

# 热解法制备 $KY_3F_{10}: Yb, RE(RE=Er, Ho, Tm)$ 纳米晶及其特性研究\*

彭勇<sup>†</sup> 邢明铭 罗昔贤 王立强

(光电子技术研究所, 大连海事大学物理系, 大连 116026)

(2011年9月7日收到; 2011年11月25日收到修改稿)

有机染料和量子点等荧光标记材料存在发射光谱宽、光热稳定性差和细胞毒性等缺陷, 限制了其在生物学研究中的应用. 镧系掺杂上转换发光材料不存在“自发荧光”和“光漂白”现象, 灵敏度高, 长期稳定性好, 利于活体检测. 论文首次采用热解法, 以油酸和十八烯为表面活性剂和溶剂, 制备了  $KY_3F_{10}: Yb, RE(RE=Er, Ho, Tm)$  纳米晶. 研究了油酸含量对产物形貌和粒径尺寸的影响, 当油酸与十八烯的比例为 3:1 时, 为制备类球形单分散纳米晶体的最佳工艺条件, 在 980 nm 半导体激光器激发下, 样品  $KY_3F_{10}: Yb, RE(RE=Er, Ho, Tm)$  分别发射出较强的黄绿、绿色和蓝色光, 这些结果显示  $KY_3F_{10}: Yb, RE(RE=Er, Ho, Tm)$  纳米粒子作为生物探针在多重荧光标记方面具有优异的特性.

**关键词:**  $KY_3F_{10}: Yb, RE(RE=Er, Ho, Tm)$  纳米晶, 荧光标记, 上转换发光

**PACS:** 72.10.Eh, 78.67.Bf, 78.40.-q, 78.67.-n

## 1 引言

荧光分析是一种无损伤和高灵敏的分析技术, 是生物学和生物医学中最重要的技术之一. 近年来, 随着现代医学、分子生物学的发展以及各种先进荧光检测技术和仪器的应用, 荧光标记的应用已远远超出了生物化学分析的范畴, 成功地拓展到高灵敏度的生物检测和生物成像等领域<sup>[1,2]</sup>. 例如, 荧光标记材料已被用于实时检测生物体内多样的蛋白和细胞间的相互作用, 为了解生物分子之间的复杂相互作用和运动提供了一种有效的手段<sup>[3-5]</sup>.

对于生物体外检测, 理想的荧光标记材料具有: 单染色性、荧光效率高、吸收截面大、抗“光漂白”性能强和稳定的化学/物理特性, 同时必须具备生物兼容性. 然而, 目前广泛使用的有机染料和量子点 (Quantum Dots, QDs) 等生物荧光标记材料, 存在发射光谱宽、光热稳定性差、间歇性发光 (闪烁,

Blinking) 和细胞毒性等诸多缺陷, 制约了其在生物学研究中的应用<sup>[6,7]</sup>. 常规的荧光标记技术通常以紫外光或短波长的可见光作为激发源, 这些激发光能量较高, 能引起生物体的自发荧光, 还会对细胞和生物组织产生光损伤<sup>[8]</sup>.

为了开发性能优异的生物荧光标记材料, 满足应用需求, 人们开展了镧系掺杂上转换发光纳米晶的研究. 上转换发光材料在近红外光的激发下产生可见光, 克服了常规激发方式的缺陷. 上转换发光材料荧光探针不存在“自发荧光”和“光漂白”现象, 灵敏度高, 长期稳定性好, 且红外光子穿透细胞组织深度为 10–15 mm, 优于可见光 ( $\leq 5$  mm), 对于活体检测十分有利<sup>[9-14]</sup>. 因此研究镧系掺杂上转换发光纳米晶, 具有实际的应用价值.

上转换发光材料的发光效率依赖于基质材料, 制备高效发光的纳米粒子, 要选择合适的基质材料. 稀土掺杂的氟化物基质材料具有低的声子能量, 即非辐射跃迁几率低, 上转换发光效率高, 稳定性好,

\* 国家自然科学基金 (批准号: 60979003)、大连市科技计划基金 (批准号: 2010A17GX098) 和教育部新世纪优秀人才支持计划 (批准号: NCET-10-0171) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: pengting25@163.com

所以在激光、生物传感方面应用较多,因此研究也较为广泛<sup>[15,16]</sup>.

