

# 不同纳米化策略下 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4: \text{Mn}^{2+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Li}^+$ 长余辉纳米材料的缺陷结构、陷阱行为及光动力性能\*

王乐怡<sup>1)</sup> 高秀萍<sup>1†)</sup> 伊成珠<sup>1)</sup> 白润明<sup>2)</sup> 周金元<sup>1)</sup> 郭志强<sup>3‡)</sup>

1) (兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

2) (兰州大学口腔医学院, 兰州 730000)

3) (联勤保障部队第九四〇医院, 兰州 730000)

## 摘要

长余辉纳米发光材料的发光性能与缺陷结构密切相关, 但不同纳米化策略对缺陷类型及陷阱结构的调控机制尚不明确。本文以  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4: \text{Mn}^{2+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Li}^+$  长余辉体系为研究对象, 分别采用自上而下(TD)和自下而上(BU)两种策略制备纳米颗粒, 系统研究其晶体结构、缺陷结构、陷阱行为及光动力治疗(PDT)性能之间的关联。结果表明, TD 球磨纳米化虽实现了颗粒细化, 但引入大量表面无序和晶界缺陷, 导致有效浅陷阱持续减少, 发光强度和余辉性能显著下降; BU 模板法则获得粒径约 150 nm、分散均一的纳米颗粒, 并形成丰富的自由体积缺陷与开放界面结构。热释光分析表明, 约 0.74 eV 浅陷阱是维持室温长余辉的关键储能中心; 正电子湮没寿命谱进一步证实, BU 样品中自由体积缺陷显著增加, 有利于载流子迁移及界面能量传递。PDT 实验表明, BU 样品对 HeLa 细胞的死亡率优于 TD 样品, 表现出最佳光动力治疗效果。研究表明, 长余辉 PDT 性能主要受缺陷类型、陷阱结构和界面能量传递协同调控, 而非单纯依赖发光强度。本工作为长余辉纳米材料的缺陷工程设计及生物医学应用提供了新的物理机制依据。

**关键词:** 长余辉发光;  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ; 缺陷结构; 正电子湮没寿命谱; 光动力治疗

**基金:** 国家自然科学基金(批准号: 21701072, 52572169)资助的课题.

† 通信作者.E-mail: gaoxp@lzu.edu.cn

‡ 通信作者.E-mail: guozhiqiang1978@163.com

# 1 引言

长余辉发光材料是一类能够在停止外界激发后持续发光数分钟甚至数小时的储能发光材料，具有无需持续激发、背景干扰低和信噪比高等特点<sup>[1-3]</sup>，在生物成像<sup>[4-6]</sup>、高分辨率放射成像<sup>[7]</sup>、光动力治疗（photodynamic therapy, PDT）<sup>[8,9]</sup>、信息存储<sup>[10]</sup>及防伪加密<sup>[11,12]</sup>等领域具有广阔的应用前景<sup>[13-17]</sup>。近年来，可被 X 射线激发的纳米长余辉材料因能够持续激发光敏剂产生单线态氧（ $^1\text{O}_2$ ）等活性氧物种（reactive oxygen species, ROS），实现低剂量、深组织 X 射线诱导光动力治疗（X-ray induced photodynamic therapy, X-PDT），而受到广泛关注<sup>[18-20]</sup>。相比传统 PDT，长余辉材料能够减少外部光源或 X 射线的重复照射次数，从而降低辐照剂量并提高治疗安全性。<sup>[19,21]</sup>然而，长余辉材料在纳米化过程中通常伴随着发光强度和余辉时间的显著下降，成为限制其生物医学应用的关键瓶颈。已有研究表明， $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ <sup>[22]</sup>、 $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ <sup>[23]</sup>、 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ <sup>[24,25]</sup>、 $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{GeO}_8:\text{Cr}^{3+}$ <sup>[26]</sup>等经典长余辉材料的块体样品均具有较长余辉，而采用机械研磨<sup>[27]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[28]</sup>、水热法<sup>[29,30]</sup>、燃烧法<sup>[31]</sup>获得纳米颗粒后，其余辉性能均出现不同程度衰减；部分纳米材料虽然已成功应用于 X-PDT，但纳米化导致余辉性能下降的物理机制及不同纳米化策略之间的差异仍缺乏系统研究。因此，如何在实现纳米化的同时保持优异的长余辉性能，是当前长余辉材料研究中的重要科学问题。

目前，长余辉纳米材料主要采用自上而下（top-down, TD）和自下而上（bottom-up, BU）两类制备策略<sup>[32,33]</sup>。TD 策略通常通过机械球磨将高温固相法制备的块体材料粉碎至纳米尺度，具有工艺简单、产率高等优点，但容易引入大量表面无序和晶界缺陷，从而削弱发光性能<sup>[34,35]</sup>；BU 策略则利用模板法、水热法及溶胶-凝胶法等实现纳米颗粒的可控制备，有利于获得粒径均一、界面稳定及

缺陷可调控的纳米结构<sup>[32]</sup>。长余辉发光本质上来源于载流子在缺陷陷阱中的俘获、储存及热释放，因此缺陷类型和陷阱结构决定了材料的发光强度、余辉时间及能量利用效率<sup>[13,36]</sup>。目前，热释光（thermoluminescence, TL）能够有效分析陷阱深度及陷阱浓度，而正电子湮没寿命谱（positron annihilation lifetime spectroscopy, PALS）能够灵敏探测空位、自由体积及界面缺陷等开放体积结构，为揭示纳米化过程中缺陷结构演化提供了新的研究手段。<sup>[37]</sup>然而，不同纳米化策略形成何种缺陷结构、这些缺陷如何调控陷阱分布及载流子释放过程，以及不同缺陷类型对长余辉发光和 PDT 性能的影响机制，目前仍缺乏系统的实验研究和物理解释。

本课题组前期采用 BU 策略的介孔 SiO<sub>2</sub>模板法制备了 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Mn<sup>2+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup>纳米长余辉发光材料，并构建了 SiO<sub>2</sub>@ Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Mn<sup>2+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup>@RB 纳米平台，实现了低至 0.18 Gy 的 X 射线诱导光动力治疗（X-PDT），证明了该体系在低剂量肿瘤治疗中的应用潜力<sup>[8]</sup>。然而，不同纳米化策略对 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Mn<sup>2+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup>缺陷结构、陷阱行为及长余辉性能的影响规律尚不明确，特别是 TD 策略制备纳米颗粒的发光机制仍缺乏系统研究。基于此，本文分别采用 TD 球磨法和 BU 模板法制备 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Mn<sup>2+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup>纳米颗粒，通过 X 射线衍射（XRD）、发光光谱（PL）、热释光（TL）及正电子湮没寿命谱（PALS）等手段，系统比较两种纳米化策略下材料晶体结构、缺陷结构、陷阱行为及长余辉发光性能的演化规律，并结合光动力治疗实验，揭示自由体积缺陷和球磨无序缺陷对长余辉发光及 PDT 性能的不同作用，为长余辉纳米发光材料的缺陷工程设计及其生物医学应用提供实验依据和理论参考。

