

DOI: 10.3969/j.issn.1007-5461. 2013.06.001

基于局域表面等离子体增强的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 荧光上转换及其应用

努尔尼沙·阿力甫, 金崇君

(中山大学理工学院光电材料与技术国家重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要: 阐述了局域表面等离子体共振增强荧光上转换的相关机制, 并以此为基础总结了三种调节机制和四种上转换 / 金属复合材料结构。具有明显增强效果的上转换 / 金属结构复合材料大致分为四种: 掺入 Au 和 Ag 纳米颗粒的稀土掺杂基质; core/shell 结构; 稀土掺杂的 NaYF_4 靠近金属颗粒或金属纳米线所形成的 gap 结构; 周期性金属阵列结构。最后介绍了它们在生物医学和光电子器件领域的应用进展。

关键词: 材料; 荧光上转换; 局域表面等离子体共振; 金属纳米颗粒; 等离子耦合发光

中图分类号: O436

文献标识码: A

文章编号: 1007-5461(2013)06-0641-10

LSPR-enhanced upconversion luminescence of $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ nanoparticles and its application

Nuernisha Alifu, JIN Chong-jun

(State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, School of Physics and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Localized surface plasmon resonance (LSPR) supported by metal nanoparticles or connected nanostructures was demonstrated as a powerful scheme to enhance the upconversion luminescence signals of upconversion nanoparticles (UCNPs). Three modulation mechanisms of LSPR and four types of UCNP/metallic nanostructures were introduced. The UCNP/metallic nanostructures which remarkably enhance upconversion luminescence are: Rare-earth-doped substrate doped by Ag and Au nanoparticles, core/shell structure, gap structure formed of small distance between rare-earth-doped NaYF_4 and metal nanowires, periodic structure of metal arrays. At last, recent advances were reviewed in applications of these UCNP/metallic structures in biomedical and optoelectronic devices.

Key words: materials; upconversion luminescence; localized surface plasmon resonance; metal nanoparticles; plasmon-coupled emission

1 引 言

稀土离子掺杂的荧光上转换材料可以产生反斯托克斯发光, 即将能量较低的激发光子转换成能量较高的辐射光子^[1]。1966年, Auzel 正式提出基于能量转移的荧光上转换的概念^[2], 从此, 荧光上转换成为

基金项目: 国家自然科学基金 (10974263, 1174374) 资助项目

作者简介: 努尔尼沙·阿力甫 (1988 -), 女, 维吾尔族, 新疆人, 研究生, 从事纳微光电子功能材料的研究。

E-mail: nens@mail2.sysu.edu.cn

导师简介: 金崇君 (1969 -), 浙江人, 博士, 教授, 从事纳微光子学和纳微光电子功能材料的研究。

E-mail: jinchjun@mail.sysu.edu.cn

收稿日期: 2013-03-19; **修改日期:** 2013-05-15

一个研究热点。上转换发光的这个特性,使其和基于下转换发光(斯托克斯发光)的光电子器件相比有着独特的优势。比如上转换荧光材料可以克服在单结太阳能电池中存在的 Shockley-Queisser 极限^[3]、解决紫外可调激光器缺乏有效的高密度泵浦源的问题^[4]。20世纪90年代,由于纳米技术的兴起,水溶性的稀土离子掺杂荧光上转换纳米颗粒被合成,开始在生物医学领域崭露头角。在近红外光的激发下,生物体自发荧光的抑制确保了生物成像及生物探测的高分辨率和高对比度,而近红外的“生物透明窗口”则提供了一个很深的穿透深度,利于生物体内的成像。相比于近红外激发的传统荧光材料(有机染料和量子点等),稀土离子掺杂的荧光上转换纳米颗粒具有光稳定、无毒以及可调的窄发光带等等优点,成为生物医学领域最有潜力的荧光材料。

然而,稀土离子掺杂的荧光上转换纳米颗粒存在一个缺陷,即较低的上转换发光效率。目前上转换发光效率最高的荧光上转换纳米颗粒是六方相的 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 NaYF_4 纳米晶,但是其上转换发光效率($<1\%$)仍不足以让其广泛应用到生物医学和光电子器件领域^[5]。造成上转换效率不高的本质原因是 Er^{3+} 的吸收截面太小,其源于 Er^{3+} 的 $4f$ 轨道受到外层电子轨道的屏蔽而造成的跃迁禁闭。为了克服这个应用上的限制因素,人们做出大量的努力来增强上转换纳米颗粒的荧光上转换发光效率。比如,改变掺杂离子的种类和浓度^[6],包覆无机壳层^[7]等等,这些都是基于改善上转换纳米颗粒本体的增强方法。最近,利用贵金属支持的局域表面等离子体共振(LSPR)进行上转换荧光增强是一个有效的利用外部条件增强上转换发光效率的途径^[8]。金属纳米颗粒或金属纳米结构可以在金属表面的亚波长区域局域形成一个很强的电场,对处于等离子体谐振频率处的上转换激发光有很大的增强作用(远大于对下转换激发光的增强),同时表面等离子体耦合的荧光发射提高了辐射衰减率,进而提高了其发光效率。

本综述将聚焦于贵金属与稀土掺杂的荧光上转换颗粒的相互作用机制,以及等离子体增强的上转换荧光在生物、医学以及光电子器件上的应用。2.1节介绍稀土离子荧光上转换的相关机制。2.2节介绍金属对上转换颗粒发光效率的增强和抑制效应,揭示上转换颗粒/金属复合结构设计的优化原则。2.3节总结了四种在稀土掺杂的上转换颗粒中引入金属微纳结构的途径,以及各种结构当前能达到的最高的上转换增强因子。第3部分则综述局域表面等离子体增强的上转换荧光在生物、医学以及光电子器件领域的最新应用进展。

