

文章编号: 1000-7032(2025)09-1639-10

惰性壳层介电效应对核壳结构上转换纳米晶发光性能的影响

王 进¹, 于世杰¹, 胡焱清², 邵起越^{1*}

(1. 东南大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 211189;

2. 苏州科技大学 材料科学与工程学院, 江苏 苏州 215009)

摘要: 采用共沉淀法和逐层包壳法, 制备了以 $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{A}^{3+}$ ($\text{A}=\text{Er}, \text{Ho}, \text{Tm}$) 为核, 分别以 NaLuF_4 、 NaYF_4 、 NaGdF_4 为惰性壳层的多种核壳结构上转换纳米晶。利用上转换发射光谱、发光寿命等测试手段研究了惰性壳层组分对核壳结构上转换纳米晶发光性能的影响规律和机制。实验结果表明, 核壳结构纳米晶的上转换发光强度及 Yb^{3+} 发光寿命随惰性壳层呈现如下递减趋势: $\text{NaLuF}_4 > \text{NaYF}_4 > \text{NaGdF}_4$, 即三种惰性壳层对表面猝灭作用的抑制能力依次减弱; 这种差异在高猝灭倾向的水性分散环境中更为显著。理论计算表明, 不同壳层材料的介电常数差异可能是性能差异的关键因素, 其中 NaLuF_4 相对介电常数最低, 有效降低了核内活性离子与表面吸附基团的电偶极矩相互作用, 抑制了非辐射能量损失。本研究揭示了惰性壳层介电特性对表面猝灭效应可能的影响, 可为高亮度上转换纳米晶核壳组成设计提供指导。

关键词: 核壳结构纳米晶; 上转换发光; 惰性壳层; 介电常数

中图分类号: O482.31 文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20250102

CSTR: 32170.14.CJL.20250102

Influence of Inert Shell Dielectric Effect on Luminescent Properties of Core-shell Upconversion Nanocrystals

WANG Jin¹, YU Shijie¹, HU Yanqing², SHAO Qiyue^{1*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

* Corresponding Author, E-mail: qiyueshao@seu.edu.cn

Abstract: A series of core/shell upconversion nanocrystals (UCNCs) featuring $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{A}^{3+}$ ($\text{A}=\text{Er}, \text{Ho}, \text{Tm}$) cores and distinct inert shells (NaLuF_4 , NaYF_4 , NaGdF_4) were synthesized through the co-precipitation method combined with a successive layer-by-layer strategy. The influence of shell composition on luminescent properties was investigated and the underlying mechanism was analyzed through upconversion emission spectrum and luminescent lifetime measurements. Experimental results indicate that both the upconversion luminescence intensity and the Yb^{3+} luminescent lifetime of core/shell UCNCs depends on the composition of inert shell, exhibiting a gradual decrease in the order of $\text{NaLuF}_4 > \text{NaYF}_4 > \text{NaGdF}_4$. This trend suggests progressively reduced capabilities of three kinds of inert shell in suppressing surface quenching. The influences of three kinds of inert shell become more pronounced in aqueous environments with high quenching probabilities. Theoretical calculations reveal that the variation in dielectric constant among the inert shell materials may play a critical role, with NaLuF_4 showing the lowest relative dielectric constant. The shell layer with low dielectric constant can mitigate the electric dipole interaction between Yb^{3+} ions in the core and surface-adsorbed ligands, thereby suppressing non-radiative energy losses. This study reveals the possible regulatory mechanism of the dielectric effect of inert shell on the surface quenching effect, providing valuable guidance for the compositional design of high-brightness core/shell UCNCs.

Key words: core-shell nanocrystal; upconversion luminescence; inert shell; dielectric constant

收稿日期: 2025-04-01; 修订日期: 2025-04-15

基金项目: 江苏省科技成果转化计划(BA2020007)

Supported by the Transformation Program of Scientific and Technological Achievements of Jiangsu Province (BA2020007)

1 引 言

稀土离子掺杂的上转换纳米晶具有吸收多个低能量光子后发射高能量光子的特性。这类材料通常由低声子能量化合物(例如 β - NaYF_4 ^[1], 声子能量最大 $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$)作为基质, 掺杂 Yb^{3+} 离子作为敏化剂来吸收红外辐射, 然后将能量传递给共掺的激活剂离子(如 Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+}), 产生短波长的上转换发光。上转换纳米晶独特的发光特性使其在生物成像、疾病治疗、光伏应用和安全防伪等领域具有广泛的应用前景^[2-5]。尤其在生物医学领域, 上转换纳米晶具有毒性小、稳定性好、探测深度远、辐射损伤低、信噪比高等显著优点。

然而, 低发光效率仍是制约上转换纳米晶走向实际应用的最大障碍。因为具有较大的比表面积, 上转换纳米晶发光过程极易受到表面猝灭效应的影响, 进而造成发光效率降低。相比于单晶或者微晶尺度上的同种材料而言, 在相同测试条件下, 上转换纳米晶的发光量子产率要弱 100~10 000 倍^[6-7]。

目前, 研究者已经尝试了许多不同方法, 如核壳结构设计^[8-9]、等离子体增强^[10]、有机染料敏化^[11]、高功率密度激光辐照^[12]和增大光学域体积^[13]等途径, 来增强上转换纳米晶发光性能, 并取得了显著进展。在所有这些策略中, 构建核壳结构被认为是提高上转换发光强度和量子产率最简单有效的方法。通过在纳米晶表面包覆惰性壳层的方式, 将活性离子限制在核纳米晶内部, 从而抑制纳米晶和表面猝灭中心之间的能量转移引起的激发能量损失。例如, Wang 等制备了 β - NaYF_4 : Yb^{3+} / Tm^{3+} @ β - NaYF_4 纳米颗粒, 与未包覆的 β - NaYF_4 : Yb^{3+} / Tm^{3+} 核纳米晶相比, 量子产率从 0.3% 提升至 5.6%, 增强了 18.7 倍^[8]。尽管如此, 核壳结构纳米晶的上转换发光强度仍比相应的块体材料低 1~2 个数量级, 尤其是在水溶液以及低激光功率密度条件下^[14-15]。

根据现有理论, 核壳结构增强上转换发光主要归因于两个方面: 一是惰性壳层起到物理阻隔作用, 即将核纳米晶中的发光离子与表面的猝灭基团在空间上分离, 从而大幅抑制了纳米晶向表面的能量转移^[16]; 二是惰性壳层可以减少核纳米晶的表面缺陷^[17]。虽然已有文献广泛报道了不同核壳结构以及壳层组成、厚度对上转换纳米晶发光性能的影响^[18-19], 但是关于核内活性离子与表面

