

NaErF₄:Tm³⁺在1 550 nm激发下的 上转换发光与光致发热特性

郑鸿燕, 庞涛, 须玲娜, 赵佳瑞, 汪倩倩

(湖州师范学院 理学院, 浙江 湖州 313000)

摘 要:采用水热法制备六方相稀土氟化物微晶——NaErF₄:Tm³⁺. 在第二生物窗口辐射(1 550 nm)下, 其发射高强度的第一生物窗口辐射, 即远红光和近红外光. 由于自敏化剂 Er³⁺ 的浓度高达 98.5%, 所以上转换发光会伴随着高强度的光致热效应. 研究显示, 六方相 NaErF₄:Tm³⁺ 微晶是一种潜在的具有“双生物窗口”特征的稀土光加热器.

关键词:上转换发光; 光致发热; Er³⁺ 敏化

中图分类号:O482

文献标志码:A

文章编号:1009-1734(2022)10-0021-06

0 引言

近年来, 稀土上转换材料引起越来越多研究人员的关注. 人们普遍认为, 稀土上转换材料的发光效率在很大程度上取决于基质材料的最大声子能量, 而氟化物具有最大声子能量低的特性, 因此被认为是一种能够高效提高上转换发光效率的上转换基质材料^[1-3]. 但由于存在反 Stokes 位移能量损失和较低的上转换量子效率, 上转换发光总会伴随热量的产生^[4]. 最近多位学者报道, 这种伴随热效应的上转换发光材料, 是一种潜在的荧光自标识加热器, 其在肿瘤热疗等方面展现出巨大的应用潜力^[5-7].

根据能量守恒定律, 要实现高强度光致发热, 首要的前提是吸收高强度辐射能, 即上转换敏化剂的选择至关重要. 在众多镧系离子中, 适合用作上转换敏化剂的离子主要包括 Yb³⁺、Er³⁺ 和 Nd³⁺. 其中, Yb³⁺ 在 980 nm 的吸收截面最大, 约为 $1.2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ^[8]; Er³⁺ 在 1 550 nm 的吸收截面最大, 约为 $6.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ^[9]; Nd³⁺ 在 808 nm 的吸收截面最大, 约为 $1.2 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ ^[10]. 尽管 Nd³⁺ 具有最大的吸收截面, 但其无法用于直接敏化常用的上转换激活剂. 与 Yb³⁺ 相比, Er³⁺ 不但具有更大的吸收截面, 而且其对应的激发波长位于第二生物窗口. 这意味着, 借助邻近 Er³⁺ 的交叉弛豫调控“第一生物窗口”的红光发射^[11], 有助于设计“双生物窗口”(激发和发射波长均位于生物窗口)的功能材料. 事实上, 除了吸收截面外, 离子中心掺杂浓度的高低也关系到辐射能的吸收. 因此, 研究人员习惯通过掺杂高浓度的敏化剂来改善稀土光加热器的发热特性. 然而, 伴随着离子间距的缩短, 简单的高浓度掺杂势必会引起能量转移或交叉弛豫等猝灭发光过程^[12-13]. Liu 等在研究 NaErF₄ 在 980 nm 激发下的上转换发光时, 借助异类 Tm³⁺, 对 Er³⁺ 能量转移的阻断效应, 成功克服了上转换发光的浓度猝灭问题^[14]. 基于该研究结果, 我们有理由相信, NaErF₄:Tm³⁺ 在 1 550 nm 激发下, 不但具有良好的光热转换特性, 而且具有高效的上转换发光. 但遗憾的是, 至今未见相关报道. 本文借助水热法合成六方相 NaErF₄:Tm³⁺ 微晶, 并研究其在 1 550 nm 辐射下的上转换发光和光致发热特性.

收稿日期:2022-00-00

基金项目:国家级大学生创新创业训练计划项目(202110347027); 浙江省大学生科技创新活动计划(新苗人才计划)(2021R431011).

