



稀土掺杂的光谱转换材料及其应用

韦先涛, 姜桂铖, 邓楷模, 陈永虎, 段昌奎, 尹民*

中国科学技术大学物理系, 激发态物理与固体发光实验室, 合肥 230026

*联系人, E-mail: yinmin@ustc.edu.cn

收稿日期: 2012-09-12; 接受日期: 2012-10-12; 网络出版日期: 2012-10-26

国家自然科学基金(批准号: 11074245, 11074315, 10904139)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 2340000034)资助项目

摘要 以 LED 红色荧光粉材料、近红外下转换材料和上转换生物荧光标记材料为主线, 结合我们实验室近期具体的相关研究工作, 对稀土掺杂的光谱转换材料及其潜在的应用前景进行了简要介绍. 在 LED 红色荧光粉材料方面, 以 Eu^{3+} 掺杂的红色荧光材料为对象, 研究通过基质或掺杂敏化剂到 Eu^{3+} 的能量传递来提高材料在近紫外波段的激发效率, 并且在 Y_2MoO_6 材料中通过基质的电荷迁移带到 Eu^{3+} 的能量传递在 395 nm 的近紫外激发条件下获得了 2.3 倍于商用 LED 荧光粉($\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$)的发光强度. 在近红外下转换材料方面, 分别研究了通过从其他稀土离子到 Yb^{3+} 的逐次能量传递和从基质到 Yb^{3+} 的合作能量传递实现近红外下转换, 主要介绍了两种典型材料中的能量传递机理, 氟化物中 Ho^{3+} 到 Yb^{3+} 的逐次能量传递和 YVO_4 中 VO_4^{3-} 到 Yb^{3+} 的合作能量传递. 在上转换生物荧光标记材料方面, 利用以油酸/十八烯为溶剂的湿化学法合成了单分散、粒径在 20 nm 左右、具有核/壳结构和水溶性的球形 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}(\text{Tm}^{3+})$ 纳米粒子, 并对其在不同环境中的稳定性和在细胞中的荧光成像性质做了研究, 在此基础上还对下一步可能的深化研究进行了探讨. 不断拓展的研究方向和层出不穷的研究结果表明稀土掺杂的光谱转换材料是新型功能材料的重要研究领域, 目前和将来在生物和化学传感、节能环保和新能源等领域有着重要的应用或应用前景, 需要深入研究.

关键词 光谱转换材料, 稀土发光, 上转换, LED 荧光粉

PACS: 78.55.-m, 78.55.Hx

doi: 10.1360/132012-783

1 引言

光谱转换材料中的稀土发光离子具有未填满的 4f 电子壳层. 发光过程通常涉及到 $4f^n(n=1-13)$ 电子组态在库仑及旋轨耦合作用下分裂形成的一系列准自由离子能级(即多重态). 一方面, 这些能级在不同

配位环境中会进一步发生劈裂形成精细分裂能级(即晶体场能级), 但其能级位置变化及能级与晶格振动的耦合均很小, 各稀土离子的发光和吸收峰位置特征非常明确; 另一方面, 稀土离子 $4f^n$ 电子组态的能级之间的跃迁主要是晶体环境偏离中心反演对称性

引用格式: 韦先涛, 姜桂铖, 邓楷模, 等. 稀土掺杂的光谱转换材料及其应用. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2012, 42: 1112–1123

Wei X T, Jiang G C, Deng K M, et al. Rare-earth doped optical spectral conversion materials with their applications (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2012, 42: 1112–1123, doi: 10.1360/132012-783

导致的受迫电偶极跃迁^[1], 可以通过改变配位环境和介质环境来改变稀土离子的光跃迁性能^[2]; 另外, 由于存在激发能从基质或其他具有强吸收的能态到稀土离子能态的传递, 可以实现对稀土离子发光的敏化. 除了 $4f^n$ 组态之外, $4f^{(n-1)}5d$ 组态和 $4f^n$ 组态之间的电偶极允许跃迁也在部分稀土离子的发光过程中起到了重要作用^[3-6]. 充分利用稀土发光离子的这些相关特性, 可以实现各种特定功能的光谱转换材料.

传统的荧光粉材料就是一个典型的光谱转换材料实例: 它将低压汞蒸气发出的波长为 253.7 nm 的紫外线转换为人眼敏感的可见光. 在光谱转换材料中, 根据发光过程的特殊性, 还可以分出两种较为特殊的材料: 量子剪裁材料和上转换材料. 量子剪裁材料是指吸收一个高能光子后能发射出两个或多个低能光子的发光材料, 而上转换材料是指吸收两个或多个低能光子后能发射出一个高能光子的发光材料. 下面我们遵循从一般到特殊的原则分三个方面对我们感兴趣的光谱转换材料进行介绍, 首先是 LED 荧光粉材料, 接下来是量子剪裁材料和上转换材料这两种具有特殊性的材料.

白光 LED 是一种全新的固态光源, 具有小型固体化、寿命长、启动快、发光效率高、节能和环保等一系列优点. 实现白光 LED 主要有以下三种方案: (i) 蓝光 LED 芯片与黄色荧光粉组合; (ii) 近紫外 LED 芯片和能被其发射的紫外光有效激发的红、绿、蓝三基色荧光粉组合; (iii) 多基色 LED 组合. 其中第二种方案能够获得高流明效率、高显色指数以及各种特定的色温, 作为目前研究的重点受到了广泛的关注. 而获得高效的荧光粉则是一个研究重点^[7,8], 与绿粉和蓝粉相比, 目前近紫外 LED 激发下红色荧光粉的效率还不高, 因此相关研究也主要集中在获得高效的 LED 红色荧光粉方面. 其中硅基氮(氧)化物体系是近年来发展出来的一类高效荧光材料^[9-11], 并且可以在近紫外光激发下获得红光, 有望在将来作为高效的 LED 红色荧光粉材料, 但材料的制备条件比较苛刻, 成本很高, 还需要进一步研究. 另一方面, 通过各种能量传递对传统的 Eu^{3+} 掺杂的红色荧光材料进行敏化, 提高材料在近紫外波段的激发效率也是一个积极的研究方向, 其中多项研究表明钼酸盐材料中基质到稀土掺杂离子的能量传递就一个非常有效的敏化手段^[12-15].

