_2O_4$ 纳米球具有较高的过氧化物酶样活性和较弱的氧化酶样活性[20]。Jacobsohn 课题组通过沉淀法制备了 Ce^{3+} 掺杂的六方相 $BiPO_4$,观察到 Ce^{3+} 与宿主之间的强相互作用,Ce^{3+} 的掺入导致在约 445 nm(2.79 eV)和 490 nm(2.53 eV)处产生两个部分重叠的带[21]。这些结果使人们对 Ce^{3+} 掺杂材料内在和外在特性的认识得到了增强。

目前,Ce^{3+} 的掺杂很大程度上促进了材料本身的性能,因此把 Ce^{3+} 掺杂到 $NaYF_4$: Yb^{3+}, Tm^{3+} 纳米粒子中是提高其各方面性能的可行方法。本文通过溶剂热法制备出 Ce^{3+} 掺杂的 $NaYF_4$: Yb^{3+}, Tm^{3+} 纳米粒子,并调控 Ce^{3+} 的浓度,有效地使更多电子布居在 $^3H_4$ 能级,防止电子跃迁回到基态,从而使更多电子向更高能级跃迁。尽管稀土上转换纳米粒子中发光离子在 980 nm 处吸收截面小、上转换量子效率低[22],但通过掺杂 Ce^{3+},即不需要高功率激光激发也可发出明亮的荧光。结果表明,Ce^{3+} 的掺杂可以明显提高其发光性能,并在 475 nm 出现强烈的蓝光,且寿命长。通过光谱分析,结合稀土元素的能级结构,对 Ce^{3+} 掺杂 $NaYF_4$: Yb^{3+}, Tm^{3+} 上转换荧光增强的机理进行了详尽的讨论。

近年来,基于稀土上转换发光的光学温度传感引起了国内外的广泛关注。传统以氧化物为基质的测温材料,不仅上转换效率低,而且测温灵敏度也低,无法满足目前的社会需求,因此急需研究一种快捷、灵敏的测温技术。通过荧光强度比(FIR)测温提供了一种新型的非接触式测温方法,该方法只与材料本身荧光特性有关,因此可以有效地避免传统测温方法对测温环境的依赖。另外,稀土元素拥有丰富的能级结构,能够更好地满足现代生产生活对测温的需求。本文将合成的高荧光强度 $NaYF_4$: Yb^{3+}, Tm^{3+}, Ce^{3+} 纳米粒子应用于灵敏的测温技术,其最大绝对灵敏度高达 0.035 0 K^{-1}。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

氯化钇($YCl_3 \cdot 6H_2O$)、氯化镱($YbCl_3 \cdot 6H_2O$)、氯化铥($TmCl_3 \cdot 6H_2O$)、氯化铈($CeCl_3 \cdot 7H_2O$)、油酸(OA)、一-十八烯(ODE),均为分析

纯(AR)，阿拉丁化学试剂有限公司；氢氧化钠(NaOH)、氟化铵(NH_4F)、无水甲醇、无水乙醇、环己烷，均为分析纯(AR)，西陇化工股份有限公司；高纯氩气(99.999%)，桂林弘润气体。

通过 X 射线粉末衍射仪(X'Pert-pro，荷兰帕纳科计分析仪器公司)表征上转换发光纳米粒子的晶相结构；场发射透射电子显微镜(TEM)(JSF 2100F，日本高新技术公司/英国牛津)表征纳米粒子的形貌；粒度与 Zeta 电位分析仪(ZEN3600，英国马尔文公司)表征粒径大小；VARIAN 荧光分光光度仪(美国安捷伦公司)表征纳米子的荧光强度；QuantaMater 8000 瞬态稳态荧光光谱仪(美国 HORIBA 公司)表征荧光寿命和变温荧光。

2.2　样品制备

将含 $YCl_3 \cdot 6H_2O$、$YbCl_3 \cdot 6H_2O$、$TmCl_3 \cdot 6H_2O$、$CeCl_3 \cdot 7H_2O$ 不同比例、总稀土离子含量为 0.5 mmol 的水溶液(1 mL)加入到 50 mL 烧瓶中，在磁力搅拌器的作用下，搅拌蒸发溶液中的水分；待水分完全蒸发后，先后加入 3.75 mL 油酸(OA)和 7.5 mL 1-十八烯(ODE)，并在氩气保护下使混合物加热至 120 ℃，保持 30 min，以除去 OA 和 ODE 中的水分。升高体系的温度到 160 ℃，反应 60 min 后自然冷却到室温。在剧烈搅拌下，逐滴加入 5 mL 含 1.25 mmol NaOH 和 2 mmol NH_4F 的甲醇溶液，并在室温下剧烈搅拌 30 min；随后在通入保护气的条件下升高体系温度到 100 ℃，除去反应混合液中的甲醇溶液。最后，待甲醇除干净后，在氩气保护下将温度迅速升温至 300 ℃，且保持 90 min，反应结束后停止加热。待反应体系自然冷却到室温后，用过量的无水乙醇沉淀产物，并用无水乙醇、环己烷的混合溶液对产物进行多次洗涤。最后将反应产物在常温下真空干燥 24 h，即得到 β-$NaYF_4$：Yb^{3+}，Tm^{3+}，Ce^{3+}纳米粒子。

3　结果与讨论

3.1　结构表征

掺杂不同 Ce^{3+} 含量的 $NaYF_4$：18% Yb^{3+}，0.5% Tm^{3+}纳米粒子样品经过干燥后，对其进行 X 射线衍射(XRD)表征，通过表征图(图 1(a))可以看出所有样品的衍射位置很好地对应标准 JDPDS 卡片 No. 28-1192 中的各个衍射峰位置。在基质 $NaYF_4$ 中掺入 Ce^{3+}，既不会产生任何 $NaYF_4$ 新峰，也不会破坏任何现有的 $NaYF_4$ 衍射峰，这证明得到的是纯 β 相的 $NaYF_4$。

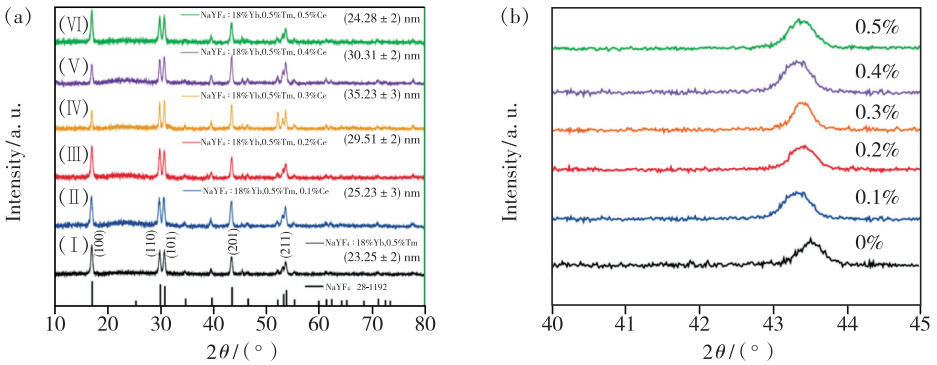

图 1　(a)Ce^{3+}掺杂(0.1%/0.2%/0.3%/0.4%/0.5%) $NaYF_4$：18% Yb^{3+}，0.5% Tm^{3+}(Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ)和无 Ce^{3+}掺杂 $NaYF_4$：18% Yb^{3+}，0.5% Tm^{3+}(Ⅰ)纳米粒子的 XRD 图，(100)、(110)、(101)、(201)、(211)晶面对应衍射峰在图中标注；(b)放大不同 Ce^{3+}浓度的纳米粒子(201)晶面的 XRD 图谱。

