

文章编号: 1000-7032(2018)11-4505-08

超薄金壳包覆 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}@\text{SiO}_2$ 纳米结构的可控合成与表面增强上转换荧光

安西涛¹, 王 月¹, 牟佳佳², 李 静¹, 张立功³, 骆永石³, 陈 力^{1*}

(1. 长春工业大学 化学与生命科学学院, 材料科学高等研究院, 基础科学学院, 吉林 长春 130012;

2. 北华大学 物理学院, 吉林 吉林 132013;

3. 发光学及应用国家重点实验室 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

摘要: 利用原位还原法成功制备了尺寸均一、超薄完整金壳包覆的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}@\text{SiO}_2@\text{Au}$ (NSA) 纳米结构, 其 XRD、TEM、EDX、HRTEM-HAADF、Mapping 及吸收光谱表征结果表明, SiO_2 壳及纳米金壳的平均厚度分别约为 5 nm 和 2 nm。在 980 nm 连续激光激发下, 系统研究了核壳结构的上转换荧光强度与氯金酸浓度的依赖关系。稳态光谱结果显示, NSA 与仅 SiO_2 包覆样品 (NS) 相比 Er^{3+} 的红绿荧光强度均增强了 ~2.8 倍。通过分析上转换荧光动力学过程及利用 FDTD 方法模拟, 讨论了表面等离激元增强上转换荧光的机制。

关 键 词: 上转换发光; 纳米金壳; 表面等离激元; 能量传递; 表面增强荧光

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20183911.1505

Controllable Synthesis and Surface-enhanced Upconversion Luminescence of Ultra-thin Gold Shell Coated $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}@\text{SiO}_2$ Nanostructures

AN Xi-tao¹, WANG Yue¹, MU Jia-jia², LI Jing¹, ZHANG Li-gong³, LUO Yong-shi³, CHEN Li^{1*}(1. School of Chemistry and Life Science, Advanced Institute of Materials Science, School of Basic Science,
Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;

2. School of Physics, Beihua University, Jilin 132013, China;

3. State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics,
Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

* Corresponding Author, E-mail: chenli@ccut.edu.cn

Abstract: The *in-situ* reduction method was successfully used to prepare the uniform and ultrathin gold shell-coated NSA nanostructures. The microstructure and composition characterizations such as XRD, TEM, EDX, HRTEM-HAADF, mapping as well as absorption spectra data indicated that the average thicknesses of SiO_2 shell and gold nanoshell are about 5 nm and 2 nm, respectively. Under the excitation of a CW diode laser of 980 nm, the dependence of the upconversion fluorescence intensity of the core-shell structure on the concentration of chloroauric acid was systematically investigated. The steady-state spectral results show that the red and green upconversion luminescence intensities of NS samples are 2.8 times enhanced simultaneously by coating the gold shell. The upconversion lifetime of the red and green emission levels before and after the gold shell cladding is obtained by fitting the fluorescence decay curves. The mechanism of enhanced upconversion fluorescence

收稿日期: 2018-04-03; 修订日期: 2018-05-24

基金项目: 国家自然科学基金(11474035, 11504029); 吉林省科技厅项目(20170520110JH, 20170520108JH) 资助

Supported by National Natural Science Foundation of China(11474035, 11504029); Project of Ji Lin Provincial Science Technology Department(20170520110JH, 20170520108JH)

by the surface plasmons is discussed based on the spectral analysis and FDTD method simulation.

Key words: upconversion luminescence; gold nanoshell; localized surface plasmon; resonance energy transfer; surface enhanced fluorescence

1 引 言

稀土上转换材料是指吸收能量较低的光子产生高能光子的材料。上转换材料在激光器、显示器、太阳能电池以及生物医学成像和生物诊疗等领域具有广泛的应用前景^[1-3]。与传统荧光探针如有机染料和量子点等相比,稀土掺杂的上转换荧光纳米材料具有化学稳定性好、发光色纯度高、毒性低和 Stokes 位移大等优点。同时,长波-近红外光(800~1300 nm)激发条件下,穿透深度与紫外、可见光相比,具有较大优势,可以避免生物样品光散射以及自发荧光的干扰,从而使检测背景降低,信噪比提高。然而,由于上转换发光过程是多光子过程,发光中心稀土离子的吸收截面小, $f-f$ 电偶极跃迁禁戒以及纳米晶表面存在大量猝灭中心等内在因素使得荧光效率低,严重制约其实际应用。于是人们希望通过优选基质、离子共掺杂、表面修饰及构筑核壳结构等方法提高荧光强度和效率。近年来利用金和银等贵金属纳米结构的局域表面等离子激元增强上转换荧光发射的报道越来越多^[4],其中大多涉及纳米颗粒和纳米棒与上转换材料的复合结构,关于超薄纳米金壳包覆的上转换材料的报道并不多见。

