

文章编号: 1000-7032(2015)12-1390-06

# 核壳纳米结构壳中 Yb 离子 对稀土上转换发光温度特性的影响

谢 轩<sup>1,2</sup>, 吴 飞<sup>1</sup>, 李齐清<sup>1,2</sup>, 薛 彬<sup>1</sup>, 孔祥贵<sup>1\*</sup>

(1. 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;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 采用油酸盐法分别制备出均匀的上转换发光裸核纳米粒子及其包覆具有不同 Yb<sup>3+</sup> 浓度掺杂的 NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 核壳纳米结构的上转换纳米粒子。在不同温度下 (90 ~ 450 K), 研究分析了在壳中掺杂不同浓度 Yb<sup>3+</sup> 的 NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> @ NaYF<sub>4</sub>: x% Yb<sup>3+</sup> 核壳纳米体系的上转换发光特性。结果表明: 在 NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 上转换体系中, 惰性壳中的 525 nm (<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) 发射峰呈现出与活性壳中不一样的趋势。壳层中掺杂的 Yb<sup>3+</sup> 通过声子对纳米粒子内部发光与表面及外界之间的相互作用起到了重要的“桥”连作用。

**关键词:** 上转换; 温度依赖; 能级布居; 稀土

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20153612.1390

## Effects of Yb<sup>3+</sup> in Shell on Temperature Dependent Upconversion Luminescence of NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> @ NaYF<sub>4</sub>: x% Yb<sup>3+</sup> Core/Shell Nanostructures

XIE Xuan<sup>1,2</sup>, WU Fei<sup>1</sup>, LI Qi-qing<sup>1,2</sup>, XUE Bin<sup>1</sup>, KONG Xiang-gui<sup>1\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics,

Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

\* Corresponding Author, E-mail: xgkong14@ciomp.ac.cn

**Abstract:** Uniform NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> @ NaYF<sub>4</sub>: x% Yb<sup>3+</sup> (x = 0, 20, 40, 60) nanoparticles were synthesized through thermolysis in oleic acid and 1-octadecene. The upconversion luminescence of these core/shell nanostructures was explored at different temperatures (90 – 450 K). The results demonstrate that the emission at 525 nm (<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) of core/inert-shell nanoparticles exhibits a different growth from that of core/active-shell nanoparticles. The upconversion emissions of Yb<sup>3+</sup>-doped-active-shell nanoparticles are more easily affected by phonons than those nanoparticles coated with inert layer. Yb<sup>3+</sup> ions in the shell play an important role of bridging the inner and outer factors to influence upconversion emission.

**Key words:** upconversion; temperature dependence; energy state population; rare earth

## 1 引 言

稀土上转换发光纳米材料具有将长波长、低能量的近红外光子转变为短波长、高能量光子的能力<sup>[1]</sup>。由于其独特的近红外可激发性,与传统的发光材料相比,稀土上转换荧光纳米材料在生物应用方面具有较深的激发穿透深度和低的生物背景噪声等优点<sup>[2]</sup>。其独特的反斯托克斯荧光发射特性使其在固态激光器<sup>[3]</sup>、显示<sup>[4]</sup>、生物成像<sup>[5]</sup>、生物标记<sup>[6]</sup>以及光动力治疗<sup>[7]</sup>等领域有着广泛的应用。尽管有着许多原理性应用的研究报道,但极低的上转换发光效率限制了上转换荧光纳米材料的应用和发展<sup>[8]</sup>。在上转换纳米材料中,纳米粒子大的比表面积、表面缺陷对上转换发光的猝灭以及光子与声子相互作用导致的高密度声子的产生与湮灭、多声子弛豫的复杂过程都会导致上转换发光效率的急剧降低,而这些相互作用的物理问题都是强温度依赖的。故而理解高密度的表面缺陷对上转换发光效率的影响以及光子与声子的强相互作用进一步加剧表面缺陷对上转换发光的猝灭效应是十分重要的。尽管目前普遍认为包覆 Yb<sup>3+</sup> 掺杂壳层可以通过增加上转换纳米粒子发光中心与表面缺陷的距离减少表面缺陷和表面有机分子振动对上转换发光的影响,同时还能增加纳米粒子对激发光的吸收从而进一步增强发光<sup>[9]</sup>,然而上转换发光涉及多种声子弛豫过程<sup>[10]</sup>,声子对于包覆活性壳后的上转换纳米粒子的上转换发光影响的研究尚鲜有报道,尤其是相互作用规律,迄今尚未见诸报道。