Fig. 1　(a)XRD patterns of Ce^{3+}-doped(0.1%/0.2%/0.3%/0.4%/0.5%) $NaYF_4$：18% Yb^{3+}，0.5% Tm^{3+}(Ⅱ，Ⅲ，Ⅳ，Ⅴ，Ⅵ) and Ce^{3+}-free $NaYF_4$：18% Yb^{3+}，0.5% Tm^{3+}(Ⅰ) nanoparticles, the corresponding diffraction peaks of (100), (110), (101), (201), (211) crystal planes are indicated. (b)X-ray diffraction patterns of (201) nanoparticle with different Ce^{3+} concentration.

为了更深入验证 Ce^{3+} 是否成功掺入 β-$NaYF_4$：Yb^{3+}，Tm^{3+}纳米粒子的基质晶格中，我们选取(201)晶面对应的衍射角进行局部放大，如图 1(b)所示。根据布拉格方程 $2d\sin\theta = k\lambda$[23]，其中 d 为晶面间距，θ 为衍射角，k 为正整数，λ 为 X 射线的波长。掺杂 Ce^{3+}后，(201)晶面对应的衍射角向小角度偏移，即衍射角 θ 比不掺 Ce^{3+}的要小，而 k 和 λ 不变，因此 d 值变大，这说明晶格

发生膨胀。由于 Ce^{3+} 的半径(102 pm)大于 Y^{3+} 的半径(90 pm),因此进一步证明了纳米粒子(201)晶面间距变大是由于 Ce^{3+}(10 个配位数)被成功掺进基质晶格中取代了 Y^{3+}(8 个配位数)的位置。一个 Ce^{3+} 的掺入会引起两个空位的形成,进而导致晶格收缩,使得发光中心 Tm^{3+} 附近晶体场的对称性遭到破坏,提高了宇称禁阻 4f-4f 的跃迁几率[24-25],使得上转换发光明显增强。

此外,Ce^{3+} 的半径(102 pm)大于 Tm^{3+} 的半径(88 pm),当掺入的离子比发光中心离子大时,Yb^{3+} 与 Ce^{3+} 距离更近,促使 Yb^{3+} 与 Ce^{3+} 能级结合形成新的能级,把能量传递给 Tm^{3+} 激发态 $^1G_4$,发出 475 nm 的蓝色荧光,增强了蓝光强度。

3.2 形貌表征

图 2(a)是 $NaYF_4$:18% Yb^{3+},0.5% Tm^{3+},0.2% Ce^{3+} 样品的透射电镜图,可以看出纳米粒子排列有序、尺寸分布均匀,无团聚现象,形貌近似呈六方结构。其他掺杂比例的样品大小和均匀情况与之类似。$NaYF_4$ 的高分辨 TEM 图像(图 2(b))显示其晶面间距为 0.28 nm,对应 $NaYF_4$ 的(110)晶面,表明合成的纳米粒子结晶性良好。粒度与 Zeta 电位分析仪表征的 $NaYF_4$ 纳米粒子样品的粒径分布如图 2(c)所示,可以看出样品的水合动力学直径 d = (29.5 ± 1.46) nm,粒径较小。

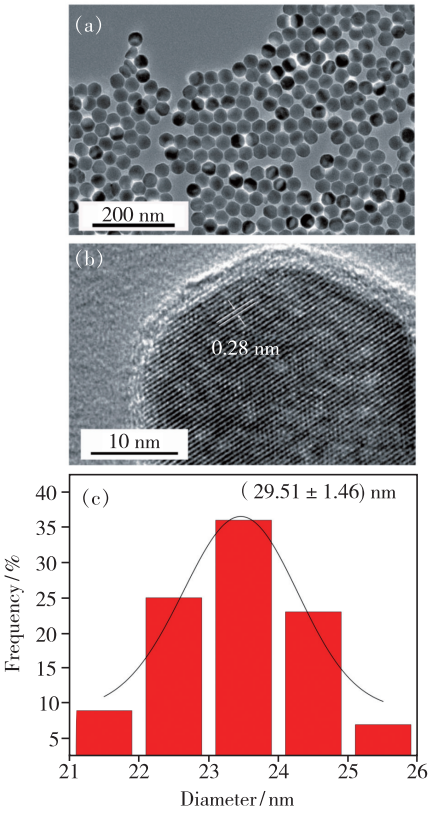

图 2 (a) $NaYF_4$:18% Yb^{3+},0.5% Tm^{3+},0.2% Ce^{3+} LR-TEM;(b) HR-TEM;(c) DLS 图。

Fig. 2 LR-TEM(a), HR-TEM(b) and DLS(c) of $NaYF_4$: 18% Yb^{3+},0.5% Tm^{3+},0.2% Ce^{3+}.

根据 Debye-Scheller 公式[26],$d = \frac{K\lambda}{B_M \cos\theta}$,$NaYF_4$ 纳米颗粒的粒径可由 XRD 最强衍射峰的半峰宽计算,其中 K = 0.89 为 Scherrer 常数,λ = 0.154 056 nm 为 Cu Kα 射线的波长,B_M 是衍射峰的半峰宽,θ 是最大衍射峰对应的布拉格角。由此估算出平均晶体尺寸为 28 ~ 32 nm,进一步表明与粒径分析仪测得的粒径一致。

图 3 是上转换纳米粒子的 TEM 能谱图,从图中清晰地看出 F、Y、Yb、Tm、Ce 各掺杂元素的面扫描分布,可知各元素分布都很均匀,这再次表明成功合成了 Ce^{3+} 掺杂 $NaYF_4$:Yb^{3+},Tm^{3+} 上转换纳米粒子。