2 局域表面等离子体调制的荧光上转换

2.1 稀土离子的荧光上转换

稀土离子掺杂的上转换纳米颗粒一般都是由三个部分组成:敏化剂,激活剂和基质。其上转换发光机制为敏化发光(能量转移上转换的一种),即敏化剂(能量给体)通过非辐射跃迁将吸收的光子能量传递给激活剂(能量受体),从而将激活剂激发到更高的能级,完成上转换过程。

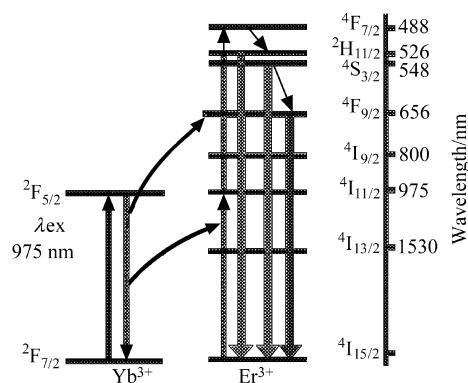


Fig.1 Energy scheme with the relevant processes of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ energy transfer upconversion^[9]

下面以 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂的 NaYF_4 为例说明稀土离子敏化发光的过程(如图1所示)。其中拥有阶梯能级的 Er^{3+} 为激活剂。 Yb^{3+} 的单吸收峰在 980 nm 左右($4\text{F}_{7/2} \rightarrow 4\text{F}_{5/2}$),与激活剂 Er^{3+} 的第一激发态($4\text{I}_{11/2}$)和基态($4\text{I}_{15/2}$)之间的吸收能量一致,因此 Yb^{3+} 是较理想的上转换敏化剂。整个激发和上转换过程分为两步。第一步, Yb^{3+} 在入射光子激发下从基态($4\text{F}_{7/2}$)跃迁到激发态($4\text{F}_{5/2}$),通过非辐射跃迁将能量转移并传递给 Er^{3+} ,然后回到基态。 Er^{3+} 吸收能量之后从基态($4\text{I}_{15/2}$)跃迁到第一激发态($4\text{I}_{11/2}$)。第二步,

Yb³⁺ 重复第一步的过程将能量传递给处于第一激发态的 Er³⁺, 使 Er³⁺ 从第一激发态 (⁴I_{11/2}) 跃迁到更高的激发态 (⁴F_{7/2})。然后再通过非辐射跃迁渠道弛豫到 ²H_{11/2} 和 ⁴S_{3/2} 和 ⁴F_{9/2} 能级, 最后跃迁回基态, 分别辐射出绿光 (524 nm, 560 nm) 和红光 (660 nm)。

2.2 局域表面等离子体对荧光上转换的调制 - 增强和抑制效应

局域表面等离子共振^[10] (LSPR) 是近年来纳米光子学领域的一个研究热点^[11]。入射光激发金属纳米颗粒, 引起金属纳米颗粒表面电子的集体振荡, 在共振频率下, 金属纳米颗粒诱导的局域表面等离子体可以将入射光局域在一个亚波长尺寸的区域, 这个场增强效应广泛地应用于折射率传感^[12]、表面增强拉曼散射^[13]、荧光增强^[14]以及非线性增强等领域^[15]。

在荧光上转换领域, 金属纳米颗粒的局域表面等离子体效应对稀土离子掺杂的上转换纳米颗粒的调制作用主要体现在以下三个方面:

(1) LSPR 的局域场增强效应可以增大稀土离子的吸收截面, 提高其激发效率。当把 LSPR 的谐振频率调至入射激光频率处时, 这种效应更为显著。

(2) 当 LSPR 的谐振频率位于稀土离子的发光带处时, 发射光与局域表面等离子体的耦合可以增大金属表面附近的光子局域态密度 (LDOS), 并缩短稀土离子的激发态寿命, 增强上转换纳米颗粒的辐射衰减率, 进而增强其发光效率。

(3) 除了增强作用, 金属同样可以抑制上转换。当荧光上转换颗粒与金属相隔太近的时候, 其非辐射衰减率的增强占主导地位, 稀土离子吸收的光子能量传递给金属, 造成荧光猝灭。

基于等离子体对荧光上转换的这三种效应, Fujii^[9] 给出了基于等离子体的上转换发光增强因子的计算公式 $Y = |L(\omega_{exc})|^{2n} Z(\omega_{flu})$, 其中 $L(\omega_{exc})$ 是场增强因子, n 是发光过程中光子参与的个数, 显而易见, 金属对上转换的增强比下转换的增强大得多。 $Z(\omega_{flu})$ 则是量子产率的增强因子, 其由辐射衰减率、非辐射衰减率和它们各自的增强因子决定。由此, 设计上转换 / 金属复合结构的原则就是: (1) 获得最大的局域场增强, 而且这个增强的局域场应该在空间上与荧光上转换颗粒重合, 在光谱上位于激发或发射频率处。(2) 同时获得更大的辐射衰减率和更小的非辐射衰减率, 增大发光效率, 避免荧光猝灭。下面结合这些金属增强和抑制的机制和优化原则, 介绍四类上转换 / 金属复合结构。

