

文章编号: 1000-7032(2015)04-0382-07

疏水基团修饰的核-壳型 $\text{NaYF}_4/\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子设计制备

郎言波, 陈 欢, 宋维业, 赵 丹*, 秦伟平

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

摘要: 通过异质核诱导, 利用溶剂热法在较低温度下合成了具有疏水表面的上转换发光稀土核-壳 $\text{NaYF}_4/\text{NaLuF}_4:20\% \text{Yb}, 1\% \text{Tm}$ 纳米粒子, 并利用 X 射线衍射仪、透射电子显微镜、傅里叶变换红外吸收光谱仪以及荧光光谱仪等测试设备对其进行了结构、形貌和上转换光谱的表征。测试结果表明, 纳米粒子核为立方相, 壳层为六角相。核-壳型纳米粒子的尺寸平均在 20 nm 以下, 分布较为均匀。在 980 nm 近红外光激发下, 核-壳型纳米粒子发射出较强的紫色和紫外荧光, 且发光强度明显高于同尺寸立方相 $\text{NaLuF}_4:20\% \text{Yb}, 1\% \text{Tm}$ 纳米粒子。这表明利用异质核诱导的方法制备的核-壳型纳米粒子在生物医学领域具有更高的应用价值。

关键词: 上转换发光; 稀土掺杂纳米颗粒; 异质核-壳诱导纳米粒子; 疏水基团修饰

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20153604.0382

Synthesis of Hydrophobic Ligands Modified Core-shell $\text{NaYF}_4/\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ Nanoparticles

LANG Yan-bo, CHEN Huan, SONG Wei-ye, ZHAO Dan*, QIN Wei-ping

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

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

Abstract: utilizing cubic NaYF_4 nanoparticles as cores, we synthesized hydrophobic core-shell $\alpha\text{-NaYF}_4/\beta\text{-NaLuF}_4:20\% \text{Yb}, 1\% \text{Tm}$ upconversion nanoparticles under a mild solvothermal condition. The core-shell nanoparticles were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, Fourier transform infrared spectrometer and fluorescence spectrometer. The measurement results showed that $\alpha\text{-NaYF}_4$ cores were about 10–15 nm, and average size of $\alpha\text{-NaYF}_4/\beta\text{-NaLuF}_4:20\% \text{Yb}, 1\% \text{Tm}$ upconversion nanoparticles was about 20 nm. Both the core and core-shell nanoparticles possessed narrow size distributions. The core-shell nanoparticles showed stronger luminescence intensity than those of cubic $\text{NaLuF}_4:20\% \text{Yb}, 1\% \text{Tm}$ with similar size. The detection results showed that this kind of hydrophobic core-shell $\alpha\text{-NaYF}_4/\beta\text{-NaLuF}_4:20\% \text{Yb}, 1\% \text{Tm}$ nanoparticle has a higher potential value in biomedical applications.

Key words: upconversion luminescence; rare-earth doped nanoparticles; core-shell nanoparticles; hydrophobic surface

收稿日期: 2015-01-13; 修订日期: 2015-02-22

基金项目: 国家自然科学基金(61275189, 61178073, 11274139, 61222508)资助项目

1 引言

上转换发光是非线性光学过程。上转换发光材料能够吸收光子能量较低的红外光,发射出能量较高的可见光,在能源、环保、照明、医疗、通信等领域有着巨大的潜在应用价值^[1-5]。特别是在生物医学领域,近年来,稀土掺杂的上转换发光纳米材料作为光频转换载体和荧光探针在细胞和组织荧光标记、疾病诊断与治疗中受到了广泛的关注,成为当前的研究热点^[6-9]。随着激光技术的发展而兴起的光动力学治疗是一种重要的治疗癌症的手段,具有微创、不良反应小、靶向性高等特点^[10]。该种治疗方法所采用的光敏剂大都需要吸收紫外光和可见光,而这两种光都存在着在生物组织内穿透深度较小的问题,在实际应用中一般只能对表面的组织进行治疗。而利用稀土离子掺杂的上转换发光纳米颗粒作为光频转换载体,可以将位于生物组织透射窗口的红外光转换为光敏剂可吸收的紫外光和可见光,因此能够提高激发光的穿透深度,实现对较深层组织的光动力学治疗。科研人员制备了光敏剂酞菁锌/上转换纳米粒子复合材料,并进行了红外光动力学治疗的原理性实验^[11]。最近,刘庄研究组又将有机聚合物量子点与光敏剂和上转换纳米粒子相复合,开展了集荧光标记、光动力学治疗等多功能为一体的生物探针研究^[12-13]。在这些光敏剂/纳米粒子复合材料的相关研究中,对稀土掺杂的上转换纳米材料有一定的要求:(1)作为复合材料重要的组成部分,上转换纳米粒子的尺寸应小于30 nm,以控制复合材料的尺寸;(2)上转换纳米粒子表面应修饰疏水基团,以实现纳米粒子与光敏剂、有机量子点等疏水材料有效结合;(3)纳米粒子的上转换发光强度高,以保证复合材料能进行有效的光频转换和能量传递。

