

文章编号: 1000-7032(2012)07-0688-05

具有强紫外上转换发射特性的小尺寸、水溶性 NaYF₄:Yb,Tm 纳米晶的合成与表征

宋维业, 石 峰, 赵 丹, 秦伟平*

(集成光电子国家重点联合实验室吉林大学实验区, 吉林大学电子科学与工程学院, 吉林 长春 130012)

摘要: 利用高温热解法合成了小尺寸、粒径均匀分布的 NaYF₄:18% Yb,0.5% Tm 纳米晶,并通过配体交换的方法实现了纳米晶油性向水溶性的转变。通过 X 射线衍射仪、透射电子显微镜和荧光光谱仪对修饰前后的纳米晶进行了结构、形貌和光学性质的表征。实验结果表明:所合成的样品是纯六角相 NaYF₄(β -NaYF₄),且粒径均匀分布在 35 nm 左右。在 980 nm 近红外光激发下,修饰前后的纳米晶具有强的紫外上转换发射特性,其 Tm³⁺ 离子的五光子上转换发光强度强于四光子和三光子上转换发光强度。鉴于这种特殊的光学性质以及小的尺寸,所合成的水溶性纳米晶在生物医学领域显示出潜在的应用价值。

关键词: NaYF₄; 水溶性; 纳米晶; 强紫外光发射

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20123307.0693

Synthesis and Characterization of Small Size, Water Soluble, and Intense Ultraviolet Upconversion Emission of β -NaYF₄:Yb,Tm Nanocrystals

SONG Wei-ye, SHI Feng, ZHAO Dan, QIN Wei-ping*

(State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering,
Jilin University, Changchun 130012, China)

* Corresponding Author, E-mail: wpqin@jlu.edu.cn

Abstract: Uniform NaYF₄:18% Yb,0.5% Tm nanocrystals were synthesized via thermal decomposition method following high temperature, and then a change of the nanocrystals was made from oil-soluble to water-soluble by ligand-exchanged method. X-ray diffraction (XRD) analyses showed that the samples were β -NaYF₄ nanocrystals. The TEM images exhibited that the nanocrystals had an average size of 35 nm. Under 980 nm near-infrared laser excitation, the samples showed intense ultraviolet upconversion emission. 5-photon upconversion fluorescence of the Tm³⁺ ions in the nanocrystals was stronger than 4-photon and 3-photon upconversion fluorescence. Due to special optical properties and small size, the water-soluble nanocrystals would show potential applications in the biomedical field.

Key words: NaYF₄; water-soluble; nanocrystals; intense ultraviolet emission

收稿日期: 2012-05-08; 修订日期: 2012-05-20

基金项目: 国家自然科学基金(60908001,60908031,51072065,61077033,61178073)资助项目

作者简介: 宋维业(1987-),男,辽宁丹东人,主要从事稀土纳米发光材料的研究。

E-mail: songweiyee001@qq.com

1 引言

稀土掺杂氟化物上转换纳米发光材料具有毒性小、自荧光背景低、发射峰窄、化学性质稳定等特点,在红外光催化、光动力学治疗、生物医学等领域显示出广阔的应用前景^[1-5],尤其是在荧光探针和疾病治疗方面,近年来引起了科研工作者的广泛关注。事实上,荧光探针早已广泛应用于生物成像,但是还存在着一些不足。传统的荧光探针(如有机染料)由于采用短波激发光源和相对较高的荧光漂白速率,因而具有较高的背景荧光并只能用于短时间内的成像。而采用稀土上转换纳米材料作为荧光探针则克服了上述缺点,它们不仅具有高的光学稳定性、低的自荧光背景和高的信噪比,而且其激发光源正好处在生物组织的透过窗口(700~1100 nm),具有较高的穿透深度。