猝灭基团的相互作用机制仍需进一步深入探讨。对于核壳结构纳米晶而言, 表面基团或分散介质的猝灭作用机制可归因于 Förster 共振能量传递的一种形式, 即源于核内活性离子电子跃迁与表面高能基团振动(包括合频和倍频振动)之间的偶极矩耦合作用^[20-21]。影响该猝灭作用的因素包括活性离子与猝灭基团之间的距离、活性离子浓度、猝灭基团化学结构、分散介质折射率(或介电常数)等^[20-21]。该偶极矩耦合作用也会依赖惰性壳层的介电性能, 但目前鲜有关于惰性壳层介电性能对上转换发光影响的研究报道。

本文以 NaYF_4 : $\text{Yb}^{3+}/\text{A}^{3+}$ ($\text{A}=\text{Er}, \text{Ho}, \text{Tm}$) 为核纳米晶, 分别包覆生长 NaLuF_4 、 NaYF_4 和 NaGdF_4 惰性壳层, 制备了多种核壳结构纳米晶。研究它们在不同分散状态(环己烷、去离子水)下的上转换发光性能, 对比分析不同组成惰性壳层对核壳结构纳米晶表面猝灭效应的抑制效果。进而结合理论计算, 探讨惰性壳层介电常数对上转换发光性能可能的影响机制。本文结果可为高亮度上转换纳米晶核壳组成设计提供指导。

2 实 验

2.1 样品制备

β - NaYF_4 : $\text{Yb}^{3+}/\text{A}^{3+}$ ($\text{A}=\text{Er}, \text{Ho}, \text{Tm}$) 核纳米晶采用共沉淀法制备得到^[22]。 β - NaYF_4 : $\text{Yb}^{3+}/\text{A}^{3+}$ @ β - NaLnF_4 ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}$) 核壳结构上转换纳米晶采用逐层包壳(SLBL, Successive layer-by-layer)的方法制备得到^[23]。水溶性上转换纳米晶通过 HCl 溶液处理得到^[14]。具体的实验步骤详见补充文件。

2.2 样品表征

通过透射电子显微镜(TEM, FEI, Tecnai G2)观察形貌。采用扫描透射电子显微镜(STEM, Thermo Scientific, Talos F200X G2)拍摄高角度环形暗场图(HAADF-STEM), 并采用能量色散谱仪(EDS)附件测试样品中的元素分布。使用 X 射线粉末衍射仪(XRD, Bruker, D8 Discover)测试物相, 辐射源为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线($\lambda=0.15406 \text{ nm}$)。利用稳态-瞬态荧光光谱仪(Edinburgh Instruments, FLS1000)测试上转换发射光谱和发光寿命, 配置 980 nm 半导体激光器(长春新产业公司, MDL-III-980)作为激发光源。

2.3 理论计算

在密度泛函理论(DFT)框架内, 利用 Vienna Ab initio Simulation Package(VASP)程序计算惰性

壳层材料介电常数^[24-25]。该程序采用广义梯度近似(GGA)形式的函数作为交换相关泛函^[26]。采用投影缀加波(PAW)来描述离子-价电子之间相互作用,价电子的平面波基组的动能截断设置为520 eV。基于 $1 \times 2 \times 1$ 的超胞,采用 $3 \times 7 \times 10$ 的k点网格进行优化和性质计算,能量收敛极限为 10^{-5} eV,结构优化的收敛极限为0.5 eV/nm。

3 结果与讨论

3.1 微观形貌与晶相分析

在相同的工艺条件下,制备了掺杂不同稀土发光离子的 $\text{NaYF}_4:0.2\text{Yb}/0.02\text{Er}$ (Yb/Er)、 $\text{NaYF}_4:0.2\text{Yb}/0.02\text{Ho}$ (Yb/Ho)、 $\text{NaYF}_4:0.2\text{Yb}/0.005\text{Tm}$ (Yb/Tm)核纳米晶,然后通过逐层包壳法制备得到三组不同惰性壳层组成的核壳纳米晶: $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{A}@\text{NaGdF}_4$ (Yb/A@Gd)、 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{A}@\text{NaYF}_4$ (Yb/A@Y)、 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{A}@\text{NaLuF}_4$ (Yb/A@Lu)。图1为这些样品的TEM图和平均粒径图。Yb/Er、Yb/Ho、Yb/

Tm三种裸核纳米晶的形貌均一,分散良好,平均粒径分别为33.8、32.3、27.1 nm(粒径分布如补充文件图S1所示)。掺杂不同发光离子对纳米晶的生长有一定影响,粒径略有不同。同一核纳米晶包覆不同惰性壳层获得的核壳结构纳米晶平均粒径相近,以 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Ho}@\text{NaLnF}_4$ 为例,Yb/Ho核纳米晶的平均粒径为32.3 nm,Yb/Ho@Gd、Yb/Ho@Y、Yb/Ho@Lu核壳纳米晶的平均尺寸分别为45.0、45.0、44.9 nm(图1(f)~(i))。表明所包覆的 NaGdF_4 、 NaYF_4 、 NaLuF_4 惰性壳层的平均厚度均约为6.4 nm,确保了不同惰性壳层样品中活性核与表面配体之间具有相同的空间距离,从而有助于上转换发光性能的直接对比。随着惰性壳层的包覆,核壳结构纳米晶形貌发生变化。如图1所示,有些Yb/A@Gd核壳结构的纳米晶颗粒形貌不规则,表明 NaGdF_4 壳层生长存在各向异性。相比之下, NaYF_4 和 NaLuF_4 壳层都保持了均匀外延生长的状态,核壳纳米晶形貌较为规则,壳厚均匀性较好。

