

研究基于三明治型核壳结构设计实现稀土纳米晶高效能量迁移上转换发光

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/14927.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

稀土掺杂上转换纳米晶作为新型荧光探针已广泛应用于生物检测和成像中。特别地，由于铽离子 (Tb^{3+}) 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$

FJ跃迁的能量迁移上转换发光不受纳米晶表面或近邻有机分子/配体高频声子的影响，其能量迁移上转换发光强度和荧光寿命可以作为一种稳定、可靠的检测信号源，以保证生物检测和成像的高准确性。

在传统 Tb^{3+}

掺杂的能量迁移上转换纳米晶核壳设计

方案中（如 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@\text{NaGdF}_4:\text{Tb}^{3+}$

），由于敏化剂镱离子 (Yb^{3+})、蓄能剂铥离子 (Tm^{3+}

) 被共掺在纳米晶内核中，激活剂 Tb^{3+} 被限域在外壳层中，导致 Tm^{3+}

的紫外上转换发光总是与 Tb^{3+}

的能量迁移上转换发光相伴而生，基于此类 Tb^{3+}

掺杂能量迁移上转换纳米晶的生物应用面临

着由 Tm^{3+} 紫外上转换发光诱导产生的背景荧光干扰问题。

为此，中国科学院功能纳米结构与组装/福建省纳米材料重点实验室研究员陈学元课题组首次提出一种将敏化剂、蓄能剂、激活剂实行空间分离的特殊三明治型核壳结构纳米晶设计方案：

$\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}@\text{NaGdF}_4:\text{Tm}^{3+}@\text{NaLuF}_4:\text{Tb}^{3+}$ ，即将 Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Tb^{3+}

分别掺入纳米晶内核、中间壳层和外壳层中（图1）。制备的三明治型核壳结构纳米晶在中等功

率密度（ $\sim 200 \text{ W/cm}^2$ ）的980

nm近红外激光照射下， Tb^{3+} 对应于 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$

跃迁的能量迁移上转换发光与 Tm^{3+}

最强紫外上转换发射的峰值强度比值约为58.9（图2a），远超传统的非三明治型核壳结构纳米晶

$\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@\text{NaGdF}_4@\text{NaLuF}_4:\text{Tb}^{3+}$

（对应的比值

小于1.2）（图2b）。研究表

明，三明治型核壳结构纳米晶在获得 Tb^{3+}

高效能量迁移上转换发光的同时，也可几乎完全抑制 Tm^{3+} 紫外上转换发光。

研究发现，在三明治型核壳结构纳米晶中，

由于 Tm^{3+} 掺杂在中间壳层，中间壳层中的 Gd^{3+} 可以迅速将藉由 $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$

五光子上转换过程蓄积的能量直接传递

至外壳层中的 Tb^{3+} ，以实现 Tb^{3+} 高效能量迁移上转换发光（图2c左部及右下部）。作为对照，在非三明治型核壳结构纳米晶中，由于 Tm^{3+} 在内核中，且 Gd^{3+} 在内核中亦有分布，因此 $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$ 五光子上转换过程蓄积的能量传递至内核中的 Gd^{3+} 后，会在 Gd^{3+} 离子之间发生“无规跳跃”式的随机能量回传，并存在几率将能量传递至猝灭中心/晶格缺陷，或回传至 Tm^{3+} ，从而削弱 Tb^{3+} 能量迁移上转换发光（图2c右上部）。也正因为存在 Gd^{3+} 离子间随机能量回传过程，在非三明治型核壳结构纳米晶中，可以观测到 Gd^{3+} 的上转换荧光衰减曲线呈双指数衰减特征，其慢衰减部分的荧光寿命长达4.60毫秒（图2d）。

此外，通过对比外壳层中未掺杂 Tb^{3+} 的空白样品 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}@\text{NaGdF}_4:\text{Tm}^{3+} + @\text{NaLuF}_4$ （图3a，d）与三明治型核壳结构纳米晶（图3b，c）的上转换发光强度，可分析出三明治型核壳结构纳米晶中稀土离子的稳态能级布居数在 Tb^{3+} 掺入外壳层前后的变化（图3e）。研究发现，在三明治型核壳结构纳米晶中，中间壳层与外壳层间的 $\text{Gd}^{3+} (^6\text{P}_{7/2}) \rightarrow \text{TbGd}^{3+} (^5\text{D}_0)$ 能量传递可显著增强 $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$ 五光子上转换以及随后的 $\text{Tm}^{3+} (^1\text{I}_6) \rightarrow \text{Gd}^{3+} (^6\text{P}_{7/2})$ 能量传递过程，并产生高效的对应于 $\text{Tb}^{3+} ^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 跃迁的能量迁移上转换发光。上述微观机制也可通过基于简化的能量迁移上转换模型（图3f）的稳态速率方程推导出的解析结果进行理论描述。

综上，该研究在探究稀土无机纳米晶中涉及纳米尺度能量传递的能量迁移上转换发光这一基础物理过程方面提供了深入见解，并为调控稀土纳米晶上转换发光以实现其在生物领域的前沿应用铺平了新道路。相关研究成果发表在CCS

Chemistry

上。研究工作得到中科院海西研究院“春苗”青年人才专项、中科院战略性先导科技专项、科技部国家重点研发专项和国家自然科学基金等的支持。

此前，陈学元课题组在稀土无机纳米材料的电子结构、光学性能和生物应用研究方面取得系列进展。例如，

提出一种基于稀土纳米

晶的辐射能量传递上转换敏化新机制，实现Cs

PbX_3 钙钛矿纳米晶在低功率半导体激光器激发下的全光谱高效上转换发光（[Nat. Commun. 2018, 9, 3462](#)）

；发展了一种近红外双激发比率型稀土上转换荧光策略，实现细胞内生物分子的精准检测（[Adv. Sci. 2019, 6, 1901874](#)）。

[论文链接](#)

图2. (a) 三明治型核壳结构纳米晶上转换发射光谱 (980 nm, ~ 200 W/cm²) ; (b) 非三明治型核壳结构纳米晶上转换发射光谱 ; (c) Tb³⁺ 能量迁移上转换机理图 (左部), 以及非三明治型 (右上) 和三明治型核壳结构纳米晶 (右下) 中内核和壳层中稀土离子的能量传递路径示意图。 (d) 空白样品与三明治型核壳结构纳米晶的上转换荧光衰减曲线。

图3. (a-b) 空白样品 (a) 与三明治型核壳结构纳米晶透射电镜图像 ; (c-d) 三明治型核壳结构纳米晶 (c) 和空白样品 (d) 的环己烷分散液在980 nm激光激发下的照片 ; (e) 空白样品与三明治型核壳结构纳米晶的稳态上转换发射光谱对比图 ; (f) 简化的Tb³⁺能量迁移上转换模型。

研究团队单位：福建物质结构研究所

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发