1998 年, Halas 研究组最早获得了纳米金壳结构,通过调节核壳直径比,实现了 SPR 峰自可见到近红外可调^[5]。最近, Jin 研究组报道了磁性材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ 核壳结构,有少量的 Au^{3+} 离子可能会穿透 PEG 层并直接作用于量子点表面,从而导致荧光猝灭^[6]。Mengdai Luoshan 等报道了多层壳修饰的 $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}@ \text{SiO}_2@ \text{Au}@ \text{TiO}_2$ 上转换纳米晶,观察到了由于表面等离子激元引起的整体荧光增强现象。然而其纳米粒子尺寸约为几百纳米,而且表面等离子激元是由于纳米金粒子,而不是金壳产生^[7-12]。Zhang 研究组发现通过改变 Au 壳厚度使得 SPR 峰可调,并获得增强的上转换荧光^[13]。孔祥贵、涂浪平等报道了 NS 与 Au 纳米粒子荧光共振能量传递过程^[14]。在众多研究中,纳米颗粒尺寸大、荧光猝灭、核壳结构不完

整等问题依然存在,成为实现表面生物功能化进而在生物医用等更广泛领域得到实际应用的主要障碍^[15-18]。

本文成功制备了尺寸均一的 $\text{NaYF}_4: \text{Yb}, \text{Er}@ \text{SiO}_2@ \text{Au}$ (NSA) 复合上转换纳米核壳结构,尺寸小于 100 纳米,表面包覆的纳米金壳超薄且连续。系统研究了在 980 nm 近红外连续激光激发下核壳结构的的上转换荧光强度与氯金酸浓度的依赖关系,观察到该复合纳米结构因表面超薄金壳包覆所引起的荧光增强现象。通过稳态光谱和上转换衰减寿命数据分析及 FDTD 方法模拟对纳米金壳表面等离子激元增强上转换荧光机制进行了详细讨论。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

硝酸钇、硝酸镱、硝酸铒、油酸、氯金酸、聚组氨酸(PLH) ($M_w \geq 5000$)、Ipepal CO-520 均为分析纯,购于 Sigma-Aldrich 公司;硝酸、环己烷、巯基乙酸、乙醇、氯化钠、羟胺、正硅酸乙酯(TEOS)均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。

采用 Rigaku D/Max II A 型 X 射线衍射仪对样品的物相进行分析,辐射源为 Cu 靶 $K\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$),扫描速度为 $6.0(^{\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$ 。采用 JEM-2000 EX 透射电镜观测样品的表面形貌,加速电压为 200 kV。采用日立 F-7000 荧光光谱仪在 980 nm 激光器的外部激发下测试样品的上转换荧光光谱。采用 UV-3150 型分光光度计测量样品的紫外-可见-近红外吸收光谱。采用高分辨率透射电子显微镜(HRTEM) (FEI Talos F200s) 对样品的结构和形貌进行分析和表征。

2.2 样品制备

2.2.1 NYF 纳米晶的合成

掺杂 Yb 和 Er 离子的 NaYF_4 纳米晶的制备方法之前就有报道^[19-22],本文采用油相热裂解的方法制备 $\text{NaYF}_4: \text{Yb}, \text{Er}$ 上转换纳米晶。首先称取 YCl_3 (0.78 mmol)、 YbCl_3 (0.2 mmol) 和 ErCl_3 (0.02 mmol) 的粉末加入到 50 mL 三颈烧瓶中,

接着吸取 6 mL 油酸和 15 mL 十八烯依次加入三颈烧瓶中,加热至 160 $^{\circ}\text{C}$,冷却至室温。然后加入含有 0.1 g NaOH 和 0.148 g NH_4F 的 10 mL 甲醇溶液。加热溶液至 70 $^{\circ}\text{C}$,除去多余的甲醇,继续升温至 100 $^{\circ}\text{C}$,除去水蒸气,然后通入 N_2 气,加热溶液至 300 $^{\circ}\text{C}$,1.5 h,冷却至室温,离心洗涤多次,在真空干燥箱内 60 $^{\circ}\text{C}$ 烘干,最后分散在 30 mL 环己烷中作为原液。

2.2.2 NS 核壳结构纳米材料的合成

从上述原液中吸取 9 mL 的溶液于烧杯中,加入 15 mL 环己烷,1 mL CO-520 超声分散 1 min。然后加入 100 μL 氨水与溶液混合,搅拌 15 min。TEOS 的量和时间可以调控 SiO_2 的厚度,表面活性剂 CO-520 和硅原 TEOS 的比例会影响壳层包覆的厚度以及均匀性。TEOS/CO-520 比例过高时,过量的硅源会超过其水解能力,产生过多的 SiO_2 小球,反之,比例变小,表面活性剂量变大,上转换纳米晶就可以直接与水接触,避免形成多余的 SiO_2 小球。我们选取 60 μL TEOS 加入到溶液中,以 48 h 作为实验条件,快速搅拌 48 h。用乙醇洗涤多次,分散到去离子水中保存。