$\text{NaYF}_4$  具有宽的透光度和高的光损伤阈值,是一种优越的上转换发光基质材料,以其为基质掺杂稀土元素的上转换发光材料在纳米相关期刊的论文中多有涉及<sup>[17,18]</sup>,而以  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  为基质材料,掺杂稀土元素的上转换发光材料却很少报道. 本文以  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  为基质材料,掺杂 Yb 和 Ho,油酸与十八烯为表面活性剂和溶剂,采用热解法合成用于生物标记的类球形、单分散、发光效率高的  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ : Yb, Ho 纳米晶体,探索热分解时油酸与十八烯的比例对样品晶体结构、形貌、分散性的影响. 在此基础上,以最佳的油酸与十八烯比例,制备了  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ : Yb, RE(RE=Er, Ho, Tm) 样品,并以  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ : Yb, Er 样品为例分析了上转换发光机理. 实验结果表明,掺杂不同稀土的样品其发光谱带不同,利用常规光学设备,即可实现多重荧光标记,甚至可以实现目视检测.

## 2 实验

### 2.1 $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ : Yb, Ho 前驱体的制备

按化学计量比称取 1.5774 g 的氧化钇 ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), 0.1182 g 的氧化镱 ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ), 0.0189 g 的氧化钬 ( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ) 和 0.1380 g 的碳酸钾 ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), 将其置于 250 ml 的三口烧瓶中. 然后,向三口烧瓶中加入 20 ml 的三氟乙酸 (50%). 将三口烧瓶放入超声波清洗器中超声 3 min,使反应物混合均匀. 再将此三口烧瓶用电热套加热至 80 °C,并且冷凝回流,直至液体澄清透明为止. 然后,将三口烧瓶的温度降到 60 °C 进行蒸发处理,直至形成干燥粉末. 最后,将干燥粉末放入 60 °C 电热恒温干燥箱中进行烘干处理,即得  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ : Yb, Ho 的三氟醋酸盐前驱体.

### 2.2 热分解制备 $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ : Yb, Ho 纳米晶

为应用于生物检测或生物成像所合成的  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ : Yb, Ho 纳米晶,不仅要求其尺寸小,上转换发光效率高,而且形貌为球形或类球形为宜. 本实验选择油酸作为表面活性剂,十八烯为三氟醋酸盐前驱体溶剂. 油酸中的羧基 ( $\text{COOH}^-$ ) 具有较强的配位能力,易吸附在纳米粒子的表面,类似磷配体的作用,用于控制合成的  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ : Yb, Ho 纳米粒子的尺寸和形貌. 通过改变油酸和十八烯的比例,

考察油酸对产物形貌和粒径的影响.

实验中油酸、十八烯混合溶剂的总体积固定为 40 ml,只改变二者的比例. 按一定比例称取十八烯和油酸,将其分别加入到盛有三氟醋酸盐前驱体的三口烧瓶中,通氩气排除三口烧瓶中空气,20 min 之后开始搅拌. 同时用电热套将三口烧瓶加热到 110 °C,恒温 25 min. 然后,以 10 °C/min 的速率将温度升到 300 °C,恒温 60 min 之后停止加热(继续搅拌和通氩气). 待温度降到 70 °C 时,停止搅拌和通气,将反应液转入装有无水乙醇的离心筒中,以 4000 转/min 的转速离心 7 min. 然后,将沉淀物用环己烷提纯,再用无水乙醇洗涤和离心分离数次,将得到的沉淀物放入真空干燥箱中,在 70 °C 下干燥 12 h,即得  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ : Yb, Ho 产物. 采用上述方法制备了油酸与十八烯的比例为 1 : 3, 1 : 1, 3 : 1 时三种  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  : 15%Yb, 2.5%Ho 样品 a, b, c.

