发光学报
CHINESE JOURNAL OF LUMINESCENCE
中文核心期刊
主管：中国科学院
主办：中国科学院长春光学精密机械与物理研究所
中国物理学会发光分会
主编：申德振

高温溶剂热分解法合成$NaYF_4$:Yb^{3+}, Er^{3+}纳米粒子及其光谱特性

李子娟，安雪，牛昊，闫景辉，连洪洲

引用本文:
李子娟, 安雪, 牛昊, 等. 高温溶剂热分解法合成$NaYF_4$:Yb^{3+},Er^{3+}纳米粒子及其光谱特性[J]. 发光学报, 2020, 41(9): 1128–1136.
LI Zi-juan, AN Xue, NIU Hao, et al. Synthesis and Spectral Properties of $NaYF_4$: Yb^{3+},Er^{3+} Nanoparticles *via* Thermolysis Method[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(9): 1128–1136.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.37188/fgxb20204109.1128

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

NaYF4：Yb3+,Er3+纳米粒子的上转换发光的温度特性

Temperature Dependence of Upconversion Luminescence in NaYF4：Yb3+ , Er3+ Nanoparticles

发光学报. 2013, 34(10): 1283–1287 https://doi.org/10.3788/fgxb20133410.1283

强上转换发光的LiLu1–xYbxF4：Tm@LiGdF4核壳纳米晶的制备

Preparation of LiLu1–xYbxF4：Tm@LiGdF4 Core–shell Nanocrystals with Enhanced Upconversion Luminescence

发光学报. 2017, 38(9): 1149–1154 https://doi.org/10.3788/fgxb20173809.1149

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

Effects of Yb3+ in Shell on Temperature Dependent Upconversion Luminescence of NaYF4:Yb3+,Er3+@NaYF4:x%Yb3+ Core/Shell Nanostructures

发光学报. 2015(12): 1390–1395 https://doi.org/10.3788/fgxb20153612.1390

透明β–NaYF4：Yb,Tm/PMMA纳米复合材料的制备及其光学性能

Synthesis and Optical Properties of Transparent β–NaYF4： Yb, Tm/PMMA Nanocomposites

发光学报. 2014, 35(3): 293–299 https://doi.org/10.3788/fgxb20143503.0293

利用共价键镶嵌上转换纳米晶制备发光NaYF4–PMMA纳米复合聚合物

Up–conversion NaYF4–PMMA Nanocomposites Prepared by Copolymerization

发光学报. 2016, 37(8): 919–926 https://doi.org/10.3788/fgxb20163708.0919

文章编号：1000-7032(2020)09-1128-09

高温溶剂热分解法合成 $NaYF_4:Yb^{3+},Er^{3+}$ 纳米粒子及其光谱特性

李子娟[1]，安　雪[1]，牛　昊[1]，闫景辉[1*]，连洪洲[2*]
（1. 长春理工大学 化学与环境工程学院，吉林 长春　130022；
2. 中国科学院长春应用化学研究所 稀土资源利用国家重点实验室，吉林 长春　130022）

摘要：以稀土氯化物为反应前驱体，采用高温溶剂法合成单分散、形貌和尺寸均一的 $NaYF_4$：20% Yb^{3+}，2% Er^{3+} 上转换发光纳米粒子。探讨了反应时间、温度以及油酸加入量对产物结构和光学性能的影响。通过 XRD、SEM、EDS、XPS 及光致发光等对产物性能进行表征。结果表明，样品与标准卡片匹配良好，为纯相，属六方晶系；所合成的纳米粒子形貌为六角盘状，对角线长度约为 77 nm，厚度约为 54 nm；在 980 nm 激光激发下，所合成纳米粒子在 523 nm 和 542 nm 左右的绿光区以及峰值位于 656 nm 左右的红光区均可观察到 Er^{3+} 的特征发射峰，分别归属于 $^2H_{11/2}$、$^4S_{3/2}$ 及 $^4F_{9/2}$ 能级到 $^4I_{15/2}$ 能级之间的跃迁，不论是红光还是绿光吸收均为双光子过程。

关　键　词：高温溶剂热分解法；$NaYF_4$：Yb^{3+}，Er^{3+}；纳米粒子；上转换发光；单分散
中图分类号：O482.31　　**文献标识码：**A　　**DOI：**10.37188/fgxb20204109.1128

Synthesis and Spectral Properties of $NaYF_4:Yb^{3+},Er^{3+}$ Nanoparticles *via* Thermolysis Method

LI Zi-juan[1], AN Xue[1], NIU Hao[1], YAN Jing-hui[1*], LIAN Hong-zhou[2*]
(1. *School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun* 130022, *China*;
2. *State Key Laboratory of Rare Earth Resource Utilization, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun* 130022, *China*)
* *Corresponding Authors, E-mail: yjh@cust.edu.cn; hzlian@ciac.ac.cn*

Abstract: Mono-dispersed up-converting luminescent nanoparticles of $NaYF_4$: 20% Yb^{3+}, 2% Er^{3+} with uniform size and morphology were prepared *via* the thermolysis method using rare earth chloride as the precursor. The crystal structure, morphology, and upconversion properties of the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photoluminescence spectrum. The results show that the samples belong to the hexagonal system (space group: *P*6) and therefore verifies the phase purity of the samples. The sample exhibits the morphology of hexagonal disc with a diagonal length of about 77 nm and a thickness of about 54 nm. Under the excitation of 980 nm laser, the samples exhibit characteristic emission of Er^{3+} peaked at 523 nm (green), 542 nm (green) and 656 nm (red), which can be attributed to the transition from the level of $^2H_{11/2}$,

收稿日期：2020-06-25；**修订日期：**2020-08-02
基金项目：吉林省科技厅重大科技招标专项（20150203013YY）；吉林省科技厅科技支撑计划重点项目（20120223）；国家自然科学基金（51672266）资助项目
Support by Science and Technology Department Major Science and Technology Bidding Project of Jilin Province (20150203013YY); Key Project of Science and Technology Support Plan of Jilin Provincial Department of Science and Technology (20120223); National Natural Science Foundation of China (51672266)

$^4S_{3/2}$ and $^4F_{9/2}$ to the level of $^4I_{15/2}$, respectively. Both absorption of green and red were due to two-photon processes.