量子剪裁材料可以将一个高能光子转换为两个

或多个低能光子, 从而使得材料的量子效率可以大于 1, 提高对高能光子的能量利用效率. 这一理论设想早在 1957 年就在 Dexter 的一篇论文中提出, 其设想的能量传递机理就是合作能量传递过程^[16]. 在实验方面, 目前已经通过光子分步发射、逐次能量传递和合作能量传递三种方式在材料中实现了量子剪裁. 首先, 20 世纪 70 年代科学家们在 Pr^{3+} 掺杂的材料中通过光子分步发射实现了量子剪裁. 在一些基质中 Pr^{3+} 的 $^1\text{S}_0$ 能级位于 $4f5d$ 带之下, 电子被激发到 $4f5d$ 带之后会弛豫到 $^1\text{S}_0$ 能级, 电子弛豫到 $^1\text{S}_0$ 能级后跃迁到 $^1\text{I}_6$ 能级, 发出一个可见光子, 到达 $^1\text{I}_6$ 能级上的电子弛豫到发光能级 $^3\text{P}_0$, 然后发射出第二个可见光子. 根据 Piper 等人的报道, 在 185 nm 真空紫外光激发下在 $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$ 0.1% 中获得了 140% 的真空紫外-可见光的转换量子效率^[17]. 其次, 1999 年荷兰科学家在 Science 上报到了在 Eu^{3+} 掺杂的 LiGdF_4 材料中, 通过 Gd^{3+} 到 Eu^{3+} 的两步能量传递过程实现了吸收一个真空紫外光子发射两个可见光子的量子剪裁, 并通过不同激发条件下测得的 $^5\text{D}_0$ 与 $^5\text{D}_{1,2,3}$ 发光强度的比值估算出量子效率可以达到 190%^[18]. 而最早提出的通过合作能量传递过程实现量子剪裁的现象在实验上却最晚被观察到, 直到 2005 年才在 $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 材料中观察到了通过从 Tb^{3+} 到 Yb^{3+} 的合作能量传递实现量子剪裁^[19]. 以 Pr^{3+} 的光子分步发射、 $\text{Pr}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}-\text{Cr}^{2+}$ 共掺、 Gd^{3+} 到 Eu^{3+} 的逐次能量传递等过程实现的真空紫外到可见光的量子剪裁主要面向无汞荧光灯和等离子体平板显示中高效荧光材料的应用, 可以减少在将高能真空紫外光子转换为可见光子过程中的能量损失^[20-22]. 近年来, 由于在提高太阳能电池能量转换效率方面的巨大应用前景, 从紫外和蓝光波段到近红外的量子剪裁材料的研究获得了广泛关注, 这种材料也称之为近红外下转换材料^[23-25]. 在国内外众多科研工作者的努力下, 目前已经在多种材料中观察到了近红外下转换现象, 但要获得具有实际应用价值的高效材料仍然是一项艰巨的任务.

上转换材料将两个或多个低能光子转换为一个高能光子, 与量子剪裁过程刚好相反. 目前上转换材料的研究主要集中在稀土掺杂材料上, 其中以 Er^{3+} 、 $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ 等掺杂的材料最为引人关注, 而基质材料则集中在氟化物、氧化物、氟氧化物玻璃等体系^[26-36]. 六方相 $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 仍是目前已知的效率最高的上转换材料. 在将红外光

上转换得到的光子波长方面,除了红光、绿光、蓝光之外,近年来已经有报道通过上转换得到了 Gd^{3+} 离子的紫外发光,在 $\text{Y}_{0.795-x}\text{Gd}_x\text{Yb}_{0.2}\text{Tm}_{0.005}\text{F}_3$ 材料中观察到了 Gd^{3+} 离子的 $^6\text{I}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ (275 nm) 和 $^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ (311 nm) 的紫外发射^[37]. 2011 年在 NaGdF_4 材料中,更是在获得 Gd^{3+} 离子的上转换发射的基础上,通过 Gd^{3+} 到其他稀土离子(如 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Sm^{3+}) 的能量传递,获得了这些稀土离子的上转换发射^[38],大大丰富了上转换发射的光谱范围. 上转换发光材料的主要应用领域有: 全固态紧凑型激光器、上转换荧光材料、生物荧光探针、三维立体显示、红外量子计数器、温度探测器、光学存储材料等. 尽管上转换发光材料在以上多个领域都有巨大的应用前景,但目前最受关注的仍然是生物荧光标记方面的应用研究. 稀土掺杂的上转换纳米发光材料由于具有光化学稳定性高、毒性小、荧光寿命长、吸收和发射带较窄以及荧光发射波长可调谐等特点,拥有其它各种荧光材料在荧光探针等生物应用方面所无法比拟的优势,有望成为新一代的生物荧光标记材料.

在本文的主体部分,我们将从 LED 红色荧光粉、近红外下转换材料和上转换生物荧光标记材料三个方面,对我们实验室近期研究工作中所涉及的稀土掺杂的光谱转换材料做一个全面介绍.

