

镧系元素掺杂的上转换纳米颗粒

(中国原子能科学研究院 周书华 编译自 Marco Bettinelli, Luís Carlos, Xiaogang Liu. *Physics Today*, 2015, (9):38)

光子上转换——光与物质相互作用将低能激光转换为高能光发射——是非线性光学中最令人着迷的效应。在已研究过的几种上转换方法中，镧基光子上转换是最有效的。

1961年，John Porter在用非同时光子激发 Pr^{3+} 离子时，观察到镨掺杂的氯化镧($\text{LaCl}_3:\text{Pr}$)晶体的发光现象。此后几年中，一些研究人员利用掺杂离子之间的能量转移进行了镧系敏化的上转换。

然而，直到21世纪初，研究集中于块状玻璃或晶体材料中光子的上转换，其发展前景并没有得到展现。随着上转换纳米材料的出现，情况发生了显著变化。在纳米水平上，许多新效应开始起作用，为上转换研究打开了新的局面。

早期研究中遇到的主要挑战在于，为了吸收等间隔增加的入射激光能量，有效的上转换材料的能级必须成阶梯状排列。由于这一原因，早期关于上转换的工作几乎完全集中在少数能满足这种严格要求的几种掺杂离子上(即 Er^{3+} ， Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 离子)，因而可获得的发射波长受到很大限制。2011年，随着每层掺杂着不同离子的核-壳纳米结构的研发，上转换研究有了重要突破。在图1所示的结构中，核心掺杂离子(称作敏化剂)吸收入射的激光光子。所吸收的能量通过一系列

步骤转移给壳掺杂离子(称作激活剂)，后者发射上转换辐射。大部分情况下，将 Yb^{3+} 和 Nd^{3+} 选作敏化剂的材料，因为 Yb^{3+} 在980 nm处及 Nd^{3+} 在800 nm处有很大的吸收截面。激活剂可以是一些镧系离子中的任一种，而不需要具有阶梯状的能级。因而核-壳上转换纳米颗粒可以发射任何颜色的光。

尽管对镧系掺杂的上转换纳米颗粒的研究还处在初级阶段，但是已经出现了令人印象深刻的成果，展现出广泛的应用潜力，包括单颗粒跟踪、生物成像和治疗学、热感应、光伏学、防伪以及全色三维立体显示。

利用发出的光实时跟踪生物体内的单个纳米颗粒(见图2)，可以使生物学和医学科学领域产生革命性的进展。例如，可以提供有关注入到病人体内的药用纳米颗粒的摄入途径和分布的重要信息。镧系掺杂的纳米颗粒为常规的量子点提供

了利好。它们不闪烁，即使以大功率激发数小时仍是稳定的。因此可以以高空间分辨、高时间分辨和高灵敏度进行跟踪。

此外，与用于激发量子点的紫外光和蓝光相比，激发上转换纳米颗粒的近红外光可穿透到更深的组织中(多于1 cm)，对细胞造成的光损害少，不会引起自荧光。上转换纳米颗粒本身显示出高的光化学稳定性和低的细胞毒性。

为使上转换纳米颗粒不仅发光而且是生物相容的，其表面可以采用各种配体(如小分子、树状大分子、聚合物以及生物分子)进行官能化。表面的官能性使纳米颗粒具有生物传感所需要的生物选择性或特

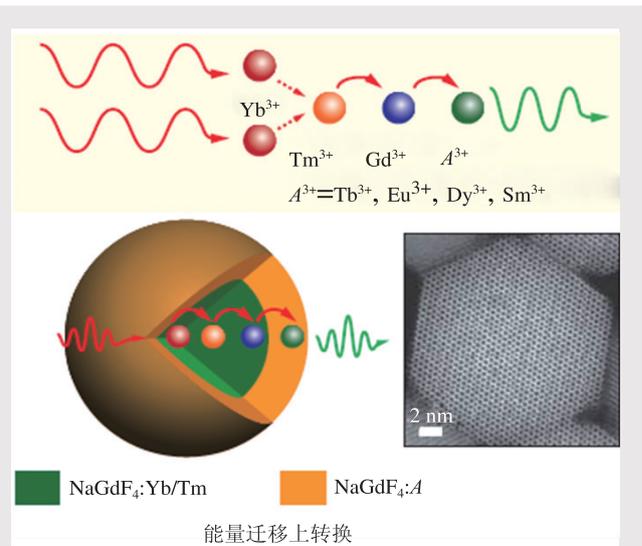


图1 核-壳纳米颗粒结构示意图。核心掺杂离子(称作敏化剂)吸收入射的激光光子。所吸收的能量通过一系列步骤转移给壳掺杂离子(称作激活剂)，后者发射上转换辐射

殊的识别能力。带有配体的上转换纳米颗粒的另一个重要应用领域是光动力学疗法。癌细胞对于一定的光敏化学药品，例如用红外光激发的酞氰化锌(II)，是特别脆弱的。但是红外光不能很深地穿透生物组织。光敏剂可以附着在发射红光的颗粒表面，传送到肿瘤处，并用近红外光激发。这种方法可用于治疗扩展到皮下深处的肿瘤。