通信作者:庞涛, 博士, 讲师, 研究方向: 稀土发光与器件物理. E-mail: tpang@126.com

1 实验方法

1.1 $\text{NaErF}_4:0\%\text{Tm}^{3+}$ 和 $\text{NaErF}_4:1.5\%\text{Tm}^{3+}$ 的水热合成

根据目标产物的化学计量比,称取适量的 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,以及 2 倍量摩尔数的柠檬酸,用去离子水配制成 20 mL 溶液;在磁力搅拌下,在溶液中迅速添加 20 mL 的 NaF 水溶液,其中 F⁻与稀土离子的摩尔比为 10:1;继续搅拌 20 min 后,将反应液体转移到 50 mL 高压釜中,200 °C 恒温 12 h,待自然冷却至室温后,通过离心洗涤收集所得产物;在 60 °C 的环境下干燥 12 h,获得白色粉末状样品。

1.2 表征

采用 D/MAX2500V 型 X-射线衍射仪对实验产物进行物相分析,测试参数为 Cu-K α 射线源($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$),管压为 40 KV,管流为 200 mA,扫描速度为 8 °/min. 利用 JSM-7500 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的表观形貌. 上转换光谱由配备了功率可调 1550 nm 连续波激光二极管(LD)的 Hitachi F4600 分光光度计记录. FLIR 280 红外热像仪用于读取激光辐射点的温度。

2 结果与讨论

2.1 NaErF_4 的结构与形貌

由图 1 可知, $\text{NaErF}_4:0\%\text{Tm}^{3+}$ 和 $\text{NaErF}_4:1.5\%\text{Tm}^{3+}$ 的 XRD 谱与六方相 NaYF_4 的标准数据(JCPDS27-0689)匹配良好. 这表明 Tm^{3+} 掺杂并不会破坏 NaErF_4 的晶体结构,其归因于 NaErF_4 和 NaTmF_4 相同的晶体结构和相近的晶格常数。

为明确所得产物的表观形貌,图 2 给出了两个样品的 SEM 照片. 参照我们最近的研究结果,即团聚体的形成与小晶粒的聚集生长有关^[15],可以得出,与 $\text{NaErF}_4:0\%\text{Tm}^{3+}$ 相比, $\text{NaErF}_4:1.5\%\text{Tm}^{3+}$ 更大的颗粒尺寸表明 Tm^{3+} 掺杂有利于颗粒生长. 据 Liu 等报道,六方相 NaLnF_4 (Ln 代表稀土)的颗粒尺寸强烈依赖于掺杂离子的半径,当掺杂离子半径大于 Ln^{3+} 半径时,颗粒尺寸减小,反之颗粒尺寸增大^[16]. 在本研究中, Tm^{3+} 半径(六配位时 $r = 0.88 \text{ \AA}$)略小于 Er^{3+} 半径(六配位时 $r = 0.89$)^[17],因此产物的颗粒尺寸随着 Tm^{3+} 的引入而逐渐增大。

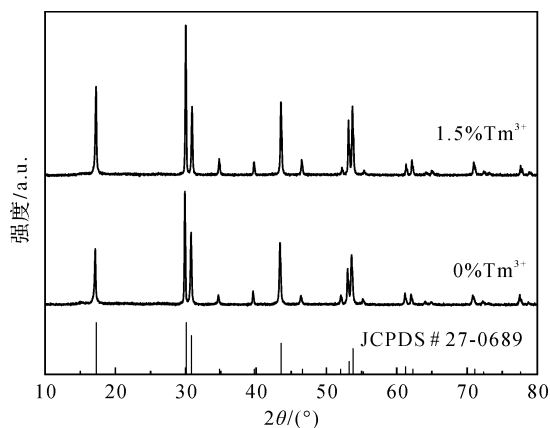


图 1 $\text{NaErF}_4:0\%\text{Tm}^{3+}$ 和 $\text{NaErF}_4:1.5\%\text{Tm}^{3+}$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{NaErF}_4:0\%\text{Tm}^{3+}$ and $\text{NaErF}_4:1.5\%\text{Tm}^{3+}$

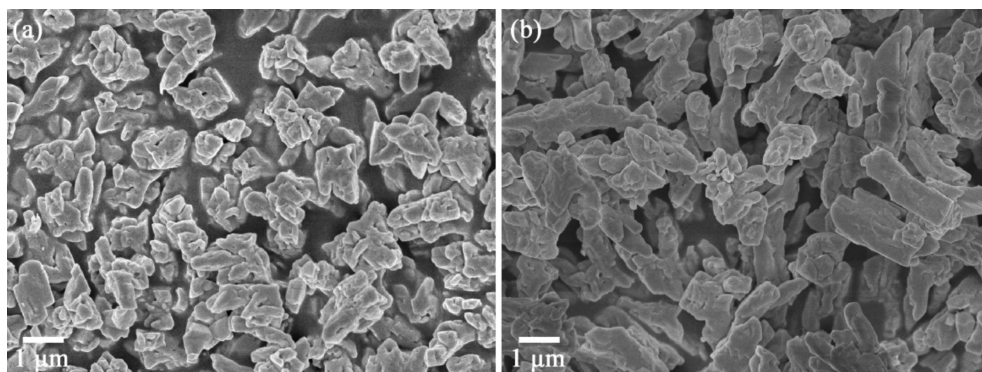


图 2 $\text{NaErF}_4:0\%\text{Tm}^{3+}$ (a) 和 $\text{NaErF}_4:1.5\%\text{Tm}^{3+}$ (b) 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of $\text{NaErF}_4:0\%\text{Tm}^{3+}$ (a) and $\text{NaErF}_4:1.5\%\text{Tm}^{3+}$ (b)

