

文章编号: 1000-7032(2018)07-0903-06

## K 离子掺杂增强 NaErF<sub>4</sub> 体系上转换发光

张美玲<sup>1,2</sup>, 周 进<sup>1,2</sup>, 张 俐<sup>3</sup>, 李齐清<sup>1,2</sup>, 涂浪平<sup>1</sup>, 薛 彬<sup>1</sup>,  
赵慧颖<sup>3</sup>, 施 展<sup>3</sup>, 夏安东<sup>4</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; 3. 吉林大学, 吉林 长春 130012; 4. 中国科学院 化学研究所, 北京 100190)

**摘要:** 制备了一系列 Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>ErF<sub>4</sub>@NaLuF<sub>4</sub> 的核壳纳米结构, 核中 K<sup>+</sup> 掺杂摩尔分数变化范围为 0% ~ 8%。XRD 分析结果揭示这些具有不同 K 掺杂浓度的纳米粒子均为β-相纳米结构。研究结果表明: 随着 K<sup>+</sup> 浓度的增加, 纳米结构中 Er<sup>3+</sup> ~ 650 nm 处的红带发光强度呈现先增强后减弱的规律, 当 K<sup>+</sup> 摩尔分数为 4% 时, Na<sub>0.96</sub>K<sub>0.04</sub>ErF<sub>4</sub>@NaLuF<sub>4</sub> 纳米晶的发光强度达到最大, 为未掺杂 K<sup>+</sup> 的 NaErF<sub>4</sub>@NaLuF<sub>4</sub> 纳米晶发光强度的 3.7 倍。其发光增强的原因在于 K<sup>+</sup> 的掺杂降低了 Er<sup>3+</sup> 微环境晶场宇称对称性, 提高了 Er<sup>3+</sup> 离子<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>5/2</sub> 能级辐射跃迁几率, 进而增强了 Er<sup>3+</sup> 的 650 nm 红带的上转换发光强度。

**关键词:** 稀土离子; 上转换发光; K<sup>+</sup> 掺杂; 发光效率

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20183907.0903

## Enhancement of NaErF<sub>4</sub> Nanostructure Upconversion Luminescence with K<sup>+</sup> Doping

ZHANG Mei-ling<sup>1,2</sup>, ZHOU Jin<sup>1,2</sup>, ZHANG Li<sup>3</sup>, LI Qi-qing<sup>1,2</sup>, TU Lang-ping<sup>1</sup>,  
XUE Bin<sup>1</sup>, ZHAO Hui-ying<sup>3</sup>, SHI Zhan<sup>3</sup>, XIA An-dong<sup>4</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; 3. Jilin University, Changchun 130012, China;  
4. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

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

**Abstract:** The nanostructures composing of Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>ErF<sub>4</sub>@NaLuF<sub>4</sub> core@shell were synthesized with 0% – 8% K<sup>+</sup> doping mole fraction in the cores. XRD results reveal that all of the nanoparticles are the hexagonal structure. The research results show that the intensity of UCL at ~ 650 nm increases at first and then decreases with K<sup>+</sup> concentration under 980 nm excitation. The intensity is enhanced 3.7 times with 4% K<sup>+</sup> doping, compared with that of NaErF<sub>4</sub>@NaLuF<sub>4</sub> core@shell without K<sup>+</sup> doping. Furthermore, the slopes of relationship between UCL intensity and pumping power are from 1.91 to 1.76, for the two nanostructures undoped and doped with 4% K<sup>+</sup>, respectively. Our results suggest that the strategy of K<sup>+</sup> doping in NaErF<sub>4</sub>@NaLuF<sub>4</sub> nanoparticles is an efficient solution to improve the luminescence efficiency of NaErF<sub>4</sub>@NaLuF<sub>4</sub> nanosystem.