2.2.3 NSA 核壳结构纳米材料的合成

由于 Au 与 NYF 上转换纳米粒子或者量子点直接接触,常常引起荧光猝灭^[8]。综合这些因素,将 NYF 纳米晶外层包覆 SiO_2 ,以 PLH 作为模

板,首先吸取 5 mL 的 NS 溶液于烧杯中,加入 8 mg PLH,2 mL 去离子水,匀速搅拌 6 h,15 000 r/min 离心分离,洗涤 3 次,将多余的 PLH 去除,然后分散到 3 mL 水中。吸取 500 μL 该溶液于烧杯中,加入适量质量分数为 1% 的 HAuCl_4 (100, 200, 300, 400 μL),加入去离子水定容至 1 mL。滴加 NaOH 溶液调节上述溶液 pH 值到 9~10,继续搅拌 1 h。加入适量的羟胺,氯金酸根离子通过静电吸附到 NS 上,通过 $-\text{NH}_2$ 基团的作用,形成了致密均匀的 Au 壳层。最后加入 5 μL 巯基乙酸使溶液稳定。

3 结果与讨论

3.1 结构与形貌分析

图 1(a) 是高温热裂解合成的上转换纳米粒子 NYF 的透射电镜图片,从图中可以看出 NYF 纳米粒子分散均匀,没有出现明显的团聚现象。相比于水热法合成的纳米粒子粒径更小,晶相更纯,分散性更好。图 1(b) 为 NS 上转换纳米核壳结构透射电镜照片, SiO_2 壳层均匀,厚度约 5 nm,由于 SiO_2 具有良好的亲水性,通过包覆 SiO_2 壳不仅提高了上转换纳米粒子的生物兼容性,还为进一步包覆均匀的金壳打下了良好的基础。图 1(c)、(d)、(e)、(f) 分别为不同氯金酸摩尔分数 ($x = 10\%$, 20%, 30%, 40%) 合成的 NSA 透射电

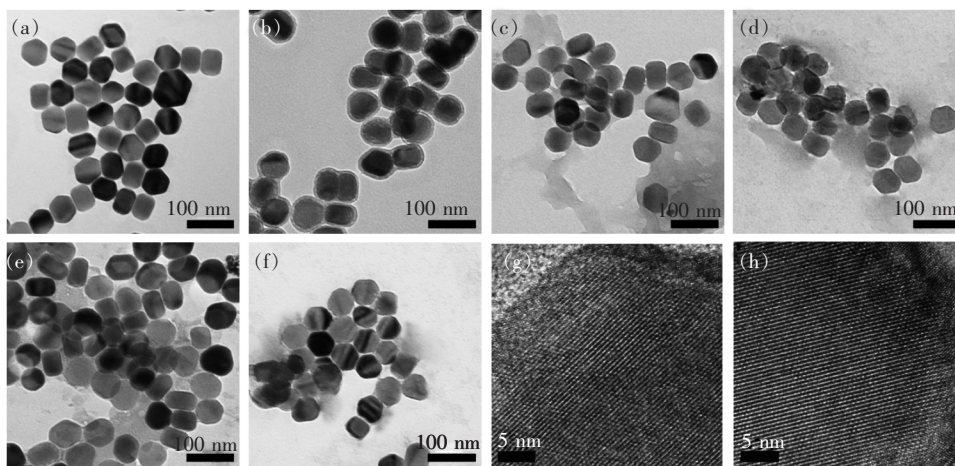


图 1 (a) 高温裂解法合成 NYF($\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$) 上转换纳米粒子透射电镜图; (b) NS($\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}@ \text{SiO}_2$) 纳米粒子透射电镜图; 不同氯金酸摩尔分数 ($x = 10\%$ (c), 20% (d), 30% (e), 40% (f)) 合成的 NSA($\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}@ \text{SiO}_2 @ \text{Au}$) 纳米粒子的透射电镜图; (g)、(h) 为 NSA 上转换纳米粒子的高分辨透射电镜图片。

Fig. 1 (a) TEM image of prepared $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ nanocrystals. (b) TEM image of NS nanocrystals. TEM images of NSA nanocrystals with various mole fraction of AuCl_4^- $x = 10\%$ (c), 20% (d), 30% (e), 40% (f). (g), (h) HRTEM image of prepared NSA nanocrystals.