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体结构分析

图 1 为油酸含量不同的三种  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ : 15%Yb, 2.5%Ho 样品 a, b, c 的 XRD 图谱和 TEM 照片. 从 XRD 图谱可以看出,三个样品的峰位和峰形与标准卡片 (JCPDS#27-0465) 基本符合,都为纯立方相  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ : 15%Yb, 2.5%Ho 纳米晶体,表明油酸的含量对产物晶型结构无明显影响. 三个强衍射峰分别对应于 (202), (400), (422) 晶面,出现在  $2\theta$  为 27.1742°, 45.0608°, 53.3366° 处. 从图中我们发现,样品的衍射峰强度与标准卡片稍有不同,可能是由于油酸配位到纳米晶体的表面,抑制了某些晶面的生长造成的. 与标准卡片相比,纳米晶体的所有衍射峰均发生了偏移,可能是由于  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  的离子半径小于  $\text{Y}^{3+}$  的离子半径,当大量的  $\text{Y}^{3+}$  被  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  取代后,占据了其晶格位置,晶胞将会减小,从而导致了上述现象的发生.

从 TEM 照片看出,产物的粒径与溶剂中油酸的含量密切相关. 当油酸与十八烯的比例为 1:3 时,样品团聚现象非常严重,所得晶体的晶粒尺寸约为 5 nm 左右,当油酸与十八烯的比例为 1:1 时,样品略微有些团聚,所得晶体的晶粒尺寸约为 13 nm 左右,而当油酸与十八烯的比例为 3:1 时,晶体的晶粒尺寸则达到 20 nm 左右,粒子明显呈单分散状,每个粒子的边缘清晰可见. 可见随着油酸含量的不

断增加, 产物的晶粒尺寸也不断增大, 并且, 产物的分散性也越来越好. 根据 Peng 等人提出的单体浓度控制理论<sup>[19,20]</sup>, 可认为产生这种现象的原因是由于随着油酸含量的不断增加, 提高了反应物在油

酸中的溶解度, 达到了提高单体浓度的目的, 导致结晶速度加快, 有利于晶体生长. 但是包覆在晶体表面的油酸对晶体具有一定保护作用, 使晶体的生长速度不至于过快.

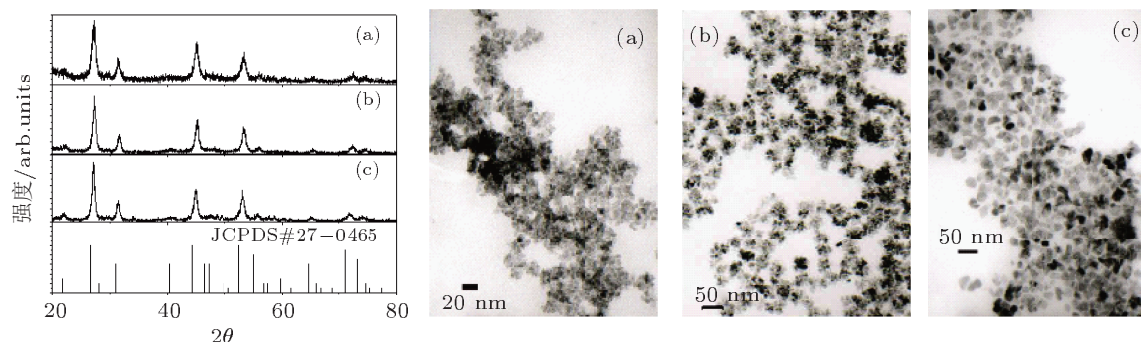


图1 KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>:15%Yb, 2.5%Ho 样品的 XRD 图谱和 TEM 照片 (油酸和十八烯的比例分别为 (a) 1/3; (b) 1/1; (c) 3/1)

图 2 是三种样品的上转换光谱, 随着油酸含量的增加, 绿光和红光上转换发光强度都增大, 这是由于随着油酸含量的不断增加, 产物的晶粒不断增大, 粒子的结晶度越好. 从粒径、分散性和发光效率等各方面考虑, 当油酸与十八烯的比例为 3 : 1 时, 为制备类球形单分散纳米晶体的最佳实验条件, 后续的一系列实验选择油酸和十八烯的比例均为 3 : 1 进行.

动. 1710 cm<sup>-1</sup> 处的吸收带对应于羧基 (-COOH) 中 (C=O) 的伸缩振动. 1600 和 1460 cm<sup>-1</sup> 两个吸收带对应于配体油酸上羧基 (-COOH) 的非对称 ( $\nu_{as}$ ) 和对称 ( $\nu_s$ ) 伸缩振动. 通过对傅里叶红外光谱的分析, 说明油酸分子与稀土离子结合包覆在纳米粒子的表面, 起到了配位作用, 使样品具有良好的分散性, 并且形貌匀称.