2.3 上转换 / 金属复合结构

为了实现局域表面等离子体增强的荧光上转换, 人们在荧光上转换材料中引入金属微纳结构。其中具有明显增强效果的上转换 / 金属复合材料大致分为以下四种: (1) 第一种是通过对稀土掺杂的基质中掺入 Au 和 Ag 的纳米颗粒来增强荧光上转换效率^[16,17]; (2) 第二种是 core/shell 结构^[9,18]; (3) 第三种是把稀土掺杂的 NaYF₄ 靠近金属颗粒或金属纳米线所形成的 gap 结构^[19,20]; (4) 第四种是利用周期性金属阵列进行的上转换荧光增强^[21,22]。

2.3.1 金属掺杂结构

最早提出金属微纳结构来增强玻璃中稀土离子上转换荧光的是 Kassab 等^[16], 他们把 Ag 颗粒掺入含 Pr³⁺ 的 TeO₂-PbO-GeO₂ 玻璃中, 并利用不同的热退火时间控制掺杂 Ag 颗粒的浓度, 来调控 Pr³⁺ 的上转换荧光。当加热的时间为 7 h 时, 上转换荧光增强因子得到了 3 倍的提高。类似地, Som^[17] 在掺 Er³⁺ 的 K₂O-B₂O₃-Sb₂O₃ 体系中掺入 Ag 颗粒团簇, 在 0.007% wt 的 Ag 浓度下得到最大为 8 倍的增强因子。他们仅仅把稀土离子上转换效率的提高归功于掺杂的金属纳米颗粒所产生的极大的局域场增强, 并没有阐明金属纳米颗粒具体是如何影响稀土离子的荧光上转换效率的。

2.3.2 core/shell 结构

core/shell 结构是近年来应用得最多的上转换 / 金属复合结构。相比于内嵌金属颗粒的金属掺杂结构和基于衬底的上转换 / 金属结构, core/shell 结构很高的水溶性使得其在生物体内的应用 (比如生物成像和疾病诊断和治疗^[23]) 越来越广泛。此外, 成熟的制备方法可以控制 core/shell 的大小和厚度, 使 core/shell

结构成为研究上转换颗粒和金属在纳米尺度相互作用的模型系统^[9,18,24]。到目前为止,有三类 core/shell 结构通过包覆技术被实现:(1)金属核/介电壳^[18];(2)介电核/金属壳^[9];(3)介电核/金属颗粒^[25]。其中对 NaYF₄ 应用最为广泛的是后两种 core/shell 结构。

Fuji 首次从理论上阐明了介电核/金属壳结构(如图 2(a)和 2(b))中结构参数与激发光的局域场增强以及量子产率增强的关系。通过递归算法,他们计算了不同金壳厚度下的辐射衰减率、非辐射衰减率、场增强因子、吸收和散射截面,总结出了 core/shell 模型,优化这种结构时需同时考虑两个方面:改变金壳的厚度(NaYF₄和 SiO₂厚度不变),使得能同时获得更大的辐射衰减率增强和更小的非辐射衰减率增强(如图 2(c));要让局域场增强到最大值,同时还要使这种复合纳米颗粒的吸收峰(如图 2(e))与入射的激发光的波长重合。他们算出最为优化的金壳厚度为 7.5 nm(如图 2(d))。

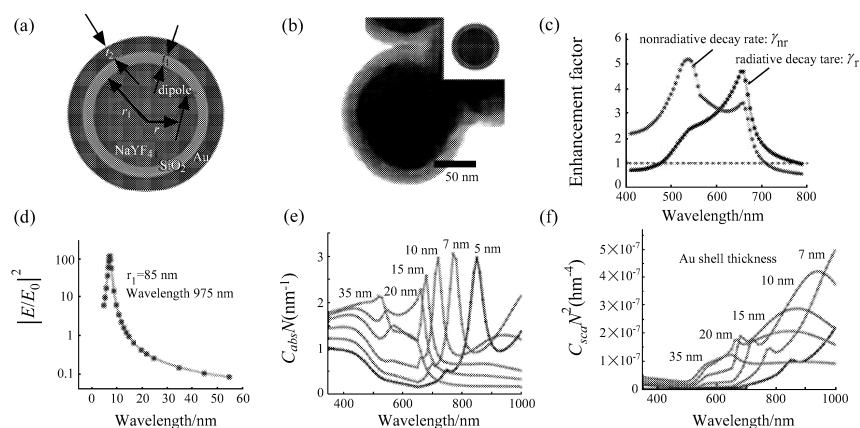


Fig. 2 (a) NaYF₄:Yb, Er@SiO₂@Au model structure (b) SEM image of NaYF₄:Yb, Er@SiO₂@Au NP. (c) Enhancement factors of radiative and nonradiative decay rates for a NaYF₄ nanoparticle with a 20 nm thick Au shell obtained by dividing the data in panels a and b by those of a NaYF₄ nanoparticle with a SiO₂ shell and without a Au shell. (d) Calculated square of the electric field inside a NaYF₄ nanoparticle core as a function of a Au shell thickness obtained by a quasi-static approximation. (e) and (f) Calculated absorption and scattering cross-sections of a NaYF₄ nanoparticle with a different thickness Au shell^[9]