2.2 NaErF₄ 在 1550 nm 激发下的上转换发光

图 3 为 NaErF₄:0%Tm³⁺ 和 NaErF₄:1.5%Tm³⁺ 在 1 550 nm 红外辐射下的上转换发光光谱. 由图 3 可知, 两个样品均发射强的近红外发射 (⁴I_{9/2} → ⁴I_{15/2}) 和红光发射 (⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2}), 以及微弱的绿光发射 (²H_{11/2}/⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}), 且 Tm³⁺ 掺杂能够引起上转换发光的急剧增强, 近红外和红光发射的增益因子分别为 36 和 55. 红光和近红外光均位于生物第一窗口, 所以 NaErF₄:1.5%Tm³⁺ 的良好发光特性表明, 其在生物标记和活体成像方面具有潜在的应用价值.

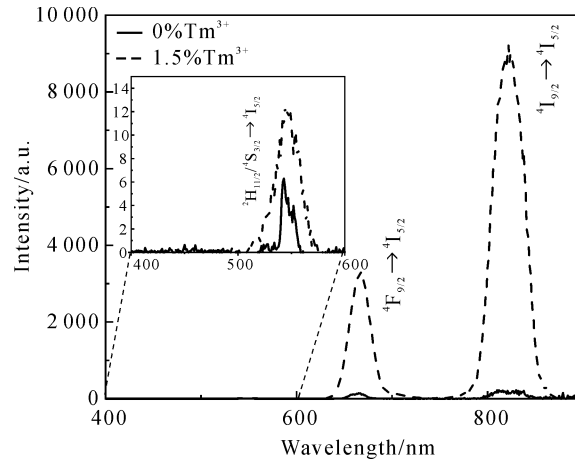


图 3 NaErF₄:0%Tm³⁺ 和 NaErF₄:1.5%Tm³⁺ 在 1 550 nm 激发下的上转换发光光谱

Fig. 3 Upconversion luminescence spectra of NaErF₄:0%Tm³⁺ and NaErF₄:1.5%Tm³⁺ under 1 550 nm excitation

为阐明 Tm³⁺ 掺杂对上转换发光的影响, 本文研究了在 1 550 nm 激发下 Er³⁺ 激发态的电子布居过程, 结果如图 4 所示. 由图 4 可知: 部分处于 ⁴I_{9/2} 能级的电子经激发态吸收可布居绿光发射能级; 极弱的绿光发射强度表明存在猝灭绿光的过程. 将六方相 NaErF₄ 的晶胞参数带入公式^[18]:

$$R \approx 2 \left(\frac{3V}{4\pi CN} \right)^{1/3} \quad (1)$$

式中, R 为镧系离子的平均间距, V 为晶胞体积, C 为镧系离子的浓度, N 为晶胞中镧系离子的占据格位数. 由此推知, 晶胞中 Er³⁺ 的平均间距约为 0.52 nm.

众所周知, 在镧系离子间距小于 1 nm 的情况下, 镧系离子间的相互作用是非常高效的^[18]. 由此推断, Er³⁺ 之间的交叉弛豫过程为: ²H_{11/2}/⁴S_{3/2} + ⁴I_{11/2} → ²F_{9/2} 猝灭绿光. 这可由 NaErF₄:0%Tm³⁺ 在 980 nm 激发下的上

转换发光特性予以证实(图 5). 因为如果未发生上述过程, 在 980 nm 激发下, Er³⁺ 的基态电子经基态吸收和激发态吸收将直接跃迁至绿光发射能级, 进而导致较强的绿光发射. 但实验证实, 光谱以红光发射为主.