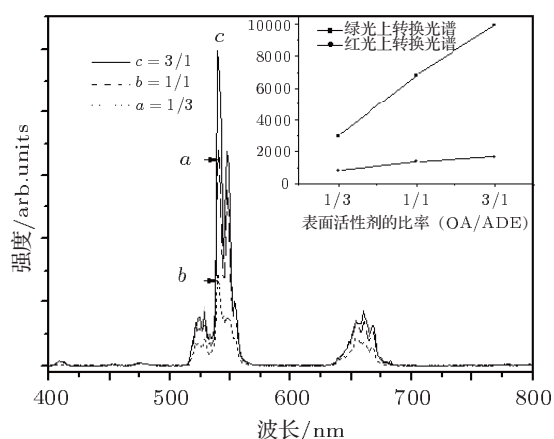


图2 KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>:15%Yb, 2.5%Ho 样品的上转换发光光谱图 (油酸和十八烯的比例分别为 (a) 1:3; (b) 1:1; (c) 3:1)

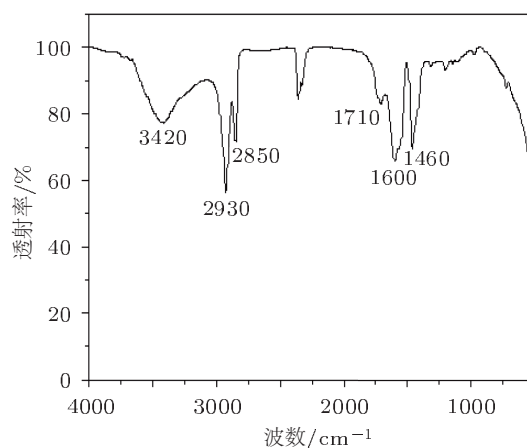


图3 KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>:15%Yb, 2.5%Ho 样品的 FT-IR 光谱

### 3.2 傅里叶红外光谱 (FT-IR) 分析

图 3 为 KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>:15%Yb, 2.5%Ho 样品的傅里叶红外光谱. 由图可知样品在 3420 cm<sup>-1</sup> 附近具有一个宽吸收带, 对应于 O-H 的伸缩振动. 2930 和 2850 cm<sup>-1</sup> 两个吸收带分别对应于长烷链上亚甲基 (CH<sub>2</sub>) 的非对称 ( $\nu_{as}$ ) 和对称 ( $\nu_s$ ) 伸缩振

### 3.3 KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>:Yb, RE(RE=Er, Ho, Tm) 纳米晶上转换发光性能

为了使样品具有不同发光谱带, 实现多重荧光标记, 采用上述的合成方法和工艺条件, 改变稀土种类, 分别掺杂 Yb, RE(RE=Er, Ho, Tm), 制备了一系列 KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>: Yb, RE(RE=Er, Ho, Tm) 样品. 用 980 nm 半导体激光器作为激发源, 室温下测试

样品的上转换发光光谱, 随着 Yb, RE (RE=Er, Ho, Tm) 含量的变化, 所有 KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>: Yb, RE (RE = Er, Ho, Tm) 样品的发光中心均没有变化, 但是发光强度都有所改变. 经优化所制备的 KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>: 20%Yb, 3.2%Er(样品 d), KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>: 15%Yb, 2.5%Ho(样品 e) 和 KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>: 13%Yb, 0.4%Tm(样品 f) 纳米粒子发光最强, 其上转换发光光谱见图 4. 其中样品 d 具有强的绿色发射带 (位于 530 nm、550 nm) 和较强的红色发射带 (637 nm), 分别对应于 Er<sup>3+</sup> 的 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>(<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>) → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 和 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 能级跃迁, 样品发出的光成黄绿色. 样品 e 具有较强的位于 541 nm 的绿色发射带和弱的位于 659 nm 的红色发射带, 分别对应于 Ho<sup>3+</sup> 的 <sup>5</sup>S<sub>2</sub>(<sup>5</sup>F<sub>4</sub>) → <sup>5</sup>I<sub>8</sub> 和 <sup>5</sup>F<sub>5</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub> 能级跃迁, 样品发出的光成绿色. 样品 f 具有较强的位于 481 nm 的蓝色发射带和弱的位于 646 nm 的红色发射带, 分别对应于 Tm<sup>3+</sup> 的 <sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>H<sub>6</sub> 和 <sup>1</sup>G<sub>4</sub> → <sup>3</sup>F<sub>4</sub> 能级跃迁, 样品发出的光成蓝光. 图 5 为三个样品的色坐标. 本实验结果表明, 掺杂不同稀土元素发出不同颜色的荧光, 可实现多重荧光标记.