NaREF_4 是公认的优异上转换发光基质材料。 NaREF_4 基质普遍具有六角相和立方相两种晶相。在相同浓度的敏化剂离子(一般为 Yb^{3+})和发光离子(Er^{3+} 、 Tm^{3+} 等)掺杂的情况下,六角相 NaREF_4 ($\beta\text{-NaREF}_4$) 具有较高的上转换发光效率。与六角相 NaREF_4 相比,立方相 NaREF_4 ($\alpha\text{-NaREF}_4$) 在发光阈值、发光强度上都较为逊色。传统的制备小尺寸油性六角相 NaREF_4 的方法为高温热分解法,需要高于 300 °C 的高温和高精密

的温度、保护气氛气流等反应条件控制才能获得尺寸均匀的六角相纳米粒子。我们利用异质核诱导的方法,调控纳米粒子的尺寸;通过简单的溶剂热反应,以油酸为表面活性剂,成功制备了尺寸小于 20 nm 的油溶性具有核-壳结构的 $\text{NaYF}_4/\text{NaLuF}_4:20\%\text{Yb}^{3+},1\%\text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子。将纳米粒子分散在环己烷中能够形成清澈透明的溶液。该溶液在 980 nm 近红外光激发下,发射出明亮的蓝紫色光。由于表面修饰了疏水性的油酸根基团,纳米粒子可以很好地和疏水性光敏剂结合,在光动力学治疗上有潜在的应用价值。

2 实验

2.1 试剂和仪器

反应试剂:稀土氯化物 $\text{RECl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, 山东鱼台精细化工厂),油酸(OA, 90%, Alfa Aesar),二水合氟化钾、氢氧化钠(北京化工试剂厂),无水乙醇、环己烷(分析纯,北京化工试剂厂)。以上试剂或溶剂均为直接应用,未经过进一步的提纯处理。

实验仪器:利用 Model Rigaku RU-200bx 进行 X 射线衍射测试(电压 40 kV, 电流 20 mA, 辐射源为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线,镍单色器滤波, $\lambda = 0.15406$ nm);使用日立 H-600 透射电子显微镜进行纳米材料粒径与形貌的表征;采用日立 F-4500 荧光分光光度计进行样品上转换光谱的测试,激发光源选用 980 nm 的半导体二极管激光器;溶液照片采用 Nikon D300s 商品照相机拍摄。所有测试均在室温下进行。

2.2 样品制备

2.2.1 NaYF_4 核纳米粒子的制备

在油酸环境下,以生成的油酸钠作为表面活性剂,利用溶剂热的方法合成了疏水表面的纳米粒子。量取 20 mL 油酸、10 mL 乙醇和 2 mL 去离子水搅拌混合。称取 0.6 g NaOH 固体加入到混合溶液中,搅拌至充分溶解,获得澄清的溶液 A。称取 0.5 mmol 的 $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体,溶解在 4 mL 去离子水中。将该溶液滴加进混合溶液 A 中,强力搅拌 0.5 h, 获得溶液 B。称取 2 mmol $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固体,充分溶解在 4 mL 的去离子水中,将其滴加进溶液 B 中,继续搅拌 0.5 h。最后,将混合溶液平均转移至两个 30 mL 聚四氟乙烯内衬的