需要指出的是, 发生在 Er³⁺ 中间能级(如长寿命的 ⁴I_{13/2} 能级)之间的共振能量转移对上转换发光是有害的, 因此 NaErF₄ 的发光相当微弱. 与之相比, Tm³⁺ 掺杂可以破坏 Er³⁺ 的能量转移, 因此原本经能量转移的电子被激发至发射能级, 进而显著增强红光和近红外光. 图 6 显示的衰减动力学曲线, 证实了上述推断是合理的. 因为根据公式(2)^[19]可知, 能量转移速率越低, 其发射能级寿命越大.

$$\frac{1}{\tau} = A_R + A_{NR} + A_{ET}, \quad (2)$$

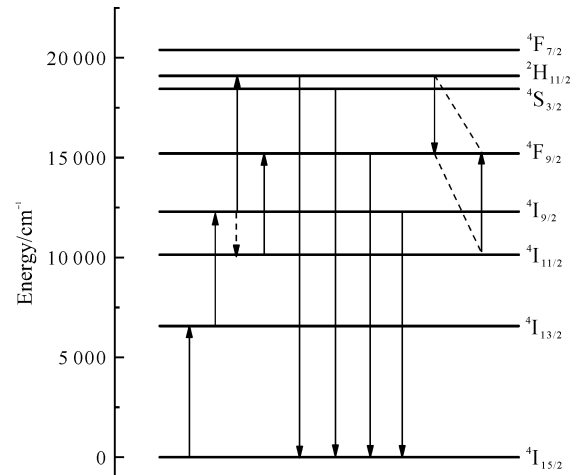


图 4 Er³⁺ 的部分 4f 能级及可能的跃迁过程

Fig. 4 Partial 4f energy levels and the possible transition processes of Er³⁺

式中, τ 为能级寿命, A_R 为辐射跃迁几率, A_{NR} 为多声子弛豫速率, A_{ET} 为能量传递速率.

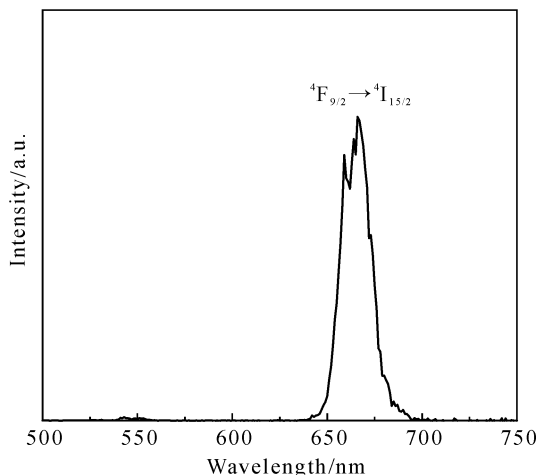


图 5 NaErF₄:0%Tm³⁺ 在 980 nm 激发下的上转换光谱

Fig. 5 Upconversion luminescence spectrum of NaErF₄:0%Tm³⁺ under 980 nm excitation

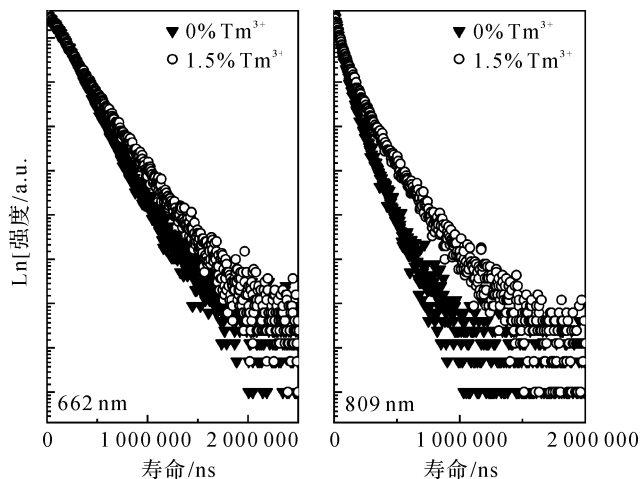
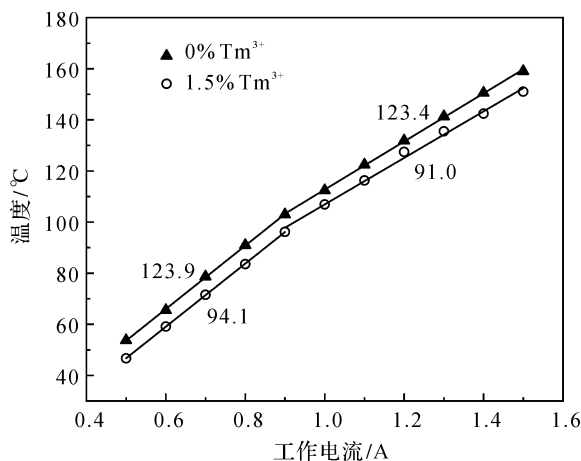