Zhang^[25]等研究了金的覆盖率对上转换发光的影响。他们把金颗粒以不同密度附着在功能化的 NaYF₄ 纳米晶表面作为初始种子,金颗粒种子生长之后可形成连续的金壳。据发光谱所示,上转换纳米颗粒在金种子阶段,随着金纳米颗粒覆盖面积的增加,上转换效率逐渐提高如图,达到 2.5 以上。光谱显示了明显的波长依赖性,接近等离子体频率处的波长处存在显著的上转换发光增强,说明等离子体耦合发光对上转换发光增强起了主要作用;然而相反,在金壳形成后的阶段,随着壳厚度的增加上转换发光会出现衰减现象,他们把衰减归因于金属壳的等离子体谐振频率相对于金属颗粒的红移,减弱了等离子体耦合发光效应;而且增强了金属壳对激发光的散射,减少了有效的激发光能流。这些研究证明合理的改变金属对 NaYF₄ 纳米晶的覆盖率可以有效地调制上转换荧光发光效率。

2.3.3 gap 结构

gap 结构也是近年来应用得很广泛的上转换/金属复合结构之一。gap 结构主要是指金属与上转换纳米颗粒之间存在纳米级的距离,而这种距离一般用金属氧化物, SiO₂ 或者空气作为隔离层来实现。

Schietinger^[20]首次报道了单颗粒的 NaYF₄:Yb, Er 纳米颗粒荧光上转换的等离子体增强。纳米级间距的 NaYF₄:Yb, Er 单颗粒与不同尺寸(30 nm 和 60 nm)的单个金纳米球二聚体通过原子力显微镜(AFM)来组装和研究(如图 3(a))。通过监控金球靠近后的发光光谱的变化(如图 3(c)),以及上转换发光的上升时间与衰减时间的改变(如图 3(d)),证明了这种表面等离子体结构可以同时增强激发光和发射光,其整体上转换发光增强因子可达 3.8(如图 3(c))。

激发光上升时间减少的原因主要是: 首先, 在金球的局域场作用下, 上转换颗粒处的激发强度增强; 其次, 金球的局域表面等离子体共振提高了稀土离子从第一激发态到 $^4F_{7/2}$ 和 $^4F_{9/2}$ 能级的转移效率 (第二步能量转移过程)。

发射光衰减时间的减少原因主要是: 金球的局域等离子共振 (波长约 540 nm) 与上转换颗粒的绿光发光带发生重叠, 提高了其辐射衰减率, 缩短了激发态的能级寿命。

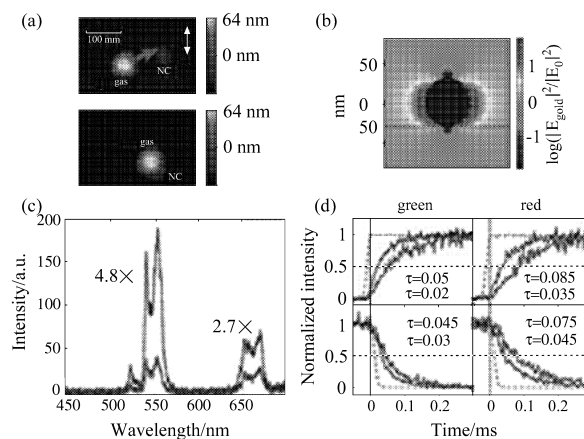


Fig.3 (a) The 60 nm gold nanosphere is attached to the NC with the help of the AFM tip, (b) FDTD simulated intensity enhancement of the excitation light around a 60 nm gold sphere, (c) UC spectra of the NC without (higher peak curve) and with (relatively lower peak curve) the gold nanosphere in close vicinity. The emission is strongly enhanced, the green part of the emission by a factor of 4.8, the red part by a factor of 2.7, (d) Rise and decay times of the green and red UC emission^[20]

2.3.4 周期性金属微纳结构

随着纳米制备技术的发展, 人们可以利用电子束光刻、聚焦离子束光刻、干涉曝光光刻、纳米压印等等各种自上而下的现代光刻技术来制备定义精确的周期性微纳结构。与上面介绍的利用化学合成的金属纳米结构相比, 由现代光刻技术来制备的金属微纳结构具有良好的周期性、纳米级的精度以及可控的几何形状^[26]等优点, 因此可以支持更加优化且可调的表面等离子体谐振, 这对于获得荧光上转换的超高增强因子和研究金属微纳结构对荧光上转换的增强机制是大有裨益的。

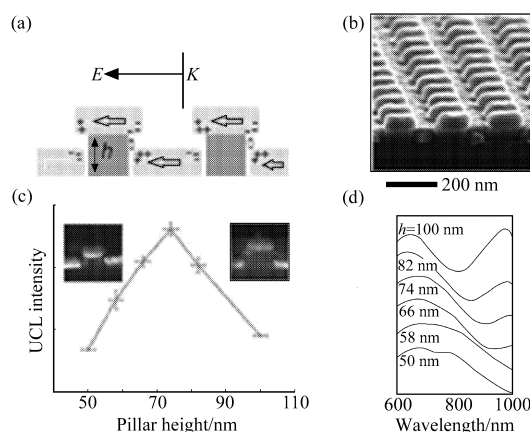


Fig.4 (a) Scheme of the 3D nanoantenna arrays structure, (b) SEM images of 3D nanoantenna arrays structure as with 50 nm pillar heights, (c) UCL intensity versus pillar height for the luminescence peaks, (d) Measured reflection spectra of 3D nanoantenna arrays structure substrates with different pillar heights^[22]

Zhang^[22] 利用纳米压印技术制备了一种 3D 纳米天线阵列 (如图 4(b)) 来提高 NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ 的

