Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 34, No. 5 (2024) 187-193
https://doi.org/10.6111/JKCGCT.2024.34.5.187

p-ISSN 1225-1429
e-ISSN 2234-5078

Synthesis and characterization of highly luminescent upconversion nanoparticles

Sung Woo Jang and Won Bin Im†

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Korea

(Received September 9, 2024)
(Revised September 30, 2024)
(Accepted September 30, 2024)

Abstract Lanthanide-doped upconversion nanoparticles (UCNPs) are capable of converting low energy near-infrared photons into relatively high energy visible and ultraviolet photon. Their unique optical properties have a broad range of applications such as volumetric display, security labelling and deep-tissue imaging. Herein, the optically active hexagonal phased $NaYF_4$:Nd^{3+}, Yb^{3+}@$NaYF_4$:Yb^{3+}, Tm^{3+} core-shell nanoparticles were synthesized via facile co-precipitation method which can show upconversion luminescence upon 745 nm laser excitation. This is accomplished by taking advantages of the large absorption cross-section of Nd^{3+} ions between 720 to 760 nm plus efficient spatial energy transfer and migration which starts from Nd^{3+} ions to Yb^{3+} ions and Tm^{3+} ions. Also, the formation of inert $NaYF_4$ shell significantly enhance the upconversion efficiency. The core-shell-shell UCNPs were characterized with X-ray diffraction (XRD) patterns, scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), absorbance, and photoluminescence spectra.

Key words Lanthanide-doped, Upconversion nanoparticles, Co-precipitation method, Core-shell-shell structure, Energy transfer

공동침전법 기반 고발광 상향변환 나노입자의 합성법 및 특성 분석

장성우, 임원빈†

한양대학교 신소재공학과, 서울, 04763

(2024년 9월 9일 접수)
(2024년 9월 30일 심사완료)
(2024년 9월 30일 게재확정)

요 약 란타넘족이 도핑된 상향변환 나노입자(UCNPs)는 저에너지 근적외선 광자를 상대적으로 높은 에너지 가시광선 및 자외선 광자로 변환할 수 있다. 이들의 고유한 광학적 특성은 입체 디스플레이, 보안 라벨링 및 심층 조직 이미징과 같은 광범위한 응용 분야를 가지고 있다. 본 연구에서는 $NaYF_4$를 모체로 다양한 란타넘족 원소(Nd, Yb, Y, Tm)을 활용하여 용이한 용액공정 방법인 공동침전법으로 상향변환 나노입자를 성공적으로 합성하였다. 특히, $NaYF_4$:Nd^{3+}, Yb^{3+}@$NaYF_4$:Yb^{3+}, Tm^{3+} 코어-쉘 나노입자를 합성하였고, 해당 나노입자는 745 nm 레이저 여기 하에서 상향변환 발광을 나타내었다. 이는 720~760 nm 사이의 Nd^{3+} 이온의 큰 흡수 단면과 Nd^{3+} 이온들에서 Yb^{3+} 이온들 및 Tm^{3+} 이온들으로의 효율적인 에너지 전달과 이동을 통해 이루어진다. 또한, 비활성 $NaYF_4$ 쉘의 형성은 상향변환 효율을 크게 향상시킨다. 본 연구진은 합성한 코어-쉘-쉘 UCNPs을 X선 회절(XRD) 패턴과 주사 전자 현미경(SEM), 투과 전자 현미경(TEM)을 통해 구조 분석을 진행하였고, 흡광도 및 광발광 스펙트럼을 통해 광학적 특성을 분석하였다.

1. 서 론

상향변환 나노입자(Upconversion nanoparticles, UCNPs)는 4*f* 전자껍질 내에서 풍부한 전자 전이 특징을 보이며, 란타넘족 이온으로 도핑된 독특한 광학 특성을 보이는 나노입자이다. 해당 나노입자는 두 개 이상의 낮은 에너지 광자를 하나의 높은 에너지 광자로 상향변환할 수 있다. 지난 수 십년 동안 란타넘족 원소가 도핑된 상향변환 나노입자는 고체 레이저 및 생물학적 감지 분야 및 디스플레이에 이르기까지 다양한 잠재적 분야로의 응용 가능성으로 인해 많은 주목을 받아 왔다[1-4]. 특히, 해당 나노입자는 기존에 사용되던 유기 염료 및 양자점의 매력적인 대안으로 조직에 대한 낮은 독성, 높은 광안정성 및 근적외선(Near infrared, NIR) 빛의 여기 하에서 매우 낮은 자가 형광을 포함한 고유한 특성으로 인해 광

†Corresponding author
E-mail: imwonbin@hanyang.ac.kr

www.kci.go.kr

범위한 응용을 가능하게 하였다[5-9].

하지만 상향변환 발광의 본질적인 메커니즘으로 인해 해당 나노입자의 발광 효율은 매우 낮은 수준이다[10]. 높은 상향변환 효율을 달성하기 위해서는 중간 여기 준위가 밀접하게 일치하는 활성제(activator) 이온과 함께 감광제(sensitizer) 이온을 동시 도핑하는 것이 필수적이다. 해당 도핑 프로세스는 감광제와 활성제 이온 간 최적의 상호 작용을 유도하는 합리적인 설계를 필요로 하며, 이는 도펀트 사이의 거리에 크게 의존한다[11]. 또한, 상향변환 발광 효율을 향상시키기 위한 일반적으로 가장 효과적인 전략은 코어-쉘 나노입자 형성을 통한 표면 부동태화이다[12]. 표면 부동태화는 나노입자 표면의 란타넘 이온을 비활성 쉘로 보호하고 나노입자 표면 결함을 감소시킴으로써 발광 특성 저하를 최소화 할 수 있다.