镜图片,NSA 上转换纳米粒子依然保持着单分散性,尺寸均一,表面无颗粒状分布且未观察到 SiO_2 包裹的核壳结构,我们认为在 NS 表面包覆了一层连续金壳。图 1(g)、(h) 为 NSA 上转换纳米晶的高分辨透射电镜图片,可以看出包覆的金壳很薄,大约 2 nm。合成出的 NSA 上转换复合纳米材料,不仅颗粒尺寸小(<100 nm),且超薄纳米金壳形貌完整。制备出高质量的 NSA 上转换纳米颗粒有益于进一步的表面功能化和生物医用。

图 2(b) 为掺杂 Er^{3+} 的 NYF、NS、NSA 上转换纳米粒子的 X 射线衍射谱图,图 2(b)(下) 为高

温热裂解合成的上转换纳米粒子 NYF 的衍射峰与六角相 NYF 的标准卡片(JCPDS No. 16-0334)非常吻合,说明所制备的 NYF 样品为纯的六角相。与立方相的 NYF 纳米颗粒比较,六角相具有更高的发光效率,并且纯的六角相 NYF 纳米粒子作为能量传递的给体,比混合相更具有优越性^[23]。图 2(b)(上) 显示,NSA 上转换纳米颗粒的 XRD 谱图与金的标准卡片(JCPDS No. 04-0784)对比,有 4 个衍射峰与其相对应,可以证实 Au 的存在。根据 NSA 纳米颗粒的 EDX 谱图(2(d)) 我们看到了 Au 元素的对应峰,更进一步验证了