稀土氟化物 β -NaYF₄被认为是一种优质的上转换发光基质材料。因此,国际上许多研究小组都致力于有关 β -NaYF₄上转换发光性质的研究^[6-8]。但是,他们的研究内容主要集中在可见光区的发光学性质,而对紫外区的上转换发射的研究则很少。我们研究组一直致力于高阶光子的上转换研究,完成了大量的相关实验^[9-10]。最近几年,上转换纳米材料在生物医学领域的广泛应用使小尺寸、水溶性、强发光的上转换纳米颗粒的合成成为科研工作者研究的重点^[11-12]。为了满足上转换纳米颗粒在生物医学领域的需求,我们采用高温热解法合成了小尺寸、粒径均匀的水溶性 NaYF₄:18% Yb,0.5% Tm 纳米晶。在 980 nm 近红外光激发下,样品具有强的紫外上转换发光,其 Tm³⁺ 离子的五光子上转换发光强度强于四光子和三光子上转换发光强度。经过水溶性修饰后,样品的发光稍有减弱。这种小尺寸、强发光的水溶性上转换纳米颗粒的合成为上转换纳米材料在生物医学领域的应用提供了材料基础。

2 实验

2.1 试剂和仪器

反应试剂:稀土氯化盐 RECl₃·6H₂O (YCl₃·6H₂O、YbCl₃·6H₂O、TmCl₃·6H₂O,99.9%,山东鱼台精细化工厂)、油酸(OA,90%,Alfa Aesar)、十八烯(ODE,90%,Alfa Aesar)。聚丙烯酸(PAA,分子量为1800,Alfa Aesar)、氟化铵、氢氧化钠、无水甲

醇、无水乙醇、环己烷、甲苯、氯仿、聚乙二醇(PEG)。以上7种试剂均为分析纯(北京化工试剂厂),直接应用于化学合成,未经进一步的提纯处理。

实验仪器及测量:利用X射线衍射仪测定样品的相结构,测量仪器型号为 Model Rigaku RU-200bx,测试工作电压为40 kV,电流为30 mA,扫描步长为0.02°,辐射源为Cu靶K α 射线($\lambda=0.15406$ nm);利用场发射透射电镜 H-600 对样品进行形貌表征;利用日立荧光分光光度计 F-4500 测试样品的上转换发光性质,激发光源为980 nm 半导体激光器。

2.2 样品制备

将1 mmol 稀土氯化盐 RECl₃·6H₂O (RE = 81.5% Y,18% Yb,0.5% Tm)、15 mL ODE、6 mL OA 置入100 mL 三口烧瓶中,在氩气保护下,升高体系的温度到160 °C,反应30 min后自然冷却到室温。然后,将溶有4 mmol 氟化铵和2.5 mmol 氢氧化钠的10 mL 无水甲醇混合液缓慢滴加到三口烧瓶中,在室温下剧烈搅拌30 min,随后在通入保护气的条件下升高体系温度到50 °C,除去反应混合液中的甲醇溶液。待甲醇除干净后,迅速将溶液升温到300 °C,并保持在300 °C下反应60 min,反应结束后停止加热。待反应体系自然冷却到室温后,用过量的无水乙醇沉淀产物,并用无水乙醇、环己烷的混合溶液对产物进行多次洗涤,最后将反应产物在60 °C下真空干燥12 h,即得到油溶性 β -NaYF₄:18% Yb,0.5% Tm 纳米晶。

为了对生成的油溶性的 β -NaYF₄:18% Yb,0.5% Tm 纳米晶进行表面修饰以获得水溶性的纳米材料,在100 mL 三口烧瓶中加入30 mL PEG和300 mg PAA-1800,并使其在110 °C下反应直到溶液变为透明为止。然后,向反应体系中加入10 mL 溶有100 mg β -NaYF₄:18% Yb,0.5% Tm 纳米晶的甲苯和氯仿混合溶液,维持110 °C下反应1 h后,将体系温度升高到240 °C,在该温度下反应3 h。待反应结束后自然冷却到室温,用过量的乙醇沉淀产物,并用体积比为1:1的乙醇和水的混合溶液对产物进行洗涤3次,便可得到水溶性 β -NaYF₄:18% Yb,0.5% Tm 纳米晶。

3 结果与讨论

3.1 结构与形貌表征

图1是油溶性和水溶性 NaYF₄:18% Yb,

0.5% Tm 纳米晶样品的 X 射线衍射 (XRD) 图。从图中可以发现,水溶性修饰前后样品的 X 射线衍射峰的位置与标准卡片 JCPDS No. 28-1192 完全一致,表明所合成的样品是纯相的 β -NaYF₄。以样品(100)面作为计算晶粒尺寸的晶面,通过谢乐公式计算可得样品的平均直径在 33 nm 左右。