2 LED 红色荧光粉材料

Eu^{3+} 离子掺杂的材料是极佳的红色荧光材料,但 Eu^{3+} 离子 4f 组态间的跃迁属于强制电偶极跃迁^[1],其强度小,范围窄,这样的性质使得直接激发 Eu^{3+} 离子的激发效率较差,一般通过激发 O^{2-} - Eu^{3+} 电荷迁移带来获得高效率,但电荷迁移带的位置一般处于高能区域,其宽带激发谱的范围很难延伸到近紫外区域. 因此获得在近紫外 LED 激发下拥有高效率的 Eu^{3+} 离子掺杂的红色荧光材料是一项具有挑战性的工作. Eu^{3+} 离子激活的钨酸盐-钼酸盐固溶体红色荧光粉体系中,使用钼酸根部分替代钨酸根后,基质的宽带电荷迁移带的吸收边成功地从 300 nm 移动到了 350 nm^[12]. 但其与近紫外 LED 芯片的发射(395 nm 左右)并不十分匹配, Eu^{3+} 离子激活的钨酸盐-钼酸盐材料中,与近紫外 LED 芯片的发射相匹配的跃迁主要还是来自于 Eu^{3+} 离子 4f 组态内的跃迁. 如何进一步将材料的吸收边红移,使得材料在近紫外 LED 发出的

395 nm 左右的紫外线激发下具有高效率,是基于 Eu^{3+} 离子掺杂的 LED 红色荧光材料的首要研究目标.

我们利用溶胶凝胶法制备了 Eu^{3+} 激活的 Y_2MoO_6 红色荧光粉,并研究了不同 Eu^{3+} 离子掺杂浓度下样品的激发谱、发射谱和荧光衰减谱等发光性质^[39]. 研究表明基质电荷迁移带在 250 nm 到 450 nm 范围内具有强烈吸收,而且存在从基质到 Eu^{3+} 离子的能量传递,通过激发基质的电荷迁移带可以获得 Eu^{3+} 离子的发射(图 1). 因此,我们成功地将 Eu^{3+} 掺杂的红色荧光材料的有效宽带激发峰拓展到了近紫外 LED 发射的范围. 与 MoO_4 基团中相比,在我们制备的 Y_2MoO_6 材料中 O^{2-} 到 Mo^{6+} 的电荷迁移带的位置发生了红移,这也是我们这一材料的关键所在. 该红移是由材料的结构决定的. 中子散射的实验结果表明 MoO_6 基团中 Mo 原子周围有 5 个近邻的 O 原子, Mo-O 间的平均距离为 1.88 Å^[40]. 而在 MoO_4 基团中, Mo-O 键长约为 1.76 Å^[41]. 由于电荷迁移态吸收带的位置与配位体的性质密切相关, Mo-O 键长的增加使得原子间波函数重叠减少,从而降低了价带和导带之间的禁带宽度,电荷迁移态跃迁对应的能量相应降低^[13].

材料中 Eu^{3+} 离子具有高达 20% 的发光猝灭浓度,同时 Eu^{3+} 离子的发光衰减曲线也证实了这一点,较高的掺杂浓度有利于从基质到发光中心的能量传递. 高猝灭浓度也与材料的结构相关, Eu^{3+} 离子掺杂在

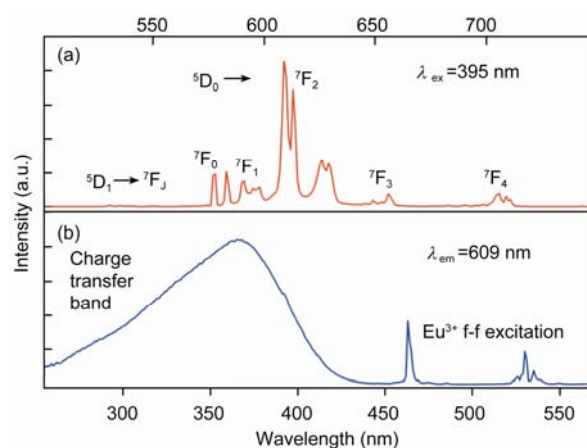


图 1 (网络版彩图) 掺杂 5% Eu^{3+} 离子样品的发射谱(a)和激发谱(b)

Figure 1 (Color online) (a) Emission spectrum under the excitation of 395 nm; (b) excitation spectrum of 609 nm emission in 5% Eu^{3+} doped Y_2MoO_6 .

Y_2MoO_6 基质后, 由于 Eu-O-Mo 的键角较大, 而近邻 Eu^{3+} 离子之间具有 Eu-O-Mo-O-Eu 结构, 使得 Eu^{3+} 离子之间的平均距离较大^[42]. 较大的间距使得 Eu^{3+} 离子之间的能量迁移几率变小, 能量传递过程中遇到猝灭中心的几率也随之降低, 从而有效地提高了猝灭浓度. 为了评估材料的实际性能, 我们将最佳掺杂浓度的样品和当前广泛应用的商品红色荧光粉 ($\text{Y}_2\text{O}_2\text{S: Eu}^{3+}$ 5%) 进行了对比, 在同样的激发条件下, 我们的样品的发射积分强度是商品粉的 2.3 倍(图 2). 并且 Y_2MoO_6 基质中 Eu^{3+} 离子最强发射在 610 nm 附近, 而 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 基质中 Eu^{3+} 离子 627 nm 的发射占主导, 在具有相同的发射强度时前者将具有更高的亮度. 两种材料的色坐标分别为 (0.65, 0.35) 和 (0.63, 0.35). 而红色荧光粉色坐标的推荐值为 (0.67, 0.33), 我们制备的钼酸盐红色荧光粉的色坐标值也更接近推荐标准.