收稿日期: 2017-09-14; 修订日期: 2017-10-12

基金项目: 国家自然科学基金(61575194, 11474278, 11504371, 11674316, 11604331, 11374297, 51772122); 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开放课题(SKLA-2016-03)资助项目  
Supported by National Natural Science Foundation of China(61575194, 11474278, 11504371, 11674316, 11604331, 11374297, 51772122); Open Projects of State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences(SKLA-2016-03)

**Key words:** rare earth ions; upconversion luminescence;  $K^+$  doping; luminescence efficiency

## 1 引 言

尽管能够将近红外光转换到紫外至可见光的镧系离子掺杂的传统上转换发光(UCL)纳米材料已被广泛用于生物医学、太阳能转换、安全等研究领域<sup>[1-5]</sup>,然而这些材料低的上转换发光效率一直制约了其应用发展<sup>[6-7]</sup>。为了提高上转换发光效率,目前报道的大量研究主要是针对  $Yb^{3+}/Er^{3+}$  (或  $Yb^{3+}/Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}/Ho^{3+}$ ) 等离子共掺杂的体系,或将这些体系进一步包覆活性壳<sup>[8]</sup>、惰性壳<sup>[9]</sup>或构建  $Nd^{3+}/Yb^{3+}$  协同敏化体系<sup>[10]</sup>开展研究。由于受浓度猝灭效应的限制,在上述报道的体系中,发光中心  $Er^{3+}$  的最佳掺杂摩尔分数处在 1% ~ 5% 之间<sup>[11]</sup>,较低的发光中心浓度限制了发光强度的进一步提高。最近,我们课题组和美国加州大学的一个研究小组在国际上几乎同时报道了一种新型的 UCL 体系,  $Er^{3+}$  “掺杂”高达 100% 的  $NaErF_4@NaYF_4$  和  $NaErF_4@NaLuYF_4$  的核壳结构纳米粒子<sup>[11-12]</sup>。这些报道实际上是对  $NaErF_4$  无掺杂纳米粒子包覆了  $NaYF_4$ 、 $NaLuF_4$  或  $NaGdF_4$  不同基质晶格的惰性壳,有效地将发光中心  $Er^{3+}$  与纳米粒子的表面缺陷隔离,从而很好地解决了这种无掺杂纳米体系中高浓度发光中心的浓度猝灭问题。另外,更重要的是由于  $Er^{3+}$  自身独特的能级结构,该体系还同时具备多波长激发、单红光上转换发射、发光效率相对较高等一系列优点<sup>[12]</sup>,从而引起了人们的广泛关注。为了满足实际应用的需求,进一步提高该体系的发光效率成为亟需解决的问题。

稀土元素的上转换发光属于电子  $4f^n$  组态内的跃迁,即 f-f 跃迁<sup>[13]</sup>。而按照跃迁的宇称选择定则, $4f^n$  组态内的 f-f 电偶极跃迁是禁戒的,这也是导致稀土元素的上转换发光效率低下的主要原因之一。然而,在低对称的晶体场作用下,可以不同程度地解除  $4f^n$  组态内的禁戒跃迁,从而实现更有效的上转换发光。基于上述原因,已经有研究结果表明,在基质材料中低浓度的掺杂活泼一价金属离子可以有效地改变基质晶体场的对称性<sup>[14]</sup>,进而增强体系上转换发光的强度。例如,在 980 nm 激发下,在  $NaYF_4:Yb^{3+}, Tm^{3+}$  纳米粒子中掺杂一定浓度的  $Li^+$  离

子,由于  $Li^+$  的离子半径小于  $Na^+$ ,当掺杂的  $Li^+$  替位占据  $Na^+$  格位、或填隙进入晶格空位时,都将不同程度地导致晶格结构畸变,造成发光中心位点晶场宇称对称性下降,从而提高  $Tm^{3+}$  的蓝光上转换发光效率<sup>[15]</sup>。

在本文中,我们基于降低镧系发光中心离子微环境晶场宇称对称性,增加 f-f 跃迁几率的理论,首次应用掺杂离子半径更大的  $K^+$  来取代  $Na^+$ ,研究晶格畸变对新型  $NaErF_4@NaLuF_4$  核壳结构纳米体系的上转换发光的影响。我们应用溶剂热合成法<sup>[16-17]</sup>合成了一系列掺杂不同浓度  $K^+$  的纯六角相  $Na_{1-x}K_xErF_4$  纳米粒子( $x = 0 \sim 8\%$ ),并在其表面包覆了足够厚的  $NaLuF_4$  惰性壳( $\sim 5$  nm),排除表面缺陷对该纳米新体系后续发光强度研究的影响。