Key words: thermolysis method; $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+}; nanoparticles; up-conversion luminescence; monodisper

1　引　　言

近年来，纳米发光材料因具有不同于块体材料的优异性能而被广泛关注和系统研究[1-6]。特别是那些具有特定的尺寸、特殊功能的纳米粒子，在生物医疗与成像、太阳能电池、催化等领域备受亲睐。众所周知，不同的稀土离子因其 4f 电子层具有不同的电子数，使得它们具有丰富的电子能级[7]。在各自特征激发波长的激发下，会发射出对应的特征发射光，对于不同稀土离子而言，这些发射光涵盖了从紫外到可见再到近红外的各个区域[8]。稀土离子能级间的跃迁具有比较长的寿命，因此离子的激发、发射过程可以是单一离子连续吸收激发光而被激发发光，也可通过不同种离子间进行能量传递而被激发。同时，相对于氧化物以及各种含氧酸盐如磷酸盐、钒酸盐、铝酸盐而言，作为基质材料，氟化物具有能带间隙大、声子能低、透明区域宽等诸多特性致使该类材料具有优异的物理化学性质、良好的稳定性与高发光效率[9]，已得到广泛的关注。

稀土氟化物 $NaREF_4$ 可为其他稀土离子提供合适的掺杂格位，同时因其较低的声子能量，作为上转换的基质，较其他材料具有更大的优势。对于该种材料的研究，经过多年来的不懈努力，科研工作者们在合成方法上已取得许多成就[10-15]。其中，高温溶剂法和水热法所合成的纳米材料单分散性好、尺寸形貌均一、量子效率高，已被公认为合成稀土掺杂氟化物纳米材料的有效方法。水热法与溶剂热合成方法化学与溶液化学有所差异。水热法所采用的稀土前驱体通常以易溶于水的硝酸盐和氯化物为主。高温溶剂法则是在氮气或氩气等惰性气体的保护下，利用稀土有机盐或者氯化物作为前驱体，在有机溶剂中高温下反应而制备纳米材料。该体系通常采用油胺（OM）作为纳米粒子封端剂、油酸（OA）作为封端配体。在这一类纳米氟化物中，稀土离子掺杂的 $NaYF_4$ 具有较高的上转换发光效率且易被制成单分散的纳米材料，同时可通过对其表面的修饰以调控其表面性质，是目前研究最多应用最广泛的一类上转换纳米材料。在包括生物传感、催化等多个领域都具有广泛的应用[16-19]。2007 年，Lin 等[20]利用水热法通过改变溶液的 pH 值和氟源合成了一系列不同形貌、晶相的 $NaYF_4$ 纳米晶，具有强发光。2006 年，Yan 等[21]以三氟乙酸盐为前驱体，采用高温溶剂法合成稀土氟化物上转换纳米粒子，考察了反应物的投料比、反应温度及反应时间等对所合成材料尺寸、形貌以及光学性能的影响。分别调整了不同的油酸、十八烯及油胺比例研究了有机溶剂对产物形貌以及物相的影响。所合成的纳米材料主要受以下三方面因素的影响：（1）合适的反应前驱体；（2）不同类型表面活性剂（配位与非配位）的合适配比；（3）纳米晶粒成核与生长阶段的合理控制。大多数情况下，合理设计核－活性壳结构以及核－惰性壳结构，可通过能量转移或减弱表面诱导的猝灭效应来实现上转换发射强度的提高，但一般情况下合成操作较为复杂，使其应用受到限制。实验发现，通过在高温溶剂合成过程中选择合适的反应前驱体 $RECl_3 \cdot 6H_2O$，并细化探讨合成时的反应条件，可以获得最大程度的裸核发射强度，同时反应时间及温度等条件对纳米粒子的形貌以及粒径都有一定程度的影响[22]。为此，本文以稀土氯化物为反应前驱体，采用高温溶剂热法，通过调节反应温度、时间及油酸加入量等反应条件，合成出形貌尺寸均一、单分散、强上转换发射的 $NaYF_4$：20% Yb^{3+}，2% Er^{3+} 纳米粒子。其目的是探索优化的合成条件，为实现上转换材料的裸核高效率发射奠定一定的实验基础。

2　实　　验

2.1　实验药品

实验原料包括：油酸（90%）、十八烯（90%）、甲醇（≥99.5%）、无水乙醇（≥99.7%）、环己烷（≥98%）、氟化铵（98%）、氢氧化钠（98%）、六水合三氯化钇（99.99%）、六水合三氯化镱（99.99%）、六水合三氯化饵（99.99%），所有原料均购于供应商，未经进一步纯化。

