

提高稀土上转换发光纳米材料荧光强度的方法

赵兵^{1,2,3} 祁宁¹

(1.苏州大学纺织与服装工程学院,苏州 215000;2.超美斯新材料股份有限公司,苏州 215000;
3.苏州吉晟信纺织有限公司,苏州 215000)

摘要 针对稀土上转换纳米发光材料(UCNPs)发光强度低的缺陷,介绍了通过调整 UCNPs 的晶型和尺寸、金属离子掺杂、壳核结构、金属表面等离子体共振效应等因素提高 UCNPs 发光强度的方法。最后对提高 UCNPs 发光强度的研究做了展望。

关键词 上转换,荧光,强度,进展,提高

Method on enhancing fluorescence intensity of rare-earth upconversion fluorescent nanoparticles

Zhao Bing^{1,2,3} Qi Ning¹

(1.College of Textile and Clothing Engineering,Soochow University,Suzhou 215000;
2.X-FIPER New Material Co.,Ltd.,Suzhou 215000;3.Suzhou Jctex Co.,Ltd.,Suzhou 215000)

Abstract Aiming at low fluorescence intensity of rare-earth upconversion fluorescent nanoparticles (UCNPs), methods of improving the upconversion fluorescence intensity of UCNPs were summarized, such as adjusting the size and crystalline structure, metal ion doping, core-shell structure and surface plasmon resonance. Finally, the research to improve fluorescence intensity of UCNPs was prospected.

Key words upconversion, fluorescence, intensity, progress, enhance

稀土上转换纳米发光材料(UCNPs)是一种能够把长波辐射转换成短波辐射的纳米材料,具有光稳定性强、化学稳定性高、荧光寿命长、无光漂白、无背景荧光、毒性低、对生物组织无损伤等诸多优点,在生物医学、太阳能电池、防伪、显示器等领域有重要的应用价值^[1-2]。例如2017年澳大利亚麦考瑞大学金大勇课题组与北京大学席鹏课题组在超分辨显微技术方面取得重大突破^[3],该成果发表在Nature上。他们通过高浓度 Tm^{3+} (8%)掺杂UCNPs,将传统超分辨的光强降低了2—3个数量级,并揭示了由光子雪崩(Photo Avalanche, PA)效应带来的受激辐射增强机制。这一机制使得仅用30mW的连续激光,即可实现28nm的超分辨,仅为激发波长的1/36。

令人遗憾的是,由于UCNPs激活离子的吸收截面太小,导致其发光效率偏低^[4],严重影响了UCNPs的应用。若以UCNPs为界,可将提高UCNPs发光强度的方法归为两类^[5]:一类是对

UCNPs内部环境的调控,包括调控UCNPs的尺寸和基质晶格、金属离子掺杂等;另外一类则是对UCNPs外部环境的调控,主要有核壳结构、金属表面等离子体共振等。笔者系统介绍了上述研究的最新进展。

1 提高 UCNPs 荧光强度的方法

1.1 调整 UCNPs 的晶型和尺寸

UCNPs的发光性质随着基质晶格的不同有很大的差别。以最常见的 $NaYF_4:Yb,Er$ 为例,基质 $NaYF_4$ 有两种相态结构:亚稳态的立方相 $\alpha-NaYF_4$ 和稳态的六方相 $\beta-NaYF_4$ 。其中 $\beta-NaYF_4:Yb,Er$ 的荧光转换效率远远高于 $\alpha-NaYF_4:Yb,Er$ 。

Boyer等^[6]系统研究过不同尺寸的 $NaYF_4:Yb,Er$ 的量子产率。结果显示,微米级别的 $NaYF_4:Yb,Er$ 量子产率高达3%,而粒径小于100nm的 $NaYF_4:Yb,Er$ 在150W/cm²激发下,量子产率最高仅0.3%。Shan等^[7]的研究结果表明,当

基金项目:国家自然科学基金项目(51503137,51373110)

作者简介:赵兵(1984-),男,博士,研究方向为功能纳米材料的制备及应用。

$\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ 的粒径从 37nm 增加到 143nm 时,其荧光强度与粒径呈线性增长的关系。这是因为 UCNP 粒径越小,比表面积越大,表面存在的缺陷相应增多,从而容易发生荧光淬灭,最终导致 UCNP 粒径越量子产率越低。