本文采用油酸盐法制备了尺度分布均匀的壳层中不同 Yb<sup>3+</sup> 浓度掺杂的 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> 核壳结构纳米粒子。通过对其上转换发光温度依赖特性的分析和研究,确定了声子对活性壳结构的 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> 纳米粒子上转换发光的影响,并揭示了其规律。该工作有助于加深人们对上转换纳米核壳结构相关发光机理的认识,从而寻找提高上转换发光效率的新途径。

## 2 实 验

### 2.1 材料

YCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(99.99%)、油酸(OA,90%)以及1-十八(碳)烯(1-ODE,90%)购于 Sigma

Aldrich 公司, YbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(99.99%)和 ErCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(99.9%) 购于 GFS Chemicals 公司,乙醇(99.7%)和环己烷(99%)购于北京化工厂。其余所用药品均为分析纯。

NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> 纳米粒子的形貌采用扫描电镜(FESEM, Hitachi, S-4800)测量,晶体结构采用波长为 0.154 nm 的 X 射线衍射仪(Bruker D8/Advance)测试。变温光谱采用 Jobin-Youbin TRIAX550 光谱仪测试,使用液氮冷却装置放置样品,激发光源是 Nlight 的 980 nm 半导体激光器。

### 2.2 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 上转换纳米晶的合成

将 0.78 mmol 的 YCl<sub>3</sub>、0.2 mmol 的 YbCl<sub>3</sub>、0.02 mmol 的 ErCl<sub>3</sub> 粉末和 3 mL OA、7.5 mL 1-ODE 依次加入到 50 mL 的三颈瓶中。将三颈瓶放入磁力搅拌加热套,在磁力搅拌下,使用氩气流保护,将三颈瓶内混合物缓慢加热至 110 °C 除水、除氧。30 min 后升温到 160 °C,瓶内混合物形成无色透明的稀土配合物溶液。缓慢降温至 20 °C 后,加入含 50 mg NaOH 和 74 mg NH<sub>4</sub>F 的甲醇溶液。缓慢升温至 70 °C 除去甲醇后,在氩气保护下以 10 °C/min 的速率升温至 300 °C,反应 90 min 后自然降温至室温。所得产物用乙醇陈化,离心 3 遍后分散在 6 mL 环己烷中。

### 2.3 不同 Yb<sup>3+</sup> 浓度掺杂的 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>@NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup> 核壳结构纳米材料的合成

将  $x$  mmol( $x=0.2,0.3,0.4,0.5$ )的 YCl<sub>3</sub> 粉末和  $y$  mmol( $y=0,0.1,0.2,0.3$ ) YbCl<sub>3</sub> 粉末、1.5 mL OA、3.75 mL 1-ODE 依次加入到 50 mL 的三颈瓶中。将三颈瓶放入磁力搅拌加热套,在磁力搅拌下,使用氩气流保护,将三颈瓶内混合物缓慢加热至 110 °C 除水、除氧。30 min 后升温到 160 °C,瓶内混合物形成无色透明的稀土配合物溶液。缓慢降温至 20 °C 后,加入含 50 mg NaOH 和 74 mg NH<sub>4</sub>F 的甲醇溶液。缓慢升温至 70 °C 除去甲醇后,加入 3 mL 上述方法合成的 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> 上转换纳米粒子,缓慢升温至 90 °C 除去环己烷后,在氩气保护下以 10 °C/min 的速率升温至 300 °C,反应 60 min 后自然降温至室温。所得产物用乙醇陈化,然后离心 3 遍后分散在 6 mL 环己烷中。至此,获得了直径约 30 nm 的壳中具有不同 Yb<sup>3+</sup> 浓度掺杂的 NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>@NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup> 核壳结构纳米粒子。