2.2 $NaYF_4$:20%Yb^{3+},2%Er^{3+}的制备

根据文献[22]报道的方法,准确量取 0.2 mmol $YbCl_3 \cdot 6H_2O$、0.78 mmol $YCl_3 \cdot 6H_2O$、0.02 mmol $ErCl_3 \cdot 6H_2O$ 与一定量的十八烯(ODE)以及 3 mL 油酸加入三口瓶,抽真空并加热至 120 ℃保持 30 min 后得淡黄色透明体系,自然冷却至室温。将刚配制的含有 4 mmol NH_4F 和 2.5 mmol NaOH 的甲醇混合溶液 10 mL 逐滴缓慢地滴加入三口瓶中,搅拌约 30 min 后抽真空并再次迅速升温至 120 ℃并保持 30 min。在氩气保护下体系升温至 310 ℃,反应时间 75 min 后将体系自然冷却至室温,用乙醇沉淀产物,环已烷离心洗涤数次后沉淀物分散在环已烷中。分别改变合成条件制备纳米粒子,考察不同条件下合成的纳米粒子的结构和光学性能。具体的实验流程如图 1 所示。

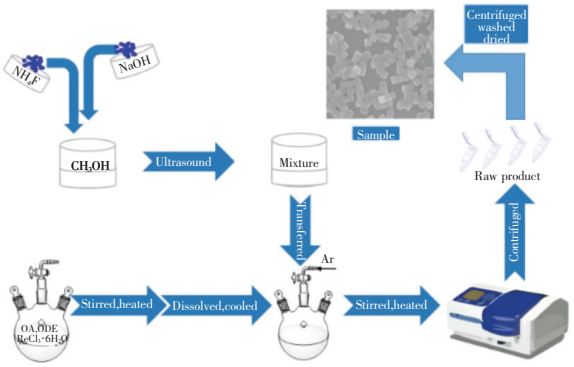


图 1 $NaYF_4$:Yb^{3+},Er^{3+}上转换纳米粒子的合成流程

Fig. 1 Experimental flow chart for the synthesis of $NaYF_4$:Yb^{3+},Er^{3+}

(1)分别调整反应温度为 280,290,300,310,320 ℃,探索合成温度对纳米粒子的影响;

(2)分别在反应时间为 30,45,60,75,90 min 下制备纳米粒子并考察了反应时间对纳米粒子合成的影响;

(3)为了考察油酸的加入量对所合成纳米粒子的影响,分别在油酸的加入量为 3,6,9,12,15 mL 时合成了纳米粒子并分别对其表征。

2.3 样品表征

采用 Bruker D8 X 射线衍射仪对样品结构进行测试分析,在 Ni 过滤的 Cu Kα(λ = 0.154 059 8 nm)辐射条件下,其扫描范围为 $2\theta = 10° \sim 80°$,扫描速度为 5.0(°)·min^{-1}。采用 JSM-7600F 场发射扫描电子显微镜对样品形貌和能谱进行测定。采用美国伯腾 FLX 800 荧光光谱仪对样品进行上转换发光测试,光源为波长为 980 nm 激光器。采用 VG ESCALABMK Ⅱ型光电子能谱仪进行 X 射线光电子能谱分析,以 Mg Kα(1 200 eV)为激发源,在 0~1 100 eV 范围内以 1.0 eV 的步长获得了 X 射线光电子能谱(XPS)。

3 结果与讨论

3.1 不同温度对合成 $NaYF_4$:20%Yb^{3+},2%Er^{3+}的影响

图 2 为不同合成温度(280,290,300,310,320 ℃)下 $NaYF_4$:20% Yb^{3+},2% Er^{3+} 的 XRD 图,图中衍射峰的位置与标准卡片 PDF#16-0334 匹配良好,表明样品为 $NaYF_4$ 纯相,样品属六方晶系(空间群:*P*6),温度的改变并没有引起样品晶型的变化。

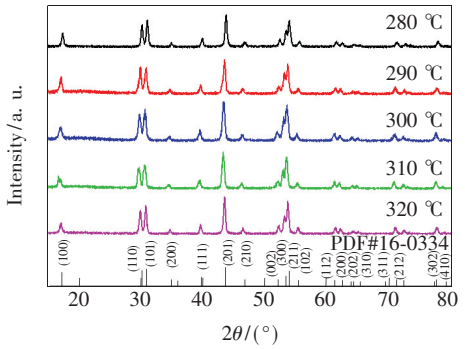


图 2 不同反应温度合成的 $NaYF_4$:Yb^{3+},Er^{3+}纳米粒子的 XRD 图

Fig. 2 XRD of $NaYF_4$:Yb^{3+},Er^{3+} nanoparticles synthesized at different reaction temperatures

为了研究反应温度对 $NaYF_4$:20% Yb^{3+},2% Er^{3+} 纳米粒子上转换发光强度的影响,不同合成温度(280,290,300,310,320 ℃)的 $NaYF_4$:20% Yb^{3+},2% Er^{3+} 纳米粒子在 980 nm 激光激发下的上转换发光情况如图 3 所示。从图中可以看出,Er^{3+}分别

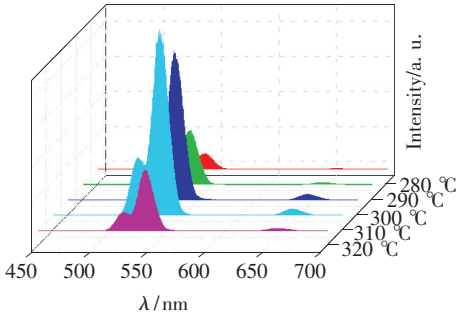


图 3 980 nm 激发下,不同反应温度合成的 $NaYF_4$:Yb^{3+},Er^{3+}纳米粒子的上转换光谱。

Fig. 3 Up-conversion spectra of $NaYF_4$:Yb^{3+},Er^{3+} nanoparticles prepared at different reaction temperatures under 980 nm excitation

在 523 nm（$^2H_{11/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$）和 542 nm（$^4S_{3/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$）处实现绿光发射，在 656 nm（$^4F_{9/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$）处实现红光发射[23]。合成温度为 310 ℃的样品上转换发光最强，其原因是随着温度升高，反应速率增加，稀土氟化物形成的晶核逐渐增多，纳米晶表面的缺陷增多，发光开始变弱。