实验结果表明一定浓度的  $K^+$  离子掺杂能够显著提高  $NaErF_4@NaLuF_4$  核壳结构纳米粒子的上转换发光强度,当  $K^+$  掺杂摩尔分数为 4% 时,发光强度达到最大值,较无  $K^+$  掺杂纳米体系的发光增强因子为 3.7。XRD 测试结果表明, $K^+$  离子掺杂导致的晶格畸变是导致发光增强的主要原因。我们在  $NaErF_4$  基的纳米结构中掺杂  $K^+$  离子的创新策略,为提高诸如  $NaErF_4$  非镧系离子共掺杂的新型 UCL 纳米材料体系的发光效率提供了一个有效方法和发展方向。

## 2 实 验

### 2.1 实验材料

$ErCl_3 \cdot 6H_2O$  (99.9%)、 $LuCl_3 \cdot 6H_2O$  (99.99%)、油酸 (90%)、1-十八烯 (90%) 等材料购买于 Sigma 公司。甲醇、乙醇、环己烷、NaOH (98%)、KOH、 $NH_4F$  (98%) 等材料购买于 GFS Chemicals 公司。以上所有的实验材料都未经加工而直接使用。

### 2.2 合成 $Na_{1-x}K_xErF_4$ 核结构纳米粒子

稀土离子上转换  $Na_{1-x}K_xErF_4$  核结构纳米粒子是通过典型的溶剂热合成法合成的,将  $ErCl_3$  (1 mmol)、1-十八烯 (15 mL)、油酸 (6 mL) 加入到三颈瓶中,室温搅拌 30 min,然后加热到 160  $^{\circ}C$ ,并保温 30 min 以溶解  $ErCl_3$ 。溶解之后降到室温,并在三颈瓶中加入 NaOH 和 KOH (共 2.5

mmol)、NH<sub>4</sub>F(2 mmol)和甲醇(5 mL),在 70 °C 的温度下搅拌 30 min,以蒸发甲醇。随后在 300 °C 以及氩气的保护下,反应 90 min。然后将三颈瓶冷却到室温,合成好的纳米粒子通过离心分离和酒精洗涤,最后分散到环己烷中备用。

### 2.3 合成 Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>ErF<sub>4</sub>@NaLuF<sub>4</sub> 核壳结构纳米粒子

将 LuCl<sub>3</sub>(1 mmol)、1-十八烯(15 mL)和油酸(6 mL)加入到三颈瓶中,室温搅拌 30 min,然后加热到 160 °C,并保温 30 min 以溶解 LuCl<sub>3</sub>。溶解之后降到室温,并在三颈瓶中加入 NaOH(2.5 mmol)、NH<sub>4</sub>F(2 mmol)和甲醇(5 mL),在 70 °C 的温度下搅拌 30 min,以蒸发甲醇。接着取之前合成的 Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>ErF<sub>4</sub> 核结构纳米粒子 2 mL 加入三颈瓶中,并且加热到 80 °C,保温 40 min 以除去环己烷。随后在 300 °C 以及氩气的保护下,反应 60 min。然后将三颈瓶冷却到室温,合成好的纳米粒子通过离心分离和酒精洗涤,最后分散到环己烷中备用。

### 2.4 实验测量

应用场扫描发射电镜 (FESEM, Hitachi, S4800)对合成粒子的形貌进行表征。应用波长为 0.154 nm 的 X 射线衍射仪 (Bruker D8/Advance)对合成的系列样品进行结构分析。所有发光光谱分析所用系列纳米粒子均处于环己烷溶液中,应用爱丁堡公司的 FLS980 仪器对光谱进行分析测量。

## 3 结果与讨论

在相同的实验条件下合成了一系列 Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>ErF<sub>4</sub> 裸核以及 Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>ErF<sub>4</sub>@NaLuF<sub>4</sub> 核壳纳米粒子,K<sup>+</sup> 离子的掺杂摩尔分数分别为 0,0.02,0.04,0.06,0.08。图 1 为该系列样品的 SEM 扫描电镜图。从图中可以看出,所有裸核及核壳结构样品都具有很好的粒子单分散性,并且不同样品的粒子尺寸和形貌几乎都保持一致,即:裸核样品直径约为(22 ± 2) nm,核壳包覆后直径约为(32 ± 3) nm(说明壳厚均为 ~5 nm)。该实验结果表明:在合成过程中低浓度掺杂的 K<sup>+</sup> 离子对纳米粒子的形貌和尺寸的影响相对较小。因此,在下文中进行光谱分析时,忽略不同纳米粒子的形貌与尺寸差异带来的影响是较为合理的。