본 연구에서는 $NaYF_4$를 모체로 다양한 란타넘족 원소(Nd, Yb, Y, Tm)을 활용하여 용이한 용액공정 방법인 공동침전법을 통해 고발광 상향변환 나노입자를 성공적으로 합성하였다. 또한, 합성한 코어-쉘-쉘 UCNPs의 X선 회절(XRD) 패턴과 주사 전자 현미경(SEM), 투과 전자 현미경(TEM), 흡광 및 광발광 스펙트럼을 통해 구조적, 광학적 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. 물질

Sodium hydroxide (NaOH; >98 %), ammonium fluoride (NH_4F; >98 %), 1-octadecene (90 %), oleic acid (90 %), yttrium acetate hydrate ($Y(CH_3CO_2)_3{\cdot}xH_2O$; 99.9 %), ytterbium acetate hydrate ($Yb(CH_3CO_2)_3{\cdot}xH_2O$; 99.9 %), thulium acetate hydrate ($Tm(CH_3CO_2)_3{\cdot}xH_2O$; 99.9 %), neodymium acetate hydrate ($Nd(CH_3CO_2)_3{\cdot}xH_2O$; 99.9 %), cyclohexane (>98 %), and methanol (>99 %)은 Sigma-Aldrich에서 구매하였고 추가적인 정제 과정 없이 사용하였다.

2.2. $NaYF_4$:Nd^{3+}, Yb^{3+} 코어 상향변환 나노입자 합성법

1-Octadecene (7 ml)와 oleic acid (3 ml)를 50 ml 플라스크에 담고, 총 란탄화물 함량이 0.4 mmol인 $Y(CH_3CO_2)_3$, $Yb(CH_3CO_2)_3$ 및 $Nd(CH_3CO_2)_3$ 수용액(2 ml)을 20:40:40 비율로 첨가하였다. 150°C에서 1시간 동안 가열하여 물을 제거한 후, 란탄화물 oleate를 형성하였다. 이후 혼합물을 50°C까지 냉각시킨 후, NH_4F (1.6 mmol) 및 NaOH (1 mmol)의 메탄올 용액(6 ml)을 첨가하였다. 50°C에서 30분 동안 교반한 후, 혼합물 중 메탄올을 제거하기 위해 100°C로 가열하고 15분 동안 진공 분위기를 조성하였다. 나머지 잔여물을 290°C로 가열한 다음, 아르곤 분위기 하 해당 온도에서 2시간 동안 유지하였다. 실온으로 냉각한 후, 생성된 나노입자 코어를 원심분리에 의해 수집하고 에탄올로 여러 번 세척한 후, 쉘 성장을 위해 4 ml의 사이클로헥산에 재분산시켰다.

2.3. $NaYF_4$:Nd^{3+}, Yb^{3+}@$NaYF_4$:Yb^{3+}, Tm^{3+} 코어-쉘 상향변환 나노입자 합성법

1-Octadecene (7 ml)와 oleic acid (3 ml)를 50 ml 플라스크에 담고, 총 란탄화물 함량이 0.4 mmol인 $Y(CH_3CO_2)_3$, $Yb(CH_3CO_2)_3$ 및 $Tm(CH_3CO_2)_3$ 수용액(2 ml)을 59:40:1로 첨가하였다. 150°C에서 1시간 동안 가열하여 물을 제거한 후, 란탄화물 oleate를 형성하였다. 혼합물을 80°C까지 냉각시킨 후, 기합성된 $NaYF_4$:Nd^{3+}, Yb^{3+} 코어 나노입자 용액을 첨가하였다. 해당 온도에서 40분 동안 교반한 후, 혼합물을 50°C까지 냉각시키고 NH_4F (1.6 mmol) 및 NaOH (1 mmol)의 메탄올 용액(6 ml)을 첨가하였다. 50°C에서 30분 동안 교반한 후, 혼합물 중 메탄올을 제거하기 위해 100°C로 가열하고 15분 동안 진공 분위기를 조성하였다. 나머지 잔여물을 290°C로 가열한 다음, 아르곤 분위기 하 해당 온도에서 2시간 동안 유지하였다. 실온으로 냉각한 후, 생성된 코어-쉘 나노입자를 원심분리에 의해 수집하고 에탄올로 여러 번 세척한 후, 추가적인 쉘 성장을 위해 4 ml의 사이클로헥산에 재분산시켰다.

2.4. $NaYF_4$:Nd^{3+}, Yb^{3+}@$NaYF_4$:Yb^{3+}, Tm^{3+}@$NaYF_4$ 코어-쉘-쉘 상향변환 나노입자 합성법

1-Octadecene (7 ml)와 oleic acid (3 ml)를 50 ml 플라스크에 담고, 총 란탄화물 함량이 0.4 mmol인 $Y(CH_3CO_2)_3$ 수용액(2 mL)을 첨가하였다. 150°C에서 1시간 동안 가열하여 물을 제거한 후, 란탄화물 oleate를 형성하였다. 혼합물을 80°C까지 냉각시킨 후, 기합성된 $NaYF_4$:Nd^{3+}, Yb^{3+}@$NaYF_4$:Yb^{3+}, Tm^{3+} 코어-쉘 나노입자 용액을 첨가하였다. 해당 온도에서 40분 동안 교반한 후, 혼합물을 50°C까지 냉각시키고 NH_4F (1.6 mmol) 및 NaOH (1 mmol)의 메탄올 용액(6 ml)을 첨가하였다. 50°C에서 30분 동안 교반한 후, 혼합물 중 메탄올을 제거하기 위해 100°C로 가열하고 15분 동안 진공 분위기를 조성하였다. 나머지 잔여물을 290°C로 가열한 다음, 아르곤 분위기 하 해당 온도에서 2시간 동안 유지하였다. 실온으로 냉각한 후, 생성된 코어-쉘-쉘 나노입자를 원심분리에 의해 수집하고 에탄올로 여러 번 세척한 후, 추가적인 분석을 위해 4 ml의 사이클로헥산에 재분산시켰다.