图 4 给出了不同合成温度下所得 $NaYF_4$：20% Yb^{3+}，2% Er^{3+} 样品的 SEM 图。如图所示，各温度所制备纳米粒子的形貌均为六角盘状，粒子分布较均匀，有很好的分散性，无明显团聚现象。310 ℃合成的样品粒径分布图如图 5 所示，显示样品对角线长度分布范围为 20 ~ 40 nm，平均粒径对角线长度约为 31 nm，样品对角线长度符合正态分布。

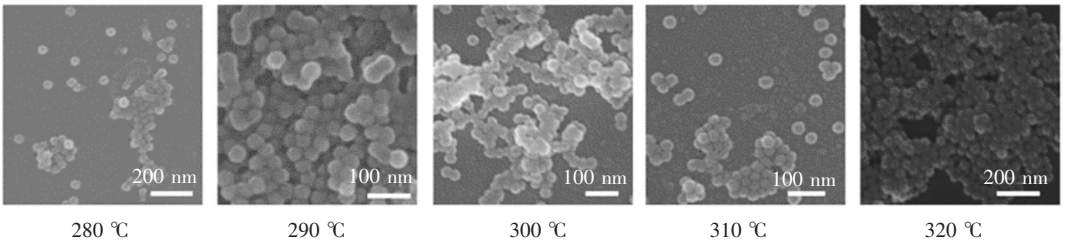


图 4　不同合成温度条件下 $NaYF_4$：20% Yb^{3+}，2% Er^{3+} 纳米粒子的 SEM 图

Fig. 4　SEM of $NaYF_4$：20% Yb^{3+}，2% Er^{3+} nanoparticles at different synthesis temperatures

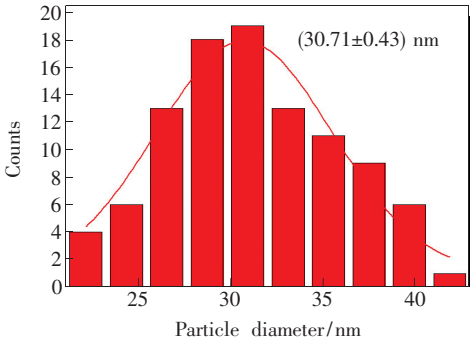


图 5　310 ℃条件下合成的 $NaYF_4$：Yb^{3+}，Er^{3+} 纳米粒子粒径分布图

Fig. 5　Particle size distribution of $NaYF_4$：Yb^{3+}，Er^{3+} nanoparticles synthesized at 310 ℃

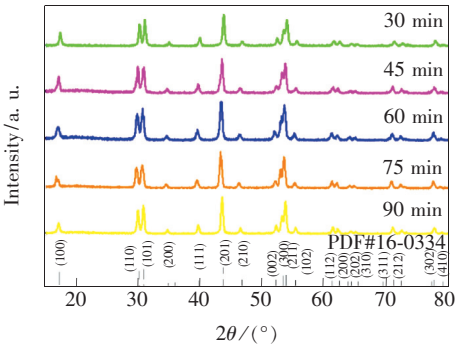


图 6　不同反应时间合成的 $NaYF_4$：Yb^{3+}，Er^{3+} 纳米粒子的 XRD 图

Fig. 6　XRD of $NaYF_4$：Yb^{3+}，Er^{3+} nanoparticles prepared at different reaction times

3.2　不同反应时间对合成 $NaYF_4$：20% Yb^{3+}，2% Er^{3+} 的影响

在 310 ℃条件下，将反应时间为 30，45，60，75，90 min 所得的样品进行 XRD 测试，结果如图 6 所示。由图可知衍射峰位置没有变化，表明反应时间的变化并没有引起样品晶型的改变，样品均为纯六方晶系。

图 7 为不同合成时间（30，45，60，75，90 min）下所合成样品在 980 nm 激光器激发下的上转换发射光谱。从图中可以看出，均出现 Er^{3+} 特征的绿光 523 nm、绿光 542 nm 以及红光 656 nm 发射。当反应时间为 75 min 时，样品发光最强。其原因是随着时间的延长，纳米晶逐渐增大，上转换发光逐渐增强，到达一定时间（如 75 min）后，粒径基本不再增加，上转换发光强度也趋于稳定。

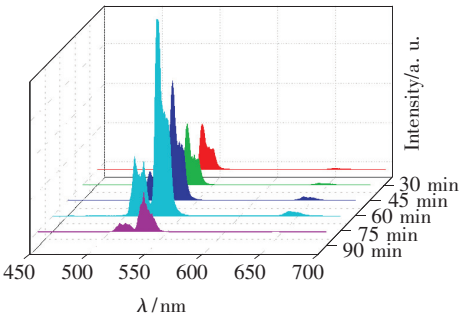


图 7　980 nm 激发下，不同反应时间 $NaYF_4$：Yb^{3+}，Er^{3+} 的上转换发射光谱。

Fig. 7　Up-conversion emission spectra of $NaYF_4$：Yb^{3+}，Er^{3+} under different reaction time at 980 nm excitation

图 8 为不同反应时间(30 ~ 90 min)下所合成样品的 SEM 图,各纳米粒子的形貌均一,为六面板状,表明反应时间对样品形貌的影响不大,虽然都出现了团聚现象,但尺寸都较为均匀。其中 75 min 所制备的样品,相较其他团聚现象略为轻微。故对其进行了粒径分析,如图 9 所示,可以看出六面板对角线长度从 34 nm 分布到 57 nm,平均尺对角线长度 44 nm 左右,拟合曲线呈正态分布。