### 3 结果与讨论

我们在相同的实验条件下合成了  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4:x\%\text{Yb}^{3+}$  ( $x=0,20,40,60$ ) 纳米粒子。图 1 给出代表性的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4:x\%\text{Yb}^{3+}$  核壳纳米粒子的 X 射线衍射图。从图 1 可以看出,  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4:x\%\text{Yb}^{3+}$  核壳纳米粒子的 X 射线衍射峰位置与标准卡片 JCPDS No. 16-0344 完全一致, 没有其他衍射峰出现, 表明所合成的样品是纯六角相。

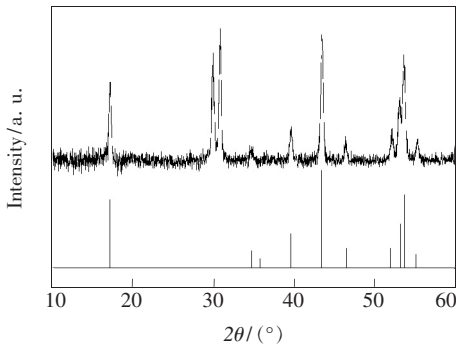


图 1  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4:x\%\text{Yb}^{3+}$  纳米粒子的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of core/shell  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4:x\%\text{Yb}^{3+}$  nanoparticles

图 2 给出了  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  裸核纳米粒子和  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4:x\%\text{Yb}^{3+}$  核壳纳米粒子的扫描电镜图。裸核纳米粒子的粒径约为 20 nm, 而核壳结构粒子的粒径约为 30 nm。纳米粒子粒径的增长证明壳层已成功地包覆, 壳层厚度约为 5 nm。

图 3 为  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4:x\%\text{Yb}^{3+}$  ( $x=0,20,40,60$ ) 纳米粒子的变温发射光谱。由图 3(a) 可见, 对于壳层中无  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的核壳结构的上转换纳米粒子上转换发光而言, 随着温度的升高, 来自  $^4\text{S}_{3/2}\rightarrow^4\text{I}_{15/2}$  能级跃迁的 545 nm 发射带的发光强度随着温度的升高而下降, 而来自  $^2\text{H}_{11/2}\rightarrow^4\text{I}_{15/2}$  能级跃迁的 525 nm 的上转换发光峰却在相应地增强。525 nm 发光峰的增强说明温度热布局对该发光带起到了重要作用。对于壳层中分别掺杂不同摩尔分数  $\text{Yb}^{3+}$  (20%, 40% 和 60%) 的样品而言, 虽然 545 nm 发光峰的强度仍然随着温度的增加而下降, 且  $\text{Yb}^{3+}$  浓度愈高则下降愈快, 但是与温度热布局紧密相关的 525 nm 上

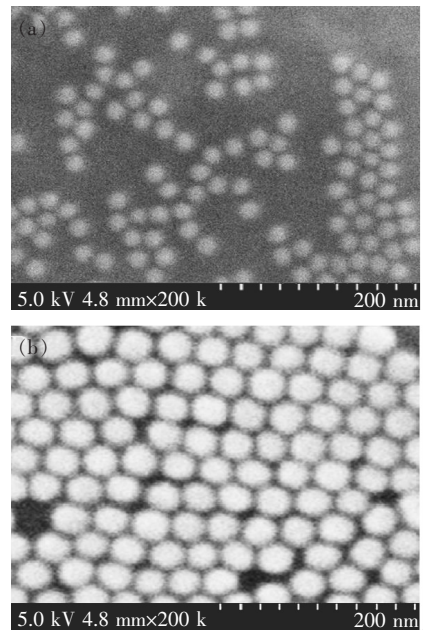


图 2  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  裸核(a) 和  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4:x\%\text{Yb}^{3+}$  核/壳结构(b) 纳米粒子的扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  bare core (a) and  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4:x\%\text{Yb}^{3+}$  core/shell (b) nanoparticles