同时, 我们也在 $\text{Sr}_2\text{MgMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$ 体系中研究了基质中 $\text{O}^{2-}\text{-Mo}^{6+}$ 电荷迁移带对 Eu^{3+} 的敏化, 并且在该材料中电荷迁移带的吸收峰移动到了 400 nm 附近, 与近紫外 LED 的发射有更好的匹配. 除了基质材料对 Eu^{3+} 发光的敏化外, 其他掺杂离子也可以对 Eu^{3+} 的发光进行敏化. 我们还在 Gd_2O_3 基质中研究了 Bi^{3+} 的掺入对 Eu^{3+} 发光的敏化, 发现通过 Bi^{3+} 到 Eu^{3+} 的能量传递, 可以大大提高材料在 320–380 nm 波段的激发效率^[43].

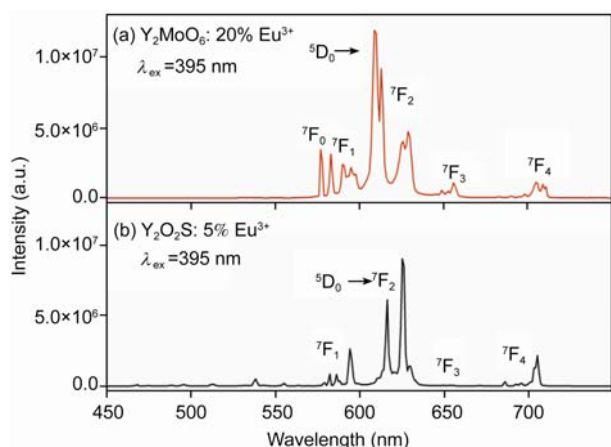


图 2 (网络版彩图) 在 395 nm 紫外光激发下, $\text{Y}_2\text{MoO}_6\text{:Eu}^{3+}$ 20% (a) 和 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}^{3+}$ 5% (b) 的发射谱

Figure 2 (Color online) Emission spectra of $\text{Y}_2\text{MoO}_6\text{:Eu}^{3+}$ 20% (a) and $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}^{3+}$ 5% (b) under the excitation of 395 nm.

3 近红外下转换材料

近红外下转换材料是近些年来发展出来的一个新兴研究领域, 其主要研究目标是通过将一个紫外或蓝光波段的高能光子转换为两个近红外波段的低能光子来提高太阳能电池的能量转换效率. 目前主要关注通过将一个高能光子转换为两个波长在硅禁带宽度附近的近红外光子, 这是因为硅太阳能电池占据着太阳能电池市场的主导地位, 且稀土 Yb^{3+} 离子的发光刚好与硅的禁带宽度匹配, 因此 Yb^{3+} 掺杂的发光材料非常适合用做提高硅太阳能电池效率的近红外下转换材料, 是目前最主要的研究方向. 而根据实现近红外下转换过程中能量传递方式的不同, 又可以细分为基于逐次能量传递的近红外下转换和基于合作能量传递的近红外下转换.

3.1 基于逐次能量传递的近红外下转换

$\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ 离子对是最典型的通过逐次能量传递实现将一个高能光子转换为两个近红外光子的近红外下转换材料^[44–47], 通过 Pr^{3+} 离子的 $^1\text{G}_4$ 能级作为中间能级, 分两步将处于 $^3\text{P}_0$ 激发态的 Pr^{3+} 离子的能量传递给邻近的两个 Yb^{3+} 离子, 其能量传递的具体过程可以表示为: 第一步, $\text{Pr}^{3+}(^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4) \rightarrow \text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2})$, 第二步, $\text{Pr}^{3+}(^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4) \rightarrow \text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2})$. 除了 $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ 离子对之外, 还先后在不同的基质材料中发现了 $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ 等离子对之间的通过逐次能量传递实现的近红外下转换^[48–50]. 我们也在相关研究工作的基础上做出了一些拥有自己特色的研究成果, 其中较为重要的一项工作是, 首次利用从 Ho^{3+} 到 Yb^{3+} 的逐次能量传递过程在 NaYF_4 材料中实现了将 Ho^{3+} 离子吸收的一个高能光子转换为 Yb^{3+} 离子发射的两个近红外光子的近红外下转换^[51]. 整个能量传递过程如图 3 所示, 绿色虚线箭头表示的是第一次能量传递过程, 红色虚线箭头表示的是紧接着的第二次能量传递过程, 这两个过程将一个 Ho^{3+} 离子的激发能分别传递给邻近的两个 Yb^{3+} 离子, 最终获得两个近红外光子的发射.

Ho^{3+} 和 Yb^{3+} 掺杂的 NaYF_4 粉末材料是利用水热法制备的, X 射线衍射结果确认其为单一的六方相. NaYF_4 基质材料的声子能量较低, 声子参与的无辐射弛豫几率较小, 也有利于量子剪裁的实现. 通过研究不同 Yb^{3+} 离子掺杂浓度条件下样品的激发和发射光

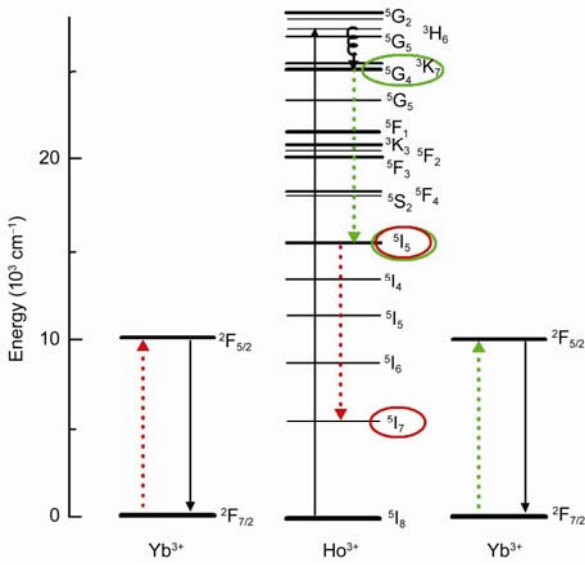

 图3 材料中 Ho^{3+} - Yb^{3+} 之间可能的量子剪裁过程

 Figure 3 Energy level diagram of Ho^{3+} and Yb^{3+} and the possible energy transfer mechanisms for the near-infrared downconversion.