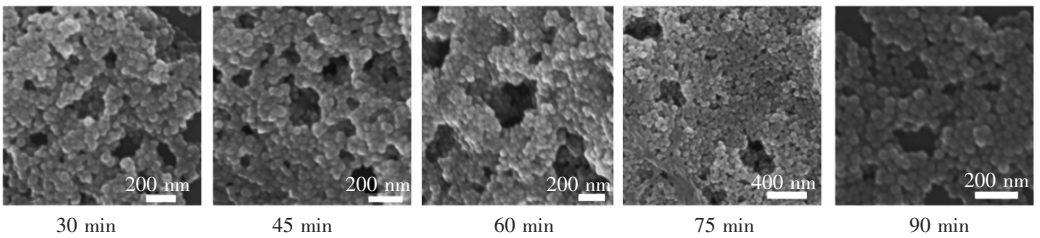


图 8 反应时间为 30 ~ 90 min 时合成的 $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} 纳米粒子的 SEM 图

Fig. 8 SEM of $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} nanoparticles prepared at reaction time of 30 – 90 min

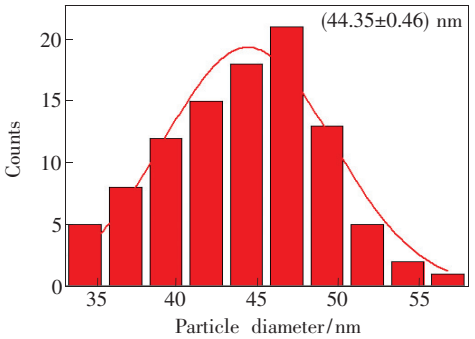


图 9 反应时间 75 min 时合成的 $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} 纳米粒子粒径分布图

Fig. 9 Particle size distribution of $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} nanoparticles prepared at reaction time 75 min

3.3 不同油酸的量对合成 $NaYF_4$: 20% Yb^{3+}, 2% Er^{3+} 的影响

图 10 是在 310 ℃ 和 75 min 时,油酸的用量分别为 3,6,9,12,15 mL 条件下合成样品的 XRD 图。图中显示所有样品的衍射峰位置与标准卡片 PDF#16-0334 吻合,为纯六方相,因此加入油酸的量并不会引起样品晶型的变化。

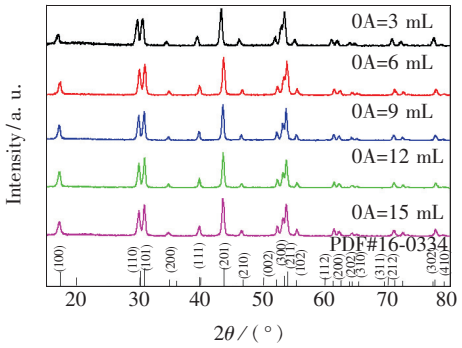


图 10 油酸不同加入量所合成的 $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} 纳米粒子的 XRD 图

Fig. 10 XRD of $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} nanoparticles prepared by adding different amounts of oleic acid

在 980 nm 激光激发下,对加入不同油酸量的纯六方相的纳米粒子进行上转换发射光谱测试,如图 11 所示,油酸量从 3 mL 增加到 15 mL 的 5 个样品上转换发光强度依次下降。从图中可以看出,当油酸的加入量为 3 mL 时所合成的纳米粒子绿光发射强度最强,随油酸加入量的增加,纳米粒子发光强度降低,这和之前的研究结果相似[21]。其原因可能是随着油酸加入量的增加引起的表面缺陷增多,从而抑制了上转换发光[21]。

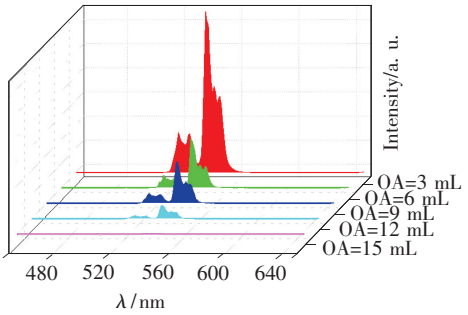
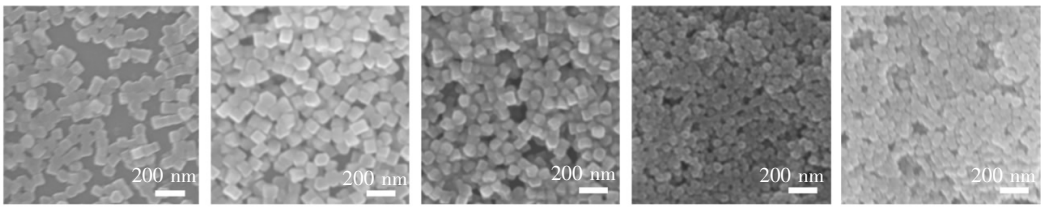


图 11 980 nm 激发下,不同油酸加入量下制备的 $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} 纳米粒子的上转换发射光谱。

Fig. 11 Upconversion emission spectra of $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} nanoparticles prepared by adding different amounts of oleic acid at 980nm excitation

在 310 ℃ 的合成温度下,分别调节油酸加入量为 3 ~ 15 mL,反应 75 min 后所制备的纳米粒子 SEM 图如图 12 所示。当油酸的加入量为 3 mL 时,所合成的纳米粒子呈六角盘状,尺寸分布均匀,分散性好,粒子的平均长度为 78 nm,平均厚度为 55 nm。且随着油酸的量的增加,产物的形