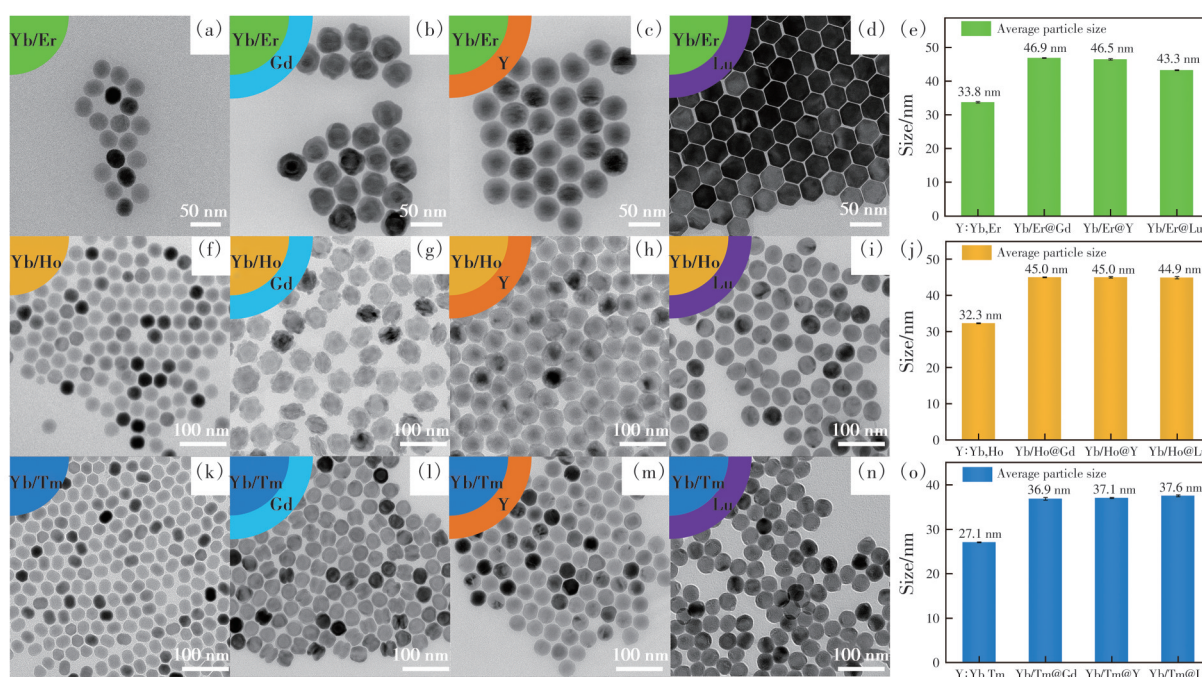


图1 上转换纳米晶的TEM图和平均粒径图:(a)Yb/Er,(b)Yb/Er@Gd,(c)Yb/Er@Y,(d)Yb/Er@Lu,(e)为(a)~(d)图纳米晶平均粒径图;(f)Yb/Ho,(g)Yb/Ho@Gd,(h)Yb/Ho@Y,(i)Yb/Ho@Lu,(j)为(f)~(i)图纳米晶平均粒径图;(k)Yb/Tm,(l)Yb/Tm@Gd,(m)Yb/Tm@Y,(n)Yb/Tm@Lu,(o)为(k)~(n)图纳米晶平均粒径图

Fig.1 TEM images and average particle size of upconversion nanocrystals: (a) Yb/Er, (b) Yb/Er@Gd, (c) Yb/Er@Y, (d) Yb/Er@Lu, (e) average particle size of panels (a)~(d); (f) Yb/Ho, (g) Yb/Ho@Gd, (h) Yb/Ho@Y, (i) Yb/Ho@Lu, (j) average particle size of panels (f)~(i); (k) Yb/Tm, (l) Yb/Tm@Gd, (m) Yb/Tm@Y, (n) Yb/Tm@Lu, (o) average particle size of panels (k)~(n)

图2((a)~(h))给出了Yb/Er@Gd和Yb/Er@Lu核壳结构纳米晶的HAADF-STEM图和EDS元素

面扫图。对于这两种核壳结构纳米晶,Yb元素富集在核壳结构的中心区域,Gd和Lu集中分布在外

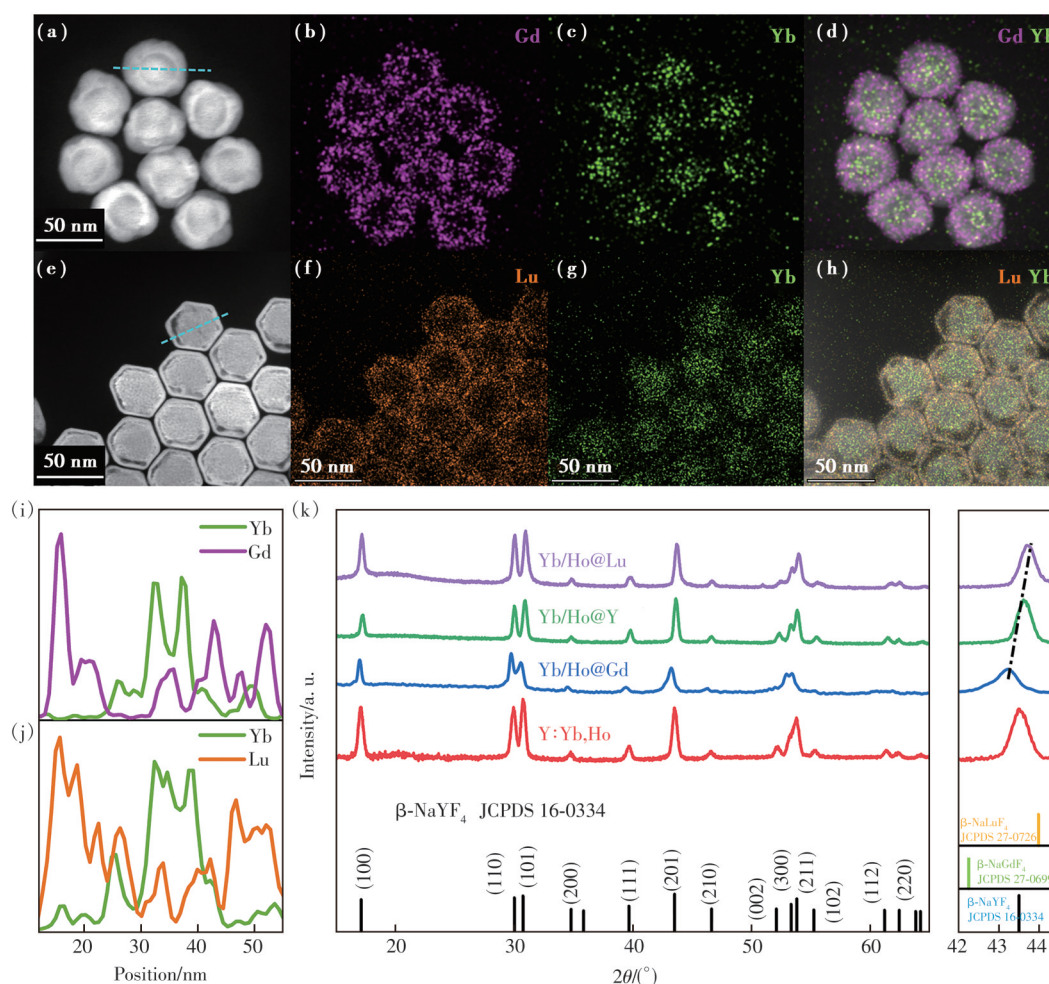


图2 Yb/Er@Gd的(a)HAADF-STEM图和(b)~(d)EDS面扫图;Yb/Er@Lu的(e)HAADF-STEM图和(f)~(h)EDS面扫图;(i),(j)Yb/Er@Gd和Yb/Er@Lu的EDS线分析图;(k)NaYF₄:Yb/Ho@NaLnF₄核壳结构纳米晶的XRD图