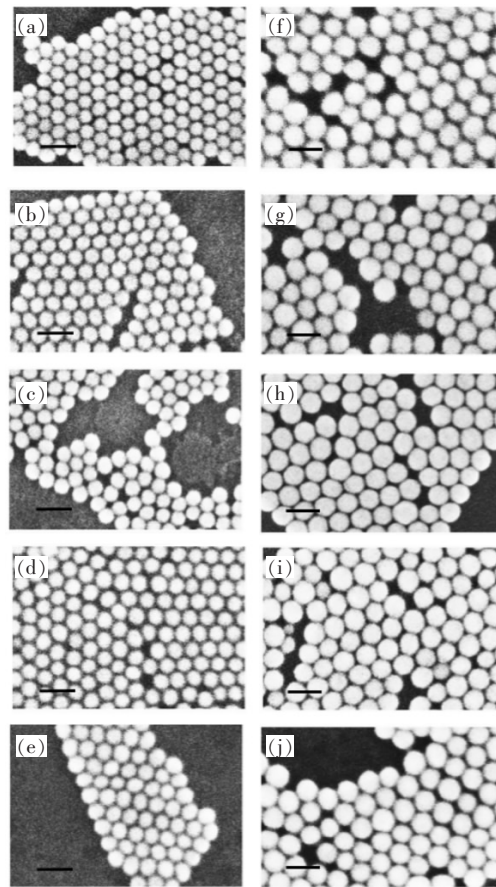


图 1 Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>ErF<sub>4</sub> 裸核扫描电镜图片,其中  $x = 0$  (a), 0.02 (b), 0.04 (c), 0.06 (d), 0.08 (e); Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>ErF<sub>4</sub>@NaLuF<sub>4</sub> 核壳结构的扫描电镜图片, $x = 0$  (f), 0.02 (g), 0.04 (h), 0.06 (i), 0.08 (j)。图中标尺均为 50 nm。

Fig. 1 SEM images of Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>ErF<sub>4</sub> nanocrystals with  $x = 0$  (a), 0.02 (b), 0.04 (c), 0.06 (d), 0.08 (e) and Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>ErF<sub>4</sub>@NaLuF<sub>4</sub> nanocrystals with  $x = 0$  (f), 0.02 (g), 0.04 (h), 0.06 (i), 0.08 (j). The scale lengths are all 50 nm.

图 2 展示了 Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>ErF<sub>4</sub>@NaLuF<sub>4</sub> ( $x: 0 \sim 8\%$ )核壳系列纳米粒子在 980 nm 波长激发下的上转换发光强度。从图 2 可以看出,所有样品的上转换发光都呈现出近单色的红光,这是由于核中高密度的 Er<sup>3+</sup> 之间产生了极其有效的交叉弛豫过程(<sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> + <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>)所致,使得 Er<sup>3+</sup> 绿光能级的激发态布居转移到了红光能级。值得注意的是,随着 K<sup>+</sup> 掺杂浓度的增加,纳米粒子的发光呈现出先增强后减弱的规律,最强的发光出现在 4% K<sup>+</sup> 掺杂处,此时相比于无 K<sup>+</sup> 掺杂的纳米粒子,其发光强度显著增加了 3.7 倍。