3 mL　　6 mL　　9 mL　　12 mL　　15 mL

图 12　加入不同量油酸时所合成的 $NaYF_4$：Yb^{3+}，Er^{3+} 纳米粒子的 SEM 图

Fig. 12　SEM images of $NaYF_4$：Yb^{3+}，Er^{3+} nanoparticles prepared with different amounts of oleic acid added

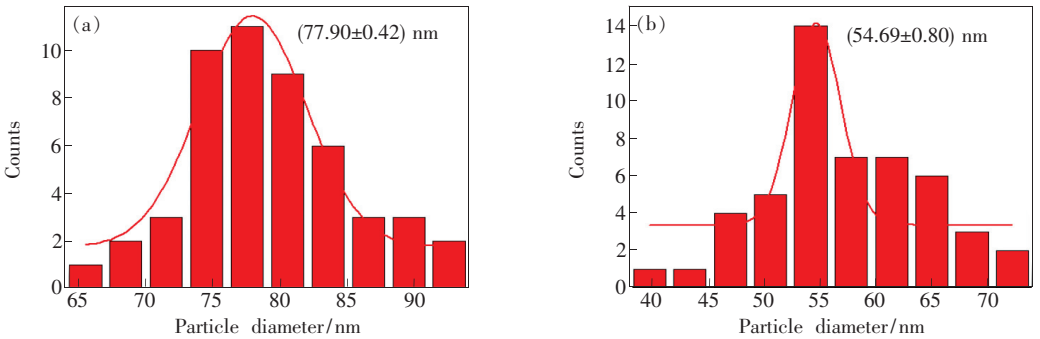


图 13　加入 3 mL 油酸时制备的 $NaYF_4$：Yb^{3+}，Er^{3+} 纳米粒子的粒径分布图。(a)对角线长度；(b)厚度。

Fig. 13　Particle size distribution of $NaYF_4$：Yb^{3+}，Er^{3+} nanoparticles prepared when adding 3 mL oleic acid. (a) Diagonal length. (b) Thickness.

貌发生轻微改变，并在 12 mL 时转化为不规则的六角盘状，这可能是由于油酸与十八烯之间的配比对纳米晶体的生长具有一定的影响[21]。

通过对样品表面进行 EDS 能谱分析(图 14(a))，发现其表面有元素 Na、Y、F、Yb、Er。对 $NaYF_4$：Yb^{3+}，Er^{3+} 纳米粒子进行 X 射线光电子能谱(XPS)测试来确定各组成元素的氧化值，图 14(b)～(f)显示了 Na-1s、Y-3d、F-1s、Er-4d 和 Yb-4p 的存在。如图 14(b)所示，对于 Na 元素而言，仅有一个结合能为 1 071.6 eV 的峰可被观测到，该峰可归属于 Na^+ 1s。同样，如图 14(c)所示，对于 Y^{3+} 离子，其 3d 态分裂成两个结合能分别为 158.9 eV 和 160.8 eV

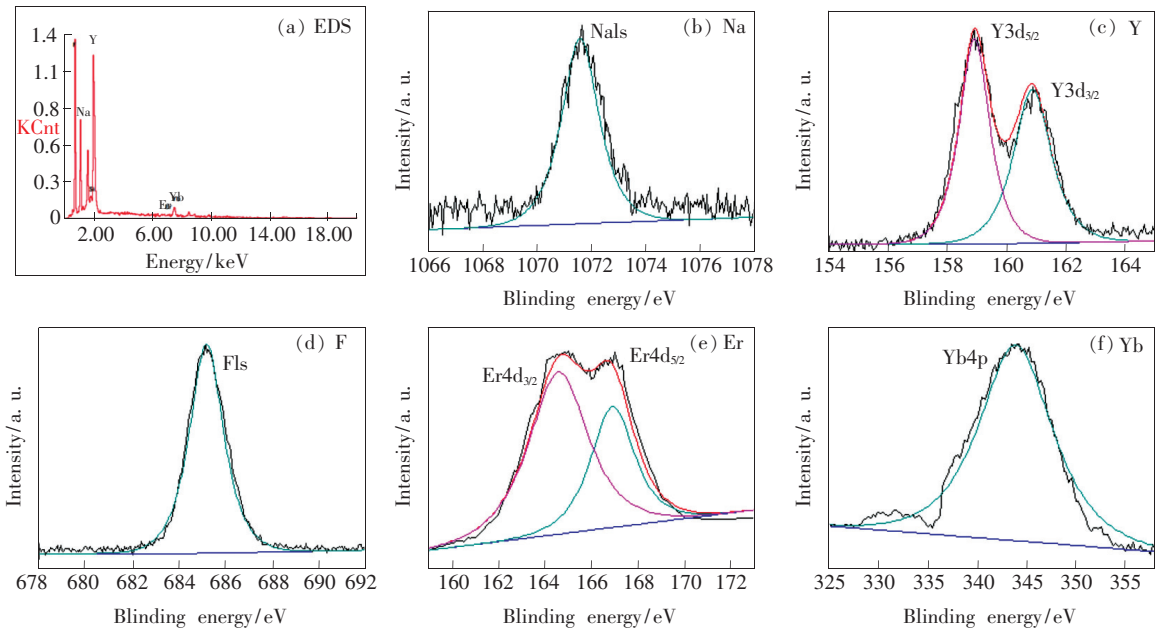


图 14　$NaYF_4$：Yb^{3+}，Er^{3+} 纳米粒子电子能谱及不同元素的 X 射线光电子能谱

Fig. 14　$NaYF_4$：Yb^{3+}，Er^{3+} nanoparticles electron spectrum and X-ray photoelectron spectra of different elements