转换发光峰的强度却不再像无  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂的惰性核壳结构的样品那样随着温度的升高而增大, 而是随着温度的升高而缓慢地下降, 掺杂的  $\text{Yb}^{3+}$  浓度越高则下降得越快。温度热布局敏感的  $^2\text{H}_{11/2}$  能级不再敏感, 而变得对温度略显惰性。我们知道, 随着温度的升高, 任何材料的晶格都会相应地加剧热振动, 即必然导致更高密度的声子产生。而高密度声子的产生, 会导致 525 nm 发射带发光峰强度增大。然而, 对图 3 的研究结果却表明, 对于壳层中掺杂高浓度  $\text{Yb}^{3+}$  的纳米粒子而言, 525 nm 发射带发光峰的强度并没有增大。为明确起见, 我们对比分析了惰性核壳和活性核壳样品的结构, 其关键差异就在于壳层中是否有  $\text{Yb}^{3+}$  和不同  $\text{Yb}^{3+}$  的浓度。所以我们认为壳层中的  $\text{Yb}^{3+}$  在核与表面缺陷态相互作用之间起到了“桥”的作用, 将能量转移到表面缺陷态损耗掉和转移到外界“散热”掉。而对于壳层中没有掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  的惰性核壳纳米结构粒子而言, 由于无  $\text{Yb}^{3+}$  的“桥”连作用, 惰性壳层将相对地隔绝核与高密度表面缺陷态以及溶液中有机分子的能量交换作用, 起到相对较好的“绝热”效应。因此, 在具有惰性壳的核壳纳米结构中, 观察到了 525 nm 上转换发光随着

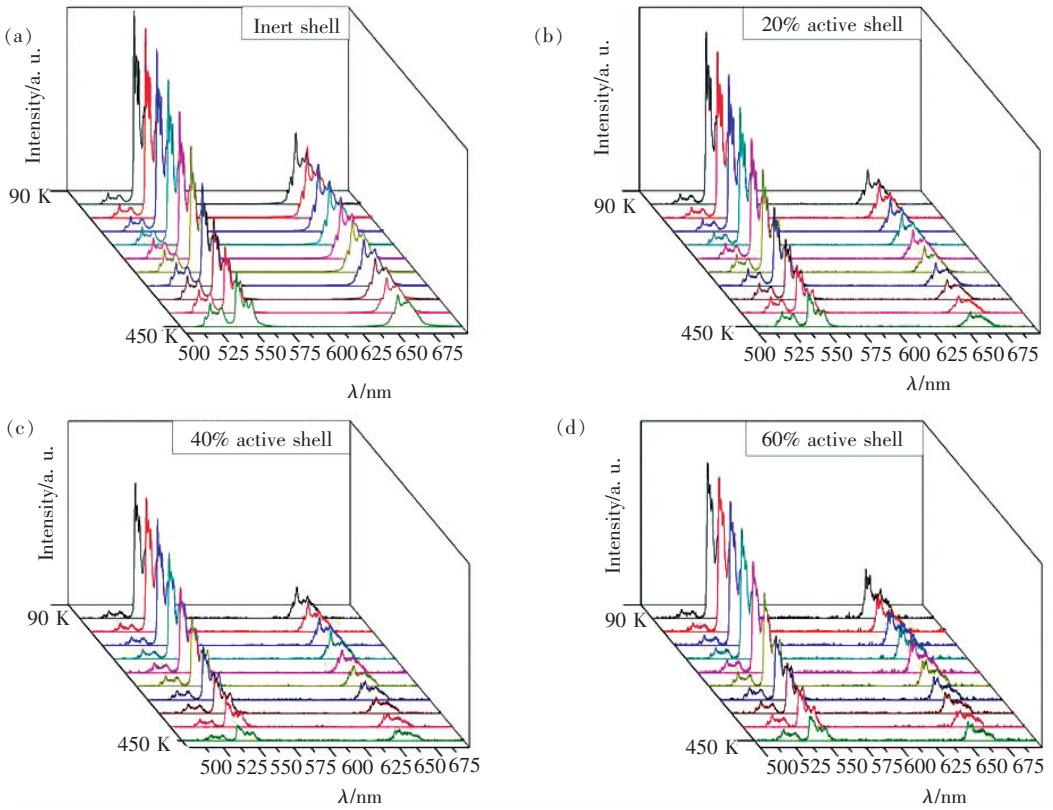


图 3 温度依赖的 NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> @ NaYF<sub>4</sub>: x% Yb<sup>3+</sup> 核壳结构纳米粒子发射光谱。(a) x = 0; (b) x = 20; (c) x = 40; (d) x = 60。

Fig. 3 Temperature dependence upconversion emission of NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> @ NaYF<sub>4</sub>: x% Yb<sup>3+</sup> core/shell nanoparticles. (a) x = 0. (b) x = 20. (c) x = 40. (d) x = 60.