因而通过调整 UCNP 的晶型和尺寸可以有效调控 UCNP 的荧光强度。例如新加坡国立大学刘小刚课题组^[8]使用水热法,通过精确控制 Gd^{3+} 掺杂浓度可以有效调整 NaYF_4 的尺寸(纳米级别到微米级别)、晶型(立方相或六方相)及上转换发光颜色(绿色到蓝色)。这种方法大大降低了反应温度、缩短了反应时间。

1.2 金属离子掺杂

在 UCNP 中引入金属离子是一种有效提高上转换发光效率的方法。金属离子掺杂后进入 UCNP 的晶格节点和晶格间隙,降低了发光中心局部晶场的对称性,从而使得发光强度增加。常用的掺杂离子包括 Li^{+} ^[9-11]、 Ca^{2+} ^[12]、 Mn^{2+} ^[13-14]、 Bi^{3+} ^[15]、 Mo^{2+} ^[16]、 Fe^{3+} ^[17] 等。

以常用的 Li^{+} 为例,Cheng 等^[9]研究发现,在 $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 中掺杂 7%(摩尔分数,下同)的锂离子,绿光和红光的发光强度分别提高了约 47 倍和 23 倍。中科院 Zhao 等^[10]研究了掺杂不同质量分数锂离子的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 纳米颗粒的上转换发光。当锂离子的掺杂质量分数小于 7% 时,晶格收缩,结晶度提高,上转换发光增强,当锂离子的掺杂质量分数达到 7% 时, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 上转换发光强度达到最大,并且不会改变晶相、大小及形貌。此后随着锂离子掺杂质量分数的继续提高, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 纳米颗粒的结晶度下降,锂离子成为缺陷中心,导致无辐射弛豫速率提高,使得上转换发光强度逐渐减弱。

1.3 壳核结构

核壳结构是一种纳米材料通过化学键、库仑静电引力、吸附层媒介等作用力将另一种纳米材料包覆起来形成的有序结构,由中心的核层和包覆在外部的壳层组成^[18]。这种结构可以减少 UCNP 的表面缺陷和杂质以及比表面积大所带来的能量损失,进而提高发光效率。壳核结构主要包括同质壳层包覆和异质壳层包覆。

在对 UCNP 包覆时,通常会选择与核层材料同质的壳层包覆,由于同质壳层与核层晶格常数接近,表面缺陷态明显减少,所以能够提高上转换发光效率。新加坡国立大学周经武教授课题组^[19]采用

$\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}(\text{Tm})$ 作为核层, NaYF_4 作为壳层,核壳结构 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ 荧光增强 7.4 倍,核壳结构 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ 荧光增强 29.6 倍。为了进一步增强荧光效率,有研究者设计了更为复杂的核壳结构。例如 Qiu 等^[20]合成了 3 层核壳结构的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}@\text{NaYbF}_4@\text{NaYF}_4$,上转换荧光相对于 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ 增强了 240 倍。Zhang 等^[21]制备了小于 10nm 的 $\text{BaLuF}_5:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 纳米颗粒,然后通过 1—5 层的同质壳层包覆,使 Er^{3+} 位于 545nm 处的上转换发光和位于 1530nm 处的下转换发光都获得显著增强。包覆 5 层 $\text{BaLuF}_5:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ 之后,上转换发光和下转换发光分别增强了 52 倍和 9.8 倍。

异质壳层包覆也是增强上转换荧光强度的一种常用方法,其外延生长的壳层与核层材料不同^[22]。常用的异质壳层包括 SiO_2 ^[23]、 NaGdF_4 ^[24-25]、 CaF_2 ^[26-27] 等。以 CaF_2 为例, CaF_2 具有良好的生物相容性、光学透明性、光化学稳定性和荧光发射特性,而且与 NaYF_4 基质具有极高的晶格匹配性^[28],因此采用 CaF_2 作为壳层对 NaYF_4 包覆,既可以提高 NaYF_4 的荧光强度,又可以降低 NaYF_4 中的毒性,提高生物相容性^[29]。北京大学严纯华课题组^[30]通过在 $\alpha\text{-NaYbF}_4$ 表面包覆 CaF_2 壳层,有效抑制了稀土离子的溢出,在保证 NaYbF_4 生物相容性的同时,荧光强度增强倍数高达 300 倍。Chen 等^[31]合成了 $\alpha\text{-NaYbF}_4:\text{Tm}^{3+}@\text{CaF}_2$ 核壳结构,在 $0.3\text{W}/\text{cm}^2$ 激光激发下量子产率 $(0.6\pm 0.1)\%$,由于 CaF_2 抑制了 NaYbF_4 荧光淬灭,荧光强度增加了 35 倍。