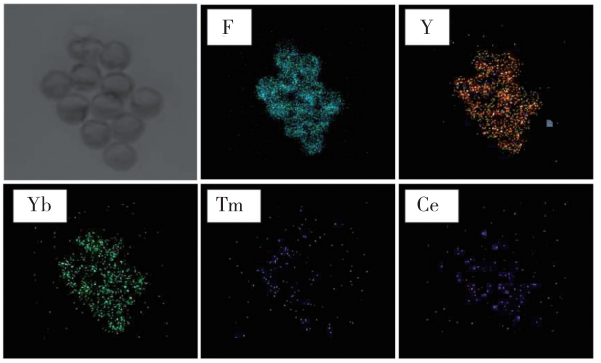

图 3 $NaYF_4$:18% Yb^{3+},0.5% Tm^{3+},0.2% Ce^{3+} 的 TEM 及其面扫描图

Fig. 3 $NaYF_4$:18% Yb^{3+},0.5% Tm^{3+},0.2% Ce^{3+} TEM and its surface scan

3.3 荧光光谱分析

在 980 nm 近红外光激发下测定了 $NaYF_4$:18% Yb^{3+},0.5% Tm^{3+},x% Ce^{3+} 的荧光光谱,从图 4 中可以看出合成的纳米粒子发射出强烈的蓝光和紫外光,发射峰主要集中在 362,451,475,646,700 nm 附近,分别对应 $^1D_2 \rightarrow {}^3H_6$、$^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$、$^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$、$^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$ 和 $^3F_3 \rightarrow {}^3H_6$。为了实现多光子上转换发射,我们根据文献[27]报道的 18% Yb^{3+} 和 0.5% Tm^{3+} 的比例合成该纳米粒子,另外通过掺杂不同含量的 Ce^{3+} 发现荧光强度明显增强。当掺入 Ce^{3+} 含量由 0 升至 0.2% 时,荧光强

度随着掺入量增大而明显增强；当 Ce^{3+} 含量继续增加时，荧光强度逐渐减弱；当 Ce^{3+} 含量为 0.2% 时，荧光强度最强，比不掺 Ce^{3+} 增强 5 倍左右；特别是在可见光 475 nm（$^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$）波段出现强烈的蓝光，比不掺 Ce^{3+} 增强高达 6 倍左右。并且从图中可以看出 475 nm 蓝光很强，为其应用于荧光成像奠定了基础。

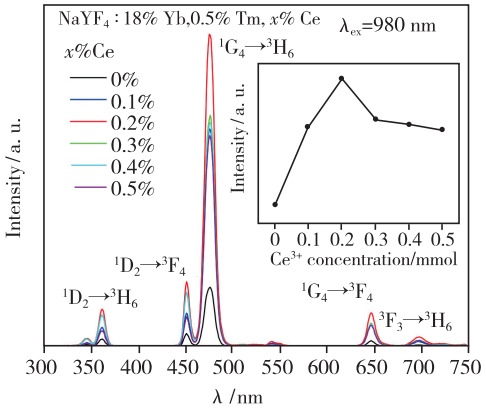

图 4　不同 Ce^{3+} 含量掺杂的 $NaYF_4$：Yb^{3+}，Tm^{3+}，Ce^{3+}（18%，0.5%，x%）（x = 0.1，0.2，0.3，0.4，0.5）荧光光谱，插图为上转换荧光积分强度之和随 Ce^{3+} 掺杂浓度的变化（激光器：980 nm，功率密度：7.5 W/cm^2）。

Fig. 4　Fluorescence spectra of $NaYF_4$：Yb^{3+}，Tm^{3+}，Ce^{3+}（18%，0.5%，x%）（x = 0.1，0.2，0.3，0.4，0.5）doped with different Ce^{3+} content，the illustration shows the change of the sum of upconversion fluorescence integral intensity with Ce^{3+} doping concentration（laser：980 nm，power density：7.5 W/cm^2）

3.4　荧光寿命分析

为了进一步研究掺杂 Ce^{3+} 对上转换荧光增强原理，以 475 nm 发射波长为例，在室温下通过 980 nm 激光器测量不同 Ce^{3+} 浓度的 $NaYF_4$：Yb^{3+}，Tm^{3+}纳米粒子的荧光寿命。从图 5 可以看出，随着 Ce^{3+}掺杂浓度由 0% 增加至 0.2%，发光中心 Tm^{3+} 中$^1G_4$ 能级的寿命由 0.72 ms 增加到 0.76 ms；而当 Ce^{3+}浓度继续增加时，寿命明显降低。根据荧光寿命公式[28] $\tau = \frac{1}{k} = \frac{1}{k_F + \sum k_i}$，其中 k_F 表示荧光发射速率的衰减常数，$\sum k_i$ 表示各种辐射过程的衰减常数。由于 Ce^{3+} 掺杂增加了稀土离子 4f-4f 间的跃迁几率，因此使非辐射跃迁得到有效抑制，从而使 $\sum k_i$ 减小，荧光寿命增加。这表明 Ce^{3+} 掺杂的 $NaYF_4$：Yb^{3+}，Tm^{3+} 相对于没有 Ce^{3+} 掺杂的 $NaYF_4$：Yb^{3+}，Tm^{3+} 纳米粒子来说，Tm^{3+} 的$^1G_4$ 能级上的电子有更大的几率发射辐射跃迁，从而产生更强的发射荧光。然而，当 Ce^{3+} 含量从 0.2% 增加到0.5% 时，荧光寿命缩短，表明 Ce^{3+} 浓度猝灭，导致非辐射弛豫增加，荧光寿命缩短。

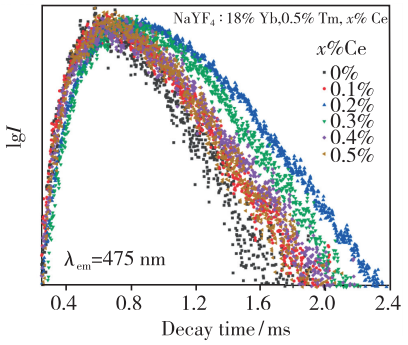

图 5　不同 Ce^{3+} 含量掺杂的 $NaYF_4$：Yb^{3+}，Tm^{3+} 在 475 nm 发射波长处的上转换荧光衰减曲线（激光器：980 nm，功率密度：4 W/cm^2）

Fig. 5　Upconversion fluorescence decay curves of $NaYF_4$：Yb^{3+}，Tm^{3+} doped with different Ce^{3+} contents at 475 nm emission wavelength（laser：980 nm，power density：4 W/cm^2）

目前，生物示踪、荧光标记、细胞成像等方面紧紧依靠于可见光来辨别目标部位。对于 $NaYF_4$：Yb^{3+}，Tm^{3+}纳米粒子而言，特别需要依靠 475 nm 处的可见光，而本课题组研制出的 0.2% Ce^{3+} 掺杂的 $NaYF_4$：Yb^{3+}，Tm^{3+}（18/0.5%），其发射波长在 475 nm 处，不仅达到荧光最强，而且荧光寿命也最长。

3.5　基于荧光强度比的测温

荧光峰值强度比（FIR）测温技术需满足两个条件，其一是辐射跃迁的荧光强度足够大，足以避免光学噪音对测温的影响；其二是两个能级向下跃迁的荧光强度变化趋势相反，且它们之间的能级差大约为 200 ~ 2 000 cm^{-1}[34-35] 之间。我们结合图 6 和图 7 可以看出，646 nm 和 800 nm 的荧光强度随着温度的升高逐渐降低，700 nm 的荧光强度随温度的升高而增大。且通过计算可知，Tm^{3+} 发光中心波长 646 nm 和 800 nm 与 700 nm 的能级差分别为 1 255 cm^{-1}和 1 790 cm^{-1}，均符合热耦合能级的要求。这表明 Ce^{3+}、Tm^{3+}、Yb^{3+} 三掺杂的 $NaYF_4$ 纳米粒子可用于灵敏测温。