温度的升高而相应增强的结果。

图 4 和图 5 分别给出了 NaYF<sub>4</sub>: 20% Yb<sup>3+</sup>, 2% Er<sup>3+</sup> @ NaYF<sub>4</sub>: x% Yb<sup>3+</sup> (x = 0, 20, 40, 60) 样品的上转换发光光谱带的强度与温度的关系。在这部分研究中, 所采用的样品壳层厚度均约为 5 nm。图 4 为上述 4 个样品在 525 nm (<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) 处的上转换发光强度与温度变化的关系, 图 5 为这 4 个样品在 545 nm (<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) 和 650 nm (<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) 处的上转换发光强度与温度变化的关系。

产生 525 nm 上转换发光的发射来自于 Er<sup>3+</sup> 的 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 跃迁, 545 nm 的发射来自于 <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 跃迁, 650 nm 的发射来自于 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 跃迁。而产生 525 nm 发光的 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 能级与产生 545 nm 发光的 <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> 能级的间隔非常小, 导致 525 nm 与 545 nm 的发光强度比极易受到环境温度的影响。例如随着温度的升高, 处于 <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> 激发态能级的电子极易发生较强的电子与声子之间的耦合, 从而导致 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> 能级电子更大几率的热布局, 与其

相关电子耦合相互作用的结果是观察到 525 nm 发光谱带强度将随着温度的升高而增强, 正如图 4 中 Yb<sup>3+</sup> 掺杂摩尔分数为 0 的结果所示 (黑线)。对于 525 nm 发光光谱带随温度的变化机理可由图 6 中给出的能级跃迁示意图予以说明。

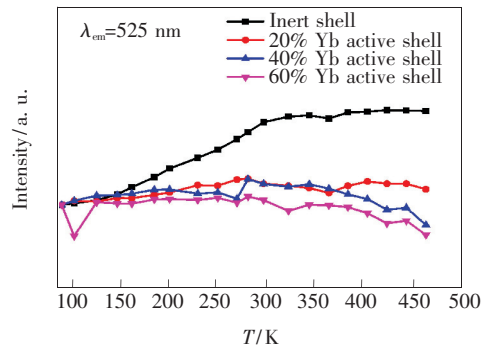


图 4 NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> @ NaYF<sub>4</sub>: x% Yb<sup>3+</sup> 纳米粒子在 525 nm 处的发射峰发光强度与温度依赖关系 (以 90 K 时惰性壳发光强度为基准)

Fig. 4 Temperature dependence fluorescence intensity at 525 nm of NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> @ NaYF<sub>4</sub>: x% Yb<sup>3+</sup> core/shell nanoparticles

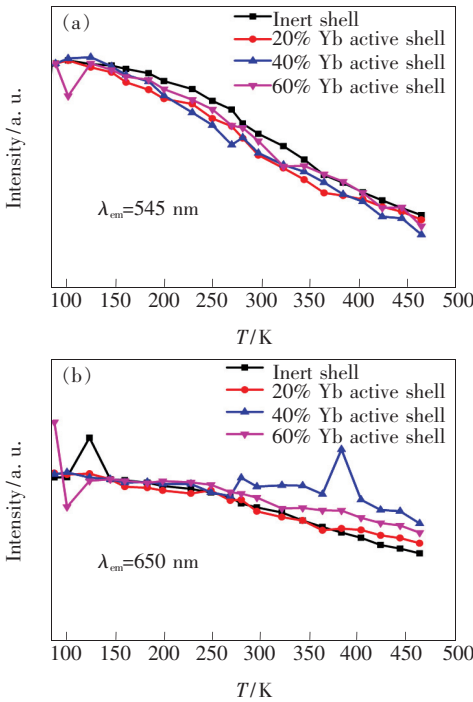


图 5 不同浓度活性壳纳米粒子分别在 545 nm 的绿光 (a) 和 650 nm 处的红光 (b) 上转换发光强度与温度变化的上转换发光光谱 (图 (a) 以 90 K 时惰性壳发光强度为基准, 图 (b) 以 150 K 时惰性壳发光强度为基准)