高压反应釜中,密封,置于 160 °C 的烘箱中加热 8 h,获得 NaYF₄ 核纳米粒子。

2.2.2 以 NaYF₄ 纳米晶为核诱导制备 NaYF₄/NaLuF₄ 异质核-壳纳米粒子

量取 10 mL 油酸、5 mL 乙醇和 1 mL 去离子水充分搅拌,加入 0.3 g NaOH 固体,在 100 mL 烧杯中搅拌至溶液澄清透明。将第一步得到的含核液体的一半加入其中,搅拌 0.5 h。称取化学计量比的 LuCl₃ · 6H₂O、YbCl₃ · 6H₂O、TmCl₃ · 6H₂O ($n(\text{Lu}):n(\text{Yb}):n(\text{Tm}) = 79:20:1$) 共计 0.25 mmol,溶解于 2 mL 水中,滴加入烧杯。称取 2 mmol 的 KF · 2H₂O 固体溶解在 2 mL 水中,滴加进烧杯中,继续搅拌 0.5 h。分装进两个有聚四氟乙烯的高压反应釜,置于 160 °C 的鼓风烘箱中加热 8 h。待反应自然冷却到室温,分装进入离心管中,使用乙醇对其中的纳米粒子进行沉淀,离心洗涤,分别分散在环己烷中和放在真空干燥箱中烘干,进行下一步测试。

3 结果与讨论

3.1 结构与形貌表征

对所获得的材料进行 XRD 测试,获得了核和诱导后获得的样品的结构信息。图 1 为样品的 XRD 图谱和立方相 NaYF₄ (α -NaYF₄) 晶体、六角相 NaLuF₄ 晶体的标准衍射谱。从图中可以看出核的各个衍射峰与立方相 NaYF₄ 晶体的各个衍射峰相匹配,而且衍射峰较宽。通过谢乐公式计算可知,纳米晶的尺寸约为 10 ~ 15 nm 左右。我们以该 NaYF₄ 纳米晶为核,在反应过程中加入了异质 NaLuF₄ 前驱体,进行了诱导实验。样品的 XRD 图谱除了立方相 NaYF₄ 的衍射峰以外,出现了明显的新衍射峰。这些衍射峰与六角相 NaLuF₄ (β -NaLuF₄) 晶体标准衍射图 JCPDS No. 27-726 中的衍射峰一一对应。这说明以立方相 NaYF₄ 纳米晶为核诱导生成了六角相的 NaLuF₄。根据反应机理^[14],我们认为已成功合成了 α -NaYF₄/ β -NaLuF₄ 纳米粒子。

为了进一步证明纳米粒子的核-壳结构,我们进行了透射电镜表征。利用日立 H-600 透射电子显微镜获得了所合成立方相 NaYF₄ 核纳米晶和 α -NaYF₄/ β -NaLuF₄ 纳米粒子的形貌、尺寸和特征照片。另外,将核与 α -NaYF₄/ β -NaLuF₄ 纳米粒

子分别分散在环己烷中形成透明澄清的溶液,利用激光动态光散射,测试了核与 α -NaYF₄/ β -NaLuF₄ 纳米粒子的尺寸分布。图 2(a) 为 NaYF₄ 核的透射电镜照片,可以看出核纳米粒子大都呈比较规则的方形,这与通过 XRD 获得纳米粒子为立方相的结论相一致。纳米粒子的粒径在 10 ~ 15 nm 之间,与利用 XRD 谱图通过谢乐公式计算获得的尺寸一致。由于疏水表面活性剂的作用,纳米粒子呈一定程度的规则排列。图 2(c) 为核纳米晶利用动态光散射测量的尺寸分布结果。从图中可以看出,核纳米晶的尺寸分布较窄,大多数粒子的尺寸在 15 nm 左右。激光动态光散射测量的是粒子在溶液中的尺寸,由于粒子表面修饰了疏水基团,所以尺寸略大于透射电镜观察的结果。图 2(b) 为诱导反应后制备的 α -NaYF₄/ β -NaLuF₄ 纳米粒子的透射电镜照片,可以看出在异质核的诱导下生成的纳米粒子呈现出不规则的形貌,方形纳米晶的棱角变得平滑,逐渐生长成球形纳米粒子。粒径尺寸也相应变大,达到了 20 nm 左右。根据上述测试结果,我们认为已生成了 α -NaYF₄/ β -NaLuF₄ 核-壳型纳米粒子。图 2(d) 为 α -NaYF₄/ β -NaLuF₄ 纳米粒子利用动态光散射测量的尺寸分布,可以更明显地看出纳米粒子尺寸增大。 α -NaYF₄/ β -NaLuF₄ 纳米粒子的尺寸分布较窄,尺寸在 20 nm 左右的纳米粒子居多。动态光散射测试结果与透射电镜照片所反映出的粒子尺寸基本一致。

