

## Dy, Cr 共掺杂 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ 长余辉纳米粒子的制备 及发光性能研究

阿不都卡德尔·阿不都克尤木, 艾力江·吐尔地, 热娜古丽·阿不都热合曼,  
马木提江·吐尔逊, 努尔比亚·努尔买提

(喀什大学 化学与环境科学学院, 新疆特色药食用植物资源化学自治区重点实验室, 喀什 844007)

**摘要:** 以乙二醇辅助水热法制备了  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  共掺杂  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  的小尺寸、近红外长余辉纳米粒子(PLNPs)。通过优化反应条件、锌的比例和共掺杂稀土离子  $\text{Dy}^{3+}$  等措施, 不仅提高了 PLNPs 的余辉发光性能, 而且有效控制了 PLNPs 的粒径。结果表明, 当起始溶液 pH 为 7、Ga:Zn 的比例为 2:1.2、 $\text{Dy}^{3+}$  的掺杂量为 1% 时, 所合成的 PLNPs 的尺寸在 6 nm 左右, 而且具有良好的余辉发光性能, 其近红外余辉时间大于 72 h, 在高信噪比生物医学成像中具有潜在应用价值。

**关键词:** 镓酸锌; 长余辉纳米颗粒; 余辉发光时间; 水热法; 近红外

**中图分类号:** TQ174 **文献标识码:** A

## Synthesis and Luminescence Properties of Dy,Cr Co-doped $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ Persistent Luminescence Nanoparticles

ABDUKAYUM Abdukader, TUERDI Ailijiang, ABDURAHMAN Renagul, TURSUN Mamutjan,  
NURMAT Nurbiya

(Xinjiang Laboratory of Native Medicinal and Edible Plant Resources Chemistry, College of Chemistry and Environmental Science, Kashgar University, Kashgar 844007, China)

**Abstract:**  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  co-doped  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  persistent luminescence nanoparticles (PLNPs) with long near-infrared afterglow were synthesized by an ethylene glycol assisted hydrothermal method. Persistent luminescence properties of the PLNPs are improved and size of the PLNPs is controlled efficiently via optimization of reaction condition, modification of zinc ratio and co-doping of  $\text{Dy}^{3+}$  ion. The results show that the PLNPs have long afterglow time more than 72 h and small grain size of approximately 6 nm, when the pH of the reaction solution, Ga:Zn ratio and doping amount of  $\text{Dy}^{3+}$  are 7, 2:1.2 and 1%, respectively. The as-prepared PLNPs exhibit great potential as a molecular probe for bio-medical imaging with high signal to noise ratio.

**Key words:** zinc gallate; persistent luminescence nanoparticles; afterglow time; hydrothermal method; near infrared

长余辉发光(persistent luminescence)材料又被 称为蓄光材料或者夜光材料, 是一种长发光寿命的

收稿日期: 2016-02-01; 收到修改稿日期: 2016-05-06

基金项目: 国家自然科学基金(21565017); 新疆维吾尔自治区高校科研计划资助项目(XJEDU2014I038); 喀什大学高层次人才科研启动经费项目(GCC15ZK-006)

National Natural Science Foundation of China (21565017); Scientific Research Program of the Higher Education Institution of Xinjiang (XJEDU2014I038); Scientific Research Foundation for the High-level talent of Kashgar University (GCC15ZK-006)

作者简介: 阿不都卡德尔·阿不都克尤木(1980-), 男, 博士, 副教授. E-mail: abdukadera@sina.com

光致发光材料<sup>[1-2]</sup>。早在 17 世纪人们就发现了长余辉发光材料,但当时其实际应用非常有限<sup>[2-3]</sup>。直到 1996 年日本科学家 Matsuzawa 等<sup>[4]</sup>报道了性能优良的绿色长余辉材料  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ , 长余辉材料开始广泛应用于照明、信息储存、安全应急指示、交通和军事等领域。2007 年法国的 Scherman 课题组<sup>[5]</sup>制备了  $\text{Ca}_{0.2}\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}, \text{Mn}, \text{Dy}$  的长余辉纳米粒子(PLNPs),并在表面修饰聚合物,首次将其应用于生物成像。PLNPs 在体外激发后,注射体内进行活体成像时,再也不需要激发光源,从而完全消除激发光引起的背景噪音以及对生物体的潜在光辐射伤害<sup>[6-8]</sup>。因此 PLNPs 在高信噪比、高灵敏生物成像和医学诊断中具有广泛潜在应用价值。

镓酸锌( $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ )是一种宽带隙半导体发光材料,具有良好的化学稳定性、热稳定性、阴极发光和光致发光性能,在等离子体和场发射显示器等领域得到广泛应用<sup>[9]</sup>。纯  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  是一种良好的蓝色磷光体,如果在  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  中分别掺杂过渡金属离子  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$ ,可以获得绿光和红光<sup>[9-10]</sup>。在  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  尖晶石结构中,  $\text{Ga}^{3+}$  离子位于八面体位置(D3d),很容易被离子半径相近的  $\text{Cr}^{3+}$  离子取代<sup>[11]</sup>,而  $\text{Cr}^{3+}$  离子的  $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$  电子跃迁正好在红光/近红外区域(NIR, 650~900 nm)。相比其它波长的光,波长在 NIR 范围的光对生物组织具有最好的穿透性<sup>[12]</sup>,因此  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  的 PLNPs 在生物医学成像领域受到了广泛关注。