表 1 不同样品的灵敏度对比

Tab. 1 Sensitivity comparison of different samples

材料	辐射跃迁	绝对灵敏度/K^{-1}	测温范围/K	参考文献
$NaYF_4$: Yb^{3+}/Tm^{3+}/Ce^{3+}	$^1G_4\rightarrow{}^3F_4$, $^3F_3\rightarrow{}^3H_6$	0.035 0	300 ~ 495	本文
α-$NaYF_4$: Yb^{3+}/Tm^{3+} @ CaF_2	$^3H_{4(\alpha)}$, $^3H_{4(\beta)}\rightarrow{}^3H_6$	0.004 3	313 ~ 373	[29]
Y_2TiO_7: Li^+/Yb^{3+}/Er^{3+}	$^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$	0.006 7	298 ~ 673	[30]
$NaLuF_4$: Yb^{3+}/Er^{3+}/Tm^{3+}	$^4F_{9/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$, $^3F_3\rightarrow{}^3H_6$	0.007 6	300 ~ 600	[31]
Gd_2O_3: Yb^{3+}/Ho^{3+}	$^5F_4$, $^5S_2\rightarrow{}^5I_8$	0.009 2	300 ~ 673	[32]
$NaLuF_4$: Yb^{3+}/Tm^{3+}	$^1D_2$, $^1G_4\rightarrow{}^3H_6$	0.004 7	300 ~ 550	[33]

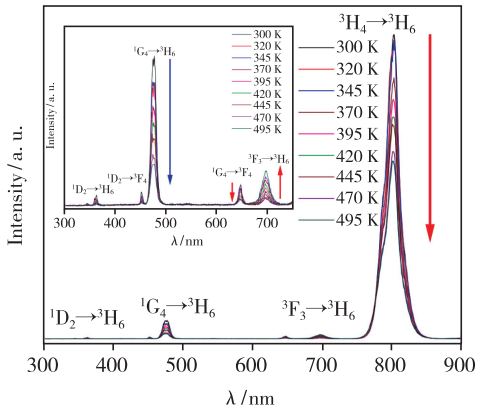

图 6 $NaYF_4$: Yb^{3+}, Tm^{3+}, Ce^{3+} 纳米晶在不同温度下的荧光光谱,插图为发射波长在 300 ~ 750 nm 的放大荧光光谱(激光器:980 nm,功率密度:4 W/cm^2)。

Fig. 6 Fluorescence spectra of $NaYF_4$: Yb^{3+}, Tm^{3+}, Ce^{3+} nanocrystals at different temperatures, the illustration shows the fluorescence spectra with emission wavelengths ranging from 300 nm to 750 nm (laser: 980 nm, power density: 4 W/cm^2)。

根据两个热耦合能级的电子从高能级向低能级跃迁辐射的荧光强度比公式[36-41] $\ln R = -\frac{\Delta E}{kT} + \ln C$,其中 R 为荧光强度比,$C = \frac{\omega_2 A_{20} g_2}{\omega_1 A_{10} g_1}$,$\Delta E$ 为能级差对应的能量,k 为玻尔兹曼常数,T 为开尔文温度。将 700 nm 与 646 nm 和 700 nm 与 800 nm 两对荧光强度比的对数与温度的倒数做线性拟合得到如图 8,拟合结果良好,表明合成的纳米粒子在温度传感方面具有独特优势。

根据灵敏度的数学定义可知[42-46],$S_A = \frac{dR}{dT} = R\frac{\Delta E}{kT}$,$S_R = \frac{1}{R}\frac{dR}{dT} \approx \frac{\Delta E}{kT^2}$,$S_A$ 为绝对灵敏度,S_R 为相对灵敏度。拟合曲线如图 9 所示,可知在室温

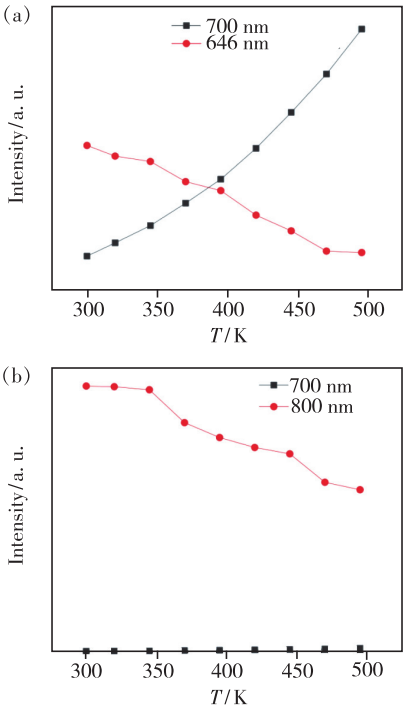

图 7 不同发射波长峰位荧光强度随温度的变化

Fig. 7 Variation of fluorescence intensity at different emission wavelengths with temperature

至 200 ℃ 的测温范围内,Ce^{3+} 掺杂的 $NaYF_4$: Yb^{3+}, Tm^{3+} 纳米粒子在 980 nm 激光器的激发下应用于 FIR 测温技术得到的绝对灵敏度曲线随着温度升高而单调递增,而相对灵敏度曲线随着温度升高而单调递减。这说明 FIR 绝对增长速率越来越快,但同时 FIR 也在变大,因此 FIR 的相对变化越来越小,表明该能级更适用于较低温度的测量。但不同荧光峰位 FIR 应用于测温,灵敏度各不相同。值得一提的是,由图 9(a)可知 $^3F_3\rightarrow{}^3H_6$ (700 nm)与 $^1G_4\rightarrow{}^3F_4$ (646 nm)热耦合能级对的绝对灵敏度从 0.006 1 K^{-1} 升至 0.035 0 K^{-1},最大灵敏度高达 0.035 0 K^{-1},比 $^3F_3\rightarrow{}^3H_6$ (700 nm)

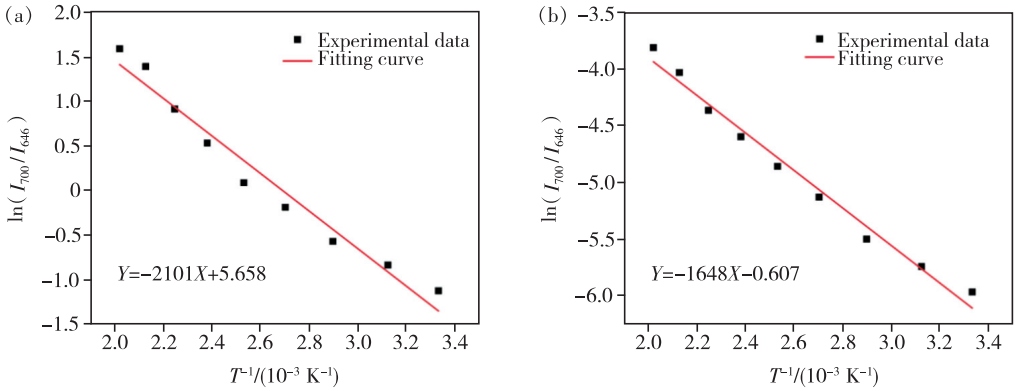

图 8　(a)700 nm 与 646 nm 的荧光强度峰值比与温度的线性拟合；(b)700 nm 与 800 nm 的荧光强度峰值比与温度的线性拟合。

Fig. 8　(a) Linear fitting of fluorescence intensity peak ratio at 700 nm and 646 nm with temperature. (b) Linear fitting of the ratio of peak fluorescence intensity at 700 nm to 800 nm with temperature.