Fig. 5 Temperature dependent fluorescence spectra at 545 nm (a) and 650 nm (b) of  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+} @ \text{NaYF}_4: x\% \text{Yb}^{3+}$  core/shell nanoparticles

特别值得注意的是,对于壳层掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  摩尔分数分别为 20%、40% 和 60% 的样品,在低于 200 K 的温度时,525 nm 的发光光谱带强度没有太明显的差异;然而对壳层中没有掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  的样品,525 nm 发光谱带的强度却明显增大,且随着温度的上升而愈加显著。当温度升高超过 200 K 之后,对于  $\text{Yb}^{3+}$  摩尔分数分别为 20%、40% 和 60% 的样品,525 nm 发光带的强度几乎没有增大,并且  $\text{Yb}^{3+}$  浓度较高的样品的 525 nm 发光会随着温度的升高而略微下降。这个结果表明:壳层中掺杂的  $\text{Yb}^{3+}$  对于纳米粒子声子密度的增加起到了重要的抑制作用。正如前述,壳层中掺杂的  $\text{Yb}^{3+}$  对于核与表面和环境分子的相互作用起到了“桥”的重要作用,通过导出能量使得声子的密度下降,导致  $^2\text{H}_{11/2}$  能级的热布局粒子数下降,因而其发光谱带的强度也将下降。

由图 5 的实验结果可见,对于来自于  $^4\text{S}_{3/2}$  能级至  $^4\text{I}_{15/2}$  能级跃迁的 545 nm 的绿光发射光谱带,

以及来自于  $^4\text{F}_{9/2}$  能级到  $^4\text{I}_{15/2}$  能级跃迁的 650 nm 的红光发射光谱带,无论在壳层中有无  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂,其强度都随着温度的升高而下降,并且不同浓度  $\text{Yb}^{3+}$  壳层样品的这两个发光谱带强度随着温度升高而下降的趋势几乎是相同的。出现这个结果的原因主要是 525 nm 发光带的强度较弱,而 545 nm 和 650 nm 发光带的强度要比 525 nm 大得多。因此,由  $^2\text{H}_{11/2}$  能级热布局引起的粒子数变化对这两个光谱带的强度影响较小,所以没有观察到明显的变化。图 4 和图 5 中观察到了几个突变点,主要是来自于光谱测试过程中的环境干扰。

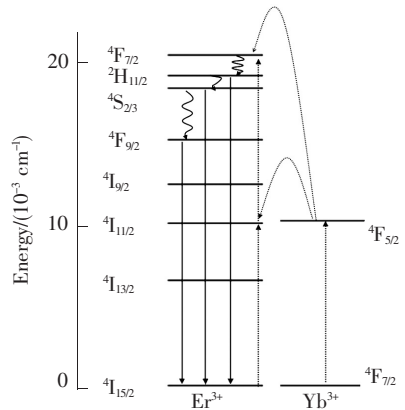


图 6  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+} @ \text{NaYF}_4: x\% \text{Yb}^{3+}$  上转换纳米晶 650 nm 发光来源能级示意图

Fig. 6 Scheme diagram of the upconversion emission in  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+} @ \text{NaYF}_4: x\% \text{Yb}^{3+}$  nanosystem

综合上述壳层中  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂浓度对上转换发光温度特性影响的分析结果可知,对于壳层中掺杂  $\text{Yb}^{3+}$  的纳米核壳结构粒子而言, $\text{Yb}^{3+}$  具有正反两方面的作用:一方面可加大纳米粒子对近红外