Fig.2 (a)HAADF-STEM and (b)~(d)EDS mapping images of Yb/Er@Gd. (e)HAADF-STEM and (f)~(h)EDS mapping images of Yb/Er@Lu. (i), (j)EDS line scan analysis of Yb/Er@Gd and Yb/Er@Lu. (k)XRD patterns of NaYF₄:Yb/Ho@NaLnF₄ core/shell nanocrystals

层,表明核壳结构纳米晶成功合成,且惰性壳层包覆均匀完整。图2(i)、(j)的EDS元素线分析图表明,Yb³⁺离子主要集中分布在核壳结构纳米晶的内部,但均存在少量向壳层扩散的现象。在核壳纳米晶合成过程中,核内离子可能通过界面扩散或者溶解再沉积等途径进入惰性壳层内,但鉴于本文中三种惰性壳层包覆工艺条件完全一致,Yb³⁺向壳层迁移程度对这三种惰性壳层而言亦应相同,故Yb³⁺迁移并非导致这些核壳结构纳米晶性能差异的主导因素。

采用XRD表征来确定核壳结构纳米晶的晶相。以NaYF₄:Yb/Ho@NaLnF₄为例(图2(k)),所有样品的XRD衍射峰均与标准β-NaYF₄的PDF卡片(JCPDS 16-0334)相对应,表明它们的晶体结构都是六方晶系。Yb/Ho@Gd的衍射峰向低

角度方向移动,Yb/Ho@Lu的衍射峰向高角度方向移动,这与Gd、Y、Lu离子之间的半径差异有关,半径从大到小依次为Gd>Y>Lu^[27-28]。NaYF₄:Yb/Er@NaLnF₄和NaYF₄:Yb/Tm@NaLnF₄纳米晶的XRD图谱表现出类似的规律(补充文件图S2)

3.2 上转换发光性能

图3(a)为NaYF₄:Yb/Ho@NaLnF₄核壳纳米晶分散在环己烷溶液中的上转换发射光谱,光谱由540 nm的绿光发射和645 nm的红光发射组成,分别来自Ho³⁺的⁵F₄/⁵S₂→⁵I₈和⁵F₅→⁵I₈能级跃迁。与裸核纳米晶相比,所有核壳纳米晶的上转换发光强度都大幅增强(补充文件图S3),表明惰性壳层成功包覆,并能够有效抑制表面猝灭效应。图3(b)为NaYF₄:Yb/Ho@NaLnF₄的上转换发光积分强度,三种核壳结构纳米晶表现出不同的上转换发

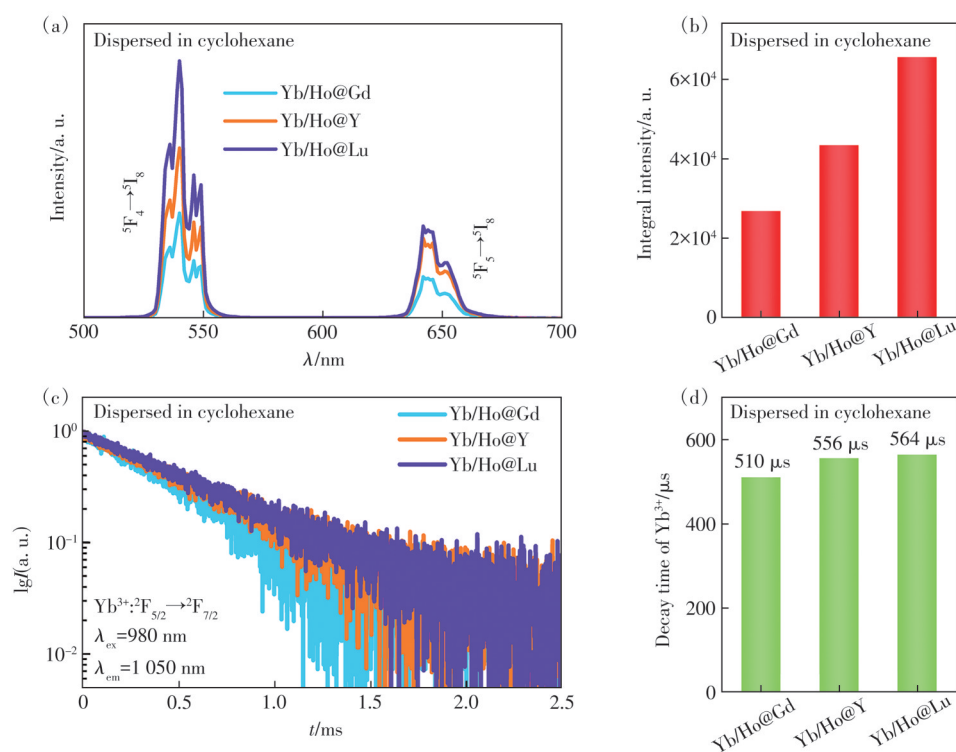


图3 NaYF₄:Yb/Ho@NaLnF₄ (Ln=Gd, Y, Lu)核壳纳米晶分散于环己烷中的(a)上转换发射光谱,(b)积分发光强度,(c) Yb³⁺发光衰减曲线(λ_{em} =1 050 nm)和(d)Yb³⁺发光寿命统计图,激发光为980 nm激光

Fig.3 (a)Upconversion emission spectra, (b)integrated intensity, (c)luminescent decay curves of Yb³⁺ at 1 050 nm and (d) Yb³⁺ lifetime of NaYF₄:Yb/Ho@NaLnF₄ (Ln=Gd, Y, Lu) core/shell nanocrystals dispersed in cyclohexane under 980 nm laser excitation

光强度。Yb/Ho@Lu具有最强的上转换发光强度,其次是Yb/Ho@Y,而Yb/Ho@Gd上转换发光强度最低。具体而言,Yb/Ho@Lu核壳纳米晶上转换发光强度约为Yb/Ho@Gd的2.5倍。结果表明,不同惰性壳层对表面猝灭的抑制能力存在显著差异。

在Yb/A(A=Er, Ho, Tm)共掺杂的上转换纳米晶中,Yb³⁺离子为敏化剂,其吸收激发光后将能量传递给激活剂离子A,产生上转换发光。Yb³⁺吸收激发光后,能量的释放主要有三条路径:Yb³⁺斯托克斯发光、Yb³⁺非辐射跃迁和Yb³⁺向相邻激活剂离子的能量传递。因此,Yb³⁺发光寿命 τ 满足以下关系:

$$\frac{1}{\tau} = W_R + W_{NR} + W_{ET}, \quad (1)$$

其中, W_R 为Yb³⁺辐射跃迁速率, W_{ET} 表示Yb³⁺向Er³⁺、Ho³⁺、Tm³⁺等激活剂离子的能量传递速率, W_{NR} 为Yb³⁺非辐射跃迁速率。对于特定A离子的NaYF₄:Yb/A@NaLnF₄核壳结构纳米晶,不同惰性壳层的包覆不会改变Yb³⁺自身辐射跃迁速率 W_R 以及Yb³⁺到激活剂离子的能量传递速率 W_{ET} ,因此上