2011 年 Bessière 等<sup>[10]</sup>首次通过高温固相反应法合成了  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  长余辉材料,虽然它的余辉发光性能优于  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂硅酸盐长余辉材料,但其微米级尺寸妨碍在生物医学成像的应用。与高温固相反应相比,水热法/溶剂法是控制纳米颗粒尺寸的有效方法<sup>[13]</sup>。2014 年 Maldiney 等<sup>[14]</sup>利用水热法和高温煅烧制备了尺寸小于 50 nm  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  的 PLNPs,并应用于小动物活体成像。为了提高 PLNPs 发光性能,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  纳米粒子在较高温度(750℃)下煅烧,但造成颗粒尺寸大又不均匀,很容易在肝、胆等器官富集。最近有文献报道了采用水热法/溶剂法制备基于  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  的 PLNPs<sup>[15-17]</sup>,利用不同配体将纳米粒子粒径控制在 10 nm 之内,但仍需要通过煅烧来改善余辉发光性能。因此,制备小尺寸长余辉发光的 PLNPs 在生物成像和医学诊断具有重要的研究意义。

长余辉材料的余辉发光性能由材料中电子陷阱的性质决定,而基质晶格缺陷和掺杂物种类直接影响电子陷阱的性质<sup>[1, 18]</sup>。Maldiney 等<sup>[19]</sup>将具有丰富

能级的 4f 电子构型的三价态稀土离子  $\text{Pr}^{3+}$  共掺杂于  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  体系中,使长余辉材料的发光性能明显提高。Allix 等<sup>[20]</sup>发现  $\text{Sn}^{4+}$  共掺杂于  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  体系,可以有效提高长余辉材料的余辉强度。Aitasalo 等<sup>[21]</sup>通过调节阳离子  $\text{Sr}^{2+}$  的比例显著提高了  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Na}^{+}$  长余辉材料的余辉发光强度。本工作利用乙二醇辅助水热法制备了  $\text{Dy}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  共掺杂  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  的 PLNPs。通过优化反应条件、调控阳离子  $\text{Zn}^{2+}$  比例和共掺杂  $\text{Dy}^{3+}$ ,不仅控制  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  的粒径在 10 nm 以下,而且使  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  余辉发光性能显著提高。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂和仪器

**试剂:** 实验所用试剂均为分析纯。硝酸锌( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.99%)、硝酸铬( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 99.99%)、氧化镓(99.99%)、硝酸镱( $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.9%)、乙二醇和乙二胺等均购自上海阿拉丁试剂公司,浓硝酸和乙醇等均购自国药集团化学试剂有限公司,超纯水购自杭州娃哈哈公司。

**仪器:** D/Max-c 型全自动 X 射线衍射仪(XRD, 日本 Rigaku 公司), JEM-2100 场发射电子显微镜(日本 Jeol 公司); F-4500 型荧光光谱仪(日本 Hitachi 公司); Berthold NightOWL LB 983 光学成像系统(德国 Bad Wildbad 公司)分别用于样品的 XRD 谱、电子显微图像、荧光光谱、余辉衰减及余辉图像等测量。

### 1.2 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 的制备

首先在 3 只烧瓶中分别加入 5 mL 乙二醇、1.99 mL 0.2 mol/L 的硝酸镓溶液、0.5 mL 0.4 mol/L 的硝酸锌溶液和 0.2 mL 0.01 mol/L 的硝酸铬溶液,并在室温下搅拌 10 min,使其混合均匀。然后利用乙二胺将混合液的 pH 分别调节为 7、9 和 11。继续搅拌 10 min 后将混合液转移到有聚四氟乙烯内衬的反应釜,在 170℃ 下加热 24 h。再将产物离心分离,用无水乙醇洗 3 次,在室温下真空干燥,并在 600℃ 下煅烧 3 h 得到不同 pH 起始溶液的产物。

为了得到不同 Ga:Zn 比例的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ ,取不同体积的 0.4 mol/L 硝酸锌溶液(Ga 与 Zn 在起始溶液中物质的量之比分别为 2:0.6、2:0.8、2:1、2:1.2 和 2:1.4),混合液的 pH 调节为 7,其它条件不变,实验步骤与上述相同。

为了得到不同含量的 Dy 共掺杂  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ ,取不同体积的 0.01 mol/L 的硝酸镱溶液(使 Dy 与 Ga 物质的量之比分别为 0.8%、1.0%、1.2% 和 1.5%),和

0.6 mL 浓度为 0.4 mol/L 的硝酸锌溶液, 混合液的 pH 调节为 7, 其它条件不变, 实验步骤与上述一样。

### 1.3 NIR 余辉光的检测

$\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  纳米颗粒粉末预先在中心波长为 254 nm 的紫外灯(功率为 6 W)下激发 10 min 后, 利用 F-4500 型荧光光谱仪在磷光寿命模式下测得 NIR 余辉衰减曲线图, 荧光光谱仪的发射波长设为 692 nm。 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  纳米颗粒的 NIR 余辉图同样用 254 nm 的紫外灯激发 10 min 后, 利用配有 CCD 相机的 Berthold NightOWL LB 983 成像系统测得。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶液酸度对 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 纳米颗粒发光性能的影响