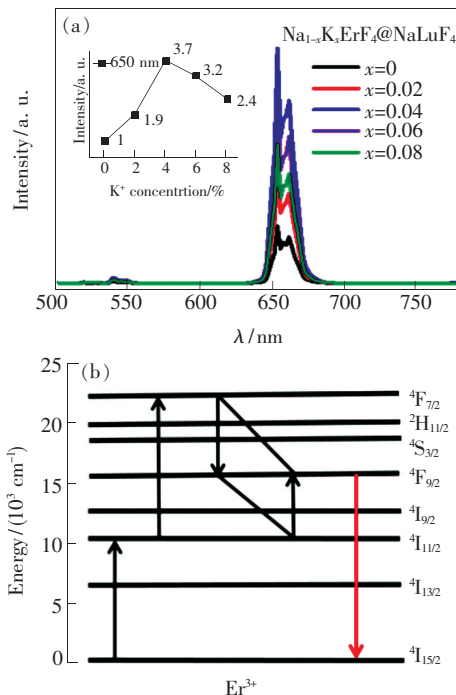


图 2 (a) 掺杂不同浓度  $K^+$  离子的  $Na_{1-x}K_xErF_4@NaLuF_4$  ( $x: 0 \sim 8\%$ ) 纳米晶的上转换发光光谱; (b) 980 nm 激发下,  $NaErF_4@NaLuF_4$  纳米晶中  $Er^{3+}$  离子的上转换发光原理示意图。

Fig. 2 (a) Upconversion luminescence spectra of  $Na_{1-x}K_xErF_4@NaLuF_4$  ( $x: 0 \sim 8\%$ ) nanocrystals with different concentrations of  $K^+$  ions. (b) Upconversion mechanism of  $Er^{3+}$  in  $NaErF_4@NaLuF_4$  nanoparticle (excited by 980 nm).

为了研究  $K^+$  对新体系发光增强机理, 我们首先对该系列样品进行了 XRD 光谱的表征, 实验结果如图 3 所示。首先, 所有样品的 XRD 谱图都与  $NaYF_4$  六角相的标准谱图吻合 (JCPDS No. 16-0334), 这说明低浓度掺杂的  $K^+$  并没有改变纳米粒子的晶体结构, 该系列样品都为标准的六角相结构。其次, 随着  $K^+$  掺杂浓度的增加, 纳米晶 XRD 各个峰位不断蓝移 (以  $53.4^\circ$  处的峰位放大图为例)。根据 Bragg 定律可知,  $2d\sin\theta = n\lambda$ ,  $d$  为晶面间距,  $\theta$  为衍射角,  $\lambda$  为衍射波长 (0.154 nm), XRD 峰位的不断蓝移, 意味着纳米粒子的晶面间距  $d$  随着  $K^+$  掺杂浓度的增加而逐渐增加, 考虑到  $K^+$  的半径 ( $\sim 0.133$  nm) 略大于  $Na^+$  ( $\sim 0.095$  nm), 这个结果是非常合理的, 它证明了掺杂的  $K^+$  部分取代了晶格中的  $Na^+$ 。这种替代掺杂方式将同时产生两种相反的效果: (1) 降低晶体场的宇称对称性, 使得激发态电子  $4f-4f$  的

跃迁几率增加, 从而导致纳米晶上转换发光增强。(2) 过高的  $K^+$  掺杂, 会在晶体中引入额外的缺陷, 使得处于激发态的电子能量更容易被缺陷猝灭, 从而使得纳米晶发光减弱。依据图 2 实验结果, 显然, 4% 的  $K^+$  掺杂摩尔分数是两种效果共同作用下的最佳结果。

最后, 我们还通过测试上转换发光光强与功率的依赖关系进一步研究了  $K^+$  掺杂样品的发光机制。上转换发光强度与泵浦功率的依赖关系为  $I_{up} \propto P^n$ , 其中  $I$  为光强,  $P$  为泵浦功率,  $n$  为产生一个上转换光子所需的最少的泵浦光子数量。  $n$  值可以从  $I$  和  $P$  的双对数关系曲线拟合获得。如图 4 所示, 我们对  $NaErF_4@NaLuF_4$  和  $Na_{0.96}K_{0.04}ErF_4@$