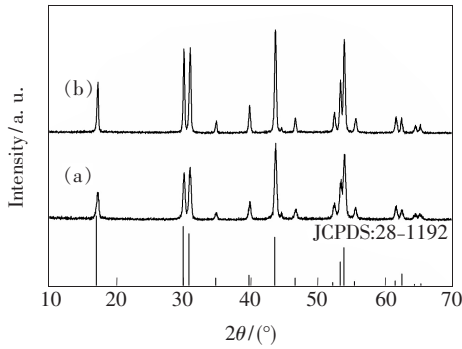


图 1 油溶性(a)和水溶性(b)样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of oil-soluble sample (a) and water-soluble sample (b)

图 2 为样品水溶性修饰前后的透射电镜照片 (TEM)。图 2(a)为样品修饰之前 TEM 图,从图中可以发现样品是由 35 nm 的均匀纳米小球组成,该数值与经过谢乐公式计算得到的尺寸数值非常接近。图 2(b)为水溶性 β -NaYF₄: 18% Yb, 0.5% Tm 纳米晶的 TEM 图,从图中发现纳米晶的尺寸没有发生变化。

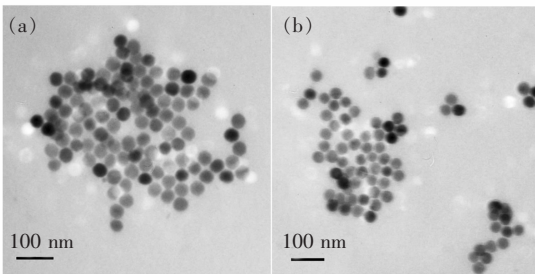


图 2 油溶性纳米粒子 (a) 和水溶性纳米粒子 (b) 的 TEM 图

Fig. 2 TEM image of oil-soluble nanoparticles (a) and water-soluble nanoparticles (b)

3.2 上转换发射光谱

图 3 为 980 nm 近红外光激发下,油溶性和水溶性 β -NaYF₄: 18% Yb, 0.5% Tm 纳米晶的上转换发射谱 (250 ~ 550 nm)。从图中可以发现,紫外区到可见光区共有 5 个主要的发射峰,位于

291, 345, 363, 451, 475 nm 处,分别来源于 Tm³⁺ 离子的 $^1I_6 \rightarrow ^3H_6$ 、 $^1I_6 \rightarrow ^3F_4$ 、 $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ 、 $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ 和 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁。从图中还可以发现样品具有强的紫外上转换发射,其 Tm³⁺ 离子 $^1I_6 \rightarrow ^3F_4$ 的五光子上转换发光强度强于 Tm³⁺ 的四光子 ($^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ 、 $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$) 和三光子 ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$) 上转换发光强度。

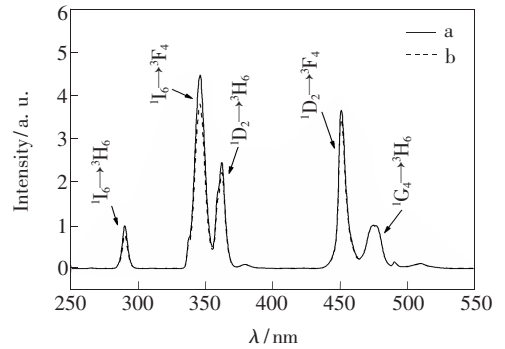


图 3 油溶性纳米粒子 (a) 和水溶性纳米粒子 (b) 的上转换发射光谱

Fig. 3 Upconversion emission spectrum of oil-soluble nanoparticles (a) and water-soluble nanoparticles (b)

图 4 为 Yb³⁺-Tm³⁺ 共掺体系下的上转换发光过程能级图。在 980 nm 近红外光激发下,由于 Yb³⁺ 离子在 980 nm 处有较大的吸收截面,使得 Yb³⁺ 离子会连续不断地吸收 980 nm 的光子并将能量不断地传递给相邻的 Tm³⁺ 离子以布居 3H_5 、 3F_2 (3F_3) 和 1G_4 能级。由于能量传递 $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ (Yb³⁺) : $^1G_4 \rightarrow ^1D_2$ (Tm³⁺) 过程中存在大的能量失配 ($\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$),使得 Tm³⁺ 离子不能直接通过 Yb³⁺-Tm³⁺ 之间的能量传递过程将其布居在 1D_2 能级上,因而交叉弛豫过程 ($^2F_{2,3}$, 3H_4) \rightarrow