谱、可见和近红外发光的浓度依赖以及荧光衰减曲线,证实了材料中存在如图3所示的量子剪裁过程.此外,通过实验数据我们还可以估算能量传递过程的效率.图4显示了室温下不同浓度 Yb^{3+} 离子掺杂样品中监测 Ho^{3+} 离子 $^5\text{S}_2$ 能级 540 nm 发射的激发谱.图中的激发谱划分为两部分: A 部分从 325 nm 到 400 nm, 对应 $^5\text{G}_4$ 能级以及上能级的激发, B 部分从 400 nm 到 500 nm, 对应 $^5\text{G}_4$ 能级以下能级的激发.随着 Yb^{3+} 离子浓度增加, A 部分的激发强度逐渐减弱,而 B 部分的激发强度几乎没有发生变化;同时 A 和 B 内部各激发峰之间的相对强度也没有明显改变. A 部分激发强度随 Yb^{3+} 离子浓度升高而降低归功于 Ho^{3+} ($^5\text{G}_4 \rightarrow ^5\text{F}_5$) 到 Yb^{3+} ($^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$) 的交叉弛豫,也就是图3中的第一步能量传递过程,这一过程只会影响激发谱中 $^5\text{G}_4$ 能级以及上面能级的激发强度.如果没有这一交叉弛豫过程的话,激发谱的相对强度不会发生变化.我们可以通过如下公式

$$\eta_{\text{CR}} = 1 - \frac{(A/B)_{x\% \text{Yb}}}{(A/B)_{0\% \text{Yb}}}, \quad (1)$$

估算出 $^5\text{G}_4$ 能级到 Yb^{3+} 离子交叉弛豫的传递效率,其中 A/B 指的是激发谱中 A 部分和 B 部分积分强度的比值,下标 0% 和 x% 分别代表 Ho^{3+} 离子单掺杂样品和 Ho^{3+} - Yb^{3+} 双掺杂样品.结合激发谱和式(1),我们计算得到了 5%, 10%, 20% Yb^{3+} 离子掺杂样品中 $^5\text{G}_4$

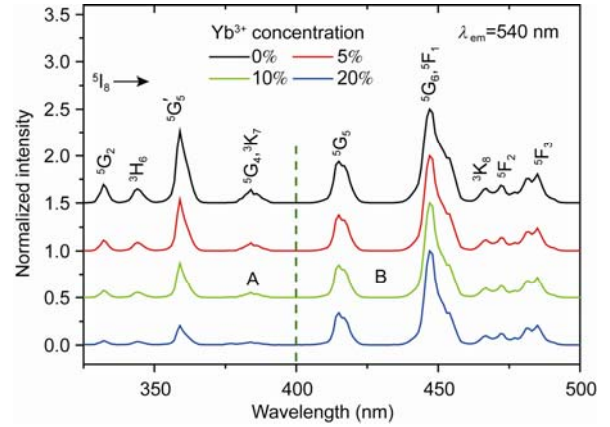

 图4 室温下不同浓度 Yb^{3+} 离子掺杂样品中监测 Ho^{3+} 离子 540 nm 发射的激发谱

 Figure 4 Excitation spectra of Ho^{3+} emission at 540 nm in NaYF_4 : Ho^{3+} and Yb^{3+} with various Yb^{3+} doping concentration. All the spectra are normalized to the $^5\text{G}_6/^5\text{F}_1$ peak.

能级到 Yb^{3+} 离子交叉弛豫的传递效率分别为 26%, 45% 和 61%.

另一方面,第二步能量传递过程, Ho^{3+} ($^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_7$) 和 Yb^{3+} ($^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$) 之间的交叉弛豫,会使得 $^5\text{F}_5$ 能级寿命减小,因此可以通过 $^5\text{F}_5$ 能级寿命的变化来估算能量传递的效率.在 20% Yb^{3+} 离子掺杂的样品中, $^5\text{F}_5$ 能级到 Yb^{3+} 离子交叉弛豫的效率估算值为 95%,这说明 Ho^{3+} 离子 $^5\text{F}_5$ 能级到 Yb^{3+} 离子能量传递是非常有效的.除此之外,材料中还存在另一种交叉弛豫过程, Ho^{3+} ($^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_6$) 和 Yb^{3+} ($^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$),同样可以估算出这一能量传递过程的效率为 93%.在不考虑材料中缺陷和杂质对能量传递的影响时,如下的公式可以估算 Yb^{3+} 离子发射的量子效率 η_{QE} :

$$\eta_{\text{QE}} = \eta_{\text{CR}} + \eta_{\text{CR}} \eta_{\text{TR}}(^5\text{F}_5) + (1 - \eta_{\text{CR}}) \eta_{\text{TR}}(^5\text{S}_2), \quad (2)$$

其中 η_{CR} 、 $\eta_{\text{TR}}(^5\text{F}_5)$ 和 $\eta_{\text{TR}}(^5\text{S}_2)$ 分别是 $^5\text{G}_4$ 能级、 $^5\text{F}_5$ 能级和 $^5\text{S}_2$ 能级到 Yb^{3+} 离子交叉弛豫的效率, Yb^{3+} 离子自身发射的量子效率设为 1, 也就是说不考虑 Yb^{3+} 离子的浓度猝灭.根据式(2),我们计算得到 20% Yb^{3+} 离子掺杂样品中的量子效率可达 155%.