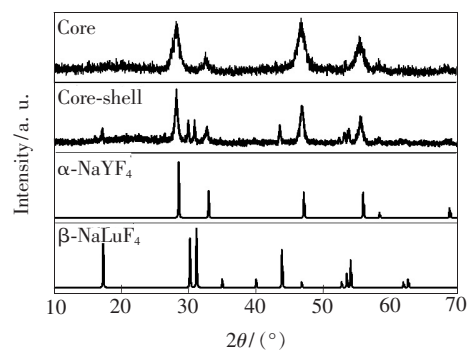


图 1 核纳米粒子、NaYF₄/NaLuF₄: Yb, Tm 纳米粒子的 XRD 衍射图谱以及立方相 NaYF₄ 晶体、六角相 NaLuF₄ 晶体的标准衍射图谱。

Fig. 1 XRD patterns of core nanoparticles and NaYF₄/NaLuF₄: Yb, Tm nanoparticles, and standard XRD patterns of α -NaYF₄ crystals (JCPDS No. 6-342) and β -NaLuF₄ crystals (JCPDS No. 27-726).

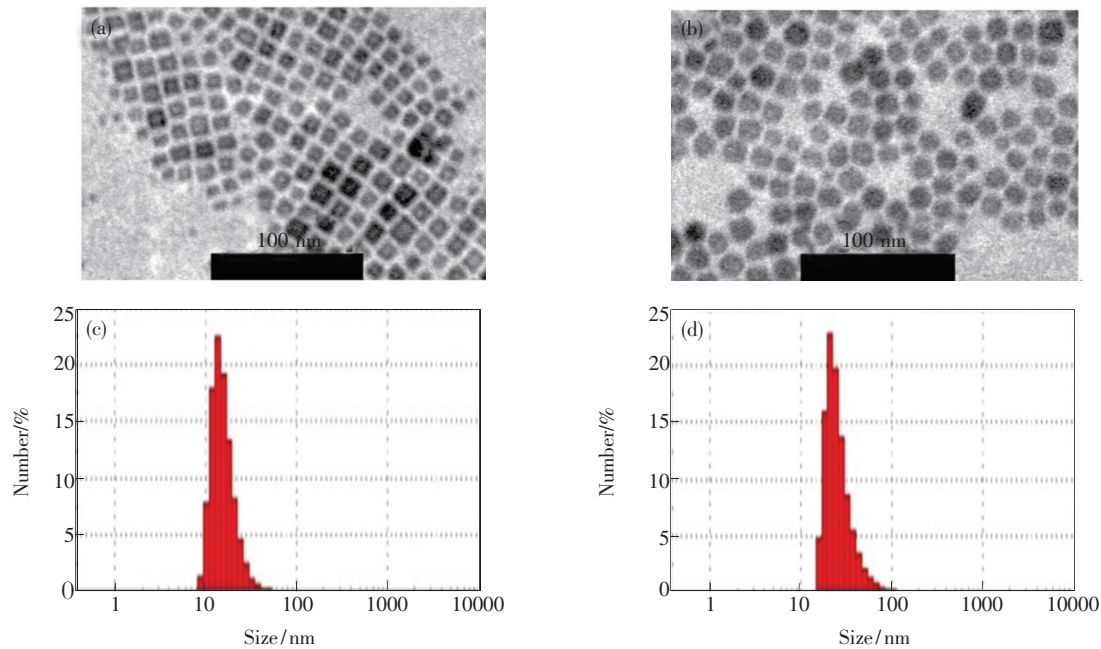


图2 (a) NaYF_4 核纳米粒子的透射电镜照片;(b) 具有核-壳结构的 $\alpha\text{-NaYF}_4/\beta\text{-NaLuF}_4:20\% \text{Yb}, 1\% \text{Tm}$ 纳米粒子的透射电镜照片;(c) NaYF_4 核纳米粒子的动态光散射测试尺寸分布图;(d) 核-壳结构 $\alpha\text{-NaYF}_4/\beta\text{-NaLuF}_4:20\% \text{Yb}, 1\% \text{Tm}$ 纳米粒子的动态光散射测试尺寸分布图。