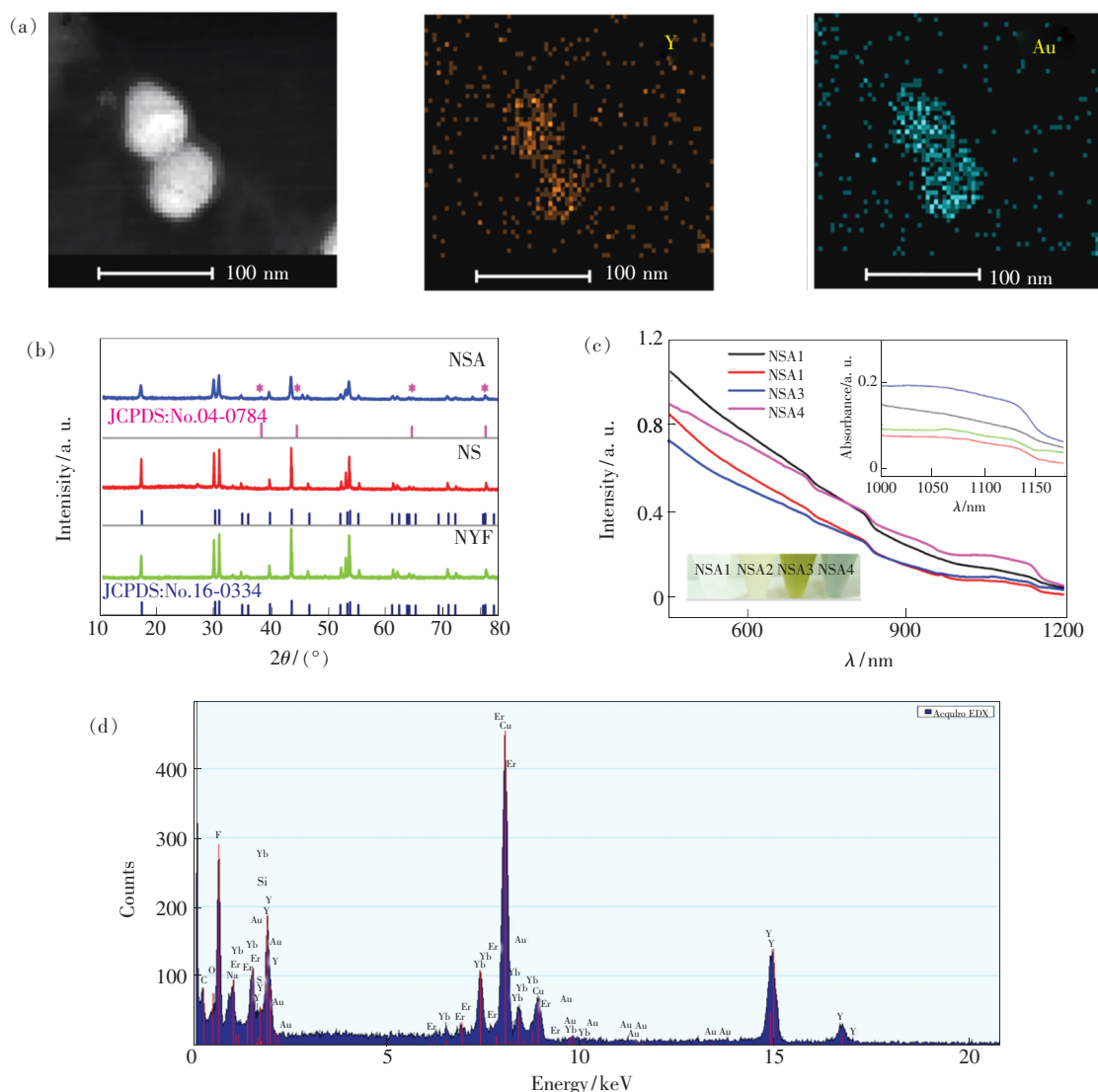


图 2 (a) NSA 上转换纳米粒子 Mapping 图片; (b) NYF、NS、NSA 上转换纳米粒子 X 射线衍射谱图; (c) 不同氯金酸摩尔分数下合成的 NSA 纳米粒子吸收光谱图,插图为不同氯金酸摩尔分数合成的 NSA 样品照片; (d) NSA 上转换纳米粒子的 EDX 谱图。

Fig. 2 (a) Mapping pattern of the NSA nanoparticles. (b) XRD patterns of NYF, NS, NSA nanoparticles. (c) Absorption spectra of NSA nanoparticles with various mole fraction of AuCl_4^- . Inset of (c) is the digital image of NSA nanoparticles with various mole fraction of AuCl_4^- . (d) EDX patterns of NSA nanoparticles.

金元素的存在。基于 TEM 技术,想要直观地观察到核(纳米粒子)-壳(金)结构是很难实现的,通过图 2(a) NSA 纳米颗粒的 mapping 数据可知,Au 元素分布尺寸略大于 Y 元素的分布,说明 Au 分布在该纳米复合结构的外层。为了进一步确认金壳结构的厚度,测量了 NSA 纳米颗粒的紫外-可见-近红外吸收光谱如图 2(c),据相关研究报道,通过调节 Au 壳厚度可以实现 SPR 峰可调,而且 Au 壳越薄,SPR 峰逐渐向长波移动^[7]。张勇研究组也发现 SPR 峰值为 900 nm 时,金壳厚度为 2.8 nm^[3]。图 2(c) 中不同浓度氯金酸合成的 NSA 样品在 1 100 nm 附近出现吸收峰,说明通过原位合成法获得了更薄的连续的纳米 Au 壳,厚度约为 2 nm。

3.2 发光特性和发光机理

上转换纳米材料的荧光效率低严重制约了其现实应用,目前通常采用内部调节和外部调节的方式来共同提高荧光效率。本文通过构筑纳米金壳结构,利用表面等离激元增强上转换荧光,图

3(a) 为 980 nm 连续激光激发下,NSA 核壳结构的上转换荧光强度与氯金酸浓度的依赖关系。绿光和红光上转换发光峰分别位于 520,545,660 nm 处,分别对应 $\text{Er}^{3+}: {}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 的跃迁,包覆 SiO_2 后的 NS 样品较纯核 NYF 样品的荧光强度略有下降,是因为 SiO_2 壳的存在提高了对激发光的散射从而降低了激发光对核的激发效率。随着氯金酸浓度的增加,NSA 样品的荧光强度呈现出先增强后减弱的趋势。图 3(b) 是 NYF、NS 和不同金壳厚度 NSA 样品的红光绿光以及整体上下转换荧光积分强度变化规律,氯金酸摩尔分数为 20% 条件下合成的 NSA2 纳米颗粒荧光强度最大,与 SiO_2 包覆后样品(NS)相比 $\text{Er}^{3+}: ({}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2}) \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ Er^{3+} 跃迁的荧光强度均增强了约 2.8 倍,由于金表面等离激元共振电磁波的能量与 NYF 纳米颗粒所需的激发能量相匹配,其吸收截面明显增加从而使荧光增强^[3]。随着金壳厚度增加,造成激发光散射增加,红绿荧光强度以及整体荧光强度降低。