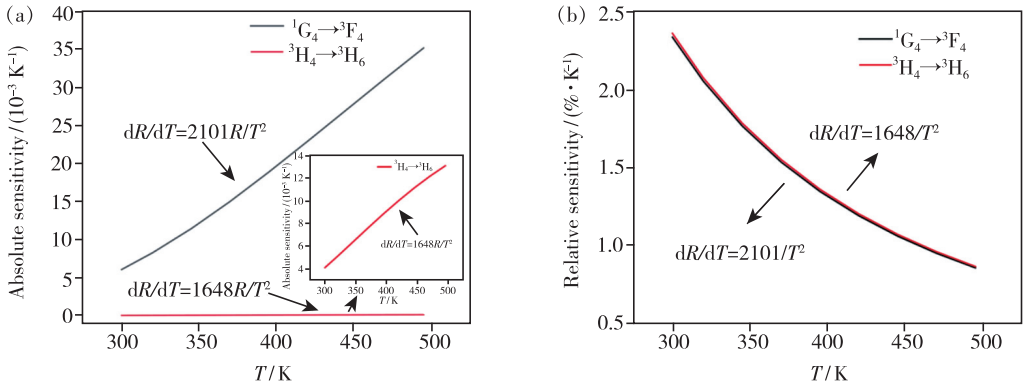

图 9　(a)FIR 测温的绝对灵敏度曲线；(b)FIR 测温的相对灵敏度曲线。

Fig. 9　(a) Absolute sensitivity curve of FIR temperature measurement. (b) Relative sensitivity curve of FIR temperature measurement.

与$^3H_4\rightarrow{}^3H_6$(800 nm)能级对的绝对灵敏度高两个数量级，进一步说明 700 nm 与 646 nm 热耦合能级对更有应用优势。主要原因是 Ce^{3+}掺杂的 $NaYF_4$：Yb^{3+}，Tm^{3+}纳米粒子非辐射跃迁减少，导致上能级与下能级粒子数之比增大，从而使得向下辐射的上转换荧光强度比增大，这不仅可以带来更大的测温灵敏度，还能带来更好的测试分辨率。在现代生产生活中，测温具有很大的应用前景。

3.6　机理分析

3.6.1　多光子发射机理分析

在 980 nm 低功率激光器激发下，可以清晰地看出 Ce^{3+}掺杂的 $NaYF_4$：Yb^{3+}，Tm^{3+}纳米粒子发出明亮的上转换发光。但这种发光不仅仅可以通过直观的可见光发光证实，更重要的是，可以通过相关的功率依赖关系证明这种上转换发光是一种非线性多光子发光过程。根据发光强度(I_{UC})与 980 nm 激光功率密度(P_{NIR})的关系可知，$I_{UC}\propto P_{NIR}^{n}$[47]，即 I_{UC}与 P_{NIR}的 n 次方成正比，其中 n 代表的是上转换 UC 发光过程发射一个光子需要吸收 980 nm 近红外光的光子数。$^1I_6\rightarrow{}^3H_6$、$^1D_2\rightarrow{}^3H_6$、$^1D_2\rightarrow{}^3F_4$、$^1G_4\rightarrow{}^3H_6$ 和$^1G_4\rightarrow{}^3F_4$ 的荧光强度与功率密度依赖关系如图 10 所示。通过线性拟合结果可知，$^1I_6\rightarrow{}^3H_6$ 能级跃迁的 n 值为 4.39，表明该能级为五光子吸收过程；$^1D_2\rightarrow{}^3H_6$、$^1D_2\rightarrow{}^3F_4$ 能级跃迁 n 值分别为 3.72 和 3.14，表明该能级为四子吸收过程；$^1G_4\rightarrow{}^3H_6$ 能级跃迁的 n 值为 2.82，表明该能级为三光子吸收过程；$^1G_4\rightarrow{}^3F_4$ 能级跃迁的 n 值为 1.83，表明该能级为双光子吸收过程。这些跃迁过程涉及多光子吸收均与 $Yb^{3+}\rightarrow Tm^{3+}$能量传递涉及的多光子数目相同。

$NaYF_4$：Yb^{3+}，Tm^{3+}，Ce^{3+}纳米粒子中，$NaYF_4$作为基质，Yb^{3+}作为敏化剂，Tm^{3+}作为激活剂。

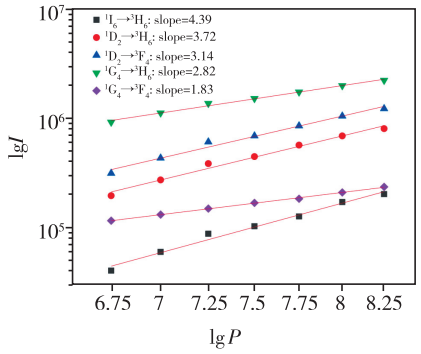

图 10 在 980 nm 激发下，$NaYF_4$：Yb^{3+}，Tm^{3+}，Ce^{3+} 的上转换发射强度与激发光功率密度的双对数关系。

Fig. 10 Double logarithm relationship between upconversion emission intensity and excitation light power density of $NaYF_4$: Yb^{3+}, Tm^{3+}, Ce^{3+} excited at 980 nm

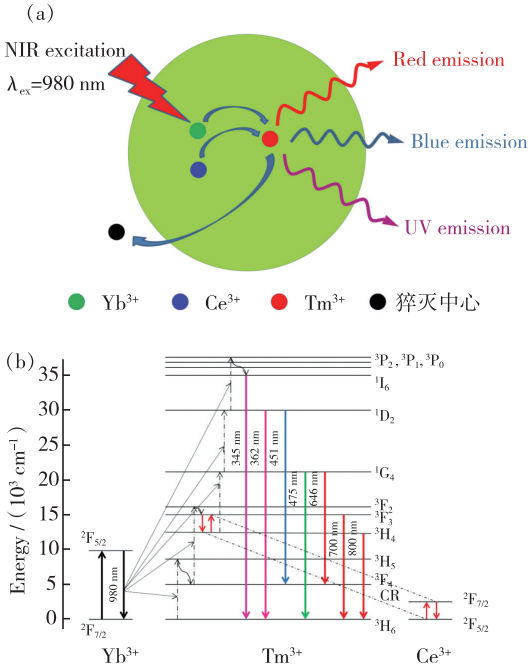

图 11 (a) 980 nm 激光激发下的 $NaYF_4$：Yb^{3+}，Tm^{3+}，Ce^{3+} 纳米粒子上转换发射原理图；(b) 纳米粒子的能量转移机制示意图。

Fig. 11 (a) $NaYF_4$: Yb^{3+}, Tm^{3+}, Ce^{3+} nanoparticle upconversion emission principle diagram under 980 nm laser excitation. (b) Schematic diagram of the energy transfer mechanism of nanoparticles.