www.kci.go.kr

2.5. 상향변환 나노입자의 구조적, 광학적 특성 분석

X-선 회절(XRD) 패턴은 Cu-Kα 방사선(λ = 1.54056 Å)을 X-선 소스로 사용하고 5°/min의 스캔속도로 Rigaku (MiniFlex 600) 회절계를 통해 측정하였다. 투과 전자 현미경(TEM) 이미지는 200 kV의 작동 전압에서 JEM-2100F (JEOL LTD)를 사용하여 얻었고, 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM) 이미지는 NOVA NANO SEM-450 장비를 사용하여 획득하였다. 상향변환 나노입자 샘플의 흡수 스펙트럼은 Cary-5000 UV-Vis-NIR 분광 광도계(Agilent Technology)를 사용하여 얻었고, 광발광 스펙트럼은 Hitachi F-7000 형광 분광 광도계에 추가적인 레이저 소스(745 nm CW laser excitation source)를 부착하여 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

상향변환 과정의 메커니즘은 많은 연구자들에 의해 광범위하게 연구되어 왔으며 여기 상태 흡수(Excited state absorption, ESA), 에너지 전달 상향변환(Energy transfer upconversion, ETU), 광자 애벌란치(Photon avalanche, PA), 협력 감응 상향변환(Cooperative sensitization upconversion, CSU) 그리고 에너지 이동 상향변환(Energy migration upconversion, EMU)와 같은 5가지 프로세스에 의해 이루어지는 것으로 보고되어 있다[13]. 상향변환 메커니즘 중 대부분을 차지하는 Fig. 1(a)의 ETU 과정은 감응제 이온만이 광자를 흡수할 수 있으며, 두 번의 에너지 전달 과정에 의해 활성제 기저 준위의 전자가 효율적으로 meta-stable한 레벨 E_1과 여기 상태 E_2로 이동할 수 있다. Figure 1(b)는 본 연구진이 합성한 상향변환 나노입자 $NaYF_4:Nd^{3+}$, Yb^{3+} (40, 40 mol%)@$NaYF_4:Yb^{3+}$, Tm^{3+} (40, 1 mol%)@ $NaYF_4$의 에너지 전달 메커니즘을 도식화한 것이다.

해당 상향변환 나노입자는 745 nm 여기 시 NIR 영역인 803 nm에서 강한 발광을 보인다. 720~760 nm 영역에서 넓은 흡수 스펙트럼을 갖는 Nd^{3+} 이온이 745 nm 파장의 에너지를 흡수한다. 그리고 Yb^{3+} 이온은 코어와 내측 쉘에 각각 40 mol%의 고농도로 도핑되어 Nd^{3+} 이온이 흡수한 에너지를 효과적으로 Tm^{3+} 이온으로 전달하는 역할을 한다. 그리고 에너지를 전달받은 Tm^{3+} 이온으로부터 가시광선에서 근적외선 영역의 발광 특성을 획득할 수 있다. 마지막으로 나노입자 표면의 결함 부동태화를 위해 감응제와 활성제가 전무한 $NaYF_4$ 외측 쉘을 쌓아, 보다 높은 발광 특성을 획득하고자 하였다. 본 연구에서 감응제 및 활성제의 농도 최적화 과정은 가시광선 영역의 청색(470 nm) 영역의 발광 강도를 기준으로 진행되었다. 또한, 해당 코어-쉘-쉘 상향변환 나노입자는 잘 알려진 공동침전법(Co-precipitation method)으로 합성하였으며 에탄올과 사이클로헥산으로 추가적인 정제과정을 진행하였다(Fig. 2).

다음으로 코어, 코어-쉘, 코어-쉘-쉘 과정 이후 획득한 상향변환 나노입자의 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 패턴을 측정하여 육방정계 결정 구조의 β-$NaYF_4$ 상(phase) 형성 유무를 확인하였다. Figure 3은 각 과정마다의 상향변환 나노입자의 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다. $NaYF_4:Nd^{3+}$, Yb^{3+} 코어, $NaYF_4:Nd^{3+}$, Yb^{3+}@$NaYF_4:Yb^{3+}$, Tm^{3+} 코어-쉘 그리고 $NaYF_4:Nd^{3+}$, Yb^{3+}@$NaYF_4:Yb^{3+}$, Tm^{3+}@$NaYF_4$ 코어-쉘-쉘 모두 불순물이 없는 단일상의 β-$NaYF_4$이 잘 나타나는 것을 확인하였다. 모든 샘플에서 약 17.19도 부근의 (100)면과 30.05도 부근의 (110) 면, 30.83도 부근의 (101)면과 같은 대표적인 피크 (peak)들이 레퍼런스 X선 회절 패턴(β-$NaYF_4$, PDF#16-0334)과 정확히 일치하였다. 코어에서 쉘링 과정을 진행할수록