上转换发光效率。3D 纳米天线由介质柱上层的金属圆盘、介质柱底部的金属孔阵和介质柱侧壁上的金属纳米颗粒组成。在这种结构中,金纳米圆盘和金孔阵在垂直方向和侧向都能有效地限制光(如图 4(a))。作为纳米天线,每个单元都起着吸收和捕获入射光的作用。与以前的结构比较,3D 纳米天线阵列具有高密度和均匀性的“热点”(即场增强最强的地方),对于荧光上转换的等离子体增强是一个理想的结构。Zhang 通过改变 SiO_2 介质柱的高度来调控纳米天线阵列的共振吸收峰的波长,使之与激发光的波长匹配(如图 4(d)),最终得到了 310 倍的增强因子(如图 4(c)),比之前报道的结果提高了近两个数量级。同时,其荧光寿命降低了 8 倍,比之前报道的小 4 倍。

3 等离子体调制的上转换荧光在生物医学和光电子器件方面的应用

3.1 生物成像

利用贵金属支持的表面等离子体共振进行荧光增强是一个有效且很有潜力的生物成像途径。等离子体增强的荧光已经被广泛应用于有机染料^[27]和量子点(增强 50 倍)^[28]上。近几年,这种方法也被扩展到了稀土掺杂的 NaYF_4 纳米晶上。作为生物成像应用,最适于生物系统的是基于溶液的包覆金属壳或金属纳米颗粒的 core/shell 结构。

Yuan^[23]等合成了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er}@\text{SiO}_2@\text{Ag}$ 的 core/shell 复合结构,通过调节 $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er}$ 核和 Ag 纳米颗粒的间距(即 SiO_2 的厚度)和 Ag 纳米颗粒的大小,来调控其上转换发射效率。在间距为 10 nm, Ag 纳米颗粒直径为 15 nm 的条件下,得到了高达 14.4 的上转换荧光增强因子。作者用 B16F0 细胞来演示生物成像的潜在应用。考虑到其生物兼容性,用 DNA 对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er}@\text{SiO}_2@\text{Ag}$ 颗粒进行表面修饰。MTS 检测结果显示,在 400 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er}@\text{SiO}_2@\text{Ag}$ 颗粒一起培养 24 h 的 B16F0 细胞的存活率仍高达 ~92% (如图 5(e))。与复合纳米结构一起培养后(如图 5(a))和未培养(如图 5(b)和 5(c))的 B16F0 细胞对照组的荧光成像比较,不难看到经培养过后的 B16F0 细胞上观察到明亮的荧光。同时,作者还观察到复合颗粒主要聚集在细胞质和细胞核内。

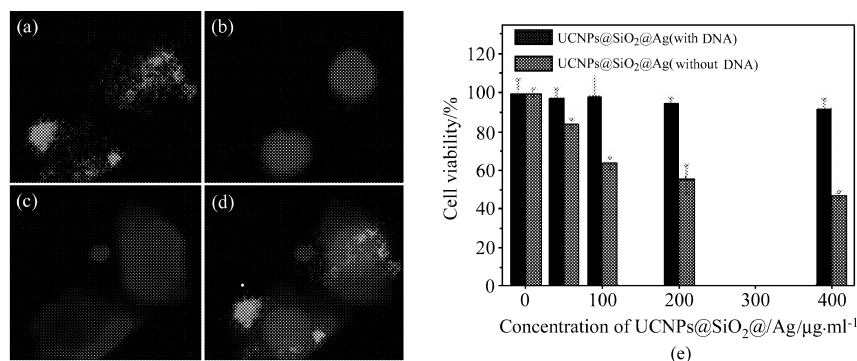


Fig.5 (a) Upconversion luminescence image of live B16F0 cells after incubation with DNA-modified $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er}@/\text{SiO}_2@/\text{Ag}$ (10 nm) @Ag (15 nm) nanocomposites, (b) and (c) Fluorescence images of the cells counterstained with DAPI and concanavalin to show the nucleus and cell membranes, respectively. The merged images are shown in (d), (e) Viability of cells incubated with $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er}@/\text{SiO}_2@/\text{Ag}$ nanocomposites before (gray) and after (black) modification with DNA^[23]

类似的工作也被报道, Priyam^[29]报道了用 Au 包覆、PLH 表面修饰的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er}@/\text{SiO}_2$ 复合颗粒进行的光散射和荧光上转换双模成像。Au 纳米壳提高了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er}@/\text{SiO}_2@/\text{Au}$ 颗粒的上转换发光,还因其比较强的光散射,使得 $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er}@/\text{SiO}_2@/\text{Au}$ 颗粒不仅可以进行上转换荧光成像还可以进行暗场光散射成像。由于 Au 的生物惰性和无毒性,该复合颗粒具有很好的生物兼容性,在 0.1 mg/mL 的复合颗粒溶液中培养 24 h, B16F0 细胞的存活率仍高达 95%。