980 nm 激光与 Yb^{3+} 中 $^2F_{7/2}$ 与 $^2F_{5/2}$ 的能级差能量吻合，在 980 nm 激光的激发下，Yb^{3+} 粒子吸收激光能量后，从基态 $^2F_{7/2}$ 能级跃迁到激发态 $^2F_{5/2}$ 能级，由于激发态不稳定，很容易跃迁回到基态 $^2F_{7/2}$，在该过程能量以光子的形式释放出去，释放出去的能量传递给 Tm^{3+}，使得 Tm^{3+} 中产生 $^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$、$^3F_4 \rightarrow {}^3F_3$、$^3H_4 \rightarrow {}^1G_4$、$^1G_4 \rightarrow {}^1D_2$ 和 $^1D_2 \rightarrow {}^3P_2$ 能级跃迁[48]。在传统方法不掺入 Ce^{3+} 时，发光中心 Tm^{3+} 绝大多数电子吸收两个光子跃迁到 $^3F_3$ 后以光子的形式辐射回到基态，只有少数电子继续往上跃迁。当掺入 Ce^{3+} 后，Tm^{3+} 中（$^3F_3$，$^3H_4$）与 Ce^{3+} 中（$^2F_{2/7}$，$^2F_{2/5}$）发生交叉弛豫。从图 11 我们可以看出，交叉弛豫过程（$^3F_3$，$^3H_4$）→（$^2F_{2/7}$，$^2F_{2/5}$），使更多的电子布居在 $^3H_4$ 能级中，有效地防止了电子跃迁回到基态，从而使更多的电子向更高的能级跃迁，使得三光子、四光子、五光子跃迁几率大大增加。

进一步说，由于发光中心 Tm^{3+}-Tm^{3+} 容易发生交叉弛豫，产生非辐射跃迁，导致荧光降低[49]。Ce^{3+} 的掺入既减少了 Tm^{3+} 之间的交叉弛豫，又能有效地增加辐射跃迁。当 Ce^{3+} 含量大于 0.2% 时，Ce^{3+} 的掺入量较大，过量的 Ce^{3+} 阻断了敏化剂离子把能量传递给激活剂离子的过程，造成 Tm^{3+} 不能很好地与 Yb^{3+} 配位，使得 Yb^{3+} 吸收 980 nm 红外光后不能有效地传递给 Tm^{3+}，从而导致发光效率低。然而，当掺杂量为 0.2% 时，Ce^{3+} 的掺入恰好与 Tm^{3+} 匹配，没有多余的 Ce^{3+}，也不会因为掺杂量过多导致 Ce^{3+} 没有完全进入晶格而形成的杂质。因此，Ce^{3+} 掺杂量为 0.2% 时，结晶度最好。且结合图 4 不同 Ce^{3+} 含量掺杂的荧光光谱可以看到，Ce^{3+} 掺杂量为 0.2% 时，发光效率最高。

3.6.2 强蓝光机理分析

结合图 4，我们可以看出 $NaYF_4$：18% Yb^{3+}，0.5% Tm^{3+}，0.2% Ce^{3+} 中 $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$（475 nm）对应的峰非常尖锐。从图 12 原理图可以看出，这是由于掺入稀土 Ce^{3+} 后，在 980 nm 激光的激发下，Yb^{3+} 中 4f 层中的电子吸收能量后，由 $^2F_{7/2}$ 基态跃迁到 $^2F_{5/2}$ 激发态，Ce^{3+} 中 4f 层的电子吸收能量后，由 $^2F_{5/2}$ 跃迁到 $^2F_{7/2}$。两个同处激发态且距离相近的 Yb^{3+} 合作跃迁形成（Yb^{3+}-Yb^{3+}）dimers[50-52]，再与处于激发态的 Ce^{3+} 形成（Yb^{3+}-Yb^{3+}-Ce^{3+}）Trimers。两个 Yb^{3+} 能级差约为 20 800 cm^{-1}，一个 Ce^{3+} 能级差约为 2 257 cm^{-1}，即（Yb^{3+}-Yb^{3+}-Ce^{3+}）Trimers 能级差约为 23 057 cm^{-1}[53]，而一个 Tm^{3+} 激发态 $^1G_4$ 与基态的能级差为 21 172 cm^{-1}。由于（Yb^{3+}-Yb^{3+}-Ce^{3+}）Trimers 能级与 Tm^{3+} 的 $^1G_4$

能级非常匹配，因此（Yb^{3+}-Yb^{3+}-Ce^{3+}）Trimers 把能量传递给 Tm^{3+}，基态$^3H_6$ 吸收该能量后跃迁到激发态$^1G_4$，由于$^1G_4$ 能级非常不稳定，很容易往低能级跃迁回到基态（$^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$）发出相应的荧光，该荧光刚好对应荧光光谱中 475 nm 波段的蓝光，从而使得蓝光大大增强。

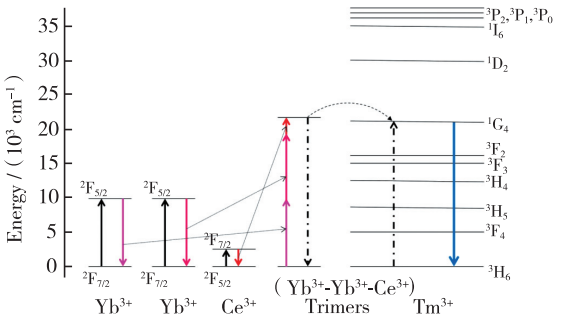

图 12　980 nm 激光激发下的上转换纳米粒子发射强蓝光（475 nm）机理示意图

Fig. 12　Mechanism of strong blue light (475 nm) emitted by upconversion nanoparticles excited by 980 nm laser