## 2 实验方法

采用 TD 高温固相法分别合成 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: 0.5%Mn<sup>2+</sup>（记作 S-Mn）、Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:

0.5%Mn<sup>2+</sup>, 1.5%Yb<sup>3+</sup> (记作S-MnYb) 以及Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: 0.5%Mn<sup>2+</sup>, 1.5%Yb<sup>3+</sup>, 3%Li<sup>+</sup> (记作TD-MnYbLi) 样品。将上述TD-MnYbLi块体样品分别球磨2、4、6、8、12和16 h, 以调控样品的粒径, 所得样品分别记作TD-2h、TD-4h、TD-6h、TD-8h、TD-12h和TD-16h。采用本课题组前期已发表论文<sup>[8]</sup>中的实验方法(介孔SiO<sub>2</sub>模板法)制备Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: 0.5%Mn<sup>2+</sup>, 1.5%Yb<sup>3+</sup>, 3%Li<sup>+</sup>纳米颗粒, 记作BU-MnYbLi。采用文献<sup>[8]</sup>的方法将TD-MnYbLi、TD-16h和BU-MnYbLi样品分别负载光敏剂孟加拉玫瑰红 (Rose Bengal, 简称RB), 得到TD-MnYbLi@RB、TD-16h@RB及BU-MnYbLi@RB复合材料, 并且表征其对HeLa细胞的PDT效果。实验详情参见补充材料。

### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1物相与形貌分析

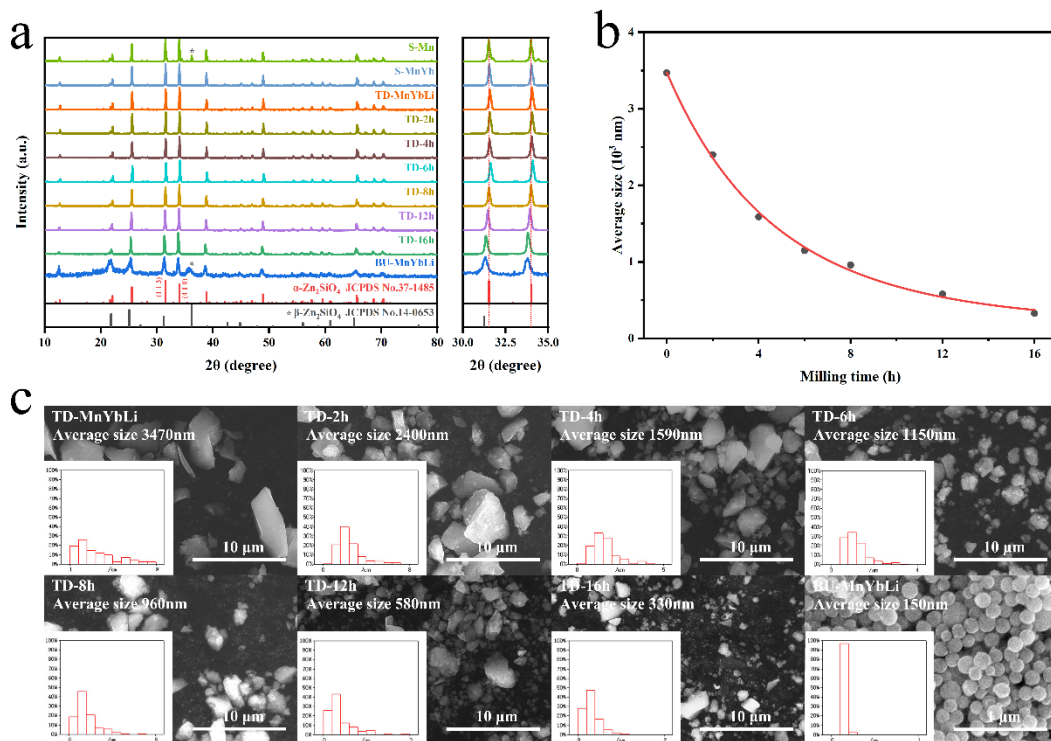


图1 (a) S-Mn、S-MnYb、TD-MnYbLi、TD-2h~16h 及 BU-MnYbLi 样品的 XRD 图谱, 右侧为(113)与(410)晶面的局部放大图; (b) TD-MnYbLi 样品平均粒径随球磨时间的



变化关系；(c) TD-MnYbLi、TD-2h~16h 及 BU-MnYbLi 样品的 SEM 形貌图及对应粒径分布统计图。

Fig.1. (a) XRD patterns of S-Mn, S-MnYb, TD-MnYbLi, TD-2h~16h, and BU-MnYbLi samples, with enlarged views of the (113) and (410) diffraction peaks shown on the right; (b) variation of the average particle size of TD-MnYbLi as a function of ball-milling time; (c) SEM images and corresponding particle-size distribution histograms of TD-MnYbLi, TD-2h~16h, and BU-MnYbLi samples.

图1给出了TD法与BU法制备 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4: \text{Mn}^{2+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Li}^+$ 样品的晶体结构及形貌特征。由图1(a)可见，S-Mn和BU-MnYbLi样品均由 $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$  (PDF No. 37-1485) 主相和少量 $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$  (PDF No. 14-0653) 组成，而其余高温固相法制备样品及所有球磨TD样品均为 $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 单相。这表明 $\text{Yb}^{3+}$ 共掺和高温固相烧结有利于 $\alpha$ 相形成，而BU模板法由于烧结温度较低及Zn离子扩散不足，保留少量 $\beta$ 相<sup>[8]</sup>。由于 $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ 具有更适宜 $\text{Mn}^{2+}$ 发光的配位环境及陷阱结构，因此通常表现出更优异的长余辉性能<sup>[8,38]</sup>。随着球磨时间延长，TD样品衍射峰逐渐宽化、峰强减弱，表明晶粒持续细化且结晶度降低。(113)和(410)晶面衍射峰先向高角度轻微偏移，随后向低角度回移，说明球磨过程中晶格经历了由压缩应变向结构弛豫的演化。相比之下，BU-MnYbLi样品的(113)和(410)峰位整体偏向低角度，表明其晶格膨胀和结构弛豫更加明显，可能与模板法形成的自由体积缺陷及开放界面有关<sup>[8]</sup>，这与后续PALS分析结果一致。图1(b)和图1(c)显示，随着球磨时间增加，TD样品颗粒尺寸由微米级逐渐减小至约300 nm，但同时出现明显团聚和粒径分布不均。相比之下，BU样品呈现粒径约150 nm的均一球形结构，具有更好的分散性和尺寸一致性，有利于提高胶体稳定性、光敏剂负载及细胞摄取效率，为后续PDT应用提供了更有利的结构基础。