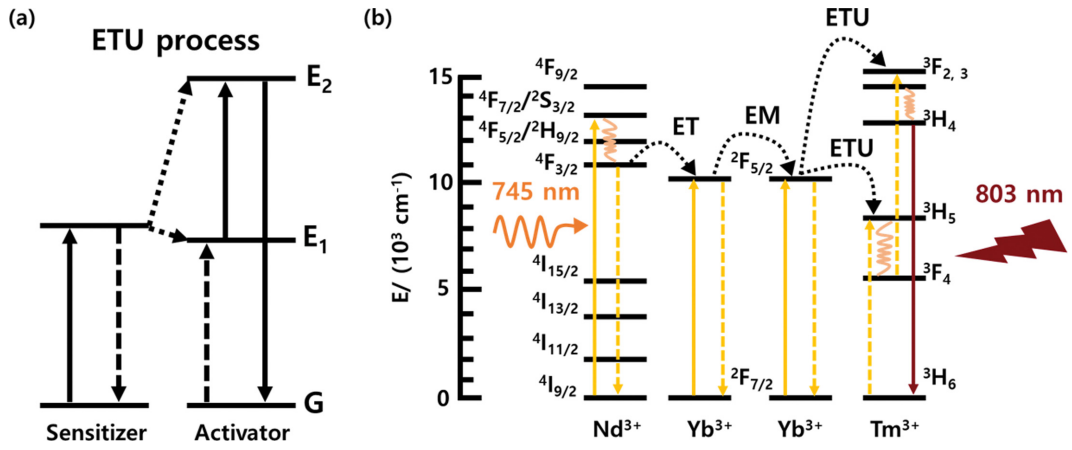

Fig. 1. Schematic illustration of energy transfer process for (a) ETU and (b) energy transfer mechanism of $NaYF_4:Nd^{3+}$, Yb^{3+} (40, 40 mol%)@$NaYF_4:Yb^{3+}$, Tm^{3+} (40, 1 mol%)@$NaYF_4$ UCNP under 745 nm laser excitation.

www.kci.go.kr

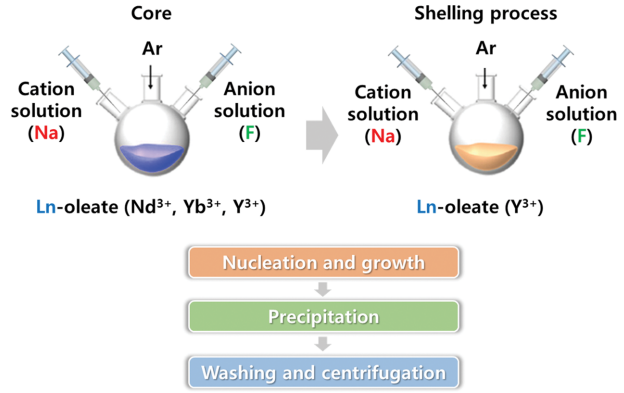

Fig. 2. Synthesis schematics for preparing $NaYF_4$:Nd^{3+}, Yb^{3+}@$NaYF_4$:Yb^{3+}, Tm^{3+}@$NaYF_4$ core-shell-shell structure UCNPs by co-precipitation method. Same procedures were followed for inner and outer shell formation.

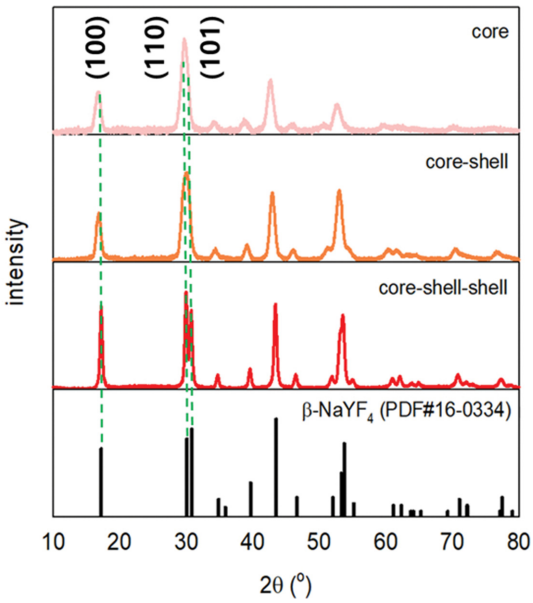

Fig. 3. XRD patterns of synthesized core, core-shell, and core-shell-shell upconversion nanoparticles.

X선 회절 패턴의 강도가 높아지고 반치폭이 좁아짐으로 상향변환 나노입자의 크기가 점점 증가하며, 결정성 또한 향상되는 것을 유추할 수 있다. 특히, X선 회절 패턴 내 인접한 (110)면과 (101)면의 피크를 중점적으로 살펴보면 코어와 코어-쉘 상향변환 나노입자 패턴에서는 두 피크가 합쳐져 하나의 피크로 측정되었다. 하지만, 코어-쉘-쉘 상향변환 나노입자의 패턴에서는 (110)면의 피크와 (101)면의 피크가 구분됨에 따라 쉘링 과정을 진행하면서 해당 나노입자의 크기가 점점 커지며 결정성이 크게 향상된 것을 확인할 수 있다. 이로써, 공동침전법 기반 상향변환 나노입자의 코어-쉘-쉘 구조가 불순물 없는 단일상으로 완벽하게 합성되었음을 확인하였다.