Fig. 2 (a) TEM images of NaYF_4 core nanoparticles. (b) TEM images of $\alpha\text{-NaYF}_4/\beta\text{-NaLuF}_4:20\% \text{Yb}, 1\% \text{Tm}$ core-shell nanoparticles. (c) Size distribution of NaYF_4 core nanoparticles. (d) Size distribution of $\alpha\text{-NaYF}_4/\beta\text{-NaLuF}_4:20\% \text{Yb}, 1\% \text{Tm}$ core-shell nanoparticles.

3.2 表面修饰疏水基团表征

将干燥后的核 NaYF_4 纳米晶与 $\text{NaYF}_4/\text{NaLuF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ 纳米粒子固体粉末分别与光谱纯的 KBr 以 1:100 的质量比混合并压片,利用傅里叶变换红外光谱仪对压片进行分析,获得纳米粒子的红外光谱。在图 3 中, $3\ 000 \sim 2\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 处的强峰是 C—H 键的对称与反对称伸缩振动, $1\ 430 \sim 1\ 290\ \text{cm}^{-1}$ 之间是 C—H 的面内弯曲运动,说明在样品中存在有机 C—H 键。在 $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$

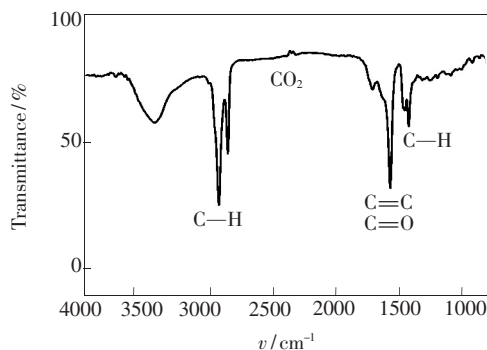


图3 $\alpha\text{-NaYF}_4/\beta\text{-NaLuF}_4:20\% \text{Yb}, 1\% \text{Tm}$ 纳米粒子的傅里叶变换红外光谱

Fig. 3 FTIR spectrum of $\alpha\text{-NaYF}_4/\beta\text{-NaLuF}_4:20\% \text{Yb}, 1\% \text{Tm}$ nanoparticles

左右有一较强的吸收峰,归属于不饱和基团 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动,反映了样品中羧基的存在。同样在 $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 左右还存在一个 $\text{C}=\text{C}$ 的吸收峰,但由于强度较低而被 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰所掩盖。在纳米粒子的制备过程中,我们加入油酸作为表面活性剂。红外光谱表明,在纳米粒子表面已修饰了疏水性的基团。生成的核 NaYF_4 纳米晶与 $\text{NaYF}_4/\text{NaLuF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ 纳米粒子可以分散在环己烷中,形成透明澄清的溶液,也说明在纳米粒子表面修饰了疏水基团。

3.3 发光特性表征

为了研究样品的发光性质,我们将制备的 $\text{NaYF}_4/\text{NaLuF}_4:20\% \text{Yb}, 1\% \text{Tm}$ 纳米粒子分散在环己烷溶液中。图 4(a) 为核-壳 $\text{NaYF}_4/\text{NaLuF}_4:20\% \text{Yb}, 1\% \text{Tm}$ 纳米粒子分散在环己烷中的照片。从照片中可以看出纳米粒子在环己烷中形成透明澄清的溶液,背景的字迹清晰可见,证明纳米粒子在环己烷中的分散性非常好。由于在六角相的 NaLuF_4 壳层中掺杂了 Yb 和 Tm 离子,实验制备的样品可以吸收 $980\ \text{nm}$ 的近红外光,通过光子上转换过程,发射紫外和可见光。图 4(b) 为在

980 nm 近红外光激发下, $\text{NaYF}_4/\text{NaLuF}_4: 20\% \text{ Yb}, 1\% \text{ Tm}$ 纳米粒子的发光照片。从图中可以看出, 溶液发出了肉眼可见的明亮的蓝紫色光。纳米粒子良好的分散性和疏水性的表面为其与脂溶性的光敏剂相结合提供了非常有利的条件。