### 3.2 发光性能与陷阱结构分析

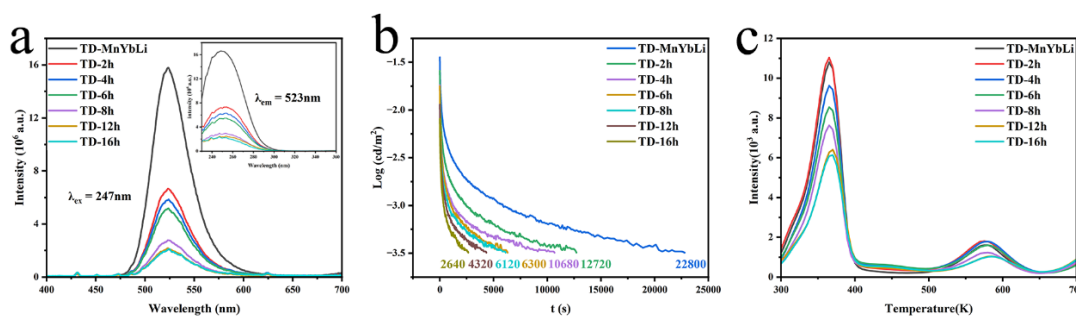


图 2 TD-MnYbLi 及不同球磨时间样品 (TD-2h~16h) 的发光与陷阱特性: (a) 247 nm 激发下的发射光谱及监测 523 nm 发射时的激发光谱; (b) 余辉亮度衰减曲线; (c) 热释光谱。

Fig. 2. Luminescence and trap characteristics of TD-MnYbLi and ball-milled samples (TD-2h~16h): (a) emission spectra under 247 nm excitation and excitation spectra monitored at 523 nm emission; (b) afterglow decay curves; (c) thermoluminescence (TL) spectra.

为进一步揭示球磨过程及不同纳米化策略对  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4: \text{Mn}^{2+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Li}^+$  长余辉行为的影响, 图 2 和图 3 分别给出了样品的发射光谱、余辉衰减曲线、热释光谱及陷阱结构演化规律。

由图 2 可见, 所有 TD 样品均在 523 nm 附近出现  $\text{Mn}^{2+}$  特征绿色发射峰, 对应  $\text{Mn}^{2+}$  的  $^4\text{T}_1 \rightarrow ^6\text{A}_1$  跃迁, 247 nm 附近的宽激发带主要来源于基质吸收及  $\text{Mn}^{2+}$  相关电荷迁移激发<sup>[38]</sup>。随着球磨时间延长, 523 nm 发射强度、余辉时间及约 375 K 热释光主峰强度均持续降低, 表明机械球磨在实现纳米化的同时不断引入表面无序和晶界缺陷, 增强了非辐射复合, 并逐步破坏室温长余辉所需的有效浅陷阱。已有研究表明, 晶界区域通常是氧空位等缺陷的重要形成位置, 并对载流子的俘获和释放具有重要作用<sup>[8,39]</sup>。因此, 持续球磨导致晶粒破碎和晶界结构重构, 可能破坏了原有有利于长余辉发光的缺陷环境, 从而造成发光强度和余辉性能同步下降。