합성된 상향변환 나노입자의 쉘링 과정에 따른 입자 크기를 확인해보기 위하여, 주사 전자 현미경(Scanning electron microscopy, SEM)을 통해 코어, 코어-쉘, 코어-쉘-쉘 샘플의 크기를 확인하였다. Figure 4(a)는 상향변환 나노입자 $NaYF_4$:Nd^{3+}, Yb^{3+} 코어의 SEM 이미지이다. 코어 나노입자의 크기는 약 16~21 nm로 측정되었다. Figure 4(b)는 상향변환 나노입자 $NaYF_4$:Nd^{3+}, Yb^{3+}@$NaYF_4$:Yb^{3+}, Tm^{3+} 코어-쉘의 SEM 이미지이다. 코어-쉘 나노 입자의 크기는 약 24~29 nm를 보였으며, 코어와의 입자 크기 비교를 통해 $NaYF_4$:Yb^{3+}, Tm^{3+}의 내측 쉘이 약 8 nm 두께로 성장되었음을 확인하였다. 마지막으로, Figure 4(c)는 상향변환 나노입자 $NaYF_4$:Nd^{3+}, Yb^{3+}@$NaYF_4$:Yb^{3+}, Tm^{3+}@$NaYF_4$ 코어-쉘-쉘의 SEM 이미지이다. 코어-쉘-쉘 나노입자의 크기는 약 31~36 nm를 보였으며, 코어-쉘과의 입자 크기 비교를 통해 $NaYF_4$ 비활성 외측 쉘이 약 7 nm 두께로 성장되었음을 확인하였다. 합성된 상향변환 나노입자들은 모두 구형 또는 약간 각진 구형의 형상을 보이는데, 이는 β-$NaYF_4$의 육방정계 결정구조에서 기인한다.

합성된 상향변환 나노입자의 추가적인 구조 분석을 위해 투과 전자 현미경(Transmission electron microscopy, TEM) 분석을 진행하였다. Figure 5(a)는 코어-쉘-쉘 상향변환 나노입자의 TEM 이미지이다. 앞서 SEM으로 확인한 바와 같이 해당 나노입자는 약 31~36 nm의 입자

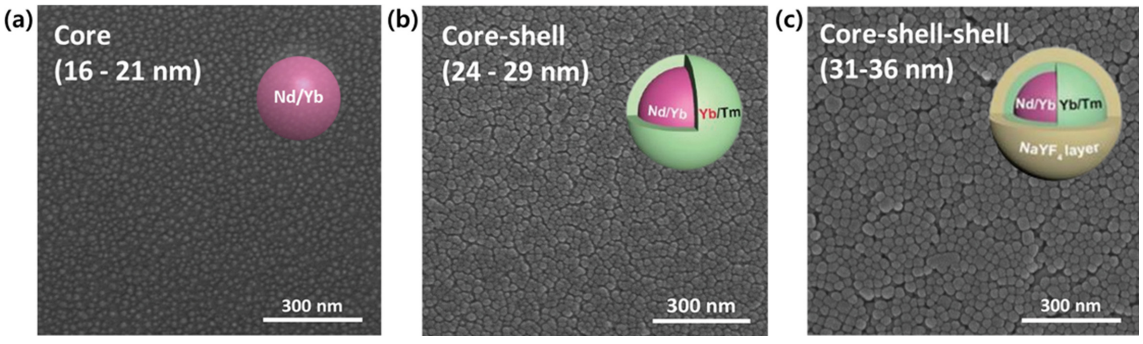

Fig. 4. SEM images of (a) core, (b) core-shell, (c) core-shell-shell upconversion nanoparticles. Inset shows schematics of each nanoparticles.

www.kci.go.kr

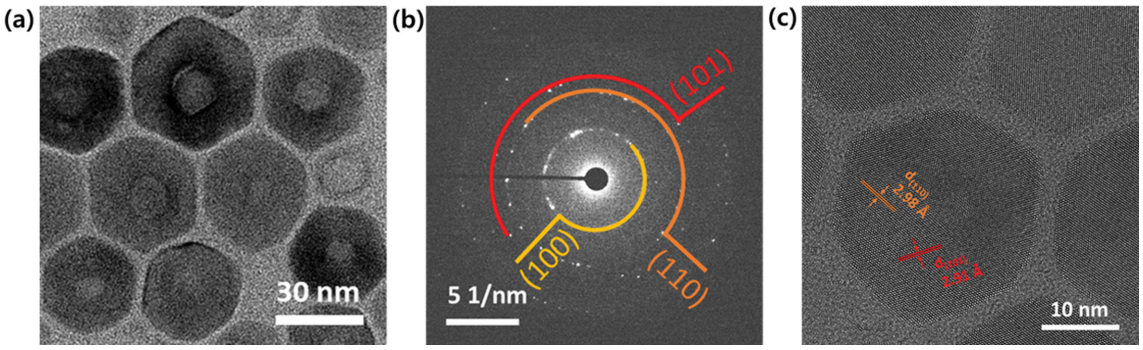

Fig. 5. (a) TEM image of synthesized core-shell-shell UCNPs. (b) Selected area electron diffraction pattern of the UCNPs. (c) High-resolution TEM image. The d-spacing of the diffraction ring highlighted with half-circle closely matches that of the (110) and (101) plane of the $NaYF_4$ phase.

크기를 보였으며, 둥근 육각형 모양의 형상을 확인할 수 있다. Figure 5(b)는 해당 상향변환 나노입자의 선택 영역 전자 회절(Selected area electron diffraction, SAED) 패턴이다. 역격자로 표현되는 SAED 패턴의 중심에서 노랑, 주황, 빨강색 반원으로 표시된 3개의 밝은 원형 고리까지의 거리는 안쪽부터 각각 5.15 Å, 2.98 Å, 2.91 Å로 계산되었다. 이를 β-$NaYF_4$의 결정학적 데이터와 비교 및 분석한 결과, 동심원으로 배열된 SAED 패턴 가장 안쪽의 밝은 원형 고리는 (100)면을 나타내며, 다음 고리는 (110)면 그리고 (101)면을 나타내었다. Figure 5(c)는 해당 상향변환 나노입자의 HR (High-resolution) TEM 이미지이다. HRTEM 이미지 내 나노입자를 살펴보면, 격자들이 매우 규칙적으로 나타나 있으며 이는 앞서 X선 회절 패턴에서 확인한 바와 같이 높은 결정성에 기인한다. 입자 내 규칙적인 결정 격자들을 따라 특정 면을 확인할 수 있는데, 해당 HRTEM 이미지에서는 (110)면과 (101)면을 확인할 수 있고 SAED 패턴에서 확인한 바와 같이 각각의 면은 2.98 Å과 2.91 Å으로 측정되었다.