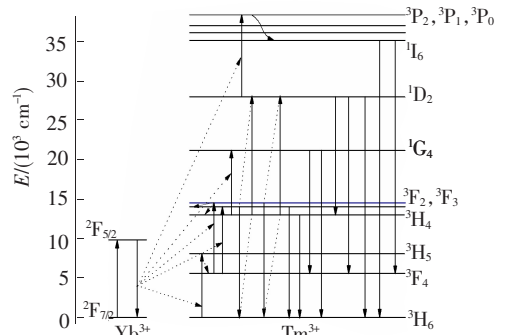


图 4 980 nm 激发下, Yb³⁺-Tm³⁺ 共掺体系的上转换发光过程能级图。

Fig. 4 Schematic diagram of upconversion processes in Yb³⁺-Tm³⁺ codoped system upon the excitation of 980 nm

(³H₆,¹D₂)在布居¹D₂能级上起到了关键性的作用。随着该交叉弛豫的有效发生,Tm³⁺离子在¹D₂能级上的布居数也越来越多,从而保证了能量传递²F_{5/2}(Yb³⁺)+¹D₂(Tm³⁺)→²F_{7/2}(Yb³⁺)+³P₂(Tm³⁺)的有效进行,最终布居在³P₂能级上的Tm³⁺离子快速弛豫到¹I₆能级并通过辐射跃迁(¹I₆→³H₆和¹I₆→³F₄)产生了强的紫外上转换发射。

3.3 水溶性修饰

一般情况下,高温法合成的小尺寸稀土掺杂上转换纳米晶都是油溶性的,不能直接应用在生物医学领域。为了实现上转换纳米颗粒在生物医学领域的应用,纳米颗粒表面的功能化修饰成为必要环节。这里我们通过采用配体交换的方法实现了纳米颗粒油溶性向水溶性的转变。图5为配体交换法合成水溶性纳米颗粒的反应机理图。油酸(OA)是反应中的表面活性剂,其分子中存在羧基官能基团,与稀土离子有很强的配位作用,并且油酸分子吸附在纳米颗粒的表面对纳米颗粒的生长也起到了一定的控制作用。当形成油溶性的纳米颗粒时,长链的烷基链朝外,使得纳米颗粒呈现出油溶性。当我们采用与稀土离子作用更强的配体(聚丙烯酸)与油溶性纳米颗粒进行配体交换时,聚丙烯酸配体与纳米颗粒紧密地结合在一起(如图5所示)。由于聚丙烯酸有多个羧基官能基团存在,最后修饰后得到的纳米颗粒呈现出水

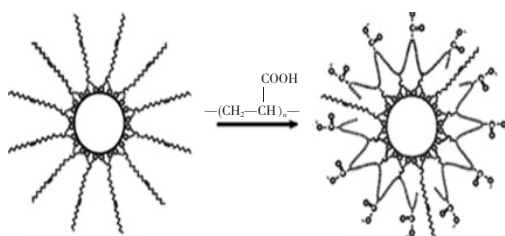


图5 配体交换法合成水溶性纳米颗粒的机理图

Fig. 5 Ligand-exchanged mechanism of synthesis of water soluble nanoparticles

溶性,如图2(b)所示,样品的TEM图呈现出较为分散的特性。

4 结 论

采用高温热解法成功地合成了小尺寸(~35 nm)、粒径均匀的 β -NaYF₄:18% Yb, 0.5% Tm 纳米晶,通过配体交换法实现了油溶性向水溶性的转变,且表面修饰后纳米颗粒的尺寸没有发生变化。在980 nm 近红外光激发下,油溶性和水溶性纳米颗粒都具有强的紫外上转换发射和可见光发射,表面修饰后的水溶性纳米颗粒的发光强度稍有减弱,其原因可能是经过表面修饰后,纳米颗粒具有较好的水溶性,在颗粒表面连接有大量的-OH基团,发生了荧光猝灭所致。所合成的小尺寸、强发光、水溶性的上转换纳米颗粒在生物医学领域具有潜在的应用价值。

参 考 文 献:

- [1] Qin W P, Zhang D S, Zhao D, *et al.* Near-infrared photocatalysis based on YF₃:Yb³⁺, Tm³⁺/TiO₂ core/shell nanoparticles [J]. *Chem. Commun.*, 2010, 46(13):2304-2306.
- [2] Zhang P, Steelant W, Kumar M, *et al.* Versatile photosensitizers for photodynamic therapy at infrared excitation [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129(15):4526-4527.
- [3] Chatterjee D K, Rufaihah A J, Zhang Y. Upconversion fluorescence imaging of cells and small animals using lanthanide doped nanocrystals [J]. *Biomaterials*, 2008, 29(7):937-943.
- [4] Wang L Y, Yan R X, Huo Z Y, *et al.* Fluorescence resonant energy transfer biosensor based on upconversion-luminescent nanoparticles [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44(37):6054-6057.
- [5] Zhang P, Steelant W, Kumar M, *et al.* Versatile photosensitizers for photodynamic therapy at infrared excitation [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129(15):4526-4527.
- [6] Wang F, Liu X G. Upconversion multicolor fine-tuning: visible to near-infrared emission from lanthanide-doped NaYF₄ nanoparticles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(17):5642-5643.
- [7] Wang F, Wang J, Liu X G. Direct evidence of a surface quenching effect on size-dependent luminescence of upconversion nanoparticles [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49(41):7456-7460.
- [8] Boyer J C, Cuccia L A, Capobianco J A. Synthesis of colloidal upconverting NaYF₄:Er³⁺/Yb³⁺ and Tm³⁺/Yb³⁺ mono-disperse nanocrystals [J]. *Nano Lett.*, 2007, 7(3):847-852.

- [9] Shi F, Wang J S, Qin W P, *et al.* Facile synthesis of β -NaLuF₄: Yb/Tm hexagonal nanoplates with intense ultraviolet up-conversion luminescence [J]. *Cryst. Eng. Comm.*, 2011, 13(11):3782-3787.
- [10] Shi F, Wang J S, Qin W P, *et al.* Greatly enhanced size-tunable ultraviolet upconversion luminescence of monodisperse β -NaYF₄: Yb, Tm nanocrystals [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(35):13413-13421.
- [11] Huang M W, Meng F Y, Yuan X H, *et al.* Research on upconversion spectra of NaY_{1-x-y}F₄: Yb_y³⁺, Tm_x³⁺ nanoparticles [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, 29(1):192-194 (in Chinese).
- [12] Chen H, Chuai X H, Qin W P, *et al.* Synthesis and optical properties of water soluble upconversion NaYF₄: Yb, Tm nanoparticles [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(4):538-542 (in Chinese).

《中国光学》征稿启事

《中国光学》,双月刊,A4开本;刊号:ISSN 2095-1531/CN22-1400/O4;国内外公开发行,邮发代号:国内 12-140,国外 BM6782。

- ★中国科技核心期刊
- ★中国光学学会会刊
- ★中国学术期刊(光盘版)源期刊
- ★万方数字化期刊全文数据库源期刊
- ★中国科技期刊数据库源期刊
- ★美国《化学文摘》(CA)源期刊
- ★美国乌利希国际期刊指南(Ulrich LPD)源期刊
- ★俄罗斯《文摘杂志》(AJ)源期刊
- ★波兰《哥白尼索引》(IC)源期刊

报道内容:基础光学、发光理论与发光技术、光谱学与光谱技术、激光与激光技术、集成光学与器件、纤维光学与器件、光通信、薄膜光学与技术、光电子技术与器件、信息光学、新型光学材料、光学工艺、现代光学仪器与光学测试、光学在其他领域的应用等。

发稿类型:学术价值显著、实验数据完整的原创性论文;研究前景广阔,具有实用、推广价值的技术报告;有创新意识,能够反映当前先进水平的阶段性研究简报;对当前学科领域的研究热点和前沿问题的专题报告;以及综合评述国内外光学技术研究现状、发展动态和未来发展趋势的综述性论文。

欢迎投稿、荐稿,洽谈合作。

主管单位:中国科学院

主办单位:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

编辑出版:《中国光学》编辑部

投稿网址:<http://www.chineseoptics.net.cn>

邮件地址:chineseoptics@ciomp.ac.cn, zgxcn@126.com

联系电话:(0431)86176852; (0431)84627061 **传 真:**(0431)84613409

编辑部地址:长春市东南湖大路 3888 号(130033)