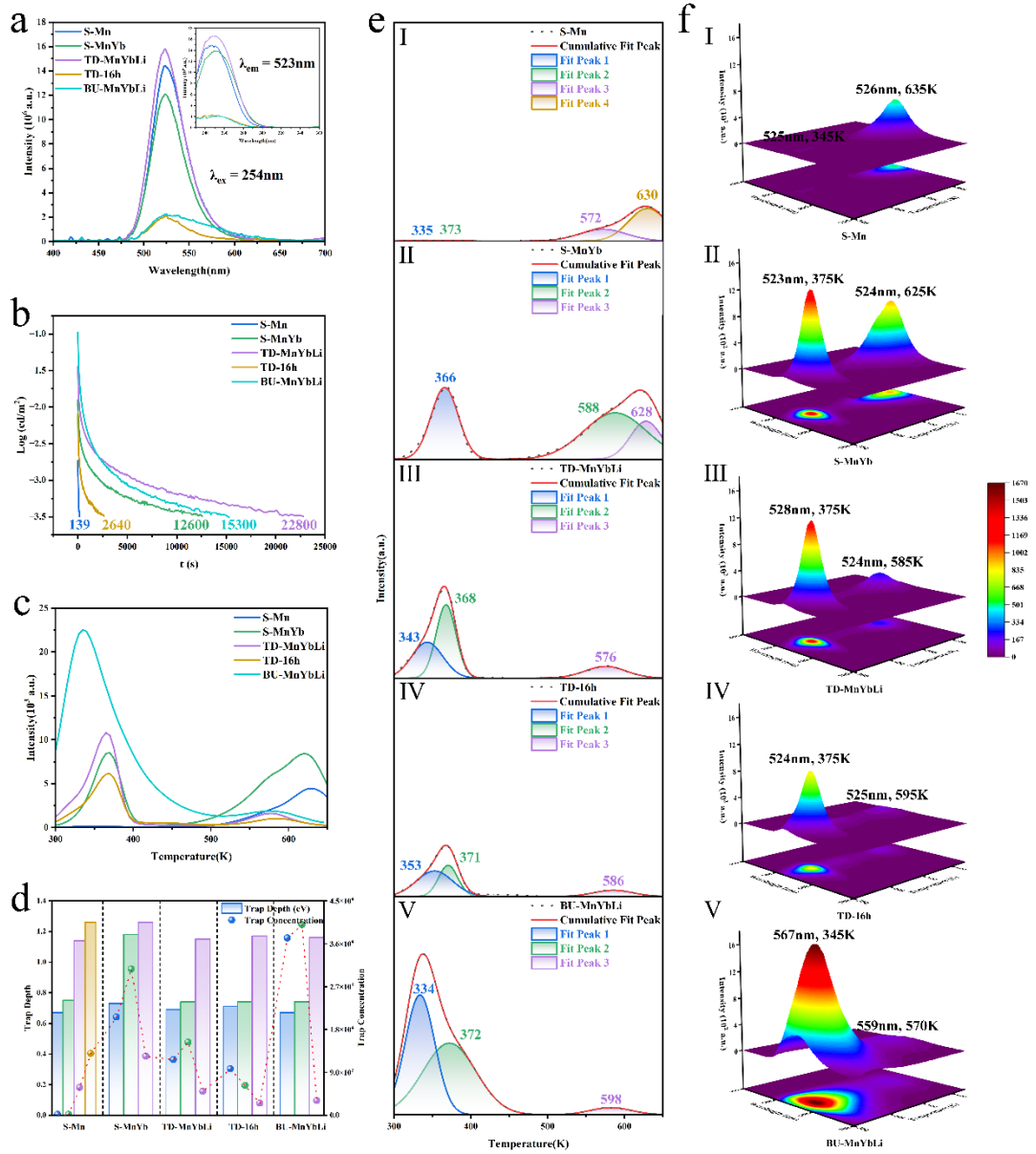


图 3 S-Mn、S-MnYb、TD-MnYbLi、TD-16h 及 BU-MnYbLi 样品的发光与陷阱行为：(a) 发射光谱 ( $\lambda_{ex} = 254$  nm) 及激发光谱 ( $\lambda_{em} = 523$  nm)；(b) 余辉亮度衰减曲线 (254 nm 紫外光预激发 5 min)；(c) 热释光谱 (254nm 紫外灯预激发 5min)；(d) 由热释光分峰拟合得到的陷阱深度与陷阱浓度；(e) 热释光谱高斯分峰拟合结果；(f) 三维热释光谱 (254nm 紫外灯预激发 5min)。

**Fig. 3.** Luminescence and trap behaviors of S-Mn, S-MnYb, TD-MnYbLi, TD-16h, and BU-MnYbLi samples: (a) emission spectra ( $\lambda_{ex} = 254$  nm) and excitation spectra monitored at  $\lambda_{em} = 523$  nm; (b) afterglow decay curves after 254 nm UV pre-irradiation for 5 min; (c) thermoluminescence spectra; (d) trap depths and trap concentrations calculated from TL peak fitting; (e) Gaussian fitting results of TL spectra; (f) three-dimensional thermoluminescence spectra.

图 3 进一步揭示了掺杂离子及制备策略对发光和陷阱结构的调控作用。 $\text{Mn}^{2+}$  单掺样品发光和余辉均较弱，其 TL 谱主要由高温深陷阱组成；引入  $\text{Yb}^{3+}$  后，523 nm 发光强度和余辉时间明显提高，约 366–372 K 浅陷阱峰显著增强，说明  $\text{Yb}^{3+}$  能够促进有效陷阱形成。进一步共掺  $\text{Li}^+$  后，发光强度进一步提高，约 368 K 浅陷阱浓度达到最大，而高温深陷阱比例降低，表明  $\text{Li}^+$  通过改善局域电荷平衡和晶格缺陷环境，与  $\text{Yb}^{3+}$  协同优化了陷阱分布，实现载流子的高效储存与释放。进一步比较 TD 与 BU 两种纳米化策略可知，TD-MnYbLi 块体样品具有最高的发光强度、最长的余辉时间及最高浓度的有效浅陷阱；而经 16 h 球磨后，TD-16h 样品发光强度已略低于 BU-MnYbLi，余辉时间仅为 BU 样品的约 1/6。相比之下，BU-MnYbLi 虽然初始发光强度低于 TD 块体，但仍保持较高的浅陷阱比例和更加稳定的载流子释放过程，因此在纳米尺度下表现出更优异的长余辉性能。

### 3.3 正电子湮灭寿命谱（PALS）分析

表 1 样品的正电子湮没寿命谱三寿命解谱拟合参数结果

**Table 1.** Three-component positron annihilation lifetime fitting parameters of the samples.

| Sample    | Lifetime<br>$\tau_1(\text{ns})$ | Intensity<br>$I_1(\%)$ | Lifetime<br>$\tau_2(\text{ns})$ | Intensity<br>$I_2(\%)$ | Lifetime<br>$\tau_3(\text{ns})$ | Intensity<br>$I_3(\%)$ | Fit's<br>variance<br>$\chi^2$ | Lifetime<br>$\tau_{\text{avg}}(\text{ns})$ |
|-----------|---------------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------|
| TD-MnYbLi | 0.1880                          | 39.3                   | 0.3891                          | 60.18                  | 2.08                            | 0.528                  | 1.0001                        | 0.3190                                     |
| TD-4h     | 0.1821                          | 33.2                   | 0.3847                          | 66.2                   | 1.66                            | 0.590                  | 1.0088                        | 0.3249                                     |
| TD-8h     | 0.1838                          | 35.8                   | 0.3913                          | 63.8                   | 2.46                            | 0.366                  | 0.9640                        | 0.3245                                     |
| TD-12h    | 0.1877                          | 37.5                   | 0.3943                          | 62.1                   | 2.70                            | 0.389                  | 0.9681                        | 0.3258                                     |
| TD-16h    | 0.1964                          | 39.3                   | 0.3947                          | 60.2                   | 2.09                            | 0.451                  | 0.9919                        | 0.3242                                     |
| BU-MnYbLi | 0.1990                          | 31.0                   | 0.429                           | 56.5                   | 1.514                           | 12.42                  | 1.0320                        | 0.4921                                     |