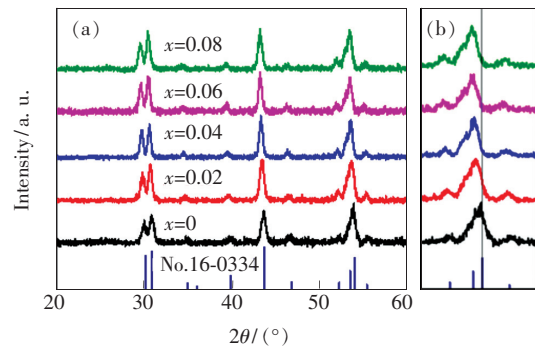


图 3 (a)  $Na_{1-x}K_xErF_4@NaLuF_4$  ( $x: 0 \sim 8\%$ ) 掺杂不同浓度  $K^+$  的纳米晶体的 XRD 衍射图谱及标准六角相 JCPDS No. 16-0334 图谱; (b) XRD 图谱在  $53.4^\circ$  处放大的衍射峰。

Fig. 3 (a) X-ray diffraction patterns of  $Na_{1-x}K_xErF_4@NaLuF_4$  nanocrystals ( $x: 0 \sim 8\%$ ) compared with the standard pattern of JCPDS No. 16-0334. (b) Zoom area of the diffraction peaks at  $53.4^\circ$ .

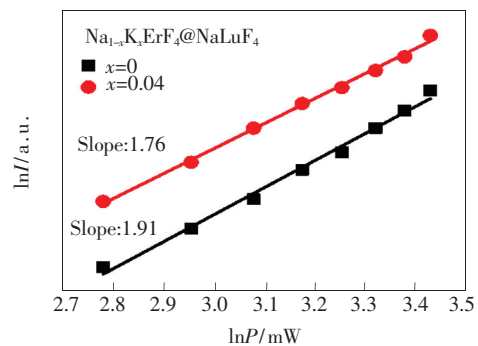


图 4  $NaErF_4@NaLuF_4$  纳米晶与  $Na_{0.96}K_{0.04}ErF_4@NaLuF_4$  纳米晶的红光发光强度与 980 nm 激发光功率的依赖关系

Fig. 4 Pump power dependence of red emission of  $Na_{1-x}K_xErF_4@NaLuF_4$  nanocrystals with  $x = 0$  and  $x = 0.04$  (excited by 980 nm)

NaLuF<sub>4</sub> 两个纳米结构的 *I-P* 关系曲线分别进行了拟合。对红光上转换发光而言,在相同的激发光功率变化范围内,无 K<sup>+</sup> 掺杂的纳米粒子 *n* 值为 1.91,掺杂 4% 的 K<sup>+</sup> 后降低为 1.76。而根据文献[18]报道,同等激发条件下斜率越低,说明中间能级的饱和程度越高,样品的发光效率也越高。这也与我们图 2 中测量的结果相一致。

## 4 结 论

合成了不同浓度 K<sup>+</sup> 掺杂的 Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>ErF<sub>4</sub>@