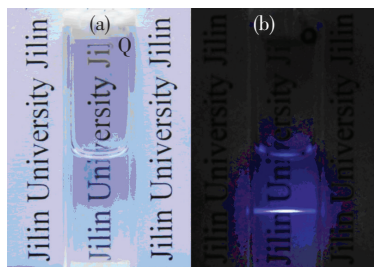


图 4 (a) $\alpha\text{-NaYF}_4/\beta\text{-NaLuF}_4: 20\% \text{ Yb}, 1\% \text{ Tm}$ 纳米粒子分散在环己烷中的照片; (b) 在 980 nm 红外光激发下的 $\alpha\text{-NaYF}_4/\beta\text{-NaLuF}_4: 20\% \text{ Yb}, 1\% \text{ Tm}$ 纳米粒子环己烷溶液的发光照片。

Fig. 4 (a) Photograph of $\alpha\text{-NaYF}_4/\beta\text{-NaLuF}_4: 20\% \text{ Yb}, 1\% \text{ Tm}$ nanoparticles dispersed in cyclohexane. (b) Emission photograph of $\alpha\text{-NaYF}_4/\beta\text{-NaLuF}_4: 20\% \text{ Yb}, 1\% \text{ Tm}$ nanoparticles solution under 980 nm laser excitation.

为了研究核-壳纳米粒子的发光性质, 我们同样利用溶剂热方法, 在没有异质核诱导的条件下, 制备了相同尺寸的 $\text{NaLuF}_4: 20\% \text{ Yb}, 1\% \text{ Tm}$ 纳米粒子作为对照材料, 其 XRD 衍射图谱与图 2(a) 相似。因此我们确定在相同的制备条件下, 没有异质核存在, 获得的纳米粒子是单纯的立方相。将立方相的 $\text{NaLuF}_4: 20\% \text{ Yb}, 1\% \text{ Tm}$ 纳米粒子和核-壳 $\text{NaYF}_4/\text{NaLuF}_4: 20\% \text{ Yb}, 1\% \text{ Tm}$ 纳米粒子以相同的浓度分散在环己烷溶剂中, 利用 F-4500 荧光分光光度计, 获得了两种溶液在相同激发密度的 980 nm 红外光激发下的荧光光谱(图 5)。在光谱图中, 两种材料均呈现出 Tm^{3+} 离子的特征发射峰, 但是核壳 $\text{NaYF}_4/\text{NaLuF}_4: 20\% \text{ Yb}, 1\% \text{ Tm}$ 纳米粒子的发光强度明显高于立方相的 $\text{NaLuF}_4: 20\% \text{ Yb}, 1\% \text{ Tm}$ 纳米粒子。根据异质核诱导制备核-壳纳米粒子的反应机理^[14], 我们认为通过异质核的诱导, 生成了 β 相的 NaLuF_4 壳层。对于 NaLuF_4 晶体材料来讲, 立方相的对称性较高, 六角相的对称性较低。稀土离子的发光来自于 4f 电子组态内的跃迁, 这种跃迁是宇称禁戒的, 但是由于晶体场的作用, 跃迁禁戒“部分解除”, 而使得稀土的 4f 电子组态内的跃迁可以发生, 获得稀

土离子的特征发光。因此, 基质的晶体结构对稀土发光中心离子的发光有很大的影响。我们认为在核-壳 $\text{NaYF}_4/\text{NaLuF}_4: 20\% \text{ Yb}, 1\% \text{ Tm}$ 纳米粒子中, Tm 离子掺杂在 β 相的 NaLuF_4 壳层中; 而在 $\text{NaLuF}_4: 20\% \text{ Yb}, 1\% \text{ Tm}$ 纳米粒子中, Tm 离子掺杂在立方相基质中。虽然掺杂离子的浓度和两种纳米粒子的尺寸都相近, 但是与对称性较高的立方相晶体环境相比, 在对称性较低的六角相晶体环境中, Tm 离子的宇称禁戒更易解除, 特征发光强度较高。