在不同 pH 起始溶液中制备的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  激发光谱如图 1(a)所示, 发射波长设定为 692 nm 时,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  主要出现 5 个激发峰, 其中波长位于 550、462、409 和 295 nm 处的峰属于  $\text{Cr}^{3+}$  离子的 3d 内壳层跃迁, 而 240 nm 处的峰是  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  基质本身的激发带与 O—Cr 电荷转移带的结合<sup>[22]</sup>。随着起始溶液 pH 的提高, 其激发峰逐渐降低。在不同 pH 起始溶液中制备的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  发射光谱如图 1(b)所示。当起始溶液 pH 值为 7 时,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  在 692 nm 处出现很强的 NIR 发射带, 属于在  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  体系中被扭曲  $\text{Cr}^{3+}$  的  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  跃迁发射带, 与文献<sup>[16]</sup>相比, 本方法获得  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  的最大发射波长蓝移 4 nm。从图 1(b)可见, 随着起始溶液 pH 的提高,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  的 NIR 发射峰逐渐降低, 表明强碱性条件不利于  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  纳米颗粒发光强度的提高。

### 2.2 锌的比例对 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 纳米颗粒发光性能的影响

不同 Ga:Zn 比例(Ga 与 Zn 在起始溶液中物质的量之比)的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  的发射光谱如图 2 所示, 从图可见, 当 Ga:Zn 的比例为 2:1.2 时,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  的 NIR 发射峰为最强, 进一步提高或降低 Ga:Zn 的比例, 使  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  的 NIR 发光强度降低。说明适当的 Ga:Zn 比例, 在镓酸锌晶格中可以产生更多的阳离子空缺, 增加电子陷阱的数目<sup>[23]</sup>, 从而有利于提高余辉发光性能。

### 2.3 共掺杂 $\text{Dy}^{3+}$ 对 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 纳米颗粒发光性能的影响

不同含量的镝(Dy 与 Ga 物质的量之比)共掺杂  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  的发射光谱如图 3 所示, 从图可见, 与未共掺杂  $\text{Dy}^{3+}$  的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  体系相比, 共掺杂  $\text{Dy}^{3+}$  明显提高了  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  的 NIR 发光强度, 而不影响  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  体系的发射波长, 说明  $\text{Dy}^{3+}$  不作为该体系的发光中心。 $\text{Dy}^{3+}$  掺杂量为 1% 时,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  的发光强度最大, 但进一步提高  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂量, 反而降低了  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  的 NIR 发光强度。

### 2.4 纳米颗粒的微观表征和物相分析

在不同 pH 起始溶液中制备的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  纳米颗粒 TEM 照片如图 4(a~c)所示, 从图可见, 随着溶液 pH 的提高,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  纳米颗粒的粒径变大, 并出现团聚, 将起始溶液 pH 控制在 7, 可以有效控制  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  纳米颗粒的尺寸。不同含量  $\text{Dy}^{3+}$  共掺杂的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  纳米颗粒的 TEM 照片如图 4(d~f)所示。少量共掺杂  $\text{Dy}^{3+}$  对  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  纳米颗粒粒径和形貌没有明显影响。起始溶液 pH 为 7、 $\text{Dy}^{3+}$  掺杂量为 1% 的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  的平均粒径为

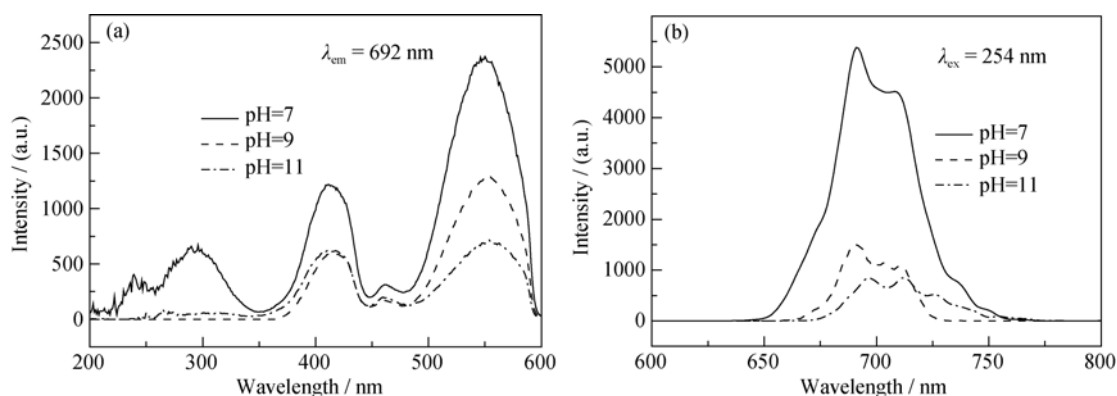


图 1 起始溶液 pH 对  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  的(a)激发和(b)发射光谱的影响