转换发光强度和发光寿命 τ 的变化仅取决于非辐射跃迁速率 W_{NR} 的改变。影响 W_{NR} 的主要机制包括核纳米晶晶格振动耦合引起的非辐射跃迁,以及表面吸附基团引起的猝灭作用,前者也不依赖于惰性壳层的具体组成。因此,测试Yb³⁺发光寿命 τ 的变化,可以更准确地考察不同惰性壳层对表面猝灭作用的抑制情况。图3(c)展示了分散在环己烷中的NaYF₄:Yb/Ho@NaLnF₄核壳纳米晶的Yb³⁺发光衰减曲线,图3(d)给出了相应的Yb³⁺发光寿命数值。Yb/Ho@Gd、Yb/Ho@Y和Yb/Ho@Lu核壳纳米晶对应的Yb³⁺发光寿命分别为510 μs 、556 μs 和564 μs 。发光寿命越长,则意味着 W_{NR} 越小,表明表面吸附基团对核内Yb³⁺离子的猝灭作用越弱。NaGdF₄、NaYF₄、NaLuF₄三种惰性壳层对表面猝灭作用的抑制能力依次增强,与上转换光谱结果相吻合。

我们采用配体交换法去除核壳结构纳米晶表面的疏水基团,成功将其分散于具有强猝灭效应的水分子中,进一步对比分析不同惰性壳层对上转换发光性能的影响。水分子振动频率较高,纳米晶表面吸附大量水分子,受到表面猝灭作用

更为严重^[29]。图 4(a)为 NaYF₄:Yb/Ho@NaLnF₄ 核壳纳米晶分散在去离子水中的上转换发射光谱,图 4(b)为对应的上转换发光积分强度。可以看出,Yb/Ho@Lu、Yb/Ho@Y 和 Yb/Ho@Gd 核壳纳米晶的上转换发光强度仍呈现依次降低的趋势,而

且差异更为明显。其中,Yb/Ho@Lu 核壳纳米晶上转换发光强度约为 Yb/Ho@Gd 的 4.1 倍。结果表明,在强猝灭的水相分散体系中,不同惰性壳层对表面猝灭的抑制效果差异更大,对上转换发光性能的影响更为显著。

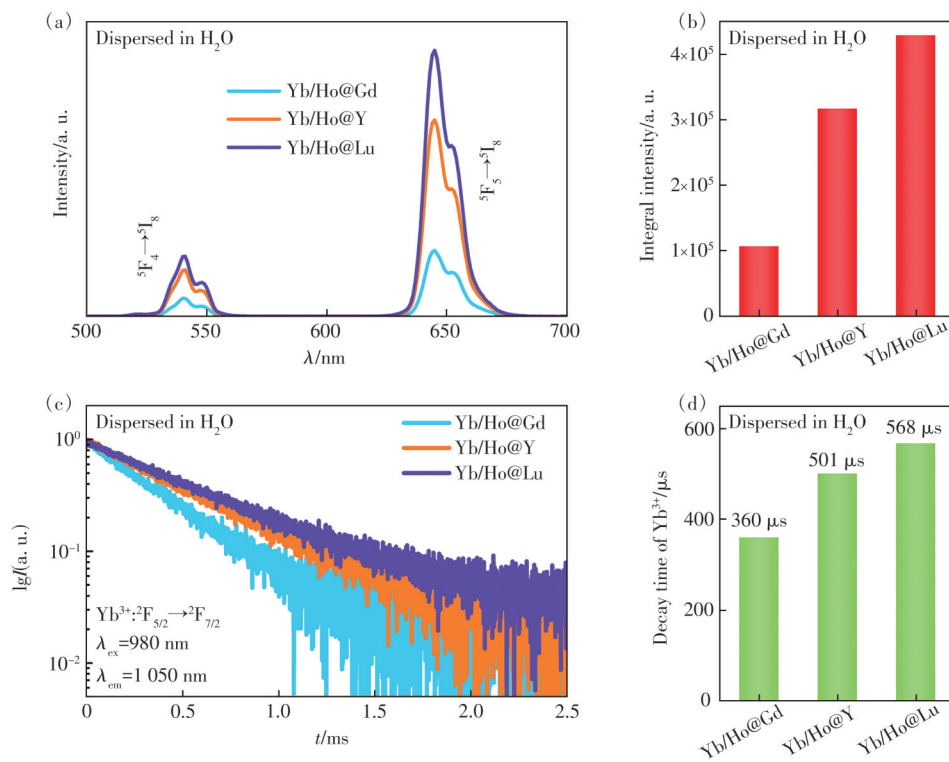


图 4 NaYF₄:Yb/Ho@NaLnF₄ (Ln=Gd, Y, Lu) 核壳纳米晶分散于去离子水中的 (a) 上转换发射光谱, (b) 积分发光强度, (c) Yb³⁺ 发光衰减曲线 ($\lambda_{\text{em}}=1\ 050\ \text{nm}$) 和 (d) Yb³⁺ 发光寿命统计图, 激发光为 980 nm 激光

Fig.4 (a) Upconversion emission spectra, (b) integrated intensity, (c) luminescent decay curves of Yb³⁺ at 1 050 nm and (d) Yb³⁺ lifetime of NaYF₄:Yb/Ho@NaLnF₄ (Ln=Gd, Y, Lu) core/shell nanocrystals dispersed in deionized water under 980 nm laser excitation

图 4(c)为 NaYF₄:Yb/Ho@NaLnF₄ 核壳纳米晶分散在去离子水中的 Yb³⁺ 发光衰减曲线, 图 4(d) 给出了相应的 Yb³⁺ 发光寿命。Yb/Ho@Gd、Yb/Ho@Y 和 Yb/Ho@Lu 三种核壳纳米晶对应的 Yb³⁺ 发光寿命分别为 360 μs 、501 μs 和 568 μs 。与分散在环己烷溶剂中相比, 水分子引发的强表面猝灭效应导致所有样品寿命均呈现下降趋势, 但不同壳层的保护作用存在显著差异: Yb/Ho@Gd 在水体系中 Yb³⁺ 能级寿命降幅最大 (下降~150 μs), 表明其表面猝灭抑制能力最弱; Yb/Ho@Y 的 Yb³⁺ 能级寿命下降~55 μs , 表明 NaYF₄ 惰性壳的保护作用优于 NaGdF₄ 惰性壳; Yb/Ho@Lu 的 Yb³⁺ 寿命在两种分散体系中基本保持一致, 表明 NaLuF₄ 惰性壳层隔离表面吸附基团猝灭作用的能力最强。