材料中量子剪裁的存在还可以通过 Yb^{3+} 离子在双掺杂样品中的激发谱和 Ho^{3+} 离子单掺杂样品中的激发谱这两者之间的对比来进行印证.两者的激发光谱如图5所示,激发峰强度对 $^5\text{G}_6/^5\text{F}_1$ 能级处进行了归一化处理.我们可以看到激发峰的位置非常吻合, Yb^{3+} 离子的激发谱表现为 Ho^{3+} 离子的特征激发谱,

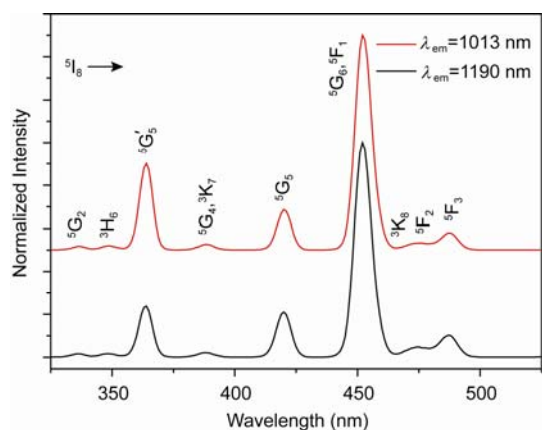


图 5 在 NaYF₄:0.5% Ho³⁺, 20% Yb³⁺ 中 1013 nm 发射的激发谱和单掺杂样品中 Ho³⁺ 离子 1190 nm 发射的激发谱. 激发峰强度对 ⁵G₆/⁵F₁ 能级处进行了归一化

Figure 5 Excitation spectra of Yb³⁺ emission at 1013 nm in NaYF₄:Ho³⁺ 0.5%, Yb³⁺ 20% and Ho³⁺ emission at 1190 nm in NaYF₄:Ho³⁺ 0.5%. Both spectra are normalized to the ⁵G₆/⁵F₁ peak.

再次说明 Yb³⁺ 离子的激发来源于从 Ho³⁺ 离子到 Yb³⁺ 离子的能量传递. 若没有量子剪裁存在, 两者的激发谱中激发峰强度之间的比例应该保持一致. 但 Yb³⁺ 离子的激发谱中波长短于 400 nm 的区间内的激发强度明显高于 Ho³⁺ 离子单掺杂样品中的激发强度, 这说明由于在量子剪裁过程的存在, 使得激发一个 Ho³⁺ 离子可以得到两个 Yb³⁺ 离子的发射, 从而使得激发峰的相对强度变强.

需要指出的是, 由于 4fⁿ 组态内的跃迁是强制电偶极跃迁, 与 Pr³⁺、Er³⁺、Nd³⁺ 等离子类似, Ho³⁺ 离子在紫外及蓝光波段的吸收强度较弱, 吸收峰也很窄, 因此更高效的量子剪裁材料的获得还需要引入吸收范围广, 吸收强度高的敏化剂, 比如 Ce³⁺ 或 Bi³⁺ 离子等.

3.2 基于合作能量传递的近红外下转换

基于合作能量传递的近红外下转换过程首先在 Tb³⁺-Yb³⁺ 离子对中被发现, 处于 ⁵D₄ 激发态的 Tb³⁺ 离子可以同时将能量传递给邻近的两个 Yb³⁺ 离子, 从而实现将 Tb³⁺ 离子吸收的一个蓝光光子转换为两个近红外光子^[19,52-56]. 与逐次能量传递相比, 合作能量传递不要求敏化剂离子有合适的中间能级, 只要求敏化剂离子发射谱的光子能量与激发一对 Yb³⁺ 离子所需的能量有交叠, 从而使得敏化剂的选择范围更广. 相继有报道研究了 Ce³⁺、Eu²⁺、Bi³⁺、Yb²⁺ 等离

子到 Yb³⁺ 的合作能量传递红外下转换^[57-61], 其中 Y₂O₃ 基质中 Bi³⁺ 到 Yb³⁺ 的近红外下转换就是我们的工作, 通过 Bi³⁺ 到 Yb³⁺ 的合作能量传递可以有效地将 320–360 nm 波段的紫外光子转换为太阳能电池敏感的波长在 1 μm 附近的近红外光子^[59]. 我们注意到一些基质材料在很宽的范围内有较好的吸收, 其发射光谱的光子能量与激发一对 Yb³⁺ 离子所需的能量有很好的交叠. 并且基质材料本身作为敏化剂, 使得敏化剂与激活剂之间的距离较短, 也有利于能量传递, 从而可能克服合作能量传递的几率对离子之间的间距非常敏感, 在一般情况下其能量传递效率较低的问题. 因此有必要深入研究基于基质材料到 Yb³⁺ 离子的合作能量传递的近红外下转换材料.

