

稀土掺杂纳米材料的单色荧光发射及调制机理

邓子石

湖南科技大学 物理与电子科学学院, 中国·湖南 湘潭 411201

摘要: 稀土掺杂上转换纳米材料因其独特的光学性质在生物成像、光电器件及传感等领域具有广阔应用前景。本文设计合成了核-壳-壳结构的 $\text{NaYF}_4: 5\%\text{Er}@\text{NaLuF}_4: 20\%\text{Yb}$ 纳米颗粒, 通过调控 Yb^{3+} 掺杂浓度实现上转换荧光从绿色到红色的选择性发射。透射电镜和 X 射线衍射表征表明所得纳米颗粒呈六方相结构, 粒径分布均匀。当 Yb^{3+} 掺杂浓度为 20% 时, 样品在 980 nm 激光激发下产生信噪比为 98 的纯绿光发射; 当 Yb^{3+} 掺杂浓度提高至 90% 时, 发射光谱转变为信噪比为 105 的纯红光发射。基于能级布居和能量传递动力学, 提出了浓度调控上转换路径的物理机制, 为稀土纳米探针的荧光颜色工程提供了新思路。

关键词: 稀土掺杂; 上转换发光; 纳米颗粒; 荧光调制; 能量传递

Monochromatic Fluorescence Emission and Modulation Mechanism of Rare-Earth-Doped Nanomaterials

Deng Zishi

School of Physics and Electronic Science, Hunan University of Science and Technology, China Hunan Xiangtan 411201

Abstract: Rare-earth-doped upconversion nanomaterials hold great promise for applications in bioimaging, optoelectronic devices, and sensing due to their unique optical properties. In this study, we designed and synthesized $\text{NaYF}_4: 5\%\text{Er}@\text{NaLuF}_4: 20\%\text{Yb}$ nanoparticles with a core-shell-shell structure, achieving selective upconversion fluorescence emission from green to red by adjusting the Yb^{3+} doping concentration. Transmission electron microscopy and X-ray diffraction characterization confirmed the hexagonal phase structure of the nanoparticles with uniform size distribution. When the Yb^{3+} doping concentration was 20%, the sample exhibited pure green emission with a signal-to-noise ratio of 98 under 980 nm laser excitation; increasing the Yb^{3+} doping concentration to 90% shifted the emission spectrum to pure red light with a signal-to-noise ratio of 105. Based on energy level population and energy transfer kinetics, a physical mechanism for concentration-regulated upconversion pathways was proposed, offering new insights for fluorescence color engineering of rare-earth nanoprobes.

Keywords: Rare earth doping; Upconversion luminescence; Nanoparticles; Fluorescence modulation; Energy transfer

0 引言

上转换发光是一种通过多光子吸收机制将近红外激发光转换为可见光或紫外光的非线性光学过程^[1]。与传统下转换荧光材料相比, 上转换纳米材料具有背景荧光低、光稳定性好、组织穿透深度大等突出优势, 在生物医学成像、光动力治疗、三维显示和太阳能电池等领域引起了广泛研究兴趣^[2-4]。在众多上转换基质材料中, 六方相 NaYF_4 被认为最有效的上转换发光基质之一, 其低声子能量 (约 350 cm^{-1}) 显著降低了激发态的多声子弛豫概率, 有利于提高上转换量子效率^[5]。 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 是上转换研究中最经典的发光离子对: Yb^{3+} 在 980 nm 附近具有大的吸收截面, 充当敏化剂将吸收的能量高效传递给激活剂 Er^{3+} ; Er^{3+} 则通过逐级能量传递实现从 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级到 $^4\text{F}_{7/2}$ 等高能态的布居, 进而产生从绿光 ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) 到红光