1.4 金属表面等离子体共振

金属表面等离子体共振效应是一种有效增强上转换发光效率的方法。金属纳米颗粒可以在金属表面的亚波长区域形成一个强电场,对处于等离子体共振频率处的上转换激发光有很大的增强作用,同时可缩短激发态寿命,增强辐射衰减率,最终提高 UCNP 的上转换发光效率。

Zhang 等^[32]研究了 Au 覆盖率对 UCNP 上转换发光率的影响。把 Au 附着在功能化的 UCNP 表面作为初始种子,Au 种子生长之后可形成连续的金壳。随着 Au 附着面积的增加,UCNP 上转换效率逐渐提高。但是金壳形成后,随着金壳厚度的增加,UCNP 上转换发光衰减。因而调整 Au 在 UCNP 表面的覆盖率可以有效调控 UCNP 发光。

研究表明,UCNP 和金属之间的相互作用与距

离密切相关,只有当 UCNP 与金属之间保持一定的距离(10~30nm)才能够实现有效的荧光增强^[33]。当金属纳米材料和 UCNP 直接接触时,往往会发生无辐射能量转移,引起荧光淬灭。因而在金属纳米材料和 UCNP 之间引入二氧化硅等隔离层^[34]。新加坡国立大学张勇课题组^[35]制备了壳核结构的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}@ \text{SiO}_2 @ \text{Ag}$,当 Ag 和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 之间插入 10nm 的 SiO_2 ,荧光强度增强最多。

但是上述化学合成方法中诸如助剂、温度、溶剂等因素都会在一定程度上影响 UCNP 的荧光强度,而且化学方法制备过程大多很繁琐。因而一些研究者转而采用自组装的方法^[36]。

Zhang 等^[37]采用 Hummer 溅射系统直接在 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 表面喷金,荧光强度增强 5 倍。北京大学 Feng 等^[38]使用溶剂蒸发的方法层层自组装 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 和银纳米线。相比较于纯的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$, $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -银纳米线 550nm 处的红光和 650nm 处的绿光分别增强了 2.3 倍和 3.7 倍。同时将 8nm 银纳米颗粒、10nm 金纳米颗粒、银纳米线和大尺寸的银岛对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 的荧光增强做了一个比较,结果显示,只有银纳米线和银岛对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 有明显的荧光增强效果。

为了防止荧光猝灭,自组装法也会在金属纳米材料和 UCNP 之间插入间隔层。常用的间隔层材料包括 SiO_2 、 Al_2O_3 ^[39]、 TiO_2 ^[40]、聚电解质^[41-42]。例如华东师范大学黄素梅课题组^[43]首先在玻璃基底上旋涂 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er,Gd}$ 纳米棒,然后使用射频溅射的方法沉积 0~20nm 厚度的 SiO_2 层,最后直流溅射沉积 4nm 厚度的银膜,从而组装出 $\text{Ag}/\text{SiO}_2/\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er,Gd}$ 三明治结构。当 SiO_2 层的厚度为 15nm,荧光增强倍数最高(3.4 倍)。

1.5 其他方法

从直观上来看,增加激活剂的掺杂浓度可以增强 UCNP 发光效率,但激活剂的掺杂浓度过高时,相邻激活离子之间就会发生交叉弛豫,进而导致荧光猝灭,因而激活剂的掺杂摩尔分数通常 $\leq 2\%$ 。澳大利亚麦考瑞大学 Zhao 等^[44]率先实现了高浓度掺杂的 UCNP。发现使用较高的激发光能量密度可以突破荧光猝灭效应的限制,从而实现高浓度激活剂掺杂(8% Tm^{3+} 、20% Yb^{3+} 共掺杂 NaYF_4)的 UCNP。使用高激发功率与高浓度激活剂掺杂相结合, $\text{NaYF}_4:\text{Yb/Tm}$ 荧光强度比传统低激活剂掺杂($\leq 2\%$)的 UCNP 有了显著增强,当 Tm^{3+} 摩尔

分数从 0.5% 增加到 8%, $\text{NaYF}_4:\text{Yb/Tm}$ 荧光强度增强 70 倍。

此外,染料敏化也是一种有效增强 UCNP 荧光强度的方法。UCNP 在近红外波段吸收很少,针对此现象,Zou 等^[45]将近红外染料引入到上转换发光材料中,将近红外染料作为天线,吸收近红外能量,然后将吸收的近红外能量转移给 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$,最终导致其发光强度提高了近 3300 倍。