为了进一步验证上述惰性壳层的影响规律是

否适用于其他发光核, 我们分别制备了 NaYF₄:Yb/Er@NaLnF₄ 和 NaYF₄:Yb/Tm@NaLnF₄ 核壳结构纳米晶。图 5 为这些纳米晶分散在环己烷和去离子水中的上转换发射强度和 Yb³⁺ 寿命对比, 相应的上转换光谱和发光寿命曲线分别如补充文件图 S4 和 S5 所示。这些结果表现出与 NaYF₄:Yb/Ho@NaLnF₄ 核壳纳米晶相同的规律。对于 Yb/Er、Yb/Ho 和 Yb/Tm 三种核纳米晶, 当分别包覆 NaLuF₄、NaYF₄、NaGdF₄ 惰性壳层时, 核壳结构纳米晶上转换发光强度及 Yb³⁺ 寿命均呈相同的递减趋势, 即 NaLuF₄>NaYF₄>NaGdF₄。而且该变化趋势在强猝灭的水分散体系中更为显著。

图 1 中包覆不同壳层的核壳结构纳米晶的形貌略有不同。为了排除纳米晶形貌或者壳层包覆质量差异带来的影响, 我们通过改变合成工艺 (见

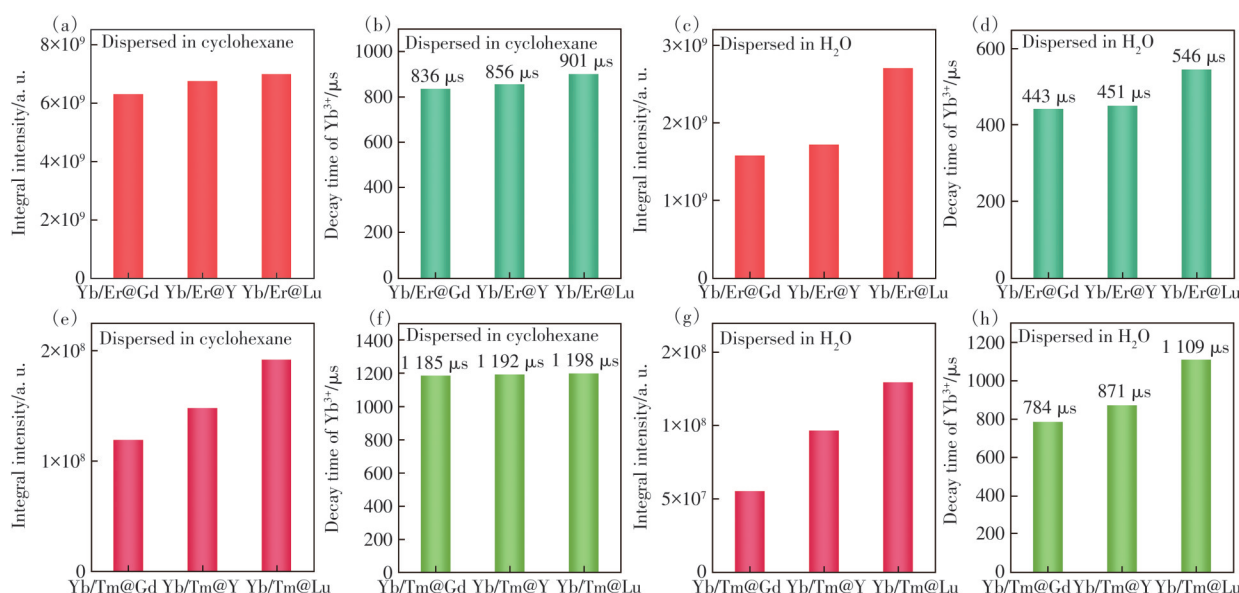


图 5 NaYF₄:Yb/Er@NaLnF₄ 和 NaYF₄:Yb/Tm@NaLnF₄ (Ln=Gd, Y, Lu) 核壳纳米晶分散于环己烷的积分发光强度 ((a), (e)) 和 Yb³⁺ 寿命统计图 ((b), (f)), 分散于去离子水的积分发光强度 ((c), (g)) 和 Yb³⁺ 寿命统计图 ((d), (h))

Fig. 5 Integrated intensity ((a), (e)) and Yb³⁺ lifetime statistics ((b), (f)) of NaYF₄:Yb/Er@NaLnF₄ and NaYF₄:Yb/Tm@NaLnF₄ (Ln=Gd, Y, Lu) dispersed in cyclohexane. Integrated intensity ((c), (g)) and Yb³⁺ lifetime statistics ((d), (h)) of NaYF₄:Yb/Er@NaLnF₄ and NaYF₄:Yb/Tm@NaLnF₄ (Ln=Gd, Y, Lu) dispersed in deionized water

补充文件)分别制备了粒径约为 7 nm 和 15 nm 的 NaGdF₄:Yb/Er 核纳米晶, 然后分别包覆 NaLuF₄、NaYF₄、NaGdF₄ 惰性壳层。其 TEM 图如补充文件图 S6 所示, 以较小粒径的 NaGdF₄:Yb/Er 为核, 所制备的核壳结构纳米晶形貌规整均一, 避免了包覆不同惰性壳层时形貌差异对发光性能的影响。补充文件图 S7 和 S8 分别给出了对应的上转换光谱和 Yb³⁺ 发光寿命曲线, 两组核壳纳米晶的上转换发光强度及 Yb³⁺ 寿命同样表现出 NaLuF₄>NaYF₄>NaGdF₄ 的递减趋势。

这些结果明确表明惰性壳层成分对上转换发光强度也有显著影响, 其中 NaLuF₄ 对表面吸附基团猝灭作用的抑制能力最强。深入研究揭示惰性壳层成分对上转换发光的影响机制, 可为核壳结构上转换纳米晶的壳层优化设计提供指导。

3.3 机理分析

核壳结构纳米晶的能量损耗通道之一源于核内活性稀土离子与表面吸附基团振动之间的偶极矩耦合作用^[20-21], 并且该作用是长程的^[20,30-31]。它们之间的能量传递速率 Γ 可以由费米黄金定则得到^[31-32]:

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} p(i) \left| \left\langle i \left| \frac{\eta}{R^3} \mu_{el} \mu_{vib} \right| f \right\rangle \right|^2 \delta(E_i - E_f), \quad (2)$$

其中 $p(i)$ 为初态 i 的热布居数, E_i 和 E_f 分别表示初

态 i 和终态 f 的能量, η 表示屏蔽因子, μ_{el} 为核内电子跃迁偶极矩, μ_{vib} 为表面高能基团振动偶极矩, R 为耦合距离。通过引入光谱积分 $\int L(\hbar\omega) d(\hbar\omega)$ 、供体 D 与受体 A 之间的距离 R 以及受体 A 的吸收截面系数 $\sigma(\hbar\omega)$, 其中 $\hbar\omega$ 为光子能量, 公式 (2) 可以简化为:

$$\Gamma = \frac{3\eta^2 c^4}{4\pi R^6} \int \frac{L(\hbar\omega) \sigma(\hbar\omega)}{\omega^4} d(\hbar\omega), \quad (3)$$