($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) 的多波段发射^[6]。

然而, 传统 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺体系通常同时发射绿光和红光, 且各波段相对强度严重依赖于激发功率密度、掺杂浓度和基质环境。实现单一波段的荧光发射——即荧光颜色的精确调制——是上转换发光领域的一个重要挑战。近年来, 研究者尝试通过壳层钝化、离子共掺杂和脉冲激发等方式调控红绿比, 但如何在不改变激发条件的前提下通过材料本征参数实现高信噪比的单色发射仍缺乏系统研究^[7-9]。本文设计合成了 $\text{NaYF}_4: 5\%\text{Er}@\text{NaLuF}_4: x\%\text{Yb}$ 核-壳-壳结构纳米颗粒, 通过改变中间壳层中 Yb^{3+} 的掺杂浓度 (20% vs 90%), 实现了从纯绿光到纯红光的可控转换。实验获得了信噪比高达 98 的绿光和 105 的红光发射, 并通过 XRD 和 TEM 对材料结构进行了系统表征。结合能级跃迁和能量传递竞争关系, 本文提出了基于

Yb^{3+} 浓度调控上转换路径的物理机理, 为稀土纳米材料的单色荧光工程提供了实验依据和理论指导。

1 实验与测试

1.1 材料合成

采用热分解法合成 $\text{NaYF}_4: 5\%\text{Er}@ \text{NaLuF}_4: x\%\text{Yb}@ \text{NaYF}_4$ 核-壳-壳结构纳米颗粒。以稀土氯化物 ($\text{RECl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{RE}=\text{Y}$ 、 Er 、 Lu 、 Yb) 为前驱体, 油酸和十八烯为溶剂, 在氩气保护下于 300°C 高温反应 1 小时。首先合成 $\text{NaYF}_4: 5\%\text{Er}$ 核纳米晶, 随后通过逐层外延生长法依次包覆 $\text{NaLuF}_4: x\%\text{Yb}$ 中间壳层和 NaYF_4 惰性外壳层。产物经乙醇沉淀、环己烷分散反复洗涤三次, 最终分散于环己烷中备用。为系统研究 Yb^{3+} 浓度对上转换荧光颜色的调制效应, 分别制备了中间壳层 Yb^{3+} 掺杂浓度为 20% 和 90% 的两种样品。

1.2 表征方法

透射电子显微镜 (TEM) 图像采用 JEOL JEM-2100F 型透射电镜在 200 kV 加速电压下采集, 用于观察纳米颗粒的形貌和尺寸分布。X 射线衍射 (XRD) 图谱采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪测定, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射 ($\lambda=0.15418 \text{ nm}$), 扫描范围 $2\theta=10^\circ-80^\circ$, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA。上转换荧光光谱由配备 980 nm 连续波激光器的 Edinburgh Instruments FLS1000 型荧光光谱仪记录, 激发功率密度固定为 5 W/cm^2 。荧光信噪比定义为发射峰强度与背景噪声均方根之比。

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构表征

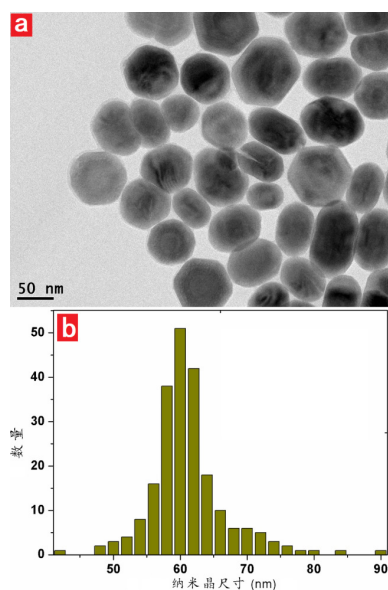


图1 (a) 稀土掺杂纳米颗粒 ($\text{NaYF}_4: 5\%\text{Er}@ \text{NaLuF}_4: 20\%\text{Yb}@ \text{NaYF}_4$) 的透射电镜成像。(b) 颗粒尺寸分布图。

图1 (a) 展示了 $\text{NaYF}_4: 5\%\text{Er}@ \text{NaLuF}_4: 20\%\text{Yb}@ \text{NaYF}_4$ 纳米颗粒的透射电镜图像。可以清晰地观察到纳米颗粒呈均匀的球形或类球形形貌, 尺寸均一, 分散性良好, 无明显团聚现象。核-壳-壳结构在图像中呈现出良好的衬度差异, 表明各壳层成功包覆。图1 (b) 的粒径统计分布图显示颗粒尺寸主要集中在 58–62 nm 范围内, 平均粒径约为 60 nm, 尺寸分布较窄, 说明合成过程具有良好的可控性和重复性。这种均匀的纳米尺寸有利于后续的生物应用和溶液分散。