4　结　　论

本文采用溶剂热法制备出高荧光强度、长寿命蓝光发射的 $NaYF_4$：Yb^{3+}，Tm^{3+}，Ce^{3+}上转换纳米粒子。通过 TEM 和 XRD 对其形貌和结晶度进行分析，结果表明我们制备的纳米粒子呈六方相结构，分布均匀且结晶度良好。通过瞬态稳态荧光光谱仪对其荧光寿命进行分析，结果表明当 Ce^{3+}含量为 0.2% 时，475 nm 可见光对应的荧光寿命最长。在探究不同 Ce^{3+}百分比对荧光的影响时，通过荧光分光光度计对其表征分析，结果表明，掺杂 Ce^{3+}比不掺时荧光强度明显增大，当 Ce^{3+}含量为 0.2% 时，荧光最强，比不掺 Ce^{3+}增强了 5 倍左右。我们对此进行了机理分析，一方面，掺杂 Ce^{3+}后，Tm^{3+}中（$^3F_3$，$^3H_4$）与 Ce^{3+}中（$^2F_{7/2}$，$^2F_{5/2}$）发生交叉弛豫，使更多电子布居在$^3H_4$ 能级中，有效地防止了电子跃迁回到基态，以致整体荧光明显增强；另一方面，当掺入 Ce^{3+}后，（Yb^{3+}-Yb^{3+}）dimers 会与 Ce^{3+}形成（Yb^{3+}-Yb^{3+}-Ce^{3+}）Trimers，它与激活剂 Tm^{3+}的激发态$^1G_4$ 能级非常匹配，吸收能量后跃迁回到基态，发出 475 nm 的蓝光，导致蓝色荧光增强。通过 FIR 测温的对比分析可知，700 nm（$^3F_3 \rightarrow {}^3H_6$）与 646 nm（$^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$）热耦合能级对的绝对灵敏度高达 0.035 0 K^{-1}。综上所述，我们制备出的上转换纳米粒子在测温以及生物成像领域均具有很大的应用价值。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址：http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210227.

参　考　文　献：

[1] AUZEL F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids [J]. *Chem. Rev.*, 2004, 104(1): 139-174.

[2] DONG H, SUN L D, YAN C H. Energy transfer in lanthanide upconversion studies for extended optical applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44(6): 1608-1634.

[3] WU M, YAN L, WANG T, *et al.* Controlling red color-based multicolor upconversion through selective photon blocking [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(25): 1804160-1-11.

[4] OU J, ZHENG W H, XIAO Z Y, *et al.* Core-shell materials bearing iron(Ⅱ) carbonyl units and their CO-release *via* an upconversion process [J]. *J. Mater. Chem.* B, 2017, 5(41): 8161-8168.

[5] WANG Y, GAI S L, NIU N, *et al.* Synthesis of $NaYF_4$ microcrystals with different morphologies and enhanced up-conversion luminescence properties [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15(39): 16795-16805.

[6] LEI L, CHEN D Q, XU J, *et al.* Highly intensified upconversion luminescence of Ca^{2+}-doped Yb/Er: $NaGdF_4$ nanocrystals prepared by a solvothermal route [J]. *Chem. Asian J.*, 2014, 9(3): 728-733.

[7] SUYVER J F, GRIMM J, KRAMER K W, *et al.* Highly efficient near-infrared to visible up-conversion process in $NaYF_4$: Er^{3+}, Yb^{3+} [J]. *J. Lumin.*, 2005, 114(1): 53-59.

[8] WANG F, LIU X G. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38(4): 976-989.

[9] YI G S, CHOW G M. Water-soluble $NaYF_4$: Yb, Er(Tm)/$NaYF_4$/polymer core/shell/shell nanoparticles with significant enhancement of upconversion fluorescence [J]. *Chem. Mater.*, 2007, 19(3): 341-343.

[10] SHEN J, SUN L D, YAN C H. Luminescent rare earth nanomaterials for bioprobe applications [J]. *Dalton Trans.*, 2008,

(42):5687-5697.

[11] WANG L Y, LI Y D. Green upconversion nanocrystals for DNA detection [J]. *Chem. Commun.*, 2006, (24): 2557-2559.

[12] HU H, XIONG L Q, ZHOU J, *et al.* Multimodal-luminescence core-shell nanocomposites for targeted imaging of tumor cells [J]. *Chem. Eur. J.*, 2009, 15(14): 3577-3584.

[13] WANG F, LIU X G. Upconversion multicolor fine-tuning: visible to near-infrared emission from lanthanide-doped $NaYF_4$ nanoparticles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(17): 5642-5643.

[14] ZHAO Q, SHAO B Q, LÜ W, *et al.* Doping alkaline-earth: a strategy of stabilizing hexagonal GdF_3 at room temperature [J]. *Dalton Trans.*, 2013, 42(43): 15482-15488.

[15] LEI L, CHEN D Q, HUANG P, *et al.* Modifying the size and uniformity of upconversion Yb/Er: $NaGdF_4$ nanocrystals through alkaline-earth doping [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(22): 11298-11305.

[16] WANG M, MI C C, WANG W X, *et al.* Immunolabeling and NIR-excited fluorescent imaging of hela cells by using $NaYF_4$: Yb, Er upconversion nanoparticles [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(6): 1580-1586.

[17] HAASE M, SCHÄFER H. Upconverting nanoparticles [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50(26): 5808-5829.

[18] WANG F, HAN Y, LIM C S, *et al.* Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping [J]. *Nature*, 2010, 463(7284): 1061-1065.

[19] YAN X Y, LI Y J, SUN C Y, *et al.* Hydrogen production from absorption-enhanced steam gasification of Enteromorpha prolifera and its char using Ce-doped CaO material [J]. *Fuel*, 2021, 287: 119554-1-12.

[20] YIN D X, YANG H, WANG S, *et al.* Ce-doped $ZnCo_2O_4$ nanospheres: synthesis, double enzyme-like performances, catalytic mechanism and fast colorimetric determination for glutathione [J]. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, 2020, 607: 125466.

[21] PAN L, KOEHLER K, JACOBSOHN L G. Luminescence of undoped and Ce-doped hexagonal $BiPO_4$ [J]. *J. Lumin.*, 2020, 228: 117626.

[22] ZHOU J, LIU Q, FENG W, *et al.* Upconversion luminescent materials: advances and applications [J]. *Chem. Rev.*, 2015, 115(1): 395-465.

[23] 杨南如. 无机非金属材料测试方法 [M]. 武汉:武汉工业大学出版社, 1990.
YANG N R. *Testing Methods of Inorganic Nonmetallic Materials* [M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 1990. (in Chinese)

[24] JUDD B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions [J]. *Phys. Rev.*, 1962, 127(3): 750-761.

[25] PATRA A, FRIEND C S, KAPOOR R, *et al.* Effect of crystal nature on upconversion luminescence in Er^{3+}: ZrO_2 nanocrystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(2): 284-286.

[26] WARREN B E. *X-ray Diffraction* [M]. New York: Dover Publications Inc. Press, 1990.

[27] ZHANG X, TIAN G, YIN W Y, *et al.* Controllable generation of nitric oxide by near-infrared-sensitized upconversion nanoparticles for tumor therapy [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, 25(20): 3049-3056.

