



UvA-DARE (Digital Academic Repository)

Structured doping of upconversion nanosystems for biological applications

Wang, Y.

Publication date
2011

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Wang, Y. (2011). *Structured doping of upconversion nanosystems for biological applications*. [Thesis, fully internal, Universiteit van Amsterdam].

General rights

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Disclaimer/Complaints regulations

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

摘 要

近年来, 稀土离子掺杂的上转换纳米颗粒 (UCNPs) 由于具有很低的光漂白特性、多色标记功能、以及其近红外激发光在生物体中有较深的穿透深度, 因而得到了广泛的关注。大多数的上转换现象需要极强功率的激发光, 而稀土离子掺杂的上转换材料只需很低强度的红外连续光激发就能产生紫外/可见光, 因此有着广阔的应用前景, 尤其适用于生物医学和生物制药领域中对于灵敏度要求很高的检测、成像和治疗等应用。到目前为止, 尽管人们做了大量的工作, 上转换材料的低发光效率仍是其在生物医学应用中的瓶颈, 尤其是对于在体实验只能接受较低功率的激发光。本论文对于稀土离子掺杂 (以及多种稀土离子共掺) 的氟化钇钆 (NaYF_4) 上转换纳米粒子进行了研究, 目的在于找到一些提高上转换效率的方法。

第一章介绍了近年来对于镧系稀土离子掺杂的上转换纳米材料的研究成果, 包括纳米材料制备技术、纳米粒子的表面改性, 以及上转换纳米颗粒在各个生物领域的应用进展。**第二章**中我们研究了裸核结构 ($\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$) 和核壳结构上转换纳米粒子 ($\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$) 的发光性质。同质包覆的核壳结构是公认的一种有效提高上转换发光强度并有效提高发光寿命的方法。但是我们发现了当激发功率密度足够大的时候, 由于存在激发光引起的淬灭现象, 裸核结构的上转换纳米粒子发光会强于核壳结构。通过对光动力过程的研究揭示了核中的绿光发射对于猝灭过程更加敏感。

与体材料相比, 纳米尺度下的材料性质有两个不同之处。首先, 量子限域效应起着很重要的作用, 这在量子点的研究上得到了证实。而稀土离子则不同, 其德布罗意波长在 0.1 纳米左右, 因而受到量子限域效应的影响并不明显。其次, 材料尺寸缩小至纳米尺度会导致比表面积的急剧增大, 表面效应是改变纳米材料中稀土离子等分立发光中心光谱性质的主要因素。由于上转换纳米粒子的光学性质必将受到粒子表面的影响, 因此必须对其表面进行修饰才能考虑生物应用。**第三章**中针对稀土离子掺杂的上转换纳米粒子的表面有机振动模式对粒子光谱性质的影响, 我们对表面猝灭中心、表面发光中心、表面关联的高能有机振动模式、壳层包覆的作用、激发光功率密度以及表面配体交换前后通过光谱进行了研究。通过我们的实验得知表面关联的高频振动模式也像激发光导致淬灭一样会影响着上转换过程。表面关联的高能振动模式对于粒子表面附近的发光中心的光谱性质更是起着至关重要的影响。

为了改善上转换纳米粒子的发光能力, 我们提出了一个可以增加发光离子掺杂量的新方法。**第四章**介绍了将纳米粒子做成类似三明治多层结构的分区域掺杂法。此结构有两个功能: 一方面, 掺入 Yb^{3+} 的中间层不仅能够阻隔环境对发光中心的影响,

并且可将吸收的红外能量传递给两侧层中的发光离子；更重要的另一方面，是削弱了两个发光层中发光中心的能量传递，因此提高了掺杂离子的猝灭浓度。实验发现分区掺杂方法可以将 Er^{3+} 的掺杂浓度提高一倍。这是一个有效提高上转换发光效率的全新方法，为稀土掺杂纳米粒子的潜在生物应用提供了更多的机会，同时为能量接收以及能量转换问题提供了新思路。

从上世纪八十年代开始，光动力疗法（PDT）作为一种治疗癌前病变的技术而被应用于临床。首先将光敏剂有效地定位于肿瘤组织，之后在激发光的作用下光敏剂产生的单态氧分子会选择性进行杀伤。**第五章**中我们将上转换纳米材料应用于光动力治疗中，建立了一个可以同时用于活细胞成像和光动力治疗的模型。通过共价键结合的上转换粒子-光敏剂纳米复合物在近红外连续光激发下产生 540 nm 和 650 nm 两条发射带。540 nm 能量提供给光敏剂分子进行光动力治疗，同时利用 650 nm 红光发射带进行细胞成像。

由于考虑到上转换粒子-光敏剂纳米复合物的效率不仅取决于上转换粒子的发光强度，因此传统方法中都没有采用核壳结构的上转换粒子。包覆同质壳层的上转换纳米粒子由于减少了表面缺陷和高频振动引起的无辐射弛豫过程，因此可以有效地增加上转换的发光强度。但另一方面，壳层也增大了能量传递施主与受主的距离，使得光敏剂分子不能通过能量传递过程被有效地激发。在**第六章**中，核壳结构的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$ 上转换纳米粒子被用于上转换-光敏剂复合体中。实验结果证实了优化的核壳结构的上转换纳米粒子存在一个合适的壳层厚度，在上转换发光效率和能量传递距离之间找到平衡，用于得到最大的单态氧产率。