我们利用高温固相反应法制备了不同掺杂浓度的 YVO₄:Yb³⁺ 粉末材料^[62]. 用 XRD、Raman 等实验手段对材料的结构性质进行了分析, 结果表明成功制备了具有四方晶系结构的 YVO₄, 并且掺杂未影响其晶体结构. 分别利用激发光谱、发射光谱和发光的时间衰减曲线对材料的发光性质进行了研究. 研究结果表明材料中存在从 VO₄³⁻ 到 Yb³⁺ 的能量传递, 并确认存在从 VO₄³⁻ 到 Yb³⁺ 的合作能量传递过程, 如图 6 所示. 通过从 VO₄³⁻ 到 Yb³⁺ 的合作能量传递过程, 可以将材料吸收的一个 250–350 nm 波段的紫外光子转换为两个波长在 1 μm 附近的红外光子. 据我们了解,

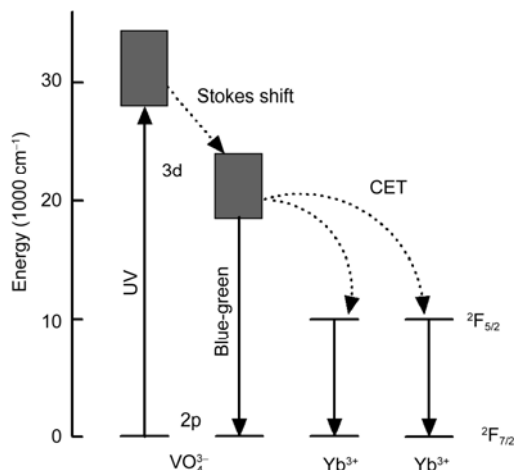


图 6 能级结构(VO₄³⁻和 Yb³⁺)及可能的合作能量传递模型示意图

Figure 6 Schematic energy level diagram of VO₄³⁻ and Yb³⁺ and a possible CET mechanism for the near-infrared downconversion emission in YVO₄:Yb³⁺.

这是首次在实验上报道通过基质到 Yb^{3+} 的能量传递实现红外下转换. 由于材料利用基质吸收来捕获太阳光, 因此具有高的捕获太阳光的效率, 并且其在紫外波段的吸收是宽带吸收, 所以可以提高对太阳光的利用率.

利用不同掺杂浓度下 VO_4^{3-} 发光的衰减曲线可以估算出从 VO_4^{3-} 到 Yb^{3+} 的能量传递效率, 进而通过能量传递效率在一定的假设条件下得到材料的量子效率. 材料中 VO_4^{3-} 的发光衰减曲线如图 7 中所示, 估算得到的不同掺杂浓度下的能量传递效率也在图中列出. 在 Yb^{3+} 掺杂浓度为 16% 时材料的能量传递效率为 86%, 因此估算得到的量子效率的上限值可以达到 186%. 但材料中也存在着制约实际能量转换效率的不利因素, 如在较高的 Yb^{3+} 掺杂浓度下, 材料中存在明显的浓度猝灭. 与估算合作能量传递效率类似, 可以通过 Yb^{3+} 离子的发光衰减曲线估算出 Yb^{3+} 离子发光猝灭的几率, 在掺杂浓度为 16% 时有 47% 的 Yb^{3+} 的能量通过猝灭中心以热的形式损失.

在此基础上, 我们还在 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 、 CaMoO_4 、 Sr_2CeO_4 等材料中发现了基于基质到 Yb^{3+} 的合作能量传递的近红外下转换现象^[63-67], 并且获得了一些非常有意义的实验结果, 如在 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 材料中 Yb^{3+} 的猝灭浓度高达 40%. 但基于合作能量传递的近红外下转换研究还面临着一些问题, 其合作能量传递的机制不像逐次能量传递那样清晰明了, 对合作能量传递的高效率也还存在着争议, 进一步的实验和

理论验证是必要的.

4 上转换生物荧光标记材料

与同样有望作为生物荧光标记材料的荧光蛋白、有机染料、量子点等材料相比, 上转换发光材料拥有诸多优点: 自荧光效应小、荧光寿命长、发射峰窄、反斯托克斯位移大等. 为了满足生物荧光标记材料的需求, 制备的上转换纳米颗粒必须单分散、粒径分布窄、尺寸小于 50 nm、形貌可控^[68,69]. 最近发展起来的, 利用油酸/油胺/十八烯作溶剂的湿化学法可以合成满足生物应用要求的纳米粒子^[70-73]. 此方法大多采用有机物作溶剂, 这样不仅可以控制反应速率, 也可以在有机分子的保护作用下减少合成的纳米粒子的团聚, 减小粒径, 提高分散性.

我们在上转换生物荧光标记材料方面也开展了一些研究工作, 形成了初步的研究成果^[74], 采用以油酸/十八烯为溶剂的湿化学法制备了亲油性的 NaYF_4 核和核/壳纳米粒子, 利用 XRD、TEM、SEM、TGA 等手段对合成的核和核/壳纳米粒子进行了结构和形貌的表征, 结果表明我们成功地合成了纯六方相的 NaYF_4 : 30% Yb^{3+} , 0.5% Tm^{3+} 核纳米粒子 (19±1 nm)、 NaYF_4 : 30% Yb^{3+} , 0.5% Tm^{3+} /NaYF₄ 核/壳纳米粒子 (22±1 nm×25±2 nm)、 NaYF_4 : 20% Yb^{3+} , 2% Er^{3+} 核纳米粒子 (17±1 nm) 和 NaYF_4 : 20% Yb^{3+} , 2% Er^{3+} /NaYF₄ 核/壳纳米粒子 (22±1 nm). EDS 结果表明合成的纳米材料中 Y^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Er^{3+} 元素的含量和初始预期的含量基本相符. 纳米粒子的热重分析 (TGA) 结果表明其表面包覆了一定量的油酸配位体, 这使得合成的纳米粒子具有亲油性. 与核纳米粒子相比, 核/壳结构纳米粒子的上转换发光显著增强: NaYF_4 : 30% Yb^{3+} , 0.5% Tm^{3+} /NaYF₄ 核/壳纳米粒子与 NaYF_4 : 30% Yb^{3+} , 0.5% Tm^{3+} 核纳米粒子相比, 蓝光发射 (473 nm) 和近红外发射 (803 nm) 分别增强了 60 和 17 倍; NaYF_4 : 20% Yb^{3+} , 2% Er^{3+} /NaYF₄ 核/壳纳米粒子与 NaYF_4 : 20% Yb^{3+} , 2% Er^{3+} 核纳米粒子相比, 绿光发射增强了 27 倍, 红光发射增强了 48 倍. 这是因为核/壳结构中的壳层保护了核内的发光中心 (尤其是核表面的发光中心) 远离粒子表面的缺陷 (缺陷可以致使非辐射弛豫增加)、表面的配位体和溶剂, 因此减少了发光猝灭, 提高了上转换发光的量子效率.