2 结语

针对 UCNP 发光效率偏低这一问题,系统介绍了国内外相关研究的最新进展。然而提高 UCNP 荧光强度领域仍然存在一些亟待解决的问题^[46]:(1)如何简单、高效地制备高荧光强度的 UCNP;(2)缺乏合适的理论模型来解释荧光增强的机理。因而该领域仍有很大的研究和发展空间。

参考文献

- [1] Huang X, Han S, Huang W, et al. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(1): 173-201.
- [2] 刘涛,孙丽宁,刘政,等.稀土上转换发光纳米材料的应用[J].化学进展,2012(21):304-317.
- [3] Liu Y, Lu Y, Yang X, et al. Amplified stimulated emission in upconversion nanoparticles for super-resolution nanoscopy[J]. Nature, 2017, 543(7644): 229-233.
- [4] 赵兵,祁宁,张德锁,等.适用于生物体系的自驱动纳米技术研究进展[J].材料导报,2017(1):126-130.
- [5] 郑海荣,董军,何恩节,等.纳米结构对稀土离子及分子类发光中心荧光性质的调控[J].科学通报,2015(10):899-911.
- [6] Boyer J, Veggel F C J M. Absolute quantum yield measurements of colloidal $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ upconverting nanoparticles[J]. Nanoscale, 2010, 2(8): 1417-1419.
- [7] Shan J, Ju Y. A single-step synthesis and the kinetic mechanism for monodisperse and hexagonal-phase $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ upconversion nanophosphors[J]. Nanotechnology, 2009, 20: 275603.
- [8] Wang F, Han Y, Lim C S, et al. Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping[J]. Nature, 2010, 463(7284): 1061-1065.
- [9] Cheng Q, Sui J, Cai W. Enhanced upconversion emission in Yb^{3+} and Er^{3+} codoped NaGdF_4 nanocrystals by introducing Li^+ ions[J]. Nanoscale, 2012, 4(3): 779-784.
- [10] Zhao C, Kong X, Liu X, et al. Li^+ ion doping: an approach for improving the crystallinity and upconversion emissions of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ nanoparticles[J]. Nanoscale, 2013, 5(17): 8084-8089.
- [11] Yin W, Zhao L, Zhou L, et al. Enhanced red emission from