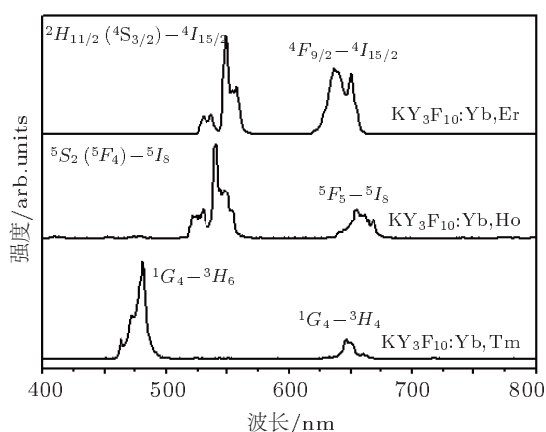


图 4 KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>: 20%Yb, 3.2%Er, KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>: 15%Yb, 2.5%Ho, KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>: 13%Yb, 0.4%Tm 样品上转换发光光谱

以 KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>: Yb, Er 纳米粒子为例, 分析纳米粒子中可能存在的上转换机理. 图 6 为 Er<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup> 能级图, 对于 Er<sup>3+</sup> 离子绿光发射的能级跃迁 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, 可能的机理为: Yb<sup>3+</sup> 离子首先吸收一个 980 nm 的红外光子, 由基态 <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 跃迁到激发态 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>, 然后处于激发态的 Yb<sup>3+</sup> 离子通过共振能量传递将其能量传递给临近的 Er<sup>3+</sup> 离子, 使 Er<sup>3+</sup> 离子由基态 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 被激发到激发态 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 能级 (图 6 ①), 接下来 Er<sup>3+</sup> 离子再吸收另外一个 Yb<sup>3+</sup> 离子传递的能量由 <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>

跃迁至 <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>(图 6 ②); 然后该能级上的粒子经过多声子弛豫过程衰减到 <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> 能级, 最后经辐射跃迁返回至基态 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 能级, 产生绿光发射. 对于 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 跃迁产生的红色上转换发光, 其机理可以有以下两种: (一) 继①, ②之后, <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> 能级上的 Er<sup>3+</sup> 离子经过多声子弛豫到 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> 能级 (图 6 ③), 然后再由此能级经辐射跃迁返回到基态 <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, 产生上转换红光发射. (二) 是经过过程①之后, <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> 能级上的 Er<sup>3+</sup> 离子通过无辐射弛豫到 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级 (图 6 ④), 再经过 Yb<sup>3+</sup> 离子到 Er<sup>3+</sup> 离子共振能量传递, 被激发到 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> 能级 (图 6 ⑤), 最后同 (一) 一样, 产生 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 跃迁的红色上转换发光. 红光较强的可能原因是: <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>-<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 和 <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>-<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> 的能隙 (ΔE) 约为 3000 和 2800 cm<sup>-1</sup>, 根据能隙定律, 当能隙 ΔE 与声子能之比小于 4—5 倍时, 多声子弛豫过程比辐