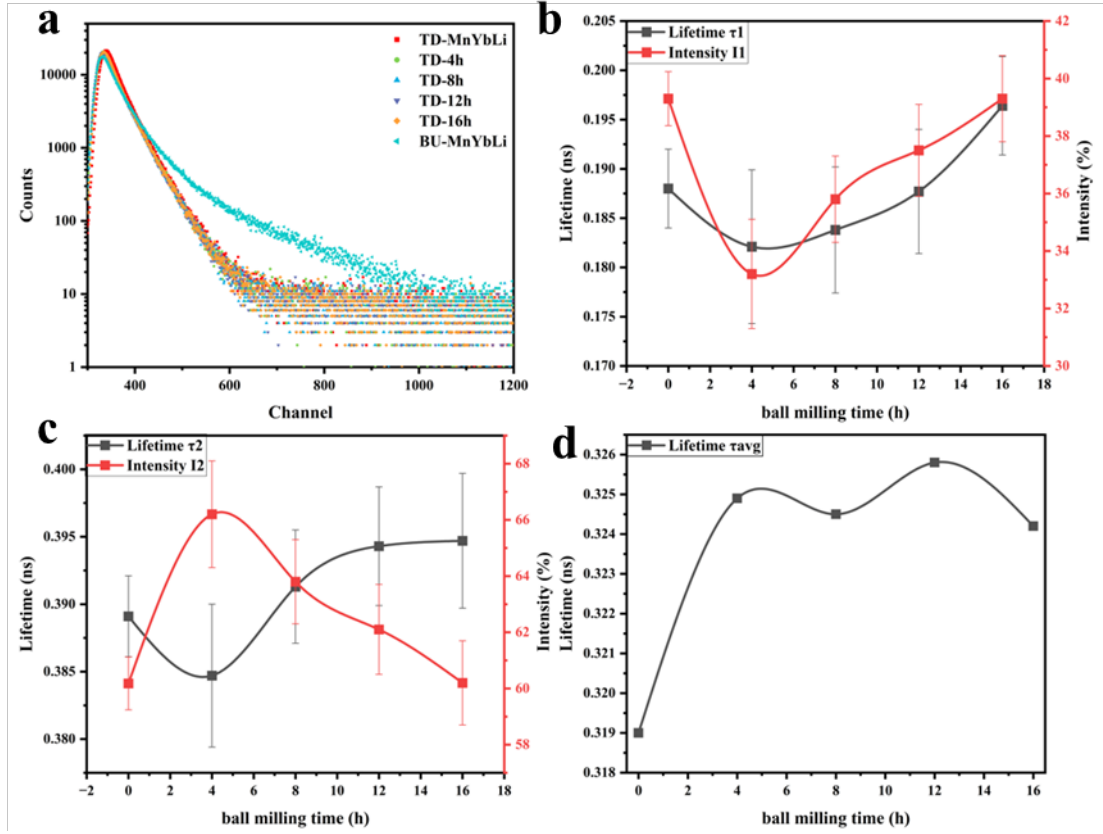


图 4 TD-MnYbLi、TD-4h、TD-8h、TD-12h、TD-16h 及 BU-MnYbLi 样品的正电子湮没寿命谱及解谱结果：(a) 正电子湮没寿命谱；(b)  $\tau_1$  与  $I_1$  随球磨时间的变化；(c)  $\tau_2$  与  $I_2$  随球磨时间的变化；(d) 平均寿命  $\tau_{avg}$  随球磨时间的变化

Fig. 4. Positron annihilation lifetime spectra (PALS) and fitting results of TD-MnYbLi, TD-4h, TD-8h, TD-12h, TD-16h, and BU-MnYbLi samples: (a) positron annihilation lifetime spectra; (b) variations of  $\tau_1$  and  $I_1$  with ball-milling time; (c) variations of  $\tau_2$  and  $I_2$  with ball-milling time; (d) variation of the average lifetime  $\tau_{avg}$  with ball-milling time.

为进一步揭示不同纳米化策略形成的缺陷类型及其与长余辉行为之间的关系，采用正电子湮没寿命谱（PALS）对TD和BU样品进行了分析，结果如图4和表1所示。所有样品均可采用三寿命组分拟合，其中短寿命组分 $\tau_1$ 主要对应晶格本征缺陷或单空位，中寿命组分 $\tau_2$ 主要与空位团簇及晶界缺陷有关，而长寿命组分 $\tau_3$ 则来源于自由体积缺陷、界面孔隙等开放体积结构<sup>[40-42]</sup>。

图4(a)–(d)表明，TD系列样品的PALS参数随球磨时间呈现阶段性演化特征。 $\tau_1$ 由0.1880 ns先降至0.1821 ns，随后升高至0.1964 ns，对应强度 $I_1$ 也由39.3%先降低后恢复； $\tau_2$ 由0.3891 ns先略降后升至0.3947 ns，而 $I_2$ 则由60.18%先升高至66.2%，



随后降至60.2%。这说明球磨初期机械应力使晶格压缩和局域应变增加，导致正电子寿命缩短，同时空位型缺陷数量增加；随着球磨持续进行，颗粒进一步细化，表面、晶界及结构无序不断累积，使空位型缺陷逐渐向晶界缺陷和较大开放体积缺陷演化，从而导致 $\tau_1$ 、 $\tau_2$ 重新升高，而 $I_2$ 逐渐降低。平均寿命 $\tau_{avg}$ 整体呈增加趋势，说明球磨过程中正电子探测到的平均开放体积逐渐增大，这与图1中XRD峰宽化和SEM颗粒细化结果相一致，表明持续球磨不仅降低了晶体完整性，也促进了开放体积缺陷的形成。

BU-MnYbLi样品则表现出明显不同于TD球磨样品的缺陷特征。由表1可知，其长寿命组分强度 $I_3$ 高达12.42%，远高于TD系列样品，说明模板法形成了大量自由体积缺陷及开放界面结构。这类缺陷主要来源于介孔 $\text{SiO}_2$ 模板形成的纳米孔隙和界面空隙，与球磨产生的无序晶界缺陷具有本质区别。结合图2和图3可知，球磨虽然增加了缺陷数量，但主要形成无序晶界缺陷，易增强非辐射复合并破坏约0.74 eV有效浅陷阱，导致发光强度和余辉时间持续下降；相比之下，BU样品形成的自由体积缺陷不仅保持了较合理的陷阱分布，还为载流子迁移和界面能量传递提供了更加开放的通道。因此，决定 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4: \text{Mn}^{2+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Li}^+$ 长余辉性能及后续PDT效果的关键因素并非缺陷数量，而是缺陷类型及其对应的陷阱结构。