Fig. 1 (a) Excitation and (b) emission spectra of the  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  prepared in solution with different pH  
 $n(\text{Ga}):n(\text{Zn})=2:1$ ,  $c(\text{Dy})=0$

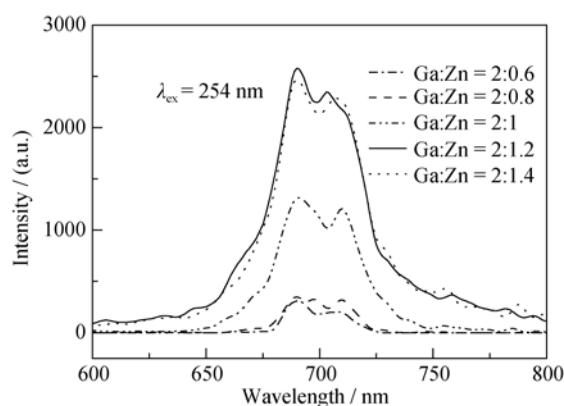


图 2 不同 Ga:Zn 比例的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  的发射光谱图  
Fig. 2 Emission spectra of the  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  with different Ga:Zn ratios  
pH=7,  $c_{\text{Dy}}=0$

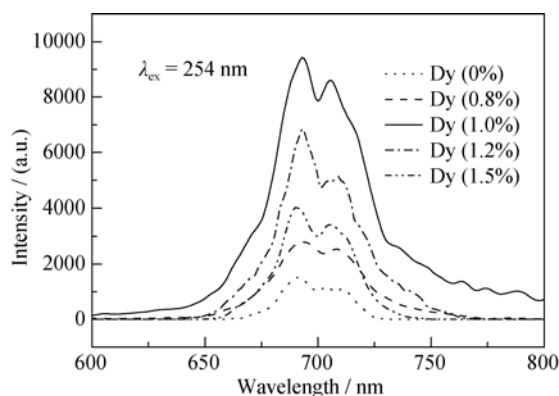


图 3  $\text{Dy}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$  共掺杂  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  的发射光谱  
Fig. 3 Emission spectra of the  $\text{Dy}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$  co-doped  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$   
 $n(\text{Ga}):n(\text{Zn})=2:1.2$ , pH=7

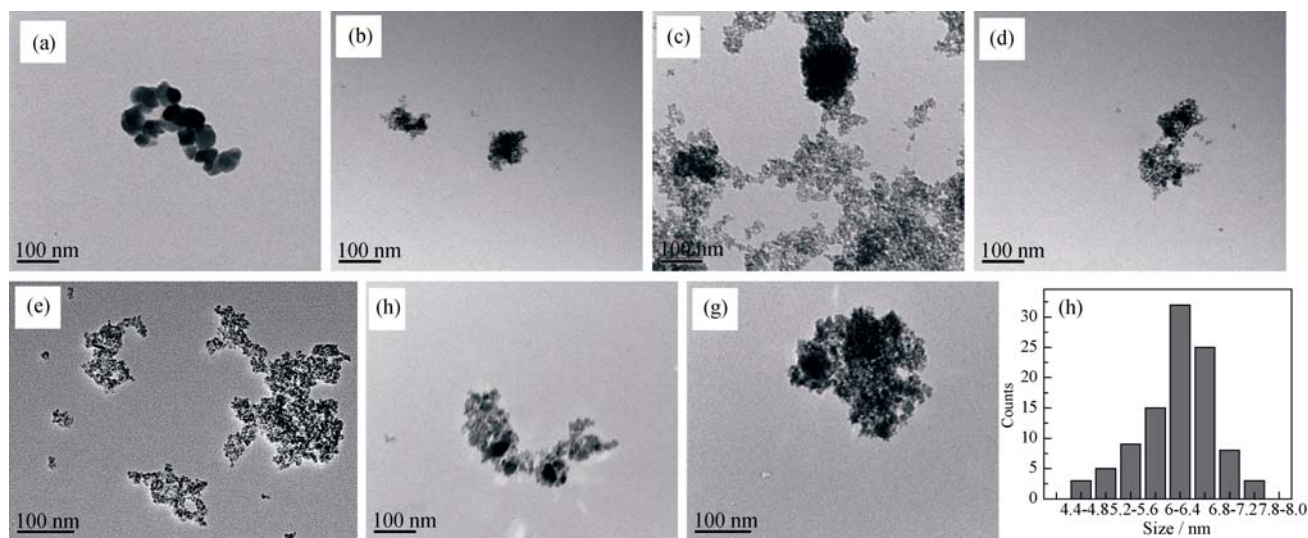


图 4 (a~c)在不同 pH 起始溶液中制备的和(d~g)不同含量  $\text{Dy}^{3+}$ 共掺杂的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 纳米颗粒 TEM 照片; (h)1%  $\text{Dy}^{3+}$ 共掺杂的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 纳米颗粒粒径分布图