的 $Y^{3+}3d_{5/2}$ 和 $Y^{3+}3d_{3/2}$ 特征峰，其分裂能为 1.9 eV；并且图 14(d) 中存在位于 685.1 eV 处 F^-1s 的结合能峰；在图 14(e) 中存在位于 165.0 eV 和 167.0 eV 处 $Er^{3+}4d_{3/2}$ 和 $Er^{3+}4d_{5/2}$ 的特征结合能峰；而 $Yb^{3+}4p$ 与对应的结合能峰位于图 14(f) 的 345.0 eV 处[24]。通过 XPS 测试再一次证明了高品质 $NaYF_4$: 20% Yb^{3+}, 2% Er^{3+} 纳米粒子的成功制备。

$NaYF_4$: 20% Yb^{3+}, 2% Er^{3+} 纳米粒子的上转换发光机制可通过测定材料在不同激发功率下发光强度与泵浦光功率的关系获得[25]，即：

$$I_f \propto P^n, \tag{1}$$

其中 I_f 是荧光强度，P 是泵浦激光功率，n 是所需激发光子的数量。而对于半导体激光器而言，其输出功率与电流存在如下关系：

$$P = 4.95I - 2.45, \tag{2}$$

其中 P 为功率，I 为电流，通过观测电路中的电流值可计算出不同电流下的功率。

如图 15 所示，对于 Er^{3+} 离子的 $^2H_{11/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$、$^4S_{3/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ 和 $^4F_{9/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ 跃迁，其实验所得的激发所需光子数 n 分别为 2.56，2.49 和 2.40，表明

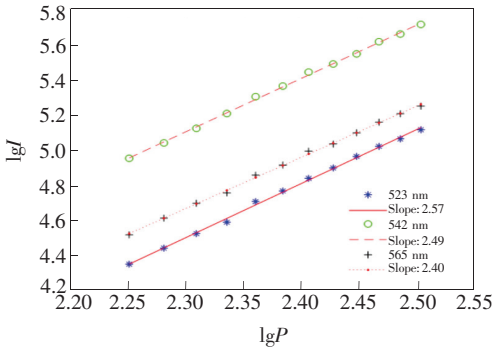


图 15 不同泵浦功率下 $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} 上转换发射依赖曲线

Fig. 15 $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} up-conversion emission dependence curves at different pump powers

Er^{3+} 离子在 980 nm 的激光泵浦下，在 523，542，656 nm 处的发光均为双光子过程。根据以上实验结果，所合成纳米粒子的上转换发光机理如图 16 所示。从敏化剂 Yb^{3+} 到激活剂 Er^{3+} 的两次能量转移通过从基态激发到中间体 $^4I_{11/2}$ 能级，再到 $^4F_{7/2}$ 能级实现。经弛豫过程后，可有效地填充绿色发射的 $^2H_{11/2}/^4S_{3/2}$ 能级；同时 $^4F_{9/2}$ 能级的红色发射可以通过 $^4S_{3/2}$ 状态的非辐射衰减实现。

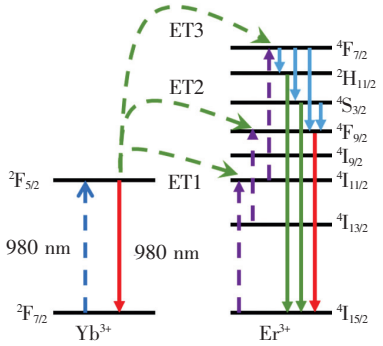


图 16 在 980 nm 激发下，掺杂 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 上转换机制能级图。

Fig. 16 Energy level diagram of Er^{3+} and Yb^{3+} up-conversion mechanism under 980 nm excitation

4 结 论

采用高温溶剂法成功合成出单分散、尺寸均匀、强上转换发射的 $NaYF_4$: 20% Yb^{3+}, 2% Er^{3+} 纳米粒子，确定了最佳反应条件：合成温度为 310 ℃，反应时间是 75 min，油酸的量为 3 mL，形貌为六角盘状结构，对角线长度约为 77 nm，厚度约为 54 nm。在 980 nm 激发下，523 nm（绿光）、542 nm（绿光）、656 nm（红光）处出现 Er^{3+} 的特征发射峰，分别归因于电子在 $^2H_{11/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$、$^4S_{3/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$、$^4F_{9/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$ 能级的跃迁。并验证了 $NaYF_4$: 20% Yb^{3+}, 2% Er^{3+} 纳米粒子的发光机制，无论红光还是绿光均为双光子吸收过程。

参 考 文 献：

[1] SIAL M A Z G, DIN M A U, WANG X. Multimetallic nanosheets: synthesis and applications in fuel cells [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47(16): 6175-6200.

[2] CLANCY A J, BAYAZIT M K, HODGE S A, *et al.*. Charged carbon nanomaterials: redox chemistries of fullerenes, carbon nanotubes, and graphenes [J]. *Chem. Rev.*, 2018, 118(16): 7363-7408.

[3] CHEN Y, FAN Z X, ZHANG Z C, *et al.*. Two-dimensional metal nanomaterials: synthesis, properties, and applications [J]. *Chem. Rev.*, 2018, 118(13): 6409-6455.

[4] MARKWALTER C F, KANTOR A G, MOORE C P, *et al.*. Inorganic complexes and metal-based nanomaterials for infectious disease diagnostics [J]. *Chem. Rev.*, 2019, 119(2): 1456-1518.

[5] 相国涛, 刘小桐, 夏清, 等. β-$NaYF_4$: Yb^{3+}/Er^{3+}@β-$NaYF_4$: Yb^{3+} 的上转换发光特性 [J]. 发光学报, 2020, 41(6): 679-683.
XIANG G T, LIU X T, XIA Q, *et al.*. Upconversion luminescence properties of β-$NaYF_4$: Yb^{3+}/Er^{3+}@β-$NaYF_4$: Yb^{3+} [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(6): 679-683. (in Chinese)

[6] WANG X, ZHUANG J, PENG Q, *et al.*. Hydrothermal synthesis of rare-earth fluoride nanocrystals [J]. *Inorg. Chem.*, 2006, 45(17): 6661-6665.