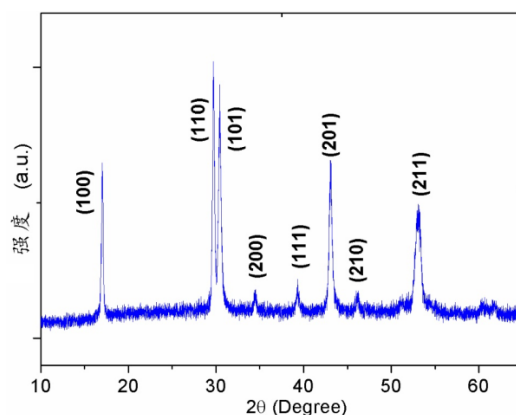


图2 稀土掺杂纳米颗粒 ($\text{NaYF}_4: 5\%\text{Er}@ \text{NaLuF}_4: 20\%\text{Yb}@ \text{NaYF}_4$) 的XRD衍射图谱

图2 为所合成纳米颗粒的 X 射线衍射图谱。所有衍射峰位置均与六方相 NaYF_4 的标准卡片 (JCPDS No. 16-0334) 高度吻合, 未观察到任何杂质相的特征衍射峰。位于 $2\theta=17.3^\circ$ 、 30.0° 、 30.7° 、 43.5° 、 53.7° 和 55.2° 处的衍射峰分别对应于 (100)、(110)、(101)、(201)、(210) 和 (211) 晶面。衍射峰尖锐且强度较高, 表明所得纳米颗粒结晶性良好。由于 Lu^{3+} 部分取代 Y^{3+} 引起晶格常数微小变化, 各衍射峰相对于纯 NaYF_4 略有宽化, 但整体晶体结构未发生改变。这一结果证实了核-壳界面外延生长的成功, 各组分之间晶格匹配良好。

2.2 单色绿光发射

图3 (a) 为中间壳层 Yb^{3+} 掺杂浓度为 20% 的样品在 980 nm 激光激发下的荧光发射照片。可以直观地看到, 纳米颗粒分散液发出明亮的绿色可见光, 颜色纯正, 肉眼几乎观察不到红色成分。对应的上转换荧光光谱 (图3 (b)) 进一步验证了这一观察结果: 光谱主要由位于 520–540 nm 和 540–560 nm 的两个绿色发射带组成, 分别对应于 Er^{3+} 的 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁。值得特别指出的是, 在红光波段 (640–680 nm, 对应于 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁) 几乎检测不到发射峰, 绿色发射的信噪比高达 98, 表明该样品实现了真正意义上的单色绿光

发射。

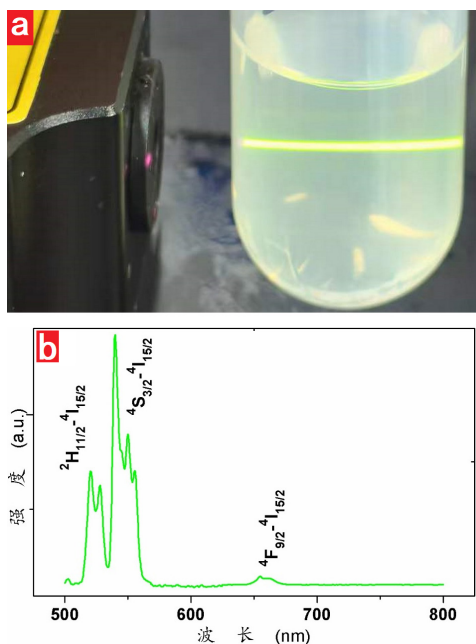


图3 (a) 稀土掺杂纳米颗粒 ($\text{NaYF}_4:5\%\text{Er}@\text{NaLuF}_4:20\%\text{Yb}$) 的绿色荧光发射照片。(b) 对应 (a) 的绿色荧光光谱。