### 3.4 光动力应用分析

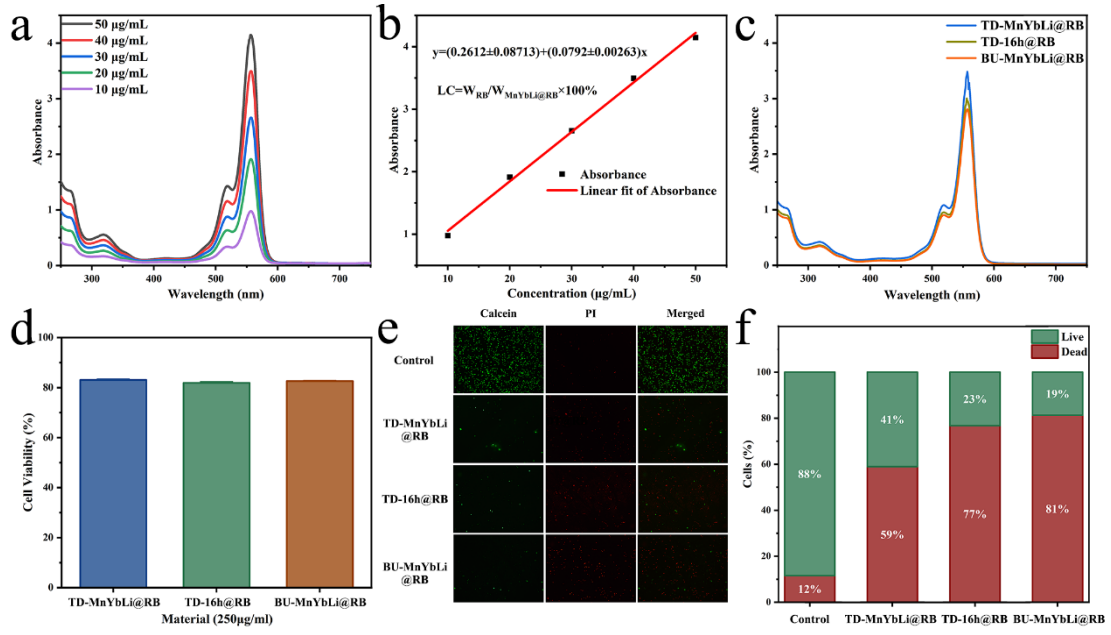


图 5 光动力性能表征：(a) 不同浓度 RB 溶液的紫外-可见吸收光谱<sup>[8]</sup>；(b) 根据 (a) 图 547 nm 吸收峰强度描绘其随 RB 浓度变化的线性拟合曲线<sup>[8]</sup>；(c) TD-MnYbLi、TD-16h 及 BU-MnYbLi 负载 RB 过程中离心洗涤后的上清液（稀释 10 倍）的吸收光谱；(d) CCK-8 法测得的细胞活力；(e) 经 254 nm 紫外光照射 10 min 后与 HeLa 细胞共培养 12 h 的 Calcein-AM/PI 活-死染色共聚焦图像；(f) 对应细胞存活率与死亡率统计结果。

Fig. 5. Characterization of the photodynamic performance: (a) UV–visible absorption spectra of RB solutions with different concentrations; (b) linear fitting curve of the absorbance at 547 nm as a function of RB concentration, derived from (a); (c) UV–visible absorption spectra of the supernatants (10-fold diluted) collected after centrifugation during RB loading onto TD-MnYbLi, TD-16h, and BU-MnYbLi samples; (d) cell viability evaluated by the CCK-8 assay; (e) confocal fluorescence images of Calcein-AM/PI live/dead staining of HeLa cells after incubation with the samples for 12 h following 254 nm UV irradiation for 10 min; (f) corresponding statistical analysis of cell viability and cell death rate.

图5(a)和图5(b)给出了不同浓度RB溶液的紫外–可见吸收光谱及547 nm吸收峰强度的标准工作曲线，其线性拟合方程为<sup>[8]</sup>

$$y = (0.2612 \pm 0.0871) + (0.0792 \pm 0.0026)x \quad (1)$$

其中， $y$ 为547 nm吸收峰强度， $x$ 为RB溶液浓度。

复合材料的 RB 加载容量 (loading capacity, 简称为 LC) 根据以下公式计算：

[8,43].

$$LC = \left( \frac{W_{RB}}{W_{MnYbLi@RB}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

$$W_{RB} = W - W' \quad (3)$$

其中， $W_{RB}$ 是复合材料所加载的RB的质量， $W_{MnYbLi@RB}$ 是离心洗涤并干燥后的复合材料的质量， $W$ 是初始RB投料总质量， $W'$ 是未被复合材料加载的RB的质量。根据公式(1)和图5(c) 可以计算复合材料离心洗涤后的上清液（RB溶液）的浓度。测量上清液体积可计算 $W'$ 。最终得到TD-MnYbLi@RB、TD-16h@RB和BU-MnYbLi@RB复合材料的RB负载容量LC分别为44.90%、46.69%和47.42%。BU样品具有最高的RB负载能力，这主要归因于模板法形成的开放纳米界面和自由体积缺陷，为RB吸附提供了更多有效位点。

图5(d)为CCK-8细胞活性测试结果。三种复合材料在 $250 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 浓度下均保持约80%的细胞存活率，表明材料具有良好的生物相容性和较低的暗毒性，这与前期报道一致<sup>[8]</sup>。图5(e)为254 nm紫外预激发后与HeLa细胞共培养12 h的Calcein-AM/PI活-死染色结果，其中绿色和红色荧光分别代表存活细胞和死亡细胞。可以明显观察到，BU-MnYbLi@RB处理组红色荧光最为显著，TD-16h@RB次之，而TD-MnYbLi@RB仍保留较多存活细胞。对应的统计结果如图5(f)所示，BU-MnYbLi@RB处理组HeLa细胞死亡率约为81%，明显高于TD-16h@RB（77%）和TD-MnYbLi@RB（59%）。值得注意的是，该结果与材料本身的发光强度并不一致：TD-MnYbLi块体样品具有最高的发光强度和最长的余辉时间，但PDT效果并非最佳；相反，发光较弱的BU样品却表现出最高的细胞杀伤效率。结合图3和图4可知，BU样品形成的自由体积缺陷和开放界面不仅提高了RB负载能力，还促进了长余辉能量向RB分子的界面传递。紫外预激发后， $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 长余辉持续激发RB

产生激发态，并经系间窜越（ISC）生成单线态氧（ $^1\text{O}_2$ ）等活性氧物种（ROS），最终实现对HeLa细胞的持续光动力杀伤<sup>[8]</sup>。因此，长余辉辅助PDT性能主要取决于自由体积缺陷、光敏剂负载及界面能量传递之间的协同作用，而非材料发光强度的简单提高。

### 3.5 发光机理及PDT应用总结

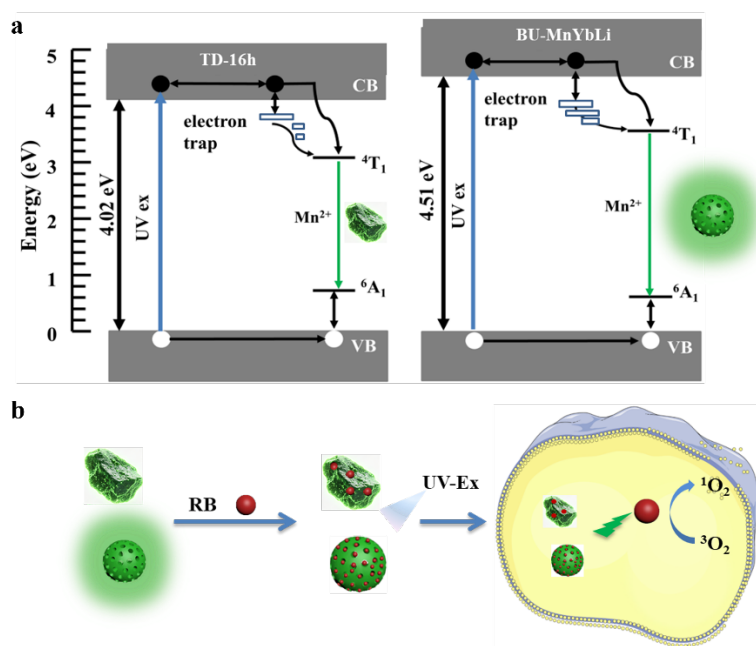


图 6 TD-MnYbLi 与 BU-MnYbLi 样品的(a)长余辉机理图及(b)PDT 作用机制示意图

Fig. 6. (a) Schematic illustration of the persistent luminescence mechanism and (b) PDT process of TD-MnYbLi and BU-MnYbLi samples.