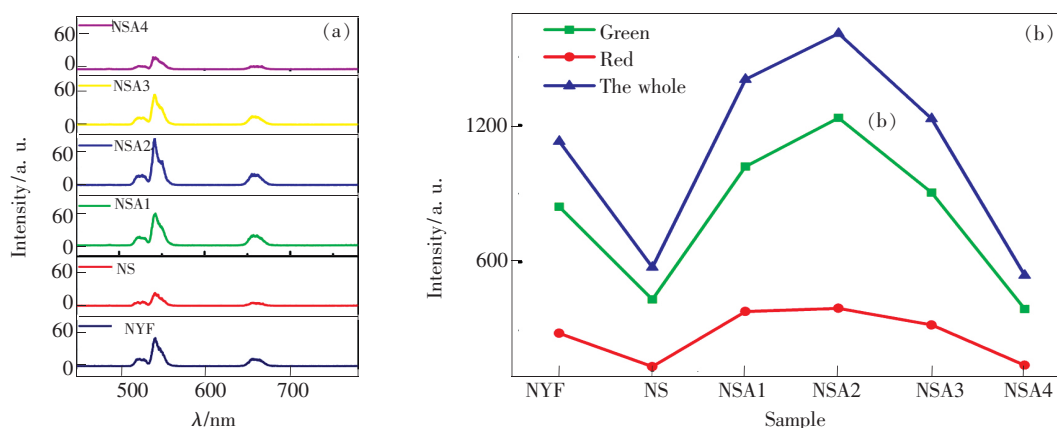


图 3 (a) 在 980 nm 光源的激发下,NYF、NS 和不同氯金酸摩尔分数合成的 NSA(10%,20%,30%,40%) 上转换纳米粒子的荧光光谱图; (b) 上转换纳米粒子的红光、绿光以及整体上转换荧光积分强度。

Fig. 3 (a) Upconversion spectra of NYF, NS, NSA1-NSA4 nanoparticles prepared using different mole fraction of HAuCl_4 solution under the excitation of 980 nm. (b) Integrated intensity of red, green and overall UC emissions.

为进一步理解上转换发光机制,测试了上转换荧光强度与激发功率之间的关系并绘制成双对数曲线,如图 4 所示。在 980 nm 激发光源下,上转换荧光强度与激发功率关系遵循 $I_{\text{UCL}} \propto P_{\text{NIR}}^n$ 这个规律, P_{NIR} 表示近红外激发光功率, n 是每个上转换光子所需要吸收的泵浦光子数量, I_{UCL} 表示上转换荧光强度。在 NYF、NS 和 NSA 样品中,斜率分别为 1.92,1.97,1.93,1.99,2.00,2.00 和 1.72,1.61,1.69。结果表明, Er^{3+} 的红色、绿色和

整体上转换荧光均为双光子吸收过程。

此外,我们还测试了 NYF、NS 和 NSA 在 980 nm 脉冲激光器激发下的室温荧光衰减曲线,进一步探究上转换荧光的动力学过程机制。图 5(a) 和 (b) 分别展示了 $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (540 nm) 和 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (650 nm) 跃迁的归一化衰减曲线,利用单指数函数 $I(t) = I_0 + A_1 \exp(-t/\tau_d)$ 拟合所得上转换荧光寿命值如图 5(a)、(b) 所示,公式中 I 和 I_0 为 t 和 0 时刻的荧光强度, A_1 是拟合参

数, t 是时间, τ_d 代表衰减寿命。 τ_d 通过公式 $\tau = \frac{\int_0^\infty I(t) dt}{\int_0^\infty I(t) dt}$ 计算得到。与纯核 NYF 样品相比, 金壳包覆后上转换纳米晶 NSA 样品的红光绿光能

级寿命有所增加, 这是由于激发态能级光致发光的寿命遵循 $\tau \propto 1/(W_n + W_r)$ 的规律, W_n 为无辐射跃迁几率, W_r 为辐射跃迁几率。包覆金壳后可能导致 W_n 大大减小, 寿命变长, 荧光强度增加。

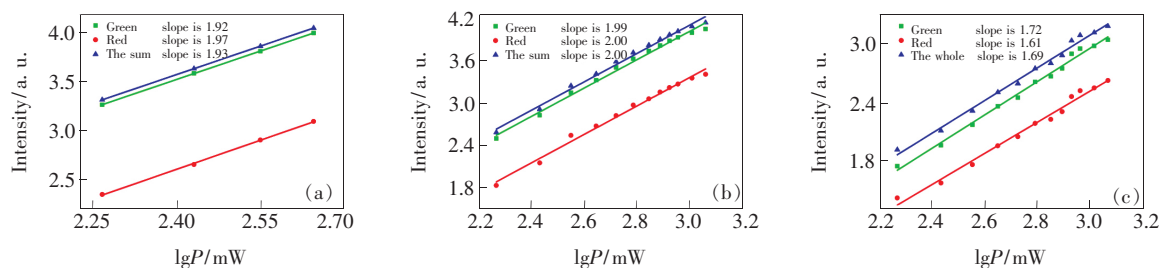


图 4 NYF (a)、NS (b) 和 NSA (c) 上转换纳米晶的红光、绿光能级对应的激发功率和荧光强度关系。

Fig. 4 Pump power dependence of the red, green and the whole intensities of NYF (a), NS (b), NSA (c) nanocrystals, respectively.