3.2 光热治疗

光热治疗是一种利用光的热效应进行癌症治疗的方式。在光热治疗之中, 纳米颗粒被定位到目标肿瘤上, 通过在局部产生热量来杀死癌细胞。

Halas 的研究课题组^[30] 是第一个报道用含金纳米壳的核壳结构对在老鼠体内的癌细胞进行光热治疗的。然而这个方法仍存在一些问题, 比如, 对癌细胞进行成像以实现癌细胞的实时定位和细胞事件的监控, 以及对于近红外激光辐射下的组织内部温度波动的远程监控。更重要的是, 虽然金纳米颗粒可用于光学成像(双光子荧光成像或等离子体散射成像), 但成像和治疗不能同时进行。然而无论是双光子荧光成像还是等离子体散射成像都需要特殊的光源, 即除了近红外光, 等离子共振散射需要白光而双光子荧光成像则需要昂贵的泵浦激光。为了实现实时监控和远程温度探测, 必须找到能够同时实现治疗和成像的多功能纳米结构。

Dong^[31] 等合成了 NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺@Ag 复合纳米颗粒, 并在实验上证实: 在 980 nm 激光激发下, 复合纳米颗粒展现出很强的上转换发光和光热转移特性。此外, 他们发现 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 上转换发光之比对温度非常敏感, 因此可以作为一个温度传感器。他们利用 NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺@Ag 复合纳米颗粒在体外的光热治疗中杀死了来自于人体肝癌细胞的 HepG2 细胞和来自于人体乳腺癌细胞的 Bcap-37 细胞, 其效率在 1.5 W/cm² 的激发功率下可达到 95%, 这结果远远超过了用金壳和金棒这种结构进行的光热治疗的效率。同时, 在荧光显微成像下, 他们观察到细胞凋亡发出的荧光, 由此证明此结构适用于实时监控的高效光热治疗, 是治疗肿瘤的理想结构。

3.3 免疫分析

荧光能量共振转移 (FRET) 是距离很近的两个荧光分子间产生的一种能量转移现象。当供体荧光分子的发射光谱与受体荧光分子的吸收光谱重叠, 并且两个分子的距离在 10 nm 范围以内时, 就会发生一种非辐射转移, 即 FRET 现象, 使得供体的荧光强度比它单独存在时要低的多(荧光猝灭), 而受体发射的荧光却大大增强(敏化荧光)。

采用近红外光作为激发光, 在避免对生物体的任何损伤和样品的自发荧光情况下, 能够从生物样品表面透射进入到组织内部, 因此一个近红外激发的基于荧光共振能量转移 (FRET) 的免疫分析, 是分析生物样品的一个有效途径。

Wang^[32] 将氨基化的 NaYF₄:Yb, Er 上转换纳米颗粒和 Au 纳米颗粒分别与 rabbit antigoat IgG 和 human IgG 进行偶联。human IgG/NaYF₄:Yb, Er 纳米颗粒在近红外激发的荧光发光带 (542 nm) 部分覆盖了 rabbit antigoat IgG/Au 纳米颗粒的可见光吸收带 (530 nm), 满足了 FRET 对能量给体和能量受体的要求。当 goat antihuman IgG 加入其中的时候, 一个三明治类型的免疫体系形成。在近红外激发下, goat antihuman IgG 在能量给体 (human IgG/NaYF₄:Yb, Er 纳米颗粒) 和能量受体 (rabbit antigoat IgG/Au 纳米颗粒) 之间发生免疫反应并成为桥梁, 促使能量从上转换颗粒到 Au 纳米颗粒上。在一定浓度内 (3 ~ 67 μg/mL) 上转换纳米颗粒的绿光荧光猝灭与 goat antihuman IgG 的含量成线性关系。这种以 FRET 为基础的三明治结构能够达到一个很低的 goat antihuman IgG 的探测极限 (0.88 μg/mL)。

3.4 太阳能电池

制约单结太阳能电池能量转换效率的一个主要因素是 Shockley-Queisser 极限, 使得一个理想的单结太阳能电池的能量转换效率不超过 32%^[3]。亚带隙光子的上转换能吸收捕获能量小于带隙的光子, 发射出大于带隙能量的光子, 增加了太阳能电池对红外光的吸收, 从而克服 Shockley-Queisser 极限。但是到目前为止, 实验得到的荧光上转换太阳能电池的效率很低^[33]。

Ashwin^[34] 提出一种核壳结构作为太阳能电池背面 (如图 6(a)) 的上转换层。这种结构由上转换材料掺杂的介电核和弯月形状的银壳组成 (如图 6(b))。银弯月球壳在介电核内提供了一个极大增强的局域场, 同时增强了上转换吸收和辐射效率 (如图 6(c)), 并拓宽了吸收光谱, 其荧光上转换的辐射效率比没有银壳

的情况增大了 100 倍。

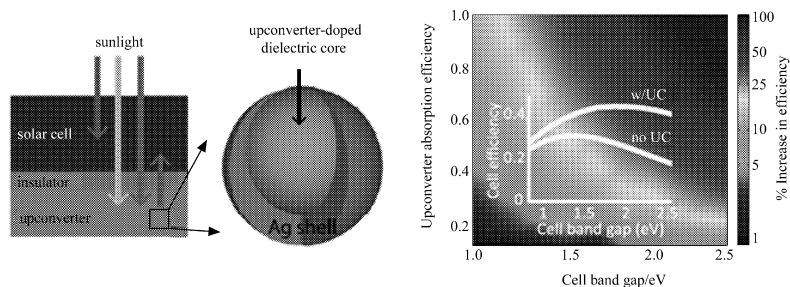


Fig.6 (a) Schematic diagram of the solar cell-upconverter system, (b) The upconverter consists of metal-dielectric core-shell nanocrescents, (c) Efficiency of an ideal single-junction solar cell with and without upconverter, respectively^[34]