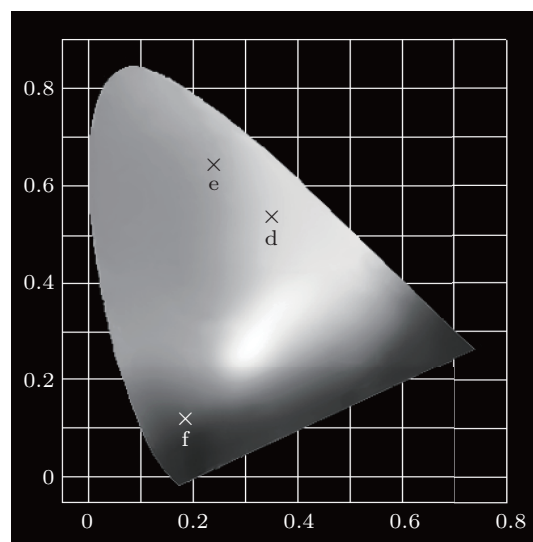


图 5 KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>:Yb,RE(RE = Er, Ho, Tm) 纳米粒子的色坐标

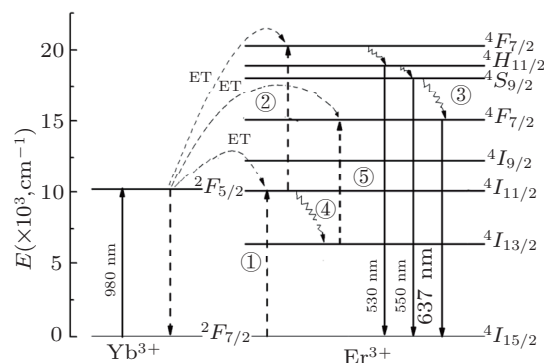


图 6 Er<sup>3+</sup> 和 Yb<sup>3+</sup> 能级简图及在 KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>:Yb, Er 纳米粒子中的上转换机制

射跃迁过程几率大. 根据上述分析, 纳米粒子表面包覆有许多能量为 3420, 2930, 2850, 1710  $\text{cm}^{-1}$ , 1600 和 1460  $\text{cm}^{-1}$  的振动能量子, 增加了  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  和  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$  多声子弛豫过程的几率, 使  $^4F_{9/2}$  能级上的布局数增加, 最终  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  跃迁产生红色上转换发光效率提高, 因此红光发射较强,  $\text{KY}_3\text{F}_{10}: \text{Yb}, \text{Er}$  样品发出的光成黄绿色.

## 4 结论

本文采用热解法制备了单分散的类球形  $\text{KY}_3\text{F}_{10}: \text{Yb}, \text{RE}(\text{RE}=\text{Er}, \text{Ho}, \text{Tm})$  纳米晶, 在

油酸与十八烯的比例不同条件下, 我们均得到了纯立方相  $\text{KY}_3\text{F}_{10}: \text{Yb}, \text{RE}(\text{RE}=\text{Er}, \text{Ho}, \text{Tm})$  纳米晶体. 根据红外光谱分析, 证明了油酸分子与稀土离子结合包覆在纳米晶体的表面, 起到了配位作用, 使样品具有良好的分散性, 并且形貌匀称. 随着油酸含量的不断增加, 晶粒尺寸不断增大, 分散性越来越好, 上转换发光强度越强. 在 980 nm 半导体激光器激发下, 样品  $\text{KY}_3\text{F}_{10}: \text{Yb}, \text{RE}(\text{RE}=\text{Er}, \text{Ho}, \text{Tm})$  分别发射出较强的黄绿、绿色和蓝色光, 此结果显示  $\text{KY}_3\text{F}_{10}: \text{Yb}, \text{RE}(\text{RE}=\text{Er}, \text{Ho}, \text{Tm})$  纳米晶体作为生物探针在多重荧光标记方面具有优异的特性.