图 6(a)进一步总结了 TD 与 BU 体系的长余辉发光过程。在 254 nm 紫外光激发下，电子由价带（VB）跃迁至导带（CB），部分电子随后被缺陷陷阱俘获并储存；在热激发作用下，陷阱中的电子逐渐释放并迁移至  $\text{Mn}^{2+}$  发光中心，最终通过  $\text{Mn}^{2+}$  的  $^4\text{T}_1 \rightarrow ^6\text{A}_1$  跃迁产生 523 nm 附近的绿色长余辉发射。其中，约 0.74 eV 的有效浅陷阱是维持室温长余辉的关键储能中心，它能够在室温条件下实现载流子的持续释放。不同纳米化策略导致的缺陷类型差异进一步决定了陷阱结构

与载流子动力学行为，最终产生不同的余辉发光性能。图 6(b)进一步给出了长余辉辅助 PDT 作用机制。RB 分子负载后， $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  长余辉体系能够持续向 RB 提供能量，使 RB 由基态跃迁至激发态，并通过系间窜越（ISC）过程产生单线态氧（ $^1\text{O}_2$ ）等活性氧物种（ROS）<sup>[44,45]</sup>，最终实现对 HeLa 细胞的持续光动力杀伤。

## 4 结论

本文系统研究了 TD 固相法和 BU 模板法制备  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4: \text{Mn}^{2+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Li}^{+}$  长余辉纳米材料的缺陷结构、陷阱行为及 PDT 性能，揭示了纳米化策略调控缺陷结构进而影响长余辉性能的内在机制。结果表明，两种纳米化路径均可获得  $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$  基长余辉材料，但形成了显著不同的缺陷环境。TD 块体样品具有较高结晶度和完整晶格结构，表现出最强发光和最长余辉，余辉时间达到 22800 s；而球磨纳米化过程中产生的无序缺陷和晶界结构破坏了有效陷阱，使 TD-16h 样品余辉时间降低至 2640 s。相比之下，BU 模板法获得约 150 nm 均一纳米颗粒，余辉时间达到 15300 s，并形成丰富的自由体积缺陷和开放界面结构。发光及热释光分析表明，约 0.74 eV 浅陷阱是维持室温长余辉的关键储能中心， $\text{Yb}^{3+}$  和  $\text{Li}^{+}$  共掺能够优化晶格缺陷环境，提高有效浅陷阱浓度；而 PALS 结果进一步证明，TD 球磨主要形成无序晶界和空位型缺陷，而 BU 模板法则构建了以自由体积缺陷和开放界面为特征的稳定缺陷体系。PDT 实验表明，BU-MnYbLi@RB 具有最佳 HeLa 细胞杀伤效果，细胞死亡率达到约 81%，说明长余辉辅助 PDT 性能并非简单依赖发光强度，而主要取决于缺陷类型、陷阱结构及界面能量传递的协同调控。本研究建立了“纳米化策略—缺陷结构—陷阱行为—PDT 性能”之间的关联机制，为高性能长余辉纳米材料的缺陷工程设计及生物医学应用提供了新的物理依据。



## 参考文献

- [1] Gong Y, Chen B H, Xiong L P, Gu M, Xiong J, Gao X L, Luo Y M, Hu S, Wang Y H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 136 (in Chinese) [龚宇, 陈柏桦, 熊亮萍, 古梅, 熊洁, 高小铃, 罗阳明, 胡胜, 王育华 2013 物理学报 **62** 136]
- [2] Cheng S, Xu X H, Wang P J, Qiu J B 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 333 (in Chinese) [程帅, 徐旭辉, 王鹏久, 邱建备 2015 物理学报 **64** 333]
- [3] Wang P J, Xu X H, Qiu J B, Zhou D C, Liu X E, Cheng S 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 342 (in Chinese) [王鹏久, 徐旭辉, 邱建备, 周大成, 刘雪娥, 程帅 2014 物理学报 **63** 342]
- [4] Ding D, Li S, Xu H, Zhu L, Meng S, Liu J, Lin Q, Leung S W, Sun W, Li Y, Chen H 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 16166
- [5] Yu B, Wang Y-J, Lin Y-Y, Feng Y, Wu J, Liu W-S, Wang M, Gao X-P 2022 *Nanoscale* **14** 8978
- [6] Ye H, Zhang W, Cheng X, Hu Z, Sheng X, Xie W, Feng Z, Qiu L, Xiong G 2025 *J. Photochem. Photobiol. A* **463** 116307
- [7] Yang B, Li D, Deng R, Zhao J, Wang Y, Xu S, Lei L 2026 *Nat. Commun.* **17** 1909
- [8] Jiang X, Gao X, Li L, Zhou P, Wang S, Liu T, Zhou J, Zhang H, Huang K, Li Y, Wang M, Jin Z, Xie E, Liu W, Han G 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 21228
- [9] Sun W, Shi T, Luo L, Chen X, Lv P, Lv Y, Zhuang Y, Zhu J, Liu G, Chen X, Chen H 2019 *Adv. Mater.* **31** 1808024
- [10] Abeywickrama T M, Guo A, Mao Y 2025 *Adv. Opt. Mater.* **13** 2402353
- [11] Huang K, Dou X, Zhang Y, Gao X, Lin J, Qu J, Li Y, Huang P, Han G 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2009920
- [12] Zhou X, Ning L, Qiao J, Zhao Y, Xiong P, Xia Z 2022 *Nat. Commun.* **13** 7589
- [13] Liang L, Chen J, Shao K, Qin X, Pan Z, Liu X 2023 *Nat. Mater.* **22** 289
- [14] Li Y, Gecevicius M, Qiu J 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 2090
- [15] Pei P, Wang L, Jing H, Qin X, Wang J, Liu X 2026 *Adv. Opt. Mater.* **14** e03006
- [16] Ruan W, Xie M, Yang Q, Hu L, Su K 2022 *Inorg. Chem. Front.* **9** 5267
- [17] Ruan W, Zhang R, Zhong Q, Fu Y, Yang Z, Xie M 2022 *RSC Adv.* **12** 14819
- [18] Wei Y, Wang J 2024 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16** 56519
- [19] Mushtaq A, Iqbal M Z, Tang J, Sun W 2024 *J. Nanobiotechnol.* **22** 655
- [20] Dai Y, Xu C, Sun X, Chen X 2017 *Chem. Soc. Rev.* **46** 3830
- [21] Sun W, Zhou Z, Pratz G, Chen X, Chen H 2020 *Theranostics* **10** 1296
- [22] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, Murayama Y 1996 *J. Electrochem. Soc.* **143** 2670
- [23] Feng Liu, Wuzhao Yan, Yen-Jun Chuang, Zipeng Zhen, Jin Xie, Zhengwei Pan 2013 *Sci. Rep.* **3**
- [24] Maldiney T, Bessière A, Seguin J, Teston E, Sharma S K, Viana B, Bos A J J, Dorenbos P, Bessodes M, Gourier D, Scherman D, Richard C 2014 *Nat. Mater.* **13** 418
- [25] Bessière A, Jacquart S, Priolkar K, Lecoindre A, Viana B, Gourier D 2011 *Opt. Express* **19** 10131
- [26] Pan Z, Lu Y-Y, Liu F 2012 *Nat. Mater.* **11** 58
- [27] Chen H, Wang G D, Chuang Y-J, Zhen Z, Chen X, Biddinger P, Hao Z, Liu F, Shen B, Pan Z, Xie J 2015 *Nano Lett.* **15** 2249