[28] 房喻, 王辉. 荧光寿命测定的现代方法与应用 [J]. 化学通报, 2001, 64(10): 631-636.
FANG Y, WANG H. Fluorescence lifetime measurements: modern methods and applications [J]. *Chemistry*, 2001, 64(10): 631-636. (in Chinese)

[29] WU R Z, ZHOU J J, LEI L, *et al.* α-$NaYF_4$: Yb^{3+}-Tm^{3+} @ CaF_2 nanocrystals for NIR-to-NIR temperature sensing [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2017, 667: 206-210.

[30] SINGH B P, PARCHUR A K, NINGTHOUJAM R S, *et al.* Enhanced up-conversion and temperature-sensing behaviour of Er^{3+} and Yb^{3+} co-doped $Y_2Ti_2O_7$ by incorporation of Li^+ ions [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16(41): 22665-22676.

[31] LU H Y, HAO H Y, SHI G, *et al.* Optical temperature sensing in β-$NaLuF_4$: Yb^{3+}/Er^{3+}/Tm^{3+} based on thermal, quasi-thermal and non-thermal coupling levels [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(60): 55307-55311.

[32] SINGH P, SHAHI P K, RAI A, *et al.* Effect of Li^+ ion sensitization and optical temperature sensing in Gd_2O_3: Ho^{3+}/Yb^{3+} [J]. *Opt. Mater.*, 2016, 58: 432-438.

[33] LI H, ZHANG Y D, SHAO L, *et al.* High performance silica micro-tube optical temperature sensor based on β-$NaLuF_4$: Yb^{3+}/Tm^{3+} nanocrystals [J]. *Opt. Mater.*, 2017, 69: 238-243.

[34] DU P, LUO L H, YU J S. Upconversion emission, cathodoluminescence and temperature sensing behaviors of Yb^{3+} ions

sensitized $NaY(WO_4)_2$：Er^{3+} phosphors [J]. *Ceram. Int.*, 2016,42(5):5635-5641.

[35] PEREIRA A F, KUMAR K U, SILVA W F, *et al.* Yb^{3+}/Tm^{3+} co-doped $NaNbO_3$ nanocrystals as three-photon-excited luminescent nanothermometers [J]. *Sens. Actuators* B *Chem.*, 2015,213:65-71.

[36] TIWARI S P, MAHATA M K, KUMAR K, *et al.* Enhanced temperature sensing response of upconversion luminescence in ZnO-$CaTiO_3$：Er^{3+}/Yb^{3+} nano-composite phosphor [J]. *Spectrochim. Acta* A *Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2015,150:623-630.

[37] CHEN D Q, WAN Z Y, ZHOU Y, *et al.* Dual-phase glass ceramic: structure, dual-modal luminescence, and temperature sensing behaviors [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015,7(34):19484-19493.

[38] HUO L L, ZHOU J J, WU R Z, *et al.* Dual-functional β-$NaYF_4$：Yb^{3+}，Er^{3+} nanoparticles for bioimaging and temperature sensing [J]. *Opt. Mater. Express*, 2016,6(4):1056-1064.

[39] JOSHI C, DWIVEDI A, RAI S B. Structural morphology, upconversion luminescence and optical thermometric sensing behavior of Y_2O_3：Er^{3+}/Yb^{3+} nano-crystalline phosphor [J]. *Spectrochim. Acta* A *Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2014,129:451-456.

[40] SONI A K, KUMARI A, RAI V K. Optical investigation in shuttle like $BaMoO_4$：Er^{3+}-Yb^{3+} phosphor in display and temperature sensing [J]. *Sens. Actuators* B *Chem.*, 2015,216:64-71.

[41] KOCHANOWICZ M, DOROSZ D, ZMOJDA J, *et al.* Influence of temperature on upconversion luminescence in tellurite glass co-doped with Yb^{3+}/Er^{3+} and Yb^{3+}/Tm^{3+} [J]. *J. Lumin.*, 2014,151:155-160.

[42] SUN Z, LIU G F, FU Z L, *et al.* Nanostructured La_2O_3：Yb^{3+}/Er^{3+}: temperature sensing, optical heating and bio-imaging application [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2017,92:39-45.

[43] DONG B, CAO B S, HE Y Y, *et al.* Temperature sensing and *in vivo* imaging by molybdenum sensitized visible upconversion luminescence of rare-earth oxides [J]. *Adv. Mater.*, 2012,24(15):1987-1993.

[44] TONG L L, LI X P, HUA R N, *et al.* Comparative study on upconversion luminescence and temperature sensing of α- and β-$NaYF_4$：Yb^{3+}/Er^{3+} nano-/micro-crystals derived from a microwave-assisted hydrothermal route [J]. *J. Lumin.*, 2015, 167:386-390.

[45] SONI A K, RAI V K, KUMAR S, *et al.* Cooling in Er^{3+}：$BaMoO_4$ phosphor on codoping with Yb^{3+} for elevated temperature sensing [J]. *Sens. Actuators* B *Chem.*, 2016,229:476-482.

[46] ZHENG K Z, SONG W Y, HE G H, *et al.* Five-photon UV upconversion emissions of Er^{3+} for temperature sensing [J]. *Opt. Express*, 2015,23(6):7653-7658.

[47] POLLNAU M, GAMELIN D R, LÜTHI S R, *et al.* Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems [J]. *Phys. Rev.* B, 2000,61(5):3337-3346.

[48] TOU M J, LUO Z G, BAI S, *et al.* Sequential coating upconversion $NaYF_4$：Yb, Tm nanocrystals with SiO_2 and ZnO layers for NIR-driven photocatalytic and antibacterial applications [J]. *Mater. Sci. Eng.* C, 2017,70:1141-1148.

[49] ZHANG H, LI Y J, LIN Y C, *et al.* Composition tuning the upconversion emission in $NaYF_4$：Yb/Tm hexaplate nanocrystals [J]. *Nanoscale*, 2011,3(3):963-966.

[50] QIN W P, LIU Z Y, SIN C N, *et al.* Multi-ion cooperative processes in Yb^{3+} clusters [J]. *Light Sci. Appl.*, 2014,3:e193-1-6.

[51] LI Y Y, GUO J J, LIU X H, *et al.* White upconversion luminescence in CaF_2：Yb^{3+}/Eu^{3+} powders *via* the incorporation of Y^{3+} ions [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016,18(24):16094-16097.

[52] LIU X H, AIDILIBIKE T, GUO J J, *et al.* Upconversion luminescence of Sm^{2+} ions [J]. *RSC Adv.*, 2017,7(23):14010-14014.

[53] CARNALL W T, FIELDS P R, RAJNAK K. Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+}, Nd^{3+}, Pm^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, and Tm^{3+} [J]. *J. Chem. Phys.*, 1968,49(10):4424-4442.

蒙铭周(1995－)，男，广东肇庆人，硕士研究生，2020 年于岭南师范学院获得学士学位，主要从事稀土上转换纳米发光材料方面的研究。
E-mail：mengmingzhou@163.com

欧俊(1963－)，男，广西桂林人，博士，研究员，2010 年于四川大学获得博士学位，主要从事生物纳米医用功能材料等方面的研究。
E-mail：gloujun@glut.edu.cn