또한, 내측 쉘에 도핑되는 감응제와 활성제의 농도를 세밀하게 조절하여 최대의 상향변환 발광 효율을 보이는 최적 도핑 농도를 찾고자 하였다. 기보고된 논문을 참고해 코어의 Nd^{3+} 이온과 Yb^{3+}, Y^{3+} 이온의 농도는 40, 40, 20 mol%로 동일하게 진행하였다[14]. 활성제 Tm^{3+} 이온은 803 nm의 NIR 영역에서 최대 상향변환 발광 피크를 나타내지만, 최적 도핑 농도 탐색은 보다 직접적인 가시성을 위해 가시광 영역에서 상향변환 발광 스펙트럼 중 강도가 가장 높은 475 nm에서의 발광 강도를 기준으로 진행되었다. Figure 6(a)는 활성제 Tm^{3+} 이온의 양을 1 mol%로 고정한 후, 감응제 Yb^{3+} 이온의 도핑 양(20, 30, 40 mol%)에 따라 745 nm 레이저 여기 하에서 측정된 상향변환 발광 스펙트럼이다. 해당 스펙트럼은 근적외선 영역을 제외한 가시광 영역만을 나타내었다. 스펙트럼 측정 결과, 청색 영역에서는 450 nm와 475 nm에서 상향변환 발광이 관찰되는데 해당 피크는 각각 Tm^{3+} 이온의 $^1D_2$ 에너지 준위에서 $^3F_6$로의 전자 천이, $^1G_4$ 에너지 준위에서 $^3H_6$로의 전자 천이에 의한 발광이다. 또한, 적색 영역에서는 $^1G_4$ 에너지 준위에서 $^3H_4$로의 전자 천이에 의한 발광이 관찰되었다. 감응제 Yb^{3+} 이온의 도핑 농도는 40 mol%일 때 상향변환 발광 강도가 가장 높은 것으로 측정되었으며, Yb^{3+} 이온의 양을 20 mol%에서 40 mol%로 증가시킴에 따라 475 nm에서의 상향변환 발광 강도가 약 3,800 % 증가하였다. 이는 Yb^{3+} 이온의 농도가 증가함에 따라 Nd^{3+} 이온이 흡수한 외부 에너지가 효과적으로 전달되기 때문인 것으로 확인된다. 광발광 스펙트럼 내 이미지는 745 nm 레이저 소스 여기 하, Yb/Tm = 40/1 mol%로 도핑된 코어-쉘-쉘 상향변환 나노입자의 발광 이미지이다. 광발광 스펙트럼에서 확인할 수 있듯이, 청색 영역에서의 발광을 보인다.

Figure 6(b)는 감응제 Yb^{3+} 이온의 양을 40 mol%로 고정한 후, 활성제 Tm^{3+} 이온의 농도에 따라 745 nm 레이저 여기 하에서 측정된 상향변환 발광 스펙트럼이다. 스펙트럼 측정 결과, Fig. 6(a)와 마찬가지로 동일한 위치에서 광발광 피크들이 측정되었으며 마찬가지로 발광 강도가 가장 높은 475 nm에서의 발광 강도 수치를 기준으로 Tm^{3+} 이온의 최적 도핑 농도를 설정하였다. 활성제 Tm^{3+} 이온의 양이 1 mol%일 때 상향변환 발광 강도가 가장 높은 것으로 측정되었으며, Tm^{3+} 이온의 양을 0.6 mol%에서 1 mol%로 증가시킴에 따라 475 nm에서의 상향변환 발광 강도가 약 24,500 % 증가하였다. 이는 활성제 Tm^{3+} 이온의 양이 증가함에 따라 감응제 Yb^{3+} 이온으로부터 전달된 에너지가 상향변환 과정이 이루어지는 절대적인 양 또한 급격하게 증가하는 것으로 확인된다. 다만, 활성제 Tm^{3+} 이온의 양을 1 mol%에서 2 mol%로 더욱 증가시키면 Tm^{3+} 이온의 에너지 준위 내에서 교차 완화(Cross-relaxation)로 인해 상향변환 발광 강도가 오히려 감소하는 현상을 확인하였다. 최종적으로, 위와 같은 도핑 농도 최적화 과정을 통해 감응제 Yb^{3+} 이온과 활성제 Tm^{3+} 이온의 양은 각각 40 mol%,