- GdF₃:Yb³⁺,Er³⁺ upconversion nanocrystals by Li⁺ doping and their application for bioimaging[J].Chemistry-A European Journal,2012,18(30):9239-9245.
- [12] Lei L,Chen D,Xu J,et al.Highly intensified upconversion luminescence of Ca²⁺-doped Yb/Er:NaGdF₄ nanocrystals prepared by a solvothermal route[J].Chemistry-An Asian Journal,2014,9(3):728-733.
- [13] Tian G,Gu Z,Zhou L,et al.Mn²⁺ dopant-controlled synthesis of NaYF₄:Yb/Er upconversion nanoparticles for in vivo imaging and drug delivery[J].Advanced Materials,2012,24(9):1226-1231.
- [14] Zeng S,Yi Z,Lu W,et al.Simultaneous realization of phase/size manipulation, upconversion luminescence enhancement, and blood vessel imaging in multifunctional nanoprobes through transition metal Mn²⁺ doping[J].Advanced Functional Materials,2014,24(26):4051-4059.
- [15] Dwivedi A,Singh A K,Rai S B.Down-shifting and upconversion photoluminescence in Ho³⁺/Yb³⁺ codoped GdNbO₄: effect of the Bi³⁺ ion and the magnetic field[J].Dalton Transactions,2014,43(42):15906-15914.
- [16] Yin D,Wang C,Ouyang J,et al.Enhancing upconversion luminescence of NaYF₄:Yb/Er nanocrystals by Mo³⁺ doping and their application in bioimaging[J].Dalton Transactions,2014,43(31):12037-12043.
- [17] Ramasamy P,Chandra P,Rhee S W,et al.Enhanced upconversion luminescence in NaGdF₄:Yb,Er nanocrystals by Fe³⁺ doping and their application in bioimaging[J].Nanoscale,2013,5(18):8711-8717.
- [18] Chaudhuri R G,Paria S.Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications[J].Chemical Reviews,2012,112(4):2373-2433.
- [19] Yi G,Chow G.Water-soluble NaYF₄:Yb,Er(Tm)/NaYF₄/polymer core/shell/shell nanoparticles with significant enhancement of upconversion fluorescence[J].Chemistry of Materials,2007,19(3):341-343.
- [20] Qiu H,Yang C,Shao W,et al.Enhanced upconversion luminescence in Yb³⁺/Tm³⁺-codoped fluoride active core/active shell/inert shell nanoparticles through directed energy migration[J].Nanomaterials,2014,4(1):55-68.
- [21] Zhang Y,Liu X,Lang Y,et al.Synthesis of ultra-small BaLuF₅:Yb³⁺,Er³⁺@BaLuF₅:Yb³⁺ active-core-activeshell nanoparticles with enhanced up-conversion and down-conversion luminescence by a layer-by-layer strategy[J].Journal of Materials Chemistry C,2015,3(9):2045-2053.
- [22] Hao S,Yang L,Qiu H,et al.Heterogeneous core/shell fluoride nanocrystals with enhanced upconversion photoluminescence for in vivo bioimaging[J].Nanoscale,2015,7(24):10775-10780.
- [23] Calderon-Villajos R,Zaldo C,Cascales C.Enhanced upconversion multicolor and white light luminescence in SiO₂-coated lanthanide-doped GdVO₄ hydrothermal nanocrystals[J].Nanotechnology,2012,23:505205.
- [24] Su Q,Han S,Xie X,et al.The effect of surface coating on energy migration-mediated upconversion[J].Journal of the American Chemical Society,2012,134(51):20849-20857.
- [25] Wang F,Deng R,Wang J,et al.Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles[J].Nature Materials,2011,10(12):968-973.
- [26] Zhao L,Kutikov A,Shen J,et al.Stem cell labeling using polyethylenimine conjugated (alpha-NaYbF₄:Tm³⁺)/CaF₂ upconversion nanoparticles[J].Theranostics,2013,3(4):249-257.
- [27] Ding B,Liu K,Zhang F,et al.Facile synthesis of beta-NaGdF₄:Yb/Er@CaF₂ nanoparticles with enhanced upconversion fluorescence and stability via a sequential growth process[J].Cryst Eng Comm,2015,17(31):5900-5905.
- [28] Wang G,Peng Q,Li Y.Upconversion luminescence of monodisperse CaF₂:Yb³⁺/Er³⁺ Nanocrystals[J].Journal of the American Chemical Society,2009,131(40):14200.
- [29] Prorok K,Bednarkiewicz A,Cichy B,et al.The impact of shell host (NaYF₄/CaF₂) and shell deposition methods on the upconversion enhancement in Tb³⁺,Yb³⁺ codoped colloidal alpha-NaYF₄ core-shell nanoparticles[J].Nanoscale,2014,6(3):1855-1864.
- [30] Wang Y,Sun L,Xiao J,et al.Rare-Earth nanoparticles with enhanced upconversion emission and suppressed rare-earth ion leakage[J].Chemistry-A European Journal,2012,18(18):5558-5564.
- [31] Chen G,Shen J,Ohulchanskyy T Y,et al.(alpha-NaYbF₄:Tm³⁺)/CaF₂ core/shell nanoparticles with efficient near-infrared to near-infrared upconversion for high-contrast deep tissue bioimaging[J].ACS Nano,2012,6(9):8280-8287.
- [32] Zhang H,Li Y,Ivanov I A,et al.Plasmonic modulation of the upconversion fluorescence in NaYF₄:Yb/Tm hexaplate nanocrystals using gold nanoparticles or nanoshells[J].Angewandte Chemie-International Edition,2010,49(16):2865-2868.
- [33] 赵兵,祁宁,张克勤,等.离子体增强上转换发光及其应用[J].化学进展,2016(11):1615-1625.
- [34] Liu J,Bu W,Shi J.Silica coated upconversion nanoparticles: a versatile platform for the development of efficient theranostics[J].Accounts of Chemical Research,2015,48(7):1797-1805.
- [35] Yuan P,Lee Y H,Gnanasammandhan M K,et al.Plasmon enhanced upconversion luminescence of NaYF₄:Yb,Er@SiO₂@Ag core-shell nanocomposites for cell imaging[J].Nanoscale,2012,4(16):5132-5137.
- [36] Zhao B,Qi N,Zhang K,et al.Fabrication of freestanding silk fibroin films containing Ag nanowires/NaYF₄:Yb,Er nanocomposites with metal-enhanced fluorescence behavior[J].Physical Chemistry Chemical Physics,2016,18(22):15289-15294.