Li^[35] 等报道了利用金纳米颗粒或金壳包覆的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er, Gd}$ 纳米棒作为太阳能电池上转换器对光电转换效率的增强。在 980 nm 近红外光激发下, 有上转换器的太阳能电池的光电流比没有上转换器的提高了 16 ~ 72 倍。

3.5 光开关

Zhang^[36] 等设计了由 pH 诱导的可逆组装的金纳米颗粒来控制 $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er}$ 的上转换红光和绿光的猝灭, 进而实现光开关功能。他们加入半胱氨酸作为金纳米颗粒的组装连接剂。当溶液的 pH 值为 11 时, 金纳米颗粒呈分散状态, 其局域表面等离子体吸收带与绿光发生耦合, 使绿光发生猝灭; 而当溶液的 pH 值为 5 时, 金纳米颗粒自组装使局域表面等离子体吸收带红移, 与红光重合, 使红光发生猝灭。这样, 通过调节溶液的 pH 值, 使金纳米颗粒在氨基酸的静电作用下发生自组装或逆组装, 改变其局域表面等离子体吸收带的位置来选择性地对红光或绿光进行猝灭, 达到光开关的效果。

4 总结与展望

稀土离子掺杂的荧光上转换材料能把低能量的近红外光子转换成高能量的可见光子, 比起传统的荧光材料 (如有机染料和量子点), 其具有很高的光稳定性、低的生物毒性、窄的发光带和较长的激发态寿命等优点。但由于稀土离子的上转换发光效率较低, 限制了在生物和光电子器件等领域的实际应用。为了克服稀土离子掺杂的荧光上转换材料这个固有的问题, 研究者通过改变掺杂离子的种类和浓度, 包覆无机壳层等等方法改善上转换纳米颗粒本体; 或者利用贵金属支持的局域表面等离子体共振来增强上转换发光信号。本文介绍了局域表面等离子体共振和荧光上转换材料的相互作用机制, 并以此为基础总结了四种上转换 / 金属复合材料以及等离子体调制的荧光上转换在生物医学和光电子器件领域的应用进展。

尽管局域表面等离子体谐振对荧光上转换材料的上转换发光效率有着明显的增强作用, 但在以下方面仍存在着很大的挑战: (1) 低成本、大面积、高质量的表面等离子体结构的制备。化学合成的金属纳米结构具有较大的随机性, 而且能够定义的形状比较少, 不利于获得高质量、易调控的表面等离子体谐振模式; 现代的光刻技术, 比如电子束光刻和聚焦离子束光刻可以定义出高精度的周期性纳米结构, 但其成本太高, 不适合于大批量生产。纳米压印技术可以解决这些问题, 但和光刻技术一样, 它制备的图案是基于一个刚性衬底的, 并不适合于生物体内的各种应用。(2) 清晰的表面等离子体结构设计优化原则。由于并没有一个深刻的分析模型来解释表面等离子体谐振与荧光上转换材料的相互作用机制, 所以结构优化没有一个清晰的标准。此外, 等离子体谐振同时在空间和频域上和荧光上转换材料的重合也很少被人考虑到。

虽然存在这些挑战, 我们仍然相信经过各个学科研究者的共同努力, 局域表面等离子体增强的上转换荧光将在生物医学和光电子器件领域发挥巨大的作用。

参考文献:

- [1] Mader H S, Kele P, Saleh S M, *et al.* Upconverting luminescent nanoparticles for use in bioconjugation and bioimaging [J]. *Current Opinion in Chemical Biology*, 2010, 14: 582-596.
- [2] Auzel F. Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre [J]. *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris. B*, 1966, 262: 1016.
- [3] Shockley W, Quesisser H J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells [J]. *J. Appl. Phys.*, 1961, 23: 510-519.
- [4] Auzel F. Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids [J]. *Chem. Rev.*, 2004, 104(1): 139.
- [5] Boyer J C, Cuccia L A, Capobianco J A. Synthesis of colloidal upconverting NaYF₄:Er³⁺/Yb³⁺ and Tm³⁺/Yb³⁺ monodisperse nanocrystals [J]. *Nano. Lett.*, 2007, 7(3): 847-852.
- [6] Chen G Y, Ohulchanskyy T Y, Kumar R, *et al.* Ultrasmall monodisperse NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺ nanocrystals with enhanced near-infrared to near-infrared upconversion photoluminescence [J]. *ACS. Nano.*, 2010, 4(6): 3163-3168.
- [7] Vetrone F, Naccache R, Mahalingam V, *et al.* The active-core/active-shell approach: A strategy to enhance the upconversion luminescence in lanthanide-doped nanoparticles [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19: 2924-2929.
- [8] Esteban R, Laroche M, Greffet J J. Influence of metallic nanoparticles on upconversion processes [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, 105: 033107.
- [9] Fujii M, Nakano T, Imakita K, *et al.* Upconversion luminescence of Er and Yb codoped NaYF₄ nanoparticles with metal shells [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117: 1113-1120.
- [10] Zheng Rongsheng, Lu Yonghua, Lin Kaiqun, *et al.* Recent progress of research on surface plasmon resonance sensors [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*(量子电子学报), 2008, 25(6): 657-664 (in Chinese).
- [11] Halas N J. Plasmonics: An emerging field fostered by nano letters [J]. *Nano. Lett.*, 2010, 10: 3816-3822.
- [12] Kabasghin A V, Evans P, Pastkovsky S, *et al.* Plasmonic nanorod metamaterials for biosensing [J]. *Nat. Mater.*, 2009, 8: 867-871.
- [13] Lim D K, Jeon K S, Kim H M, *et al.* Nanogap-engineerable Raman-active nanodumbbells for single-molecule detection [J]. *Nat. Mater.*, 2010, 9: 60-67.
- [14] Deng W, Goldys E M. Plasmonic approach to enhanced fluorescence for applications in biotechnology and the life sciences [J]. *Langmuir*, 2012, 28: 10152-10163.
- [15] Kim S, Jin J, Kim Y J, *et al.* High-harmonic generation by resonant plasmon field enhancement [J]. *Nat. Mater.*, 2008, 453(5): 757-760.
- [16] Kassab L R, Kobayashi R A, Pinto R de Almeida, *et al.* Influence of silver nanoparticles in the luminescence efficiency of Pr³⁺ doped tellurite glasses [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, 102: 103515.
- [17] Som T, Karmakar B. Nanosilver enhanced upconversion fluorescence of erbium ions in Er³⁺: Ag-antimony glass nanocomposites [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, 105: 013102.
- [18] Zhang F, Braun G B, Shi Y, *et al.* Fabrication of Ag@SiO₂@Y₂O₃: Er nanostructures for bioimaging: Tuning of the upconversion fluorescence with silver nanoparticles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132: 2850-2851.
- [19] Saboktakin M, Ye X, Oh S J, *et al.* Metal-enhanced upconversion luminescence tunable through metal nanoparticle-nanophosphor separation [J]. *ACS. Nano.*, 2012, 10(6): 8758.
- [20] Schietinger S, Aichele T, Wang H Q, *et al.* Plasmon-enhanced upconversion in single NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ codoped nanocrystals [J]. *Nano. Lett.*, 2010, 10: 134-138.
- [21] Verhagen E, Kuipers L, Polman A. Field enhancement in metallic subwavelength aperture arrays probed by erbium upconversion luminescence [J]. *Opt. Expr.*, 2009, 7(1): 14588.
- [22] Zhang W, Ding F, Chou S Y, *et al.* Large enhancement of upconversion luminescence of NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ nanocrystal by 3D plasmonic nano-antennas [J]. *Adv. Mater.*, 2012, 24: 236.