www.kci.go.kr

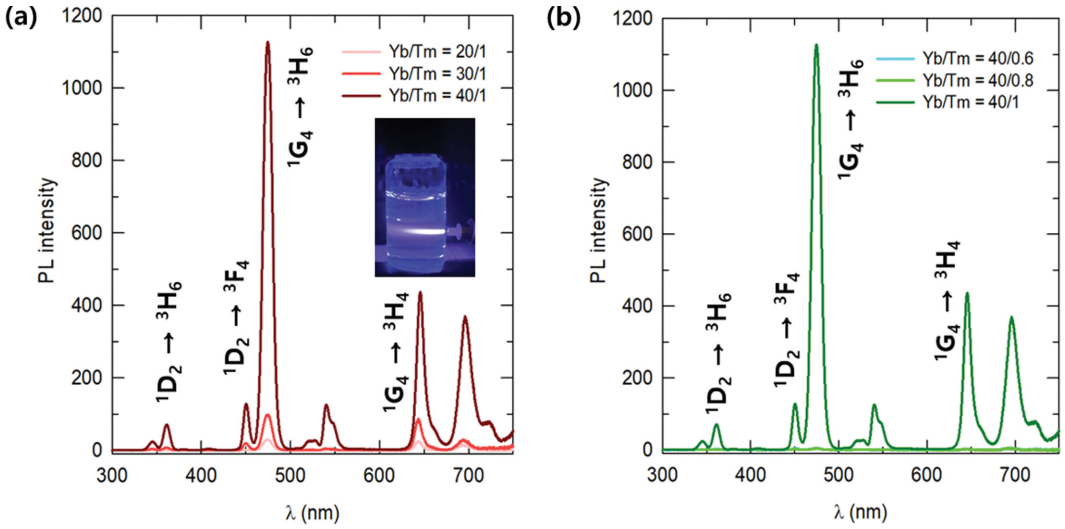

Fig. 6. Photoluminescence spectra depends on the amount of (a) sensitizer and (b) activator under 980 nm laser excitation source (Inset: Upconversion luminescence image of Yb/Tm = 40/1 mol% UCNPs sample under irradiation of 745 nm laser excitation source.).

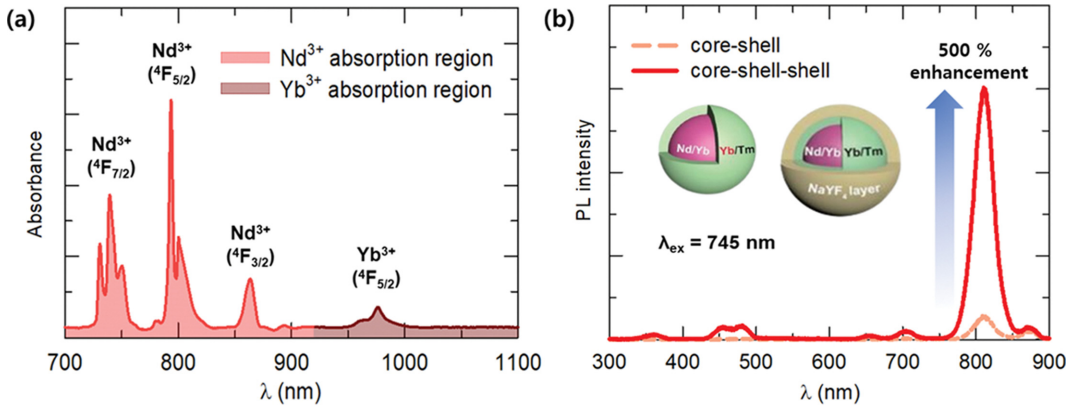

Fig. 7. (a) Absorption spectrum of synthesized core-shell-shell UCNPs. (b) PL spectra of core-shell UCNPs and core-shell-shell UCNPs.

1 mol%로 설정되었다.

Figure 7(a)는 기합성된 코어-쉘-쉘 상향변환 나노입자의 흡광 스펙트럼이다. 700~900 nm에서 크게 3개의 피크를 보이는데, 이는 Nd^{3+} 이온에 의한 흡수 피크이다. 약 745 nm에서 관찰되는 피크는 $^4F_{7/2}$, 약 800 nm에서 관찰되는 피크는 $^4F_{5/2}$ 그리고 약 860 nm에서 관찰되는 피크는 $^4F_{3/2}$ 에너지 준위에 의한 흡수 피크이다. 그리고 약 980 nm에서 관찰되는 피크는 감응제 Yb^{3+} 이온의 $^4F_{5/2}$에 의한 흡수 피크이다. 따라서, 코어-쉘-쉘 상향변환 나노입자는 745 nm의 에너지를 Nd^{3+} 이온이 흡수해 이를 감응제 Yb^{3+} 이온으로 전달되고, 최종적으로 Yb^{3+} 이온에서 활성제 Tm^{3+} 이온으로 에너지가 전달되어 가시광 영역에서 근적외선 영역에 이르는 상향변환 발광이 이루어진다. Figure 7(b)는 $NaYF_4$:Nd^{3+}, Yb^{3+}@$NaYF_4$:Yb^{3+}, Tm^{3+} 코어-쉘 나노입자와 $NaYF_4$:Nd^{3+}, Yb^{3+}@$NaYF_4$:Yb^{3+}, Tm^{3+}@$NaYF_4$ 코어-쉘-쉘 나노입자의 745 nm 레이저 소스 여기 하 가시광 영역부터 근적외선 영역까지의 광발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 앞서 감응제와 활성제 도핑 농도 최적화 시 기준으로 하였던 가시광 영역(약 475 nm)의 발광 강도는 근적외선 영역(약 803 nm)에 비해 낮은 발광 강도를 보인다. 해당 현상은 가시광 영역으로의 상향변환 발광을 보이기 위한 광자의 상향변환보다 근적외선 영역으로의 상향변환이 에너지적 측면에서 상대적으로 원활하기 때문이며, 이는 활성제 Tm^{3+} 이온의 에너지 준위에서 확인할 수 있다. 코어-쉘 상향변환 나노입자에 비해 불활성 $NaYF_4$ 외측 쉘을 추가적으로 성장시킨 코어-쉘-쉘 상향변환 나노입자는 근적외선 803 nm에서 약 500 % 향상된 발광 강도를 보인다. 이는 감응제와 활성제가 도핑되지 않은 불활성 외측 쉘을 성장시킴으로서 코어와 내측 쉘을 보호함과 동시에 나노입자 표면에 잔존하는 표면 결함들을 완화시키는 표면 부동태화에 의한 효과인 것으로 판단할 수 있다.