- [28] Chen H, Sun X, Wang G D, Nagata K, Hao Z, Wang A, Li Z, Xie J, Shen B 2017 *Mater. Horiz.* **4** 1092
- [29] Song L, Li P-P, Yang W, Lin X-H, Liang H, Chen X-F, Liu G, Li J, Yang H-H 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1707496
- [30] Li Z, Zhang Y, Wu X, Huang L, Li D, Fan W, Han G 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 5304
- [31] Jiang H, Wang R, Zhang Q, Song L, Sun X, Shi J, Zhang Y 2022 *Nanoscale* **14** 15451
- [32] Huang K, Le N, Wang J S, Huang L, Zeng L, Xu W, Li Z, Li Y, Han G 2022 *Adv. Mater.* **34** 2107962
- [33] Yang Z, Chen C, He Y, Xie L, Chen Q, Yang H 2025 *CCS Chem.* **7** 3553
- [34] le Masne de Chermont Q, Chanéac C, Seguin J, Pellé F, Maîtrejean S, Jolivet J-P, Gourier D, Bessodes M, Scherman D 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **104** 9266
- [35] Maldiney T, Bessière A, Seguin J, Teston E, Sharma S K, Viana B, Bos A J J, Dorenbos P, Bessodes M, Gourier D, Scherman D, Richard C 2014 *Nat. Mater.* **13** 418
- [36] Lei L, Yi M, Wang Y, Hua Y, Zhang J, Prasad P N, Xu S 2024 *Nat. Commun.* **15** 1140
- [37] Ju Z, Wei R, Zheng J, Gao X, Zhang S, Liu W 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 121906
- [38] Ye R, Jia G, Deng D, Hua Y, Cui Z, Zhao S, Huang L, Wang H, Li C, Xu S 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 10851
- [39] Ban J, Wen X, Lei H, Cao G, Liu X, Niu C, Shao G, Hu J 2023 *Nano Res.* **16** 4908
- [40] Klym H, Karbovnyk I, Piskunov S, Popov A I 2021 *Nanomaterials* **11** 3373
- [41] Son L T, Doan T-T, Phuc P T, Ngoc Hue N T, Hue P T, Nguyen L L, Dinh V-P, Xuan T D, Tuan Kiet H A, Van Toan L, Duy N H, Hung N Q, Tuyen L A 2022 *Radiat. Phys. Chem.* **195** 110064
- [42] Tuomisto F, Makkonen I 2013 *Rev. Mod. Phys.* **85** 1583
- [43] Jiang Z, He L, Yu X, Yang Z, Wu W, Wang X, Mao R, Cui D, Chen X, Li W 2021 *ACS Nano* **19** 42979
- [44] Fan W, Huang P, Chen X 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 6488
- [45] Zhou Z, Song J, Nie L, Chen X 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 6597

## Defect Structure and Trap-Regulated Photodynamic Performance of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ : $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Yb}^{3+}$ , $\text{Li}^+$ Persistent Luminescence Nanoparticles Prepared via Different Nanostructuring Strategies\*

Wang Leyi <sup>1)</sup>, Gao Xiuping <sup>1†)</sup>, Yi Chengzhu <sup>1)</sup>, Bai Runming <sup>2)</sup>, Zhou Jinyuan <sup>1)</sup>, Guo Zhiqiang <sup>3‡)</sup>

1) (School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

2) (School of Stomatology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

3) (The 940th Hospital of Joint Logistics Support Force of Chinese People's Liberation Army,  
Lanzhou 730000, China.)

#### Abstract

The luminescence performance of persistent luminescence nanoparticles is closely related to their defect structures, while the mechanisms by which different nanostructuring strategies regulate defect types and trap structures remain unclear. In this work,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4: \text{Mn}^{2+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Li}^+$  persistent luminescence nanoparticles were prepared via top-down (TD) and bottom-up (BU) strategies to investigate the relationships among crystal structure, defect structure, trap behavior, and photodynamic therapy (PDT) performance. The TD strategy effectively reduced the particle size but introduced severe surface disorder and grain-boundary defects, resulting in the depletion of effective shallow traps and significant degradation of luminescence and afterglow performance. In contrast, the BU strategy produced uniformly dispersed nanoparticles ( $\sim 150$  nm) with abundant free-volume defects and open interfacial structures. Thermoluminescence analysis indicates that shallow traps at approximately 0.74 eV are the key energy-storage centers responsible for room-temperature persistent luminescence, while positron annihilation lifetime spectroscopy confirms that the BU samples contain more free-volume defects, facilitating carrier transport and interfacial energy transfer. As a result, the BU samples exhibit superior PDT performance with higher HeLa cell killing efficiency than the TD samples. These results demonstrate that the PDT performance of persistent luminescence nanoparticles is determined by the synergistic effects of defect types, trap structures, and interfacial energy transfer rather than luminescence intensity alone. This work provides new physical insights into the defect engineering of persistent luminescence nanomaterials for biomedical applications.

Keywords: Persistent luminescence;  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ; Defect structure; Positron annihilation lifetime spectroscopy; Photodynamic therapy

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21701072 and

52572169 ).

† Corresponding author. E-mail: gaoxp@lzu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: guozhiqiang1978@163.com

录用稿件，非最终出版稿