Fig. 4 TEM images of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  (a-c) prepared in solution with different pH and (d-e) co-doped with different amounts of  $\text{Dy}^{3+}$ , (h) nanoparticles size distribution of 1%  $\text{Dy}^{3+}$  co-doped  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$   
(a) pH = 11, (b) pH = 9 and (c) pH = 11 with  $n(\text{Ga}):n(\text{Zn})=2:1$ ,  $c_{\text{Dy}}=0$ ; (d) 0.8 %  $\text{Dy}^{3+}$ , (e) 1.0%  $\text{Dy}^{3+}$ , (f) 1.2%  $\text{Dy}^{3+}$  and (g) 1.5%  $\text{Dy}^{3+}$  with  $n(\text{Ga}):n(\text{Zn})=2:1.2$ , pH=7

6.5 nm 左右, 主要分布在 4.4~7.8 nm 之间(见图 5 (h))。小尺寸纳米颗粒不易被肝、胆代谢, 有利于延长在体内血液循环时间<sup>[24-25]</sup>。

在不同 pH 起始溶液中制备的和不同含量  $\text{Dy}^{3+}$  共掺杂的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  纳米颗粒 XRD 谱图如图 5 所示。起始溶液 pH=7 的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  在  $2\theta=18.43^\circ$ 、 $30.31^\circ$ 、 $37.34^\circ$ 、 $43.41^\circ$ 、 $53.85^\circ$ 、 $57.4^\circ$  和  $63.03^\circ$  等处出现衍射峰, 与标准尖晶石结构  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  (JCPDS 38-1240) 的峰位完全一致, 分别属于  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  的 (111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面衍射峰, 没有发现  $\text{ZnO}$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  等氧化物的杂峰。但当起始溶液 pH>7 时, 在  $2\theta=$

$31.58^\circ$ 、 $33.32^\circ$ 、 $38.28^\circ$ 、 $45.71^\circ$  和  $48.51^\circ$  等处出现  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  和  $\text{GaOOH}$  的特征峰, 说明在较强碱性条件下,  $\text{Ga}^{3+}$  快速水解生成  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  沉淀, 不利于获得纯的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  物相。从图 5 可见, 在  $\text{Dy}^{3+}$  共掺杂的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  中, 未出现  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GaOOH}$  和  $\text{Dy}$  有关的衍射峰, 表明  $\text{Dy}^{3+}$  共掺没有破坏  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  的晶相结构。

## 2.5 纳米颗粒的余辉发光性质

将在不同 pH 起始溶液中制备的和不同含量  $\text{Dy}^{3+}$  共掺杂的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  纳米颗粒样品在 254 nm UV 灯(6 W)下照射 10 min 后, 利用荧光光谱仪, 在没有激发光条件下, 检测上述样品在 692 nm 处的余辉发光强度, 考察了起始溶液 pH 和  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂量对

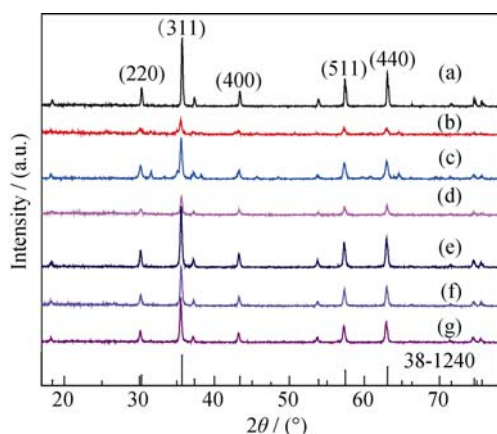


图 5 (a~c) 在不同 pH 起始溶液中制备和 (d~g) 不同含量  $\text{Dy}^{3+}$  共掺杂的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  纳米颗粒 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  (a-c) prepared in solution with different pH (d-g) and co-doped with different amounts of  $\text{Dy}^{3+}$

(a) pH = 11, (b) pH = 9 and (c) pH = 11 with  $n(\text{Ga}):n(\text{Zn})=2:1$ ,  $c_{\text{Dy}}=0$ ; (d) 0.8 %  $\text{Dy}^{3+}$ , (e) 1.0%  $\text{Dy}^{3+}$ , (f) 1.2%  $\text{Dy}^{3+}$  and (g) 1.5%  $\text{Dy}^{3+}$  with  $n(\text{Ga}):n(\text{Zn})=2:1.2$ , pH=7

$\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  余辉发光性能的影响。图 6(a) 为在不同 pH 起始溶液中制备的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  纳米颗粒余辉发光衰减曲线, 从图可见, 当起始溶液 pH 为 7 时, 样品余辉发光强度最强, 随着起始溶液 pH 提高, 余辉发光强度逐渐减弱, 与  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  发射光谱结果一致(见图 1(b))。在较强碱性条件下制备的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  含有其它杂质(见图 5), 这有可能导致  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  纳米颗粒余辉发光强度的降低。不同含量  $\text{Dy}^{3+}$  共掺杂的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  纳米颗粒的余辉衰减曲线如图 6(b) 所示, 与未掺杂  $\text{Dy}^{3+}$  的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  相比,  $\text{Dy}^{3+}$  共掺杂后  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  的余辉发光强度明显增强。  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂量为 1% 时,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  的余辉发光强度最大, 但进一步提高  $\text{Dy}^{3+}$  掺杂量,