图 6 NaErF₄:0%Tm³⁺ 和 NaErF₄:1.5%Tm³⁺ 的上转换荧光衰减曲线

Fig. 6 Decay curves for upconversion emissions of NaErF₄:0%Tm³⁺ and NaErF₄:1.5%Tm³⁺

2.3 NaErF₄ 在 1 550 nm 激发下的光致发热特性

图 7 为 NaErF₄:0%Tm³⁺ 和 NaErF₄:1.5%Tm³⁺ 在 1 550 nm 红外辐射下的光致发热特性. 由图 7 可知, 两个样品的光斑温度均随着激光器工作电流的增加而增加. 当激光器的工作电流为 1.5 A 时, 其光斑温度分别达到 159 °C 和 151 °C, 即使工作电流只有 0.5 A, 其光斑温度已经超过 45 °C. 肿瘤细胞的耐热温度不超过 42 °C, 因此本文设计的光热材料在肿瘤光热治疗方面具有潜在的应用价值.



注: 数值 123.9、123.4、94.1 和 91.0 代表几条线性拟合直线的斜率.

图 7 NaErF₄:0%Tm³⁺ 和 NaErF₄:1.5%Tm³⁺ 在 1 550 nm 激发下的光致发热特性

Fig. 7 Optical heating properties of NaErF₄:0%Tm³⁺ and NaErF₄:1.5%Tm³⁺ under 1 550 nm excitation

仔细观察温度对功率的响应, 发现两个样品皆显示出良好的线性特征. 众所周知, 上转换发光的效率很低, 即使是当前最高效的绿色荧光粉 NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺, 其量子效率也不超过 5%. 本研究借助 Er³⁺ 之间的交叉弛豫猝灭绿色上转换发光, 导致激发能更多地经无辐射跃迁消耗, 因此发光效率更低. 在这种情况下, 我们近似地取荧光粉的发热等于其吸收辐射能. 通过考虑样品与环境之间的热量交换(热辐射、热传导和热对流), 发现光斑的温度与环境温度、耗散温度(与热量交换有关)和吸收的辐射能有关. 因为吸收辐射能与 Er³⁺ 的吸收截面、泵浦激光功率和基态电子密度成正比, 所以我们观察到光斑的温度与泵浦

激光功率近似呈线性关系. 需要指出的是, Er³⁺ 基态的粒子布居密度随着泵浦激光功率的增大逐渐减小, 其结果是导致灵敏度曲线的斜率逐渐降低.

3 结 论

本论文采用简单环保的水热法制备一种潜在的具有“双生物窗口”特征的稀土光加热器——NaErF₄:Tm³⁺. 在第二生物窗口辐射(1 550 nm)下, 其发射高强度的第一生物窗口辐射, 即远红光和近红外光, 并分别对应 Er³⁺ 的 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁. 有关其发光机理的研究表明, 1.5% Tm³⁺ 掺杂可以有效阻断 Er³⁺ 之间的长距离能量转移, 从而显著改善其上转换发光效率. 与典型的上转换发光材料 NaErF₄ 相比, NaErF₄:Tm³⁺ 的红光和近红外发射强度分别提升 36 倍和 55 倍. 更重要的是, NaErF₄:Tm³⁺ 能保持良好的光热转换特性. 研究结果显示, 只需 0.5 A 的工作电流, 光斑温度就可超过肿瘤细胞的耐受温度. 由于光斑温度与激光工作电流的变化呈良好的线性关系, 因此这种光致热特性是便于调控的.

参考文献:

- [1] GOMES L, LINHARES H M D S M D, ICHIKAWA R U, et al. Luminescence properties of Yb:Er:KY₃F₁₀ nanophosphor and thermal treatment effects[J]. Optical Materials, 2016, 54: 57–66.
- [2] ZHOU R, LI X. Effect of EDTA on the formation and upconversion of NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ [J]. Optical Materials Express, 2016, 6: 1 313–1 320.
- [3] CICHOS J, MARCINIAK L, HRENIAK D, et al. The effect of surface ligand, solvent and Yb³⁺ co-doping on the luminescence properties of Er³⁺ in colloidal NaGdF₄ nanocrystals[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2: 8 244–8 251.
- [4] 彭文博, 庞涛. CaSnO₃:Yb³⁺, Er³⁺, Li⁺ 的反能量传递与热效应[J]. 湖州师范学院学报, 2017, 39(2): 23–26.
- [5] ROCHA U, KUMAR K U, JACINTO C, et al. Nd³⁺ doped LaF₃ nanoparticles as self-monitored photo-thermal agents[J]. Applied Physics Letters, 2014, 104: 053 703.
- [6] JAQUE D, MAESTRO L M, ROAL B D, et al. Nanoparticles for photothermal therapies[J]. Nanoscale, 2014, 6: 9 494–9 530.
- [7] SHAO Q, OUYANG L, JIANG J. Multifunctional nanoheater based on NaGdF₄:Yb³⁺, Er³⁺ upconversion nanoparticles[J]. Optics Express, 2015, 23: 30 057–30 066.
- [8] CHEN Q, SHI C, TAO J, et al. Optical temperature sensing with minimized heating effect using core-shell upconversion nanoparticles[J]. RSC Advances, 2016, 6: 21 540–21 545.
- [9] 杨茗, 徐正杰, 蒋铭学, 等. NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ 在 1 550 nm 激发下的上转换温度传感特性[J]. 湖州师范学院学报, 2019, 41(10): 36–41.
- [10] WANG Y, LIU G, SUN L, et al. Nd³⁺-sensitized upconversion nanophosphors: efficient in vivo bioimaging probes with minimized heating effect[J]. ACS Nano, 2013, 7: 7 200–7 206.
- [11] WANG H, XING M, LUO X, et al. Upconversion emission colour modulation of Y₂O₃S:Yb,Er under 1.55 μm and 980 nm excitation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 587: 344–348.
- [12] ZHU Y, WANG Y, XU H, et al. Inhibited concentration quench effect in upconversion luminescence of In₂O₃:Yb³⁺, Er³⁺ inverse opals[J]. Journal of Luminescence, 2018, 194: 292–296.
- [13] JASSO G T, MONTES E, OLGUIN J C G, et al. Upconversion emission of ZrO₂ nanoparticles doped with erbium (Er³⁺) and ytterbium (Yb³⁺), synthesized by hydrothermal route[J]. Ceramics International, 2018, 44: 154–157.
- [14] CHEN Q, XIE X, HUANG B, et al. Confining excitation energy in Er³⁺-sensitized upconversion nanocrystals through Tm³⁺-mediated transient energy trapping[J]. Angewandte Chemie – International Edition, 2017, 56: 7 605–7 609.
- [15] XU L, ZHENG H, PANG T, et al. Multicolor luminescence of hexagonal NaYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺/Ce³⁺ microcrystals with tunable morphology under 940 nm excitation for temperature-responsive anti-counterfeiting[J]. Journal of Rare Earths, 2022, 40: 406–414.

- [16] WANG F, HAN Y, LIM C S, et al. Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping[J]. *Nature*, 2010, 463: 1 061 – 1 065.
- [17] SHANNON R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. *Acta Crystals*, 1976, A32: 751 – 767.
- [18] 张静, 吴嫣然, 庞涛. Er^{3+} 激活 $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的下转换发光与温度传感研究[J]. *湖州师范学院学报*, 2020, 42(10): 31 – 46.
- [19] PANG T. Simultaneous improvement in emission intensity and spectral purity of red photon upconversion in $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ phosphors under 1550 nm excitation[J]. *Appl Phys A*, 2020, 126: 684 – 685.

Upconversion Luminescence and Optical Heating of $\text{NaErF}_4:\text{Tm}^{3+}$ under 1 550 nm Excitation

ZHENG Hongyan, PANG Ta, XU Lingna, ZHAO Jiarui, WANG Qianqian
(School of Science, Huzhou University, Huzhou 313000, China)

Abstract: In this paper, a simple and environmentally friendly hydrothermal method was used to prepare a hexagonal rare – earth – based fluoride microcrystals—— $\text{NaErF}_4:\text{Tm}^{3+}$. Upon excitation with the second biological window radiation (1550 nm), it emits high – intensity first biological window radiation, i. e., far – red and near – infrared. Meanwhile, due to the high concentration of self – sensitizer Er^{3+} as high as 98.5%, the upconversion luminescence is accompanied by a strong photothermal effect. Our study shows that the hexagonal $\text{NaErF}_4:\text{Tm}^{3+}$ microcrystals is a potential rare – earth – based photoheater with “dual biological window” feature.

Keywords: upconversion luminescence; optical heating; Er^{3+} sensitization

[责任编辑 高俊娥]