NaLuF<sub>4</sub> 上转换纳米粒子。实验结果表明,在晶相、粒子尺寸与形貌均未发生明显变化的情况下,4% 的 K<sup>+</sup> 掺杂(最优化的掺杂结果)可以有效地增强纳米粒子的上转换发光强度至 3.7 倍。在此基础上,我们讨论了发光增强的机理,并得出结论:K<sup>+</sup> 掺杂替位 Na<sup>+</sup>,导致了 Er<sup>3+</sup> 周围环境晶格宇称对称性的降低,提高了其 4f 激发态电子的跃迁几率,从而增强了上转换发光。上述结果为提高 Er<sup>3+</sup> 高掺杂新纳米体系的上转换发光强度提供了可行的新方法和相应的理论依据。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] CHATTERJEE D K, RUFAlHAH A J, ZHANG Y. Upconversion fluorescence imaging of cells and small animals using lanthanide doped nanocrystals [J]. *Biomaterials*, 2008, 29(7):937-943.
- [ 2 ] WANG F, BANERJEE D, LIU Y, *et al.*. Upconversion nanoparticles in biological labeling, imaging, and therapy [J]. *Analyst*, 2010, 135(8):1839-1854.
- [ 3 ] HEER S, KÖMPE K, GÜDEL H U, *et al.*. Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped NaYF<sub>4</sub> nanocrystals [J]. *Adv. Mater.*, 2004, 16(23-24):2102-2105.
- [ 4 ] 李慧, 杨魁胜, 祁宁, 等. Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> 掺杂氟氧化物微晶玻璃的制备与发光性能 [J]. *中国光学*, 2011, 4(6):672-677.  
LI H, YANG K S, QI N, *et al.*. Preparation and luminescence properties of Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>-codoped oxyfluoride glass ceramics [J]. *Chin. Opt.*, 2011, 4(6):672-677. (in Chinese)
- [ 5 ] 臧雪梅, 田亚蒙, 赵昕, 等. 铽掺杂波导适用型锗酸盐玻璃上转换荧光光子定量 [J]. *光子学报*, 2016, 45(9):916002.  
ZANG X M, TIAN Y M, ZHAO X, *et al.*. Quantification of photon upconversion in holmium and ytterbium doped waveguide-typed germanate glasses [J]. *Acta Photon. Sinica*, 2016, 45(9):916002. (in Chinese)
- [ 6 ] BOYER J C, VAN VEGGEL F C J M. Absolute quantum yield measurements of colloidal NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> upconverting nanoparticles [J]. *Nanoscale*, 2010, 2(8):1417-1419.
- [ 7 ] 吴中立, 吴红梅, 唐立丹, 等. Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 共掺氟氧化物碲酸盐玻璃的上转换发光及光学温度传感 [J]. *光子学报*, 2017, 46(9):916003.  
WU Z L, WU H M, TANG L D, *et al.*. Up-conversion light-emitting and optical temperature sensing for Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped oxyfluoride tellurite glass [J]. *Acta Photon. Sinica*, 2017, 46(9):916003. (in Chinese)
- [ 8 ] VETRONI 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.
- [ 9 ] HAASE M, SCHAEFER H. Upconverting nanoparticles [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50(26):5808-5829.
- [ 10 ] ZHONG Y, TIAN G, GU Z, *et al.*. Elimination of photon quenching by a transition layer to fabricate a quenching-shield sandwich structure for 800 nm excited upconversion luminescence of Nd<sup>3+</sup> sensitized nanoparticles [J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26(18):2831-2837.
- [ 11 ] JOHNSON N J J, HE S, DIAO S, *et al.*. Direct evidence for coupled surface and concentration quenching dynamics in lanthanide-doped nanocrystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(8):3275-3282.
- [ 12 ] ZUO J, LI Q, XUE B, *et al.*. Employing shell to eliminate concentration quenching in photonic upconversion nanostructure [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(23):7941-7946.
- [ 13 ] JUDD B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions [J]. *Phys. Rev.*, 1962, 127(3):750-761.
- [ 14 ] 丁艳丽, 张晓丹, 梁雪娇, 等. Na<sup>+</sup> 掺杂对 LiYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> 上转换发光性能的影响 [J]. *发光学报*, 2014, 35(5):536-541.

- DING Y L, ZHANG X D, LIANG X J, *et al.*. Influence of Na<sup>+</sup> doping on upconversion luminescence of LiYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> microcrystals [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(5):536-541. (in Chinese)
- [15] ZHAO C, KONG X, LIU X, *et al.*. Li<sup>+</sup> ion doping: an approach for improving the crystallinity and upconversion emissions of NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> nanoparticles [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(17):8084-8089.
- [16] 翟雪松, 刘世虎, 范柳燕, 等. 强上转换发光的 LiLu<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>F<sub>4</sub>:Tm@LiGdF<sub>4</sub> 核壳纳米晶的制备 [J]. *发光学报*, 2017, 38(9):1149-1154.
- ZHAI X S, LIU S H, FAN L Y, *et al.*. Preparation of LiLu<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>F<sub>4</sub>:Tm@LiGdF<sub>4</sub> core-shell nanocrystals with enhanced upconversion luminescence [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017, 38(9):1149-1154. (in Chinese)
- [17] QIAN H S, ZHANG Y. Synthesis of hexagonal-phase core-shell NaYF<sub>4</sub> nanocrystals with tunable upconversion fluorescence [J]. *Langmuir*, 2008, 24(21):12123-12125.
- [18] 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.



张美玲(1989 -),女,吉林农安人,硕士研究生,2013 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的研究。

E-mail: zhangmeiling0601@163.com



孔祥贵(1955 -),男,山东曲阜人,博士,研究员,博士研究生导师,1998 年于中国科学院长春光学精密机械与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