$\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  的余辉发光强度反而降低, 这与  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  共掺杂  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  的发射光谱结果一致(见图 3)。  $\text{Dy}^{3+}$  作为三价态镧族元素, 具有丰富能级的 4f 电子构型<sup>[26-27]</sup>, 如适当掺杂于  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  体系中, 可以改变基质的电子陷阱密度和陷阱深度, 提供更多的有效陷阱, 使  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  余辉发光更强。

进一步考察了起始溶液 pH 为 7、 $\text{Dy}^{3+}$  掺杂量为 1% 的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  纳米颗粒的 NIR 余辉发光性能(见图 7(a))。激发光停止后,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$  在 630~850 nm 波长范围仍发射很强的 NIR 余辉光, 其余辉光强度随时间延长而减弱。图 7(b) 为  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$  在 692 nm 处余辉发光衰减曲线。停止激发后,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$  余辉发光衰减分成两个阶段, 开始阶段余辉光强度快速降低, 到后期余辉光强度的减弱变为缓慢。对  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$  的 NIR 余辉衰减曲线进行指数函数拟合, 其拟合公式为:

$$I(t) = I_0 + A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} + A_3 e^{-t/\tau_3} \quad (1)$$

其中  $I_0$  为初始余辉光强度,  $I(t)$  为某  $t$  时刻的余辉光强度, 拟合所得其它参数见表 1。

$\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$  样品在 254 nm UV 灯下激发 10 min 后, 在没有任何光照条件下利用 CCD 相机进行成像, NIR 余辉成像图如图 7(c) 所示。从图 7(c) 可见, 停止 UV 激发 72 h 后,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$  仍发射一定强度的 NIR 余辉信号, 因此估计  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$  的 NIR 余辉发光时间大于 72 h。本方法制备的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$  的 NIR 余辉发光时间长, 有利于延长“免原位激发”活体成像时间。

$\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$  余辉发光机理如图 7(d) 所示。  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$  被 254 nm UV 光激发时, 作为自激活型发光材料  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  吸收光子后, 将电子从基质价带激发到其导带<sup>[28]</sup>, 随后被激发的自由电

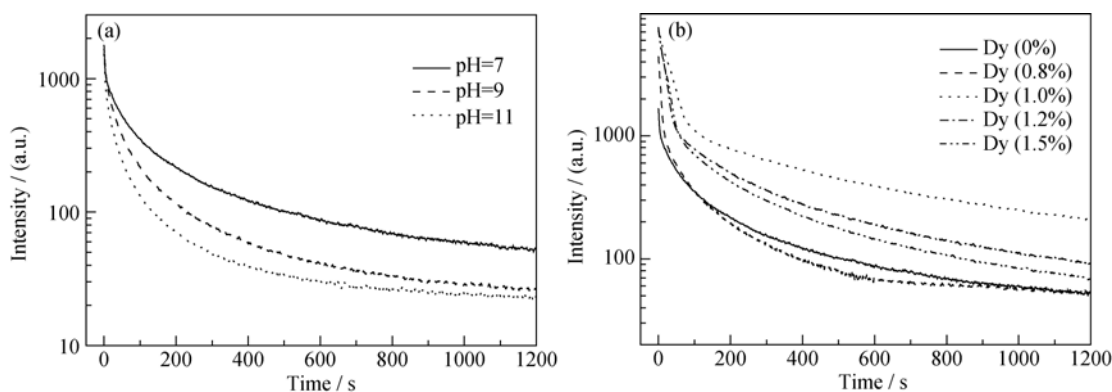


图 6 (a) 在不同 pH 起始溶液中制备和 (b) 不同含量  $\text{Dy}^{3+}$  共掺杂的  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  纳米颗粒的余辉衰减曲线

Fig. 6 Afterglow decay curve of  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  (a) prepared in solution with different pH and (b) co-doped with different amounts of  $\text{Dy}^{3+}$

(a)  $n(\text{Ga}):n(\text{Zn})=2:1$ ,  $c_{\text{Dy}}=0$ ; (b)  $n(\text{Ga}):n(\text{Zn})=2:1.2$ , pH=7