屏蔽因子 η 用于描述介电屏蔽对供体 D 与受体 A 之间偶极-偶极相互作用的影响, 根据经典静电理论, 其与介电常数具有如下关系^[32]:

$$\eta \approx \frac{3\epsilon_{shell}}{(\epsilon_{in}^D + 2\epsilon_{shell})(\epsilon_{out}^A + 2\epsilon_{shell})}, \quad (4)$$

其中 ϵ_{in}^D 和 ϵ_{out}^A 分别表示供体 D 介质与受体 A 介质的介电常数, ϵ_{shell} 表示供体 D 与受体 A 之间壳层介质的介电常数。结合公式 (3)、(4) 可以看出, 当供体 D 与受体 A 之间介质的介电常数 ϵ_{shell} 满足 $4\epsilon_{shell}^2 > \epsilon_{in}^D \epsilon_{out}^A$ 的条件时, 两者之间的能量传递速率 Γ 随着 ϵ_{shell} 的减小而减小^[32]。在 Yb³⁺/A³⁺ 共掺纳米晶中, 由于 Yb³⁺ 敏化剂浓度高, Yb³⁺ 离子与表面高能基团之间的耦合作用扮演关键角色。上述能量传递速率分析表明纳米晶中 Yb³⁺ 离子与表面吸附基团之间的耦合作用可能与包覆的惰性壳介电常数有关。我们提出了如图 6 所示的模型, 惰性壳层介电常数越小, Yb³⁺ 与表面基团之间的相互

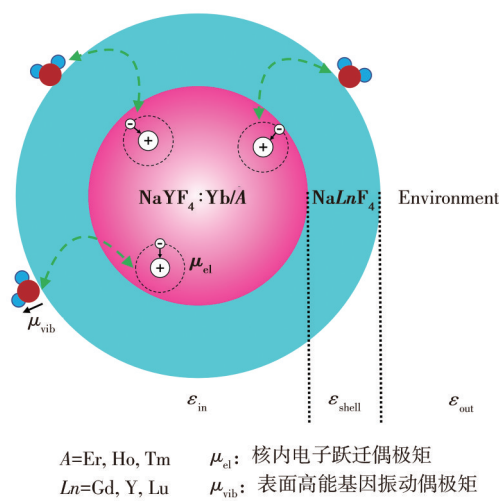


图6 核内发光离子与表面吸附分子基团的电偶极矩相互作用示意图

Fig.6 Schematic diagram of the electric dipole interaction between luminescent ions in the core and surface-adsorbed molecular ligands

作用越弱,即表面吸附基团的猝灭作用越小,上转换发光性能越优异。

通过第一性原理计算得到了三类惰性壳层材料在可见光频率下的相对介电常数。以 β -NaYF₄为例,首先计算NaYF₄材料中电子和离子的介电函数与频率的关系,然后再根据介电函数求出特定光频下的介电常数,最后进行加和即可得到材料的相对介电常数^[33-34]。三种惰性壳层材料的介电常数具体计算过程详见补充文件。表1列出了三种惰性壳层材料可见光频率下的介电常数 ϵ_r ,并分别给出了相应的电子介电常数 ϵ_{ele} 和离子介电常数 ϵ_{ion} ,计算得到的介电常数值从小到大为:NaLuF₄<NaYF₄<NaGdF₄。因此,NaLuF₄惰性壳层相对NaGdF₄惰性壳层产生更强的上转换发光,这可能归因于NaLuF₄具有较小的介电常数,削弱了Yb³⁺离子与表面高能振动基团之间的电偶极矩相互作用,抑制了表面吸附基团的猝灭作用,降低了核壳结构纳米晶中的非辐射能量耗散。

表1 惰性壳层材料在可见光频率下的相对介电常数

Tab. 1 Relative dielectric constant of inert shell materials at visible light frequencies

惰性壳	ϵ_{ion}	ϵ_{ele}	$\epsilon_r = \epsilon_{ion} + \epsilon_{ele}$
NaLuF ₄	2. 015	0. 114 6	2. 13
NaYF ₄	2. 043	0. 517 8	2. 56
NaGdF ₄	2. 112	0. 930 4	3. 04

4 结 论

本文制备了NaYF₄:Yb³⁺/A³⁺@NaLnF₄(A=Er,Ho,Tm,Ln=Gd,Y,Lu)多种核壳结构纳米晶,对比研究了NaLuF₄、NaYF₄和NaGdF₄三种惰性壳层对核壳纳米晶上转换发光性能的影响。实验结果表明,不同惰性壳层纳米晶的上转换发光强度呈现如下变化趋势:NaLuF₄>NaYF₄>NaGdF₄。以环己烷分散环境的Yb/Ho@Ln核壳纳米晶为例,Yb/Ho@Lu核壳纳米晶上转换发光强度约为Yb/Ho@Gd的2.5倍。结合Yb³⁺发光寿命分析,上转换发光强度演变可能归因于不同惰性壳层对表面猝灭效应抑制效果不同。此外,上述发光性能对惰性壳层成分的依赖在高猝灭的水性环境中更为显著,其中,水分散环境下Yb/Ho@Lu核壳纳米晶上转换发光强度约为Yb/Ho@Gd的4.1倍。通过第一性原理计算得到了三种惰性壳层材料的介电常数,NaLuF₄惰性壳具有最小的介电常数。核壳结构纳米晶上转换发光性能可能与惰性壳层的介电常数有关,惰性壳层介电常数小,可以削弱核内活性离子与表面吸附基团的相互作用,抑制表面猝灭作用。本文工作揭示了惰性壳层介电效应对上转换发光过程可能的重要影响,可为高亮度核壳结构上转换纳米晶组分设计提供指导。

本文补充文件和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.20250102>

参 考 文 献:

[1] WEI Y, LU F Q, ZHANG X R, *et al.* Synthesis of oil-dispersible hexagonal-phase and hexagonal-shaped NaYF₄:Yb, Er nanoplates [J]. *Chem. Mater.*, 2006, 18(24): 5733-5737.
[2] ZHOU B, SHI B Y, JIN D Y, *et al.* Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications [J]. *Nat. Nanotech.*, 2015, 10(11): 924-936.
[3] YANG Y, HUANG J S, WEI W, *et al.* Switching the NIR upconversion of nanoparticles for the orthogonal activation of photoacoustic imaging and phototherapy [J]. *Nat. Commun.*, 2022, 13(1): 3149.