从能量传递角度分析,当中间壳层 Yb^{3+} 掺杂浓度为 20% 时, Yb^{3+} 离子之间的平均间距较大,激发能量主要通过单步能量传递从 Yb^{3+} 转移给邻近的 Er^{3+} 离子。 Er^{3+} 被激发至 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级后,可进一步吸收第二个光子跃迁至 $^4\text{F}_{7/2}$ 能级,随后无辐射弛豫至 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级,最终产生绿色荧光。由于 Yb^{3+} 浓度较低, Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级向 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的共振能量传递概率较小,因此红光发射通道 ($^4\text{F}_{9/2}$ 能级主要通过 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的进一步激发布居) 被有效抑制。此外, NaYF_4 惰性外壳层有效隔绝了表面淬灭中心,减少了表面缺陷引起的非辐射弛豫,进一步保证了绿色发射的高纯度。

2.3 单色红光发射

当中间壳层 Yb^{3+} 掺杂浓度提高至 90% 时,上转换发光颜色发生了显著变化。图 4 (a) 的荧光照片显示,同样在 980 nm 激发下,纳米颗粒分散液呈现出鲜艳的红色发光。图 4 (b) 的荧光光谱表明,红光发射峰位于 660 nm 附近 ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$),信噪比达到 105,而绿光发射被完全淬灭。这一结果表明,通过单纯增加 Yb^{3+} 掺杂浓度即可实现从上转换绿光到红光的完全转换,且红光纯度极高。

该现象的物理机制可归因于高浓度 Yb^{3+} 掺杂引起的交叉弛豫过程。当 Yb^{3+} 掺杂浓度从 20% 升高至 90% 时, Yb^{3+} 间平均间距显著减小,促进了 Yb^{3+} 子晶格中激发能量沿离子链的快速迁移。高浓度 Yb^{3+} 环境极大地增强了两

种关键能量传递过程的概率:其一是从 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级到相邻 Yb^{3+} 的能量反向传递 ($^4\text{I}_{11/2} (\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{7/2} (\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^4\text{I}_{15/2} (\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{5/2} (\text{Yb}^{3+})$),该过程有效地将 Er^{3+} 的激发能转移到 Yb^{3+} 子晶格中暂时存储;其二是随后这些高能 Yb^{3+} 将能量传递给处于 $^4\text{I}_{13/2}$ 亚稳态的 Er^{3+} 离子,使其进一步激发至 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级。由于 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级 (红光发射上能级) 主要通过 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级的再激发布居,而绿色发射上能级 ($^2\text{H}_{11/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2}$) 的布居通道被上述反向能量传递所削弱,最终导致绿光被强烈淬灭、红光成为绝对主导的发射路径。

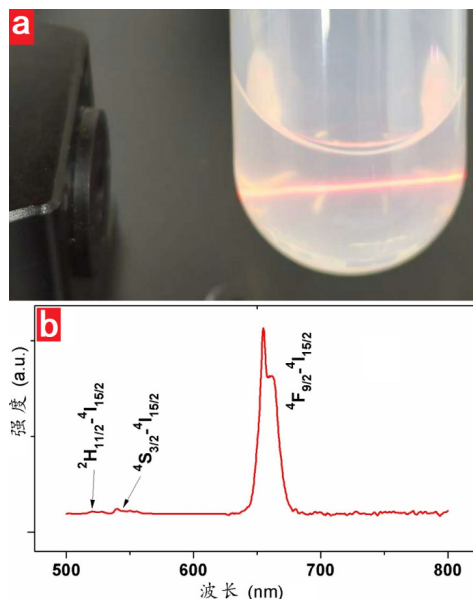


图4 (a) 稀土掺杂纳米颗粒 ($\text{NaYF}_4:5\%\text{Er}@\text{NaLuF}_4:90\%\text{Yb}$) 的红色荧光发射照片。(b) 对应 (a) 的红色荧光光谱。

值得强调的是,本研究中绿光和红光的信噪比分别达到 98 和 105,远超大多数文献报道的上转换单色发光体系。这得益于精心设计的核-壳-壳结构: NaYF_4 内核保证了 Er^{3+} 的均匀掺杂和晶体场环境的稳定性; NaLuF_4 中间层为 Yb^{3+} 浓度调控提供了独立的掺杂平台,避免了核中 Yb^{3+} 浓度变化对晶体质量的不利影响; NaYF_4 惰性外壳层有效钝化了表面缺陷,抑制了浓度淬灭和非辐射弛豫通道。