- [1] Rana S, Yeh Y C, Rotello V M 2010 *Chem. Biol.* **14** 828
- [2] Shen J, Sun L D, Yan C H 2008 *Dalton Trans.* **42** 5687
- [3] María G G, Ricardo J A, Sergio M, María J A, Sara P, Sayagües J M, Alberto O, Manuel F 2012 *Eur. J. Harm. Sci.* **45** 499
- [4] Lim S F, Riehn R, Ryu W S, Khanarian N, Tung C K, Tank D, Austin R H 2006 *Nano Lett.* **6** 169
- [5] Xu C H, Liu C X, Guo H L, Li Z L, Jing Y Q, Zhang D Z, Yuan M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 206 (in Chinese) [徐春华, 刘春香, 郭红莲, 李兆霖, 降雨强, 张道中, 袁明 2006 物理学报 **55** 206]
- [6] Wu S M, Tian Z Q, Zhang Z L, Huang B H, Jiang P, Xie Z X, Pang D W 2010 *Biosens. Bioelectron.* **26** 491
- [7] Boyer J C, Cuccia L A, Capobianco J A 2007 *Nano Lett.* **7** 847
- [8] Nunez N O, Quintanilla M, Cantelar E, Cussó F, Ocaña M 2010 *J. Nanopart. Res.* **12** 2553
- [9] Wang J, Wang F, Xu J, Wang Y, Liu Y S, Chen X Y, Chen H Y, Liu X G 2010 *Med. Sci.* **13** 731
- [10] Yi G S, Chow G M 2005 *J. Mater. Chem.* **15** 4460
- [11] Guo L N, Wang Y H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 027803 (in Chinese) [郭琳娜, 王育华 2011 物理学报 **60** 027803]
- [12] Li Y G, Liu S W, Wang A H, Song L J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 073201 (in Chinese) [李堂刚, 刘素文, 王恩华, 宋灵君 2011 物理学报 **60** 073201]
- [13] Wang D G, Zhou Y S, Wang S S, Dai S S, Shen X, Chen F F, Wang S 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6256 (in Chinese) [王大刚, 周亚训, 王训四, 戴世勋, 沈祥, 陈飞飞, 王森 2010 物理学报 **59** 6256]
- [14] Liu L S, Lu S C, Sun J T 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6637 (in Chinese) [刘丽莎, 吕树臣, 孙江亭 2010 物理学报 **59** 6637]
- [15] Mahalingam V, Vetrone F, Naccache R, Speghini A, Capobianco J A 2009 *J. Mater. Chem.* **19** 3149
- [16] Liu M Y, Sun W J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 077804 (in Chinese) [刘名扬, 孙维瑾 2011 物理学报 **60** 077804]
- [17] Wen B N, Su L W, Shu F Z 2010 *Chem. Commun.* **46** 3908
- [18] Tian Y C, Tian S Y, Yuan G 2010 *Inorg. Chem. Commun.* **13** 392
- [19] Peng Z A, Peng X G 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 1389
- [20] Vetrone F, Boyer J C, Capobianco J A, Speghini A, Bettinelli M 2004 *Appl. Phys.* **96** 661

# Synthesis and characteristic research of nanoparticles $KY_3F_{10}$ : Yb, RE (RE = Er, Ho, Tm) by thermal decomposition\*

Peng Yong<sup>†</sup> Xing Ming-Ming Luo Xi-Xian Wang Li-Qiang

(Institute of Optoelectronic Technology, Department of Physics, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

(Received 7 September 2011; revised manuscript received 25 November 2011)

## Abstract

Organic dyes and quantum dots possess the defects: wide emission spectrum and the poor photothermal stability and cytotoxicity, which restricts their applications in biological studies. Lanthanide-doped upconversion fluorescent materials in which there exists neither "autofluorescence" nor "light bleaching" phenomenon, has high sensitivity and good long-term stability, which are conducive to in vivo detection.  $KY_3F_{10}$ : Yb, RE (RE = Er, Ho, Tm) nanocrystals are synthesized by the thermal decomposition method and oleic acid as surface coating agent. The effects of the oleic acid content on morphology and particle size are studied. Optimal ratio of oleic acid to octadecene is 3:1 for the preparation of spherical monodisperse nanocrystals. Strong yellow green, green and blue emissions from the prepared samples are observed at 980 nm laser excitation. These results show that  $KY_3F_{10}$ : Yb, RE (RE = Er, Ho, Tm) nanoparticles as biological probes have excellent features in multiple fluorescent markers.

**Keywords:**  $KY_3F_{10}$ : Yb, RE(RE=Er, Ho, Tm) nanocrystals, fluorescence label, upconversion luminescence

**PACS:** 72.10.Eh, 78.67.Bf, 78.40.-q, 78.67.-n

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60979003), Technology Project Foundation of Dalian City (Grant No. 2010A17GX098) and the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. NCET-10-0171).

<sup>†</sup> E-mail: pengting25@163.com