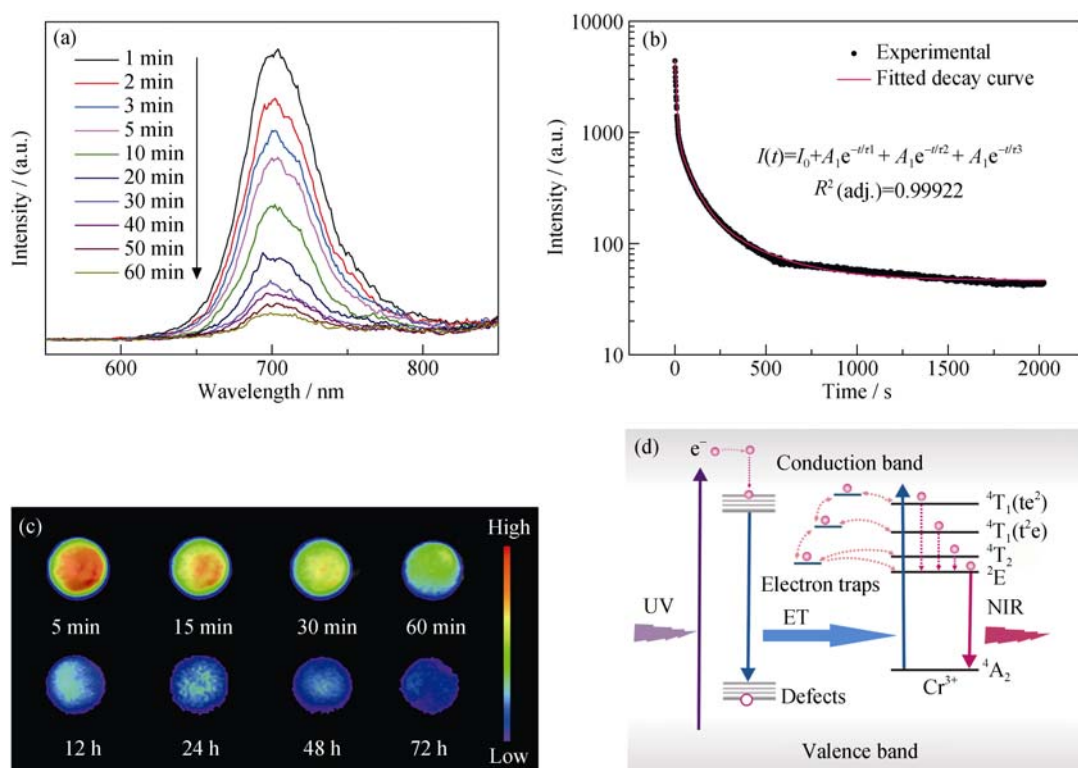


图 7 (a) ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 的余辉光谱、(b) NIR 余辉衰减曲线、(c) NIR 余辉图和(d)NIR 余辉发光机理示意图  
 Fig. 7 (a) Persistent luminescence spectra of the ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> at 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50, and 60 min after stopping excitation; (b) NIR afterglow decay curve of the ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>; (c) NIR afterglow images of the ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> at different times; (d) NIR persistent luminescence mechanism in the ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>  
 $n(\text{Ga}):n(\text{Zn})=2:1$ ,  $\text{pH}=7$ ,  $c_{\text{Dy}}=1\%$

表 1 NIR 余辉发光衰减曲线拟合参数

Table 1 The parameters of NIR afterglow decay curve fitting

$\tau_1/\text{s}$	$A_1$	$\tau_2/\text{s}$	$A_2$	$\tau_3/\text{s}$	$A_3$
$6.56 \pm 0.02$	41280.54	$70.82 \pm 0.95$	910.07	$292.61 \pm 6.73$	208.62

子通过非辐射性弛豫方式被 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基质中的天然缺陷俘获。在热运动作用下电子从基质缺陷中释放出来, 并与空-洞重新结合。由于 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基质的发射带与 Cr<sup>3+</sup> 离子的 3 个吸收带之间存在着足够大的光谱重叠<sup>[23]</sup>, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基质所吸收的能量以非辐射性能量转移方式转移给 Cr<sup>3+</sup> 离子。Cr<sup>3+</sup> 吸收能量后, 其基态 3d 电子电离并跃迁到导带。导带上的激发电子一部分通过非辐射性弛豫方式被 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基质中的不同深度和种类的缺陷俘获, 另一部分电子以非辐射性弛豫方式回到 <sup>2</sup>E 激发态, 并与电离的 Cr<sup>3+</sup> 直接重合, 就产生起始阶段 NIR 余辉光。停止激发后, 在热运动下电子从电子陷阱释放, 通过“隧穿效应”与电离的 Cr<sup>3+</sup> 重合<sup>[22]</sup>, 产生后期的弱 NIR 余辉光。

### 3 结论

以乙二醇辅助水热法制备了尺寸小于 10 nm 的

Dy<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> 共掺杂 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 PLNPs。当起始溶液 pH 控制为 7, Ga:Zn 的摩尔比例为 2:1.2, Dy<sup>3+</sup> 掺杂量为 1% 时, 不仅有效控制 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 纳米颗粒的粒径在 6 nm 左右, 而且余辉发光性能明显提高, 其余辉发光时间大于 72 h。本方法所得的小尺寸 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> 具有优异 NIR 余辉发光性能, 有望进一步表面功能化, 成为分子探针应用于高信噪比、深组织活体成像中。

### 参考文献:

- [1] BRITO H F, HÖLSÄ J, LAAMANEN T, *et al.* Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work. *Opt. Mater. Express*, 2012, **2**(4): 371–381.
- [2] LASTUSAARI M, LAAMANEN T, MALKAMÄKI M, *et al.* The Bologna Stone: history's first persistent luminescent material. *Eur. J. Mineral.*, 2012, **24**(5): 885–890.
- [3] VAN DEN EECKHOUT K, POELMAN D, SMET P F. Persistent luminescence in non-Eu<sup>2+</sup>-doped compounds: a review. *Materials*, 2013, **6**(7): 2789–2818.
- [4] VAN DEN EECKHOUT K, SMET P F, POELMAN D. Persistent luminescence in Eu<sup>2+</sup>-doped compounds: a review. *Materials*, 2010, **3**(4): 2536–2566.