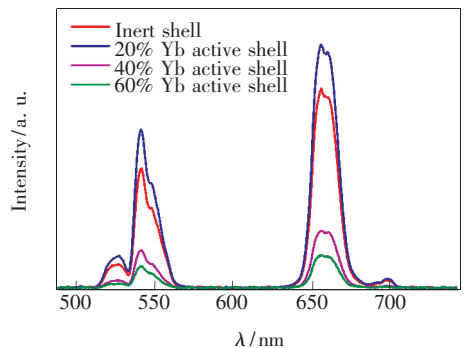


图 7 分别在壳层中掺杂有不同浓度  $\text{Yb}^{3+}$  的  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+} @ \text{NaYF}_4: x\% \text{Yb}^{3+}$  核壳结构上转换纳米晶的上转换发光谱

Fig. 7 Upconversion luminescence spectra of  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+} @ \text{NaYF}_4: x\% \text{Yb}^{3+}$  nanoparticles with core/shell

光的吸收,从而有利于提高发光效率;而另一方面加剧了体系中的能量与表面缺陷态及环境分子的耦合作用,从而降低了上转换发光效率。因而存在一个最佳  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂浓度,这在图 7 的光谱结果中得到了证实。由图 7 可见,壳层中掺杂 20%  $\text{Yb}^{3+}$  的样品的上转换发光光谱强度最大。

## 4 结 论

采用油酸盐法制备获得具有 5 nm 厚壳层的不同  $\text{Yb}^{3+}$  浓度掺杂的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$ :

$x\% \text{Yb}^{3+}$  核壳纳米上转换发光粒子。通过对该系列样品的温度依赖的上转换发光性质的研究,揭示了该体系纳米结构的上转换发光强度对温度的依赖关系和规律。分析结果表明,壳层中掺杂的  $\text{Yb}^{3+}$  在核与纳米表面缺陷态和环境分子相互作用过程中起到了“桥”的关键作用,合理的壳层  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂浓度对于提高上转换发光强度具有重要作用。这一工作有助于寻找和发展提高上转换发光效率的新途径。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] He Q, Fan J, Hu X Y, *et al.* Hydrothermal synthesis of  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$  and its ultraviolet up-conversion light emitting property [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(2):122-127 (in Chinese).
- [ 2 ] Song K, Du C, Zhao J W, *et al.* Surface modification of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  luminescent upconversion nanocrystals and biological effects [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(11):1215-1218 (in Chinese).
- [ 3 ] Jouber M F. Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials [J]. *Opt. Mater.*, 1999, 11(2-3):181-203.
- [ 4 ] Deng R R, Fei Q, Chen R F, *et al.* Temporal full-colour tuning through non-steady-state upconversion [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2015, 10:237-242.
- [ 5 ] Chatterjee D K, Rufaihah A J, Zhang Y. Upconversion fluorescence imaging of cells and small animals using lanthanide doped nanocrystals [J]. *Biomaterials*, 2008, 29(7):937-943.
- [ 6 ] Wang M, Mi C C, Wang W X, *et al.* Immunolabeling and NIR-excited fluorescent imaging of HeLa cells by using  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  upconversion nanoparticles [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(6):1580-1586.
- [ 7 ] Ikehata T, Onodera Y, Takashi, *et al.* Photodynamic therapy using upconversion nanoparticles prepared by laser ablation in liquid [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2015, 348(1):54-59.
- [ 8 ] 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.
- [ 9 ] Vetrone F, Naccache R, Mahalingam V, *et al.* The active-core/active-shell approach: A strategy to enhance the upconversion luminescence in lanthanide-doped nanoparticles [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19(18):2924-2929.
- [ 10 ] Huang F F, Liu X Q, Li W W, *et al.* Energy transfer mechanism in  $\text{Er}^{3+}$  doped fluoride glass sensitized by  $\text{Tm}^{3+}$  or  $\text{Ho}^{3+}$  for 2.7- $\mu\text{m}$  emission [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2014, 12(5):51601-51604.



谢轩(1990 -),男,广西柳州人,硕士研究生,2012年于吉林大学获得学士学位,主要从事纳米稀土上转换发光材料方面的研究。

E-mail: cc360690483@163.com



孔祥贵(1955 -),男,山东曲阜人,研究员,博士生导师,1998年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事稀土上转换发光纳米材料及应用的研究。

E-mail: xgkong14@ciomp.ac.cn