- [23] Yuan P Y, Lee Y H, M K, *et al.* Plasmon enhanced upconversion luminescence of NaYF₄:Yb,Er@SiO₂@Ag core-shell nanocomposites for cell imaging [J]. *Nanoscale.*, 2012, 4: 5132.
- [24] Li Z Q, Chen S, Li J J, *et al.* Plasmon-enhanced upconversion fluorescence in NaYF₄:Yb/Er/Gd nanorods coated with Au nanoparticles or nanoshells [J]. *J. App. Phys.*, 2012, 111: 014310.
- [25] 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]. *Angew. Chem.*, 2010, 122: 2927-2930.
- [26] Yi Mingfang, Wang Pei, Wang Xiaolei, *et al.* Micro-nano-structure enhanced third-order optical nonlinearity and its development in all-optical tunable nonlinear devices [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics* (量子电子学报), 2010, 27(6): 641-650 (in Chinese).
- [27] Mackowski S, Wormke S, Maier A J, *et al.* Metal-enhanced fluorescence of chlorophylls in single light-harvesting complexes [J]. *Nano. Lett.*, 2008, 8(2): 558-564.
- [28] Song J H, Atay T, Shi S, *et al.* Large enhancement of fluorescence efficiency from CdSe/ZnS quantum dots induced by resonant coupling to spatially controlled surface plasmons [J]. *Nano. Lett.*, 2005, 5: 1557-1561.
- [29] Priyam A, Idris N M, Zhang Y. Gold nanoshell coated NaYF₄ nanoparticles for simultaneously enhanced upconversion fluorescence and darkfield imaging [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22: 960.
- [30] Halas N J, Loo C, Lowery A, *et al.* Immunotargeted nanoshells for integrated cancer imaging and therapy [J]. *Nano. Lett.*, 2005, 5: 709.
- [31] Dong B, Xu S, Sun J, *et al.* Multifunctional NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺@Ag core/shell nanocomposites: integration of upconversion imaging and photothermal therapy [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21: 6193.
- [32] Wang M, Hou W, Mi C C, *et al.* Immunoassay of goat antihuman immunoglobulin G antibody based on luminescence resonance energy transfer between near-infrared responsive NaYF₄:Yb, Er upconversion fluorescent nanoparticles and gold nanoparticles [J]. *Anal. Chem.*, 2009, 81: 8783.
- [33] Wild J De, Meijerink A, Rath J K, *et al.* Towards upconversion for amorphous silicon solar cells [J]. *Sol. Cells.*, 2010, 94: 1919.
- [34] Atre A C, Garcia-Etxarria A, Alaeian H, *et al.* Toward high-efficiency solar upconversion with plasmonic nanostructures [J]. *J. Opt.*, 2012, 14: 024008.
- [35] Li Z Q, Li X D, Liu Q Q, *et al.* Core/shell structured NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Gd³⁺ nanorods with Au nanoparticles or shells for flexible amorphous silicon solar cells [J]. *Nanotechnology.*, 2012, 23: 025402.
- [36] Zhang S Z, Sun L D, Yan C H, *et al.* Reversible luminescence switching of NaYF₄:Yb, Er nanoparticles with controlled assembly of gold nanoparticles [J]. *Chem. Commun.*, 2009, 18: 2547-2549.