许多镧系元素的光物理特性(包括发射强度、激发态寿命或上升时间)与温度有关。温度敏感性增加了用上转换纳米颗粒在恶劣环境中和高电磁场影响下进行非接触式高分辨热传感的可能性。上转换纳米测温法必须满足一个重要的标准，即激发态的布居是热平衡的。用980 nm激发的

Yb^{3+} 和 Er^{3+} 共掺杂的纳米颗粒可满足这种要求。由于是用多光子过程激发的，所以测量的空间分辨比单光子激发的纳米温度计高得多。但是，使用 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 共掺杂的纳米颗粒进行活体温度测量是很具挑战性的，这是因为520 nm和540 nm的上转换发射对动物组织的穿透率很低。

原则上，利用上转换纳米颗粒收集丰富的近红外辐射，并将它转换成能量高于太阳能电池的半导体带隙的光子，可以大大提高太阳能电池的效率。多层核-壳纳米颗粒最近显示出可以将1100—1200 nm以及1400—1600 nm范围的太阳辐射上转换的能力。但是，纳米颗粒在这些波长上的弱的窄带吸收限制了效率的改进。这种限制可以通过使用

有机染色分子作为敏化剂而吸收更多的入射红外光来部分地克服。

上转换纳米颗粒的应用道路上仍然面临着严峻的挑战。其一是上转换量子效率低的问题。至今最有效的激活剂—— Er^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} ——提供的最高转换效率不到10%。开发新的具有宽带吸收和更高效率的颗粒系统对于该领域的进展是非常重要的。使用过渡金属离子作为共掺杂离子也可以提高光子的上转换效率。过渡金属离子不仅提供了更多可选的共掺杂组合，而且还可以进行宽带发射，大多数镧系离子不具备这种特性。该领域一个很有前途但很具挑战性的前沿是用外界手段(如激发脉冲的宽度)来控制输出的彩色。这种纳米材料可以应用于多彩色显示或防伪系统。

不同领域研究人员的协调合作将使上转换纳米颗粒在大范围的应用切实可行。

将不同类型的纳米颗粒组合起来，可生成多色的条

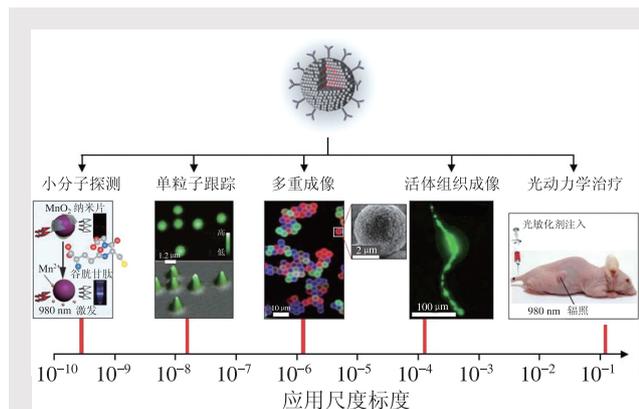


图2 上转换纳米颗粒在生物与医学上的应用

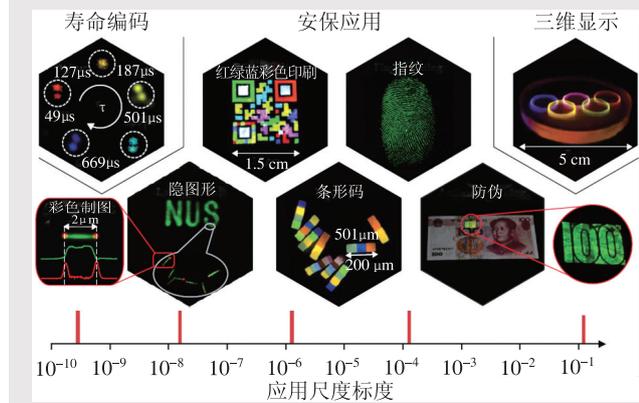


图3 上转换纳米颗粒在三维显示和安保技术上的应用