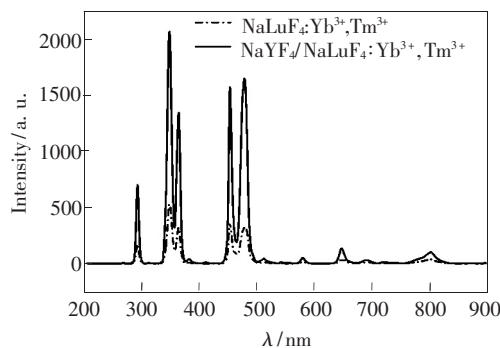


图 5 在 980 nm 的近红外光激发下, 异质核壳诱导生成的 $\alpha\text{-NaYF}_4/\beta\text{-NaLuF}_4: 20\% \text{ Yb}, 1\% \text{ Tm}$ 纳米粒子与立方相 $\text{NaLuF}_4: 20\% \text{ Yb}, 1\% \text{ Tm}$ 纳米粒子的上转换发射光谱。

Fig. 5 UC emission spectra of $\alpha\text{-NaYF}_4/\beta\text{-NaLuF}_4: 20\% \text{ Yb}, 1\% \text{ Tm}$ and $\alpha\text{-NaLuF}_4: 20\% \text{ Yb}, 1\% \text{ Tm}$ nanoparticles under 980 nm NIR excitation

为了更好地理解以 Yb^{3+} 离子作为敏化剂的 Tm^{3+} 离子的上转换发光过程, 我们给出了可能的上转换能量传递及发光机理示意图, 见图 6。在 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 共掺杂系统中, 红外光泵浦的蓝紫色上转换发光机制已经研究得比较成熟。在图 6 所示的能量传递示意图中, 给出了样品各个上转换发射峰的电子布居过程。位于 $\sim 290 \text{ nm}$ 的紫外发射来自于 $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 跃迁, $\sim 345 \text{ nm}$ 的发射峰来自于 $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 跃迁, $\sim 362 \text{ nm}$ 的发射峰来自于 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁, $\sim 450 \text{ nm}$ 的发射峰来自于 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 跃迁, $\sim 480 \text{ nm}$ 的发射峰则来自 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 的跃迁。在可见光区域中, 最强的发射峰位于 450 nm 和 480 nm, 所以肉眼观察会看到明亮的蓝紫色发光。在这里我们给出了 Yb^{3+} 向 Tm^{3+} 离子能量传递的可能过程。 Yb^{3+} 离子在 980 nm 处有较大的吸收截面, 可吸收近红外光并将能量传递给相邻的 Tm^{3+} 离子, 使电子布居在 $^3\text{H}_5$ 、 $^3\text{F}_2$ ($^3\text{F}_3$) 和 $^1\text{G}_4$ 能级。

通过 ${}^3F_2({}^3F_3) \rightarrow {}^3H_6(Tm^{3+})$; ${}^3H_5 \rightarrow {}^1D_2(Tm^{3+})$ 的交叉弛豫过程可实现 Tm 离子 1D_2 能级的布居。随着交叉弛豫的发生, Tm³⁺ 离子在 1D_2 能级上布居数增多, 使得 ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}(Yb^{3+})$; ${}^1D_2 \rightarrow {}^3P_2(Tm^{3+})$ 过程

得以发生。 3P_2 能级上的电子经过无辐射弛豫过程到达 1I_6 能级, 通过辐射跃迁产生强的紫外上转换发光。

4 结 论

采用溶剂热方法, 以油酸作为表面活性剂, 在相对温和的条件下, 成功合成了 NaYF₄/NaLuF₄: 20% Yb, 1% Tm 核-壳结构纳米粒子。合成的核-壳结构纳米粒子尺寸在 20 nm 以下, 具有六角相的 NaLuF₄ 壳层。纳米粒子的表面成功地修饰了油酸基团, 使其具有疏水表面。核-壳纳米粒子可以在环己烷或其他有机溶剂中良好分散形成透明澄清的溶液。在 980 nm 红外光激发下, 分散核-壳纳米粒子的溶液发出明亮的蓝紫光, 在光谱的紫外区和蓝紫区存在较强的上转换发光峰。以上结果表明, 利用异质核诱导的方法制备的核-壳型纳米粒子在生物医学领域具有潜在的应用价值。