综合上述结果,本文提出的 Yb^{3+} 浓度调制上转换路径的物理图像可归纳如下:在低 Yb^{3+} 浓度 (20%) 条件下,能量传递以从单个 Yb^{3+} 到 Er^{3+} 的简单两步上转换为主, Er^{3+} 的 $^2\text{H}_{11/2}/^4\text{S}_{3/2}$ 能级获得有效布居,绿光占主导;在高 Yb^{3+} 浓度 (90%) 条件下, Yb^{3+} 子晶格中激发能量离域化程度增强, $\text{Er}^{3+} \leftrightarrow \text{Yb}^{3+}$ 之间的交叉弛豫和反向能量传递过程占据优势,将激发流强制导向 $^4\text{F}_{9/2}$ 能级,从而获得纯红光发射。这一机制可以通过改变壳层 Yb^{3+} 掺杂浓度而不改变激发条件和基质组成即可实现荧光颜色的精确调控,

为稀土上转换纳米材料的荧光工程提供了一种简便而有效的策略。

3 结语

本文成功合成了 $\text{NaYF}_4:5\%\text{Er}@\text{NaLuF}_4:x\%\text{Yb}@\text{NaYF}_4$ 核-壳-壳结构上转换纳米颗粒, 系统研究了中间壳层 Yb^{3+} 掺杂浓度对上转换荧光颜色的调制效应。当 Yb^{3+} 掺杂浓度为 20% 时, 样品在 980 nm 激发下产生纯绿色上转换发射, 信噪比达到 98; 当 Yb^{3+} 掺杂浓度提高至 90% 时, 发光颜色完全转变为纯红色, 信噪比高达 105。两种样品均实现了单一波段的单色荧光发射。基于能级布居动力学分析, 提出低浓度 Yb^{3+} 时两步能量传递主导绿光发射、高浓度 Yb^{3+} 时交叉弛豫和反向能量传递触发红光发射的物理机制。本研究为稀土上转换纳米材料的荧光颜色工程提供了新的设计思路, 所制备的高信噪比单色发光纳米颗粒在生物成像和多重检测等领域具有潜在应用价值。

参考文献:

[1] Auzel F. Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids[J]. Chemical Reviews, 2004, 104(1): 139-174.

[2] Wang F, Liu X G. Upconversion multicolor fine-tuning: visible to near-infrared emission from lanthanide-doped NaYF_4 nanoparticles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(17): 5642-5643.

[3] Chen G Y, Qiu H L, Prasad P N, et al. Upconversion nanoparticles: design, nanochemistry, and applications in theranostics[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(10): 5161-5214.

[4] Zhou B, Shi B Y, Jin D Y, et al. Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications[J]. Nature Nanotechnology, 2015, 10(11): 924-936.

[5] Suyver J F, Grimm J, van Veen M K, et al. Upconversion spectroscopy and properties of NaYF_4 doped with Er^{3+} , Tm^{3+} and/or Yb^{3+} [J]. Journal of Luminescence, 2006, 117(1): 1-12.

[6] Pollnau M, Gamelin D R, L ü thi S R, et al. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems[J]. Physical Review B, 2000, 61(5): 3337-3346.

[7] Li Z Q, Zhang Y. An efficient and user-friendly method for the synthesis of hexagonal-phase $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$, Er/Tm nanocrystals with controllable shape and upconversion fluorescence[J]. Nanotechnology, 2008, 19(34): 345606.

[8] Wang J, Deng R R, Macdonald M A, et al. Enhancing multiphoton upconversion through energy migration at the interface of core-shell nanocrystals[J]. Nature Materials, 2014, 13(2): 157-162.

[9] Wen H L, Zhu H, Chen X, et al. Upconverting near-infrared light through energy management in core-shell-shell nanoparticles[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(50): 13419-13423.

作者简介: 邓子石 (2001.06-), 女, 汉族, 湖南省湘潭市, 湖南科技大学物理与电子科学学院, 硕士研究生, 研究方向: 稀土发光材料。