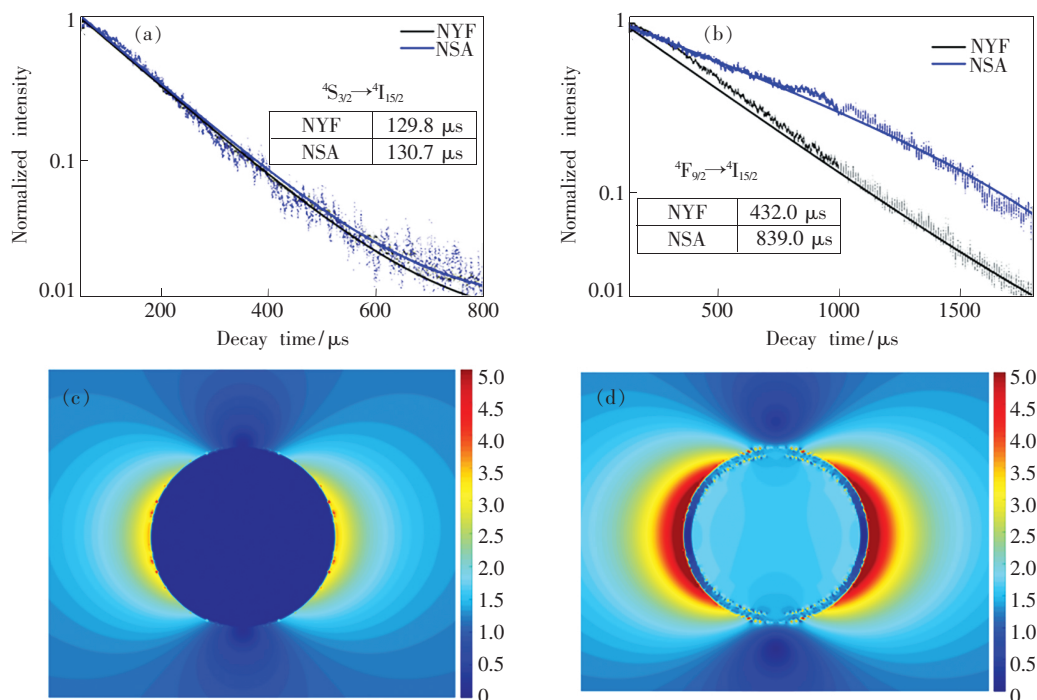


图 5 (a)、(b) 分别为 NYF、NS 和 NSA 上转换纳米晶的红光、绿光的寿命衰减曲线和衰减时间; (c)、(d) 为单个 Au 纳米颗粒和单个 NSA 纳米颗粒的 FDTD 数据模拟图。

Fig. 5 (a) Decay curves of the green emission in NYF, NS and NSA. (b) Decay curves of the red emission in NYF, NS and NSA. Inset of (a) and (b) are decay times. (c) Simulation using the FDTD method for a single solid Au nanoparticle. (d) Simulation using the FDTD method for a single nanocore-shell NSA.

通过 FDTD 方法模拟出单个金粒子与单个金壳包覆的上转换纳米晶 NSA 样品的表面电磁场分布如图 5 (c)、(d) 所示。模型参数设置依据所制备的纳米结构尺寸: 单个 Au 球和单个 NSA 的总大小直径是 49 nm, 其中 $NaYF_4$ 直径为 35 nm,

SiO_2 膜厚为 5 nm, Au 膜厚为 2 nm。从图中可以看出 NSA 纳米材料与单个金纳米粒子相比, 表面的电场强度显著增加。模拟结果与实验中荧光增强的规律一致。该模拟方法直观精确, 佐证了金纳米壳的作用, 显示出金纳米核壳结构的优势。

4 结 论

利用原位还原法成功制备了尺寸小且均一、超薄完整金壳包覆的 NaYF₄: Yb, Er@ SiO₂ @ Au (NSA) 纳米结构并且金表面等离子共振电磁波

的能量与 NYF 纳米颗粒所需的激发能量相匹配, 其吸收截面明显增加从而使得荧光增强。这种由激发增强机制所引起的表面等离子共振增强荧光纳米材料, 对未来生物医学成像诊断及光热、X 射线辐射治疗具有潜在的应用价值。

参 考 文 献:

- [1] CHEN C W, LEE P H, CHAN Y C, *et al.* Plasmon-induced hyperthermia: hybrid upconversion NaYF₄: Yb/Er and gold nanomaterials for oral cancer photothermal therapy [J]. *J. Mater. Chem. B*, 2015, 3(42): 8293-8302.
- [2] DENG W, SUDHEENDRA L, ZHAO J, *et al.* Upconversion in NaYF₄: Yb, Er nanoparticles amplified by metal nanostructures [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(32): 325604.
- [3] DONG B, XU S, SUN J, *et al.* Multifunctional NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺@ Ag core/shell nanocomposites: integration of up-conversion imaging and photothermal therapy [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(17): 6193-6200.
- [4] LIU N, QIN W, QIN G, *et al.* Highly plasmon-enhanced upconversion emissions from Au@ β-NaYF₄: Yb, Tm hybrid nanostructures [J]. *Chem. Commun.*, 2011, 47(27): 7671-7673.
- [5] FENG W, SUN L D, YAN C H. Ag nanowires enhanced upconversion emission of NaYF₄: Yb, Er nanocrystals *via* a direct assembly method [J]. *Chem. Commun.*, 2009, 29(29): 4393.
- [6] AVERITT R D, SARKER D, HALAS N J. Plasmon resonance shifts of Au-coated Au₂S nanoshells: insight into multicomponent nanoparticle growth [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 78(22): 4217-4220.
- [7] OLDENBURG S J, AVERITT R D, WESTCOTT S L, *et al.* Nanoengineering of optical resonances [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 288(2-4): 243-247.
- [8] JIN Y, GAO X. Plasmonic fluorescent quantum dots [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2009, 4(9): 571-576.
- [9] 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, 49(16): 2865.
- [10] LUOSHAN M, BAI L, BU C, *et al.* Surface plasmon resonance enhanced multi-shell-modified upconversion NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺@ SiO₂@ Au@ TiO₂, crystallites for dye-sensitized solar cells [J]. *J. Power Sources*, 2016, 307: 468-473.
- [11] LI L, GREEN K, HALLEN H, *et al.* Enhancement of single particle rare earth doped NaYF₄: Yb, Er emission with a gold shell [J]. *Nanotechnology*, 2015, 26(2): 20011.
- [12] ZHAO P, ZHU Y, YANG X, *et al.* Plasmon-enhanced efficient dye-sensitized solar cells using core-shell-structured β-NaYF₄: Yb, Er@ SiO₂@ Au nanocomposites [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2: 16523-16530.
- [13] PRIYAM A, IDRIS N, ZHANG Y. Gold nanoshell coated NaYF₄ nanoparticles for simultaneously enhanced upconversion fluorescence and darkfield imaging [J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 22(3): 960-965.
- [14] 涂浪平, 孔祥贵. NaYF₄: Yb, Er@ SiO₂ 与 Au 纳米粒子荧光共振能量传递系统的构建与研究 [J]. *发光学报*, 2013, 34(2): 149-153.
TU L P, KONG X G. Studies on the constructure based on luminescence resonant energy transfer between NaYF₄: Yb, Er@ SiO₂ nanostructure as donors and gold nanoparticle as acceptors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2013, 34(2): 149-153. (in Chinese)
- [15] 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(2): 1113-1120.
- [16] HAN S, SAMANTA A, XIE X, *et al.* Gold and hairpin DNA functionalization of upconversion nanocrystals for imaging and *in vivo* drug delivery [J]. *Adv. Mater.*, 2017, 29(18): 1700244.
- [17] LI C, CHEN T, OCSOY I, *et al.* Gold-coated Fe₃O₄ nanoroses with five unique functions for cancer cell targeting, imaging and therapy [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24(12): 1772-1780.
- [18] QIAN L P, ZHOU L H, TOO H P, *et al.* Gold decorated NaYF₄: Yb, Er/NaYF₄/silica (core/shell/shell) upconversion nanoparticles for photothermal destruction of BE(2)-C neuroblastoma cells [J]. *J. Nanopart. Res.*, 2011, 13(2):

499-510.

- [9] LI D, SHAO Q, DONG Y, *et al.*. A facile synthesis of small-sized and monodisperse hexagonal $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanocrystals [J]. *Chem. Commun.*, 2014, 50(97):15316-15318.
- [10] GNANASAMMANDHAN M K, IDRIS N M, BANSAL A, *et al.*. Near-IR photoactivation using mesoporous silica-coated $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}/\text{Tm}$ upconversion nanoparticles [J]. *Nat. Protocols*, 2016, 11(4):688.
- [11] LIU J N, BU W B, SHI J L. Silica coated upconversion nanoparticles: a versatile platform for the development of efficient theranostics [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2015, 48(7):1797-1805.
- [12] TANG J, CHEN L, LI J, *et al.*. Selectively enhanced red upconversion luminescence and phase/size manipulation *via* Fe^{3+} doping in $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ nanocrystals [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(35):14752-14759.
- [13] HAASE M, SCHÄFER H. Upconverting nanoparticles [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50(26):5808-5829.



安西涛(1991-)男,河南濮阳人,硕士研究生,2015年于大庆师范学院获得学士学位,主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: 283222391@qq.com



陈力(1974-)男,黑龙江五常人,博士,教授,2007年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事低维掺杂材料光物理及纳米光子学的研究。

E-mail: chenli@ccut.edu.cn