- [4] RICHARDS B S, HUDRY D, BUSKO D, *et al.* Photon upconversion for photovoltaics and photocatalysis: a critical review [J]. *Chem. Rev.*, 2021, 121(15): 9165-9195.
- [5] REN W, LIN G G, CLARKE C, *et al.* Optical nanomaterials and enabling technologies for high-security-level anticounterfeiting [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(18): 1901430.
- [6] BOYER J C, VAN VEGGEL F C J M. Absolute quantum yield measurements of colloidal $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} upconverting nanoparticles [J]. *Nanoscale*, 2010, 2(8): 1417-1419.
- [7] GOLDSCHMIDT J C, FISCHER S. Upconversion for photovoltaics-a review of materials, devices and concepts for performance enhancement [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2015, 3(4): 510-535.
- [8] WANG Y. The role of an inert shell in improving energy utilization in lanthanide-doped upconversion nanoparticles [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(22): 10852-10858.
- [9] FAN Y, LIU L, ZHANG F. Exploiting lanthanide-doped upconversion nanoparticles with core/shell structures [J]. *Nano Today*, 2019, 25: 68-84.
- [10] MENG Y J, HUANG D X, LI H, *et al.* Bright single-nanocrystal upconversion at sub 0.5 W cm^{-2} irradiance *via* coupling to single nanocavity mode [J]. *Nat. Photon.*, 2023, 17(1): 73-81.
- [11] GARFIELD D J, BORYS N J, HAMED S M, *et al.* Enrichment of molecular antenna triplets amplifies upconverting nanoparticle emission [J]. *Nat. Photon.*, 2018, 12(7): 402-407.
- [12] ZHAO J B, JIN D Y, SCHARTNER E P, *et al.* Single-nanocrystal sensitivity achieved by enhanced upconversion luminescence [J]. *Nat. Nanotech.*, 2013, 8(10): 729-734.
- [13] LI F, TU L P, ZHANG Y Q, *et al.* Size-dependent lanthanide energy transfer amplifies upconversion luminescence quantum yields [J]. *Nat. Photon.*, 2024, 18(5): 440-449.
- [14] BOGDAN N, VETRONE F, OZIN G A, *et al.* Synthesis of ligand-free colloidal stable water dispersible brightly luminescent lanthanide-doped upconverting nanoparticles [J]. *Nano Lett.*, 2011, 11(2): 835-840.
- [15] RESCH-GENGER U, GORRIS H H. Perspectives and challenges of photon-upconversion nanoparticles-Part I: routes to brighter particles and quantitative spectroscopic studies [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2017, 409(25): 5855-5874.
- [16] HUANG J S, YAN L, LIU S B, *et al.* Dynamic control of orthogonal upconversion in migratory core-shell nanostructure toward information security [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(14): 2009796.
- [17] ANSARI A A, SILLANPÄÄ M. Advancement in upconversion nanoparticles based NIR-driven photocatalysts [J]. *Renew. Sust. Energy Rev.*, 2021, 151: 111631.
- [18] JIN L M, CHEN X, SIU C K, *et al.* Enhancing multiphoton upconversion from $\text{NaYF}_4:\text{Yb/Tm}@\text{NaYF}_4$ core-shell nanoparticles *via* the use of laser cavity [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(1): 843-849.
- [19] 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.
- [20] RABOUW F T, PRINS P T, VILLANUEVA-DELGADO P, *et al.* Quenching pathways in $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} upconversion nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(5): 4812-4823.
- [21] HUANG B R, BERGSTRAND J, DUAN S, *et al.* Overtone vibrational transition-induced lanthanide excited-state quenching in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -doped upconversion nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(11): 10572-10575.
- [22] WANG F, DENG R R, LIU X G. Preparation of core-shell NaGdF_4 nanoparticles doped with luminescent lanthanide ions to be used as upconversion-based probes [J]. *Nat. Protoc.*, 2014, 9(7): 1634-1644.
- [23] LI X M, SHEN D K, YANG J P, *et al.* Successive layer-by-layer strategy for multi-shell epitaxial growth: shell thickness and doping position dependence in upconverting optical properties [J]. *Chem. Mater.*, 2013, 25(1): 106-112.
- [24] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set [J]. *Comp. Mater. Sci.*, 1996, 6(1): 15-50.
- [25] KÄCKELL P, FURTHMÜLLER J, BECHSTEDT F, *et al.* Characterization of carbon-carbon bonds on the $\text{SiC}(001)c(2\times 2)$ surface [J]. *Phys. Rev. B*, 1996, 54(15): 10304-10307.
- [26] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [27] JOHNSON N J J, VAN VEGGEL F C J M. Lanthanide-based heteroepitaxial core-shell nanostructures: compressive *versus* tensile strain asymmetry [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(10): 10517-10527.

- [28] SHI R, BRITES C D S, CARLOS L D. Understanding the shell passivation in Ln^{3+} -doped luminescent nanocrystals [J]. *Small Struct.*, 2022, 3(3): 2100194.
- [29] ARPPE R, HYPPÄNEN I, PERÄLÄ N, *et al.* Quenching of the upconversion luminescence of $NaYF_4: Yb^{3+}, Er^{3+}$ and $NaYF_4: Yb^{3+}, Tm^{3+}$ nanophosphors by water: the role of the sensitizer Yb^{3+} in non-radiative relaxation [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(27): 11746-11757.
- [30] HU Y Q, SHAO Q Y, DONG Y, *et al.* Energy loss mechanism of upconversion core/shell nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(36): 22674-22679.
- [31] AHARONI A, ORON D, BANIN U, *et al.* Long-range electronic-to-vibrational energy transfer from nanocrystals to their surrounding matrix environment [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100(5): 057404.
- [32] ALLAN G, DELERUE C. Energy transfer between semiconductor nanocrystals: validity of Förster's theory [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, 75(19): 195311.
- [33] GAJDOŠ M, HUMMER K, KRESSE G, *et al.* Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology [J]. *Phys. Rev. B*, 2006, 73(4): 045112.
- [34] SOKOLOV V I, ZVYAGIN A V, IGUMNOV S M, *et al.* Determination of the refractive index of β - $NaYF_4/Yb^{3+}/Er^{3+}/Tm^{3+}$ nanocrystals using spectroscopic refractometry [J]. *Opt. Spectrosc.*, 2015, 118(4): 609-613.



王进(2000–),男,浙江宁波人,硕士研究生,2022年于南京理工大学获得学士学位,主要从事稀土上转换发光材料的研究。
E-mail: wangjin3302@seu.edu.cn



邵起越(1979–),男,河南方城人,博士,教授,博士生导师,2006年于南京大学获得博士学位,主要从事微/纳米无机发光材料的研究。
E-mail: qiyueshao@seu.edu.cn