- [5] LE MASNE DE CHERMONT Q, CHANEAC C, SEGUIN J, *et al.* Nanoprobes with near-infrared persistent luminescence for in vivo imaging. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2007, **104**(22): 9266–9271.
- [6] HUANG P, TU D, ZHENG W, *et al.* Inorganic lanthanide nanoprobes for background-free luminescent bioassays. *Science China Materials*, 2015, **58**(2): 156–177.
- [7] BÜNZIL J C G, ELISEEVA S V. Intriguing aspects of lanthanide luminescence. *Chem. Sci.*, 2013, **4**(5): 1939–1949.
- [8] YAO C, TONG Y. Lanthanide ion-based luminescent nanomaterials for bioimaging. *Trac-Trends Anal. Chem.*, 2012, **39**: 60–71.
- [9] BESSIERE A, JACQUART S, PRIOLKAR, *et al.* ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup>: a new red long-lasting phosphor with high brightness. *Opt. Express*, 2011, **19**(11): 10131–10137.
- [10] GU Z, LIU F, LI X, *et al.* Red, green, and blue luminescence from ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowire arrays. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**(1): 354–357.
- [11] DHAK P, GAYEN U K, MISHRA S, *et al.* Optical emission spectra of chromium doped nanocrystalline zinc gallate. *J. Appl. Phys.*, 2009, **106**(6): 063721.
- [12] WEISSLEDER R. A clearer vision for *in vivo* imaging. *Nat. Biotechnol.*, 2001, **19**(4): 316–317.
- [13] SHI W, SONG S, ZHANG H. Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**(13): 5714–5743.
- [14] MALDINEY T, BESSIÈRE A, SEGUIN J, *et al.* The *in vivo* activation of persistent nanophosphors for optical imaging of vascularization, tumours and grafted cells. *Nat. Mater.*, 2014, **13**(4): 418–426.
- [15] SRIVASTAVA B B, KUANG A, MAO Y. Persistent luminescent sub-10 nm Cr doped ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by a biphasic synthesis route. *Chem. Commun.*, 2015, **51**(34): 7372–7375.
- [16] LI Z, ZHANG Y, WU X, *et al.* Direct aqueous-phase synthesis of Sub-10 nm "Luminous Pearls" with enhanced *in vivo* renewable near-infrared persistent luminescence. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**(16): 5304–5307.
- [17] TESTON E, RICHARD S, MALDINEY T, *et al.* Non-aqueous sol-gel synthesis of ultra small persistent luminescence nanoparticles for near-infrared *in vivo* imaging. *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**(20): 7350–7354.
- [18] LIU F, YAN W, CHUANG Y J, *et al.* Photostimulated near-infrared persistent luminescence as a new optical read-out from Cr<sup>3+</sup>-doped LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub>. *Sci. Rep.*, 2013, **3**: 1554.
- [19] MALDINEY T, LECOINTRE A I, VIANA B, *et al.* Controlling electron trap depth to enhance optical properties of persistent luminescence nanoparticles for *In vivo* imaging. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**(30): 11810–11815.
- [20] ALLIX M, CHENU S, VÉRON E, *et al.* Considerable improvement of long-persistent luminescence in germanium and tin substituted ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Chem. Mater.*, 2013, **25** (9): 1600–1606.
- [21] AITASALO T, DERÉN P, HÖLSÄ J, *et al.* Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions. *J. Solid State Chem.*, 2003, **171**(1): 114–122.
- [22] PAN Z, LU Y Y, LIU F. Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr<sup>3+</sup>-doped zinc gallogermanates. *Nat. Mater.*, 2012, **11**(1): 58–63.
- [23] ABDUKAYUM A, CHEN J T, ZHAO Q, *et al.* Functional near infrared-emitting Cr<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup> Co-doped zinc gallogermanate persistent luminescent nanoparticles with superlong afterglow for *in vivo* targeted bioimaging. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**(38): 14125–14133.
- [24] MALDINEY T, RICHARD C, SEGUIN J, *et al.* Effect of core diameter, surface coating, and PEG chain length on the Biodistribution of Persistent Luminescence Nanoparticles in Mice. *ACS Nano*, 2011, **5**(2): 854–862.
- [25] ABDUKAYUM A, YANG C X, ZHAO Q, *et al.* Gadolinium complexes functionalized persistent luminescent nanoparticles as a multimodal probe for near-infrared luminescence and magnetic resonance imaging *in vivo*. *Anal. Chem.*, 2014, **86**(9): 4096–4101.
- [26] LI X, ZHANG F, ZHAO D. Highly efficient lanthanide upconverting nanomaterials: progresses and challenges. *Nano Today*, 2013, **8**(6): 643–676.
- [27] DONG H, SUN L D, YAN C H. Basic understanding of the lanthanide related upconversion emissions. *Nanoscale*, 2013, **5**(13): 5703–5714.
- [28] KIM J S, PARK H L, KIM G C, *et al.* Luminescence enhancement of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Mn<sup>2+</sup> by Ge<sup>4+</sup> and Li<sup>+</sup> doping. *Solid State Commun.*, 2003, **126**(9): 515–518.