www.kci.go.kr

4. 결 론

본 연구에서는 $NaYF_4:Nd^{3+}$, $Yb^{3+}@NaYF_4:Yb^{3+}$, $Tm^{3+}@NaYF_4$ 코어-쉘-쉘 구조의 상향변환 나노입자를 공동침전법 기반 성공적으로 합성하였다. X선 회절 패턴을 통해 내측 쉘과 외측 쉘을 차례로 성장시킴에도 해당 상향변환 나노입자의 모체인 β-$NaYF_4$ (PDF#16-0334)의 결정 구조를 유지함과 동시에 불순물이 없는 단일상이 합성되었음을 확인하였다. 또한, SEM 및 TEM 이미지 분석으로 기합성된 상향변환 나노입자의 크기와 형상을 확인하였고 SAED 패턴과 HRTEM을 통해 결정 면간 거리 등 구조적 특성을 분석하였다. 코어-쉘-쉘 상향변환 나노입자는 약 31~36 nm 입자 크기의 육방정계 결정 구조를 보였다. 또한 해당 나노입자의 상향변환 특성 최적화를 위해 감응제 Yb^{3+} 이온과 활성제 Tm^{3+} 이온의 도핑 농도를 세밀하게 조절하였고, 이를 광발광 스펙트럼을 통해 분석하였다. 가시광 영역(475 nm)에서의 광발광 피크 비교 분석으로 최적의 도핑 농도는 Yb^{3+}/Tm^{3+} = 40/1 mol%로 확인되었다. 해당 상향변환 나노입자는 745 nm 여기 하 803 nm에서 최대 광발광 피크를 나타내었으며, 불활성 외측 쉘 $NaYF_4$를 추가적으로 성장시켰다. 표면 부동태화가 이루어진 코어-쉘-쉘 상향변환 나노입자는 코어-쉘 나노입자보다 803 nm의 근적외선 영역에서 약 500 % 향상된 발광 강도를 보였다.

Acknowledgments

This research was supported by the Korea Institute for Advancement of Technology (KIAT) grant funded by the Korean Government (MOTIE) (P0017012, Human Resource Development Program for Industrial Innovation).

References

[1] F. Auzel, “Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids”, Chem. Rev. 104 (2004) 139.

[2] F. Wang, R. Deng, J. Wang, Q. Wang, Y. Han, H. Zhu, X. Chen and X. Liu, “Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles”, Nat. Mater. 10 (2011) 968.

[3] S. Gai, C. Li, P. Yang and J. Lin, “Recent progress in rare earth micro/nanocrystals: soft chemical synthesis, luminescent properties, and biomedical applications”, Chem. Rev. 114 (2013) 2343.

[4] Z. Mi, Y. Zhang, S. K. Vanga, C. Chen, H.Q. Tan, F. Watt, X. Liu and A.A. Bettiol, “Subwavelength imaging through ion-beam-induced upconversion”, Nat. Commun. 6 (2015) 8832.

[5] C. Lee, E.Z. Xu, Y. Liu, A. Teitelboim, K. Yao, A.F. Bravo, A.M. Kotulska, S.H. Nam, Y.D. Suh, A. Bednarkiewicz, B.E. Cohen, E.M. Chan and P.J. Schuck, “Giant nonlinear optical responses from photon-avalanching nanoparticles”, Nature 589 (2021) 230.

[6] A. Gnach, T. Lipinski, A. Bednarkiewicz, J. Rybka and J. Capobianco, “Upconverting nanoparticles: assesing the toxicity”, Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 1561.

[7] X. Wu, Y. Zhang, K. Takle, O. Bilsel, Z. Li, H. Lee, Z. Zhang, D. Li, W. Fan, C. Duan, E.M. Chan, C. Lois, Y. Xiang and G. Han, “Dye-sensitized core/active shell upconversion nanoparticles for optogenetics and bioimaging applications”, ACS Nano. 10 (2016) 1060.

[8] S. Wilhelm, “Perspectives for upconverting nanoparticles”, ACS Nano. 11 (2017) 10644.

[9] X. Liu, C. Yan and J. Capobianco, “Photon upconversion nanomaterials”, Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 1299.

[10] C. Ma, X. Xu, F. Wang, Z. Zhou, D. Liu, J. Zhao, M. Guan, C.I. Lang and D. Jin, “Optical sensitizer concentration in single upconversion nanocrystals”, Nano Lett. 17 (2017) 2858.

[11] X. Zhu, X. Wang, H. Zhang and F. Zhang, “Luminescence lifetime imagning based on lanthanide nanoparticles”, Angew. Chem. Int. Ed. 61 (2022) e202209378.

[12] S. Fischer, N.D. Bronstein, J.K. Swabeck, E.M. Chan and A.P. Alivisatos, “Pricise tuning of surface quenching for luminescence enhancement in core-shell lanthanide-doped nanocrystals”, Nano Lett. 16 (2016) 7241.

[13] J. Zhou, Q. Liu, W. Feng, Y. Sun and F. Li, “Upconversion luminescent materials: advanced and applications”, Chem. Rev. 115 (2015) 395.

[14] E. Andresen, F. Islam, C. Prinz, P. Gehrmann, K. Licha, J. Roik, S. Recknagle and U.R. Genger, “Assesing the reproducibility and up-scaling of the synthesis of Er, Yb-doped $NaYF_4$-based upconverting nanoparticles and control of size, morphology, and optical properties”, Sci. Rep. 14 (2023) 2288.

www.kci.go.kr