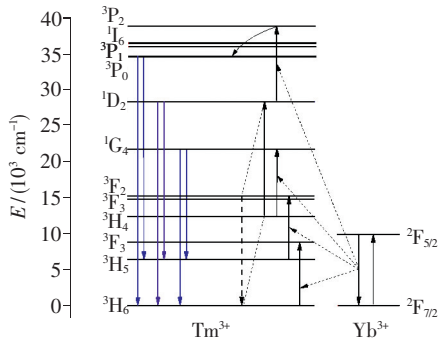


图6 合成的纳米材料的上转换能量传递及发光机理示意图

Fig.6 Schematic diagram of Yb³⁺-Tm³⁺ energy transfer and emitting mechanism of the as prepared nanomaterial

参 考 文 献:

- [1] Auzel F. Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids [J]. *Chem. Rev.*, 2004, 104:139-173.
- [2] Qin W, Zhang D, Zhao D, *et al.* Near-infrared photocatalysis based on YF₃: Yb³⁺, Tm³⁺/TiO₂ core/shell nanoparticles [J]. *Chem. Commun.*, 2010, 46(13):2304-2306.
- [3] Macdougall S K W, Ivaturi A, Marques-Hueso J, *et al.* Broadband photoluminescent quantum yield optimisation of Er³⁺-doped β-NaYF₄ for upconversion in silicon solar cells [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2014, 128:18-26.
- [4] Zhao P C, Wang T J, Liu X Y, *et al.* Optical amplification at 1 525 nm in BaYF₃: 20% Yb³⁺, 2% Er³⁺ nanocrystals doped SU-8 polymer waveguide [J]. *J. Nanomater.*, 2014, 2014:1-6.
- [5] Shang S J, Yuan X M, Wang Y Q, *et al.* Application of ultrasonic dispersion in preparation of small particles (Y, Gd) BO₃: Eu³⁺ powder [J]. *Chin. J. Liq. Cryst. Disp.* (液晶与显示), 2010, 25(2):186-191 (in Chinese).
- [6] Zhou J, Liu Z, Li F. Upconversion nanophosphors for small-animal imaging [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41(3): 1323-1349.
- [7] Chen H, Zhai X, Li D, *et al.* Water-soluble Yb³⁺, Tm³⁺ codoped NaYF₄ nanoparticles: Synthesis, characteristics and bioimaging [J]. *J. Alloys Compds.*, 2012, 511(1):70-73.
- [8] Zhang P, Manoj K, Matthew S. Versatile photosensitizers for photodynamic therapy at infrared excitation [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129:4526-4527.
- [9] Ma C H, Qiu J, Zhou D, *et al.* Influence of silver nanoparticles on Er³⁺ up-conversion in CaF₂ precipitated oxyfluoride glass-ceramics [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2014(8):64-67.
- [10] Zheng X P, Tian G, Gu Z. Applications of upconversion nanoparticles for cancer photodynamic therapy [J]. *Chin. J. Clin. Oncol.* (中华肿瘤杂志), 2014, 41(1):27-31 (in Chinese).
- [11] Idris N M, Gnanasammandhan M K, Zhang J, *et al.* *In vivo* photodynamic therapy using upconversion nanoparticles as remote-controlled nanotransducers [J]. *Nat. Med.*, 2012, 18(10):1580-1585.
- [12] Zhao D, Seo S J, Bae B S. Full-color mesophase silicate thin film phosphors incorporated with rare earth ions and photosensitizers [J]. *Adv. Mater.*, 2007, 19(21):3473-3479.
- [13] Dong H, Sun L D, Yan C H. Basic understanding of the lanthanide related upconversion emissions [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(13):5703-5714.

- [14] Zhao D, Chen H, Zheng K, *et al.* Growth of hexagonal phase sodium rare earth tetrafluorides induced by heterogeneous cubic phase core [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(26):13490-13494.



郎言波(1991-),男,山东济南人,硕士研究生,2013年于吉林大学获得学士学位,主要从事稀土掺杂发光纳米材料的研究。

E-mail: lang_yb@foxmail.com



赵丹(1975-),女,吉林长春人,博士,副教授,2005年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: dzhao@jlu.edu.cn



《中国光学》征稿启事

《中国光学》,双月刊,A4开本;刊号:ISSN 2095-1531/CN22-1400/04;国内外公开发行人,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
- ★荷兰 Scopus 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, zggx.cn@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)

《中国光学》编辑部