[7] YAN Z G, YAN C H. Controlled synthesis of rare earth nanostructures [J]. *J. Mater. Chem.*, 2008, 18(42): 5046-5059.

[8] YANG J F, SONG L N, WANG X X, *et al.*. Facile synthesis and color-tunable properties of monodisperse β-$NaYF_4$: Ln^{3+} (Ln = Eu, Tb, Tm, Sm, Ho) microtubes [J]. *Dalton Trans.*, 2018, 47(4): 1294-1302.

[9] 张鸣, 闫景辉, 石春山. 稀土掺杂 $KMgF_3$ 光谱特性的研究 [J]. 长春理工大学学报, 2005, 28(1): 79-83.
ZHANG M, YAN J H, SHI C S. Study on properties of optical spectroscopy of *RE*-doped $KMgF_3$ functional materials [J]. *J. Changchun Univ. Sci. Technol.*, 2005, 28(1): 79-83. (in Chinese)

[10] XIE S W, TONG C, TAN H H, *et al.*. Hydrothermal synthesis and inkjet printing of hexagonal-phase $NaYF_4$: Ln^{3+} upconversion hollow microtubes for smart anti-counterfeiting encryption [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2018, 2(11): 1997-2005.

[11] 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.

[12] 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.

[13] BOYER J C, VETRONE F, CUCCIA L A, *et al.*. Synthesis of colloidal upconverting $NaYF_4$ nanocrystals doped with Er^{3+}, Yb^{3+} and Tm^{3+}, Yb^{3+} *via* thermal decomposition of lanthanide trifluoroacetate precursors [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(23): 7444-7445.

[14] ZI L, ZHANG D, DE G J H. Self-assembly $NaGdF_4$ nanoparticles: phase controlled synthesis, morphology evolution, and upconversion luminescence properties [J]. *Mater. Res. Express*, 2016, 3(2): 025009-1-8.

[15] SMITH B R, GAMBHIR S S. Nanomaterials for *in vivo* imaging [J]. *Chem. Rev.*, 2017, 117(3): 901-986

[16] LAURENCE T A, LIU Y, ZHANG M, *et al.*. Measuring activation and luminescence time scales of upconverting $NaYF_4$: Yb, Er nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem.* C, 2018, 122(41): 23780-23789.

[17] QIU Z L, SHU J, TANG D P. $NaYF_4$: Yb, Er upconversion nanotransducer with *in situ* fabrication of Ag_2S for near-infrared light responsive photoelectrochemical biosensor [J]. *Anal. Chem.*, 2018, 90(20): 12214-12220.

[18] JANJUA R A, GAO C, DAI R C, *et al.*. Na^+-driven nucleation of $NaYF_4$: Yb, Er nanocrystals and effect of temperature on their structural transformations and luminescent properties [J]. *J. Phys. Chem.* C, 2018, 122(40): 23242-23250.

[19] WIESHOLLER L M, GENSLEIN C, SCHROTER A, *et al.*. Plasmonic enhancement of NIR to UV upconversion by a nanoengineered interface consisting of $NaYF_4$: Yb, Tm nanoparticles and a gold nanotriangle array for optical detection of Vitamin B12 in serum [J]. *Anal. Chem.*, 2018, 90(24): 14247-14254.

[20] LI C X, YANG J, QUAN Z W, *et al.*. Different microstructures of β-$NaYF_4$ fabricated by hydrothermal process: effects of pH values and fluoride sources [J]. *Chem. Mater.*, 2007, 19(20): 4933-4942.

[21] MAI H X, ZHANG Y W, SI R, *et al.*. High-quality sodium rare-earth fluoride nanocrystals: controlled synthesis and optical properties [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(19): 6426-6436.

[22] LIU J, CHEN G Y, HAO S W, *et al.*. Sub-6 nm monodisperse hexagonal core/shell $NaGdF_4$ nanocrystals with enhanced upconversion photoluminescence [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(1): 91-98.

[23] HUANG B R, BERGSTRAND J, DUAN S, *et al.*. Overtone vibrational transition-induced lanthanide excited-state quenching in Yb^{3+}/Er^{3+}-doped upconversion nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(11): 10572-10575.

[24] BALAJI R, KUMAR S, REDDY K L, *et al.*. Near-infrared driven photocatalytic performance of lanthanide-doped $NaYF_4$@CdS core-shell nanostructures with enhanced upconversion properties [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 724: 481-491.

[25] SIVAKUMAR S, VAN VEGGEL F C J M, MAY P S. Near-infrared (NIR) to red and green up-conversion emission from

silica sol-gel thin films made with $La_{0.45}Yb_{0.50}Er_{0.05}F_3$ nanoparticles, hetero-looping-enhanced energy transfer (Hetero-LEET): a new up-conversion process [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129(3): 620-625.

李子娟(1994 -),女,吉林松原人,硕士,2019年于长春理工大学获得硕士学位,主要从事稀土发光材料与性能方面的研究。
E-mail: 1774090348@qq.com

连洪洲(1976 -),男,山东荣成人,博士,2005年于中国科学院长春应用化学研究所获得博士学位,主要从事稀土发光材料的研究。
E-mail: hzlian@ciac.ac.cn

闫景辉(1963 -),男,吉林农安县人,博士,教授,2007年于长春理工大学获得博士学位,主要从事纳米材料及其功能化方面的研究。
E-mail: yjh@cust.edu.cn