通过分子 BHMT 和高分子 PMAO 形成的交联高

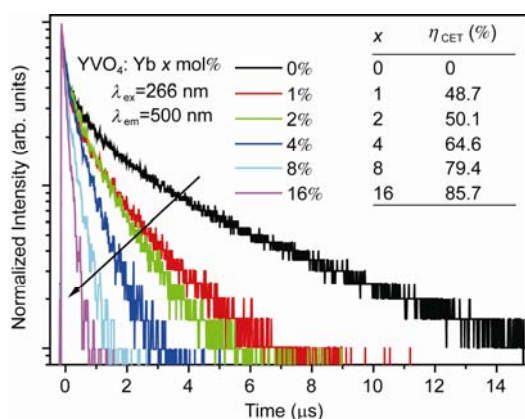


图 7 不同 Yb^{3+} 掺杂浓度下 VO_4^{3-} 发光的衰减曲线及估算得到的能量传递效率

Figure 7 The decay curves of the vanadate emission at 500 nm for $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}$ samples with various Yb^{3+} contents. The insert shows the estimated energy transfer efficiency as a function of Yb^{3+} contents.

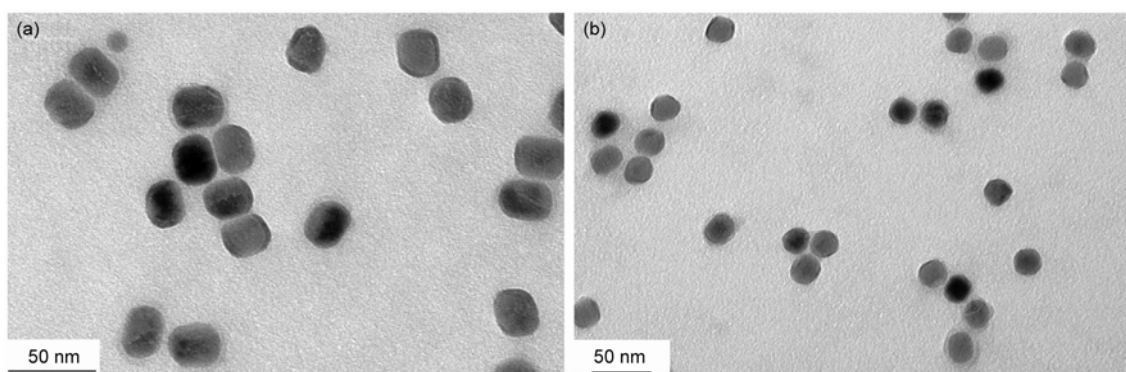


图 8 交联高分子包裹的核/壳纳米粒子的透射电镜图

(a) NaYF₄: Yb³⁺ 30%, Tm³⁺ 0.5%/NaYF₄-PMAO-BHMT; (b) NaYF₄: Yb³⁺ 20%, Er³⁺ 2%/NaYF₄-PMAO-BHMT**Figure 8** TEM images of NaYF₄: Yb³⁺ 30%, Tm³⁺ 0.5%/NaYF₄-PMAO-BHMT (a) and NaYF₄: Yb³⁺ 20%, Er³⁺ 2%/NaYF₄-PMAO-BHMT (b) nanoparticles.

分子对亲油性的核/壳纳米粒子的包裹, 实现了核/壳纳米粒子的亲水相转化. 透射电子显微镜测试结果表明交联高分子包裹的纳米粒子在水溶液中分散均匀, 没有大的团聚现象, 如图 8 所示; 傅里叶变换红外吸收谱表明当分子 BHMT 和高分子 PMAO 发生交联反应时, 自由氨基功能团中 N-H 的振动吸收峰会消失, 同时有酰胺基功能团的吸收峰出现, 说明我们成功地合成了交联高分子包裹的纳米粒子; 核磁共振谱结果证实了交联反应后油酸配位体依旧包裹于纳米粒子表面, 没有被其他配位体替代, 也间接证明了我们所述的交联高分子包裹纳米粒子过程中油酸配位体与高分子 PMAO 中的十八烯链的相互作用. 相对于高分子 PMAO, 交联高分子 PMAO-BHMT 的热解温度更高, 这也进一步证实了包裹在纳米粒子表面的交联高分子的成功合成. Zeta 电位测试表明交联高分子包裹的纳米粒子的电位动势为负值, 这是由于在交联反应过程中, 酞酸环被 BHMT 分子打开生成羧酸化合物(RCOO⁻). 交联高分子包裹的核/壳纳米粒子在各种缓冲液(PBS, TBS, SBB)、不同 pH 值溶液和血清(用于细胞培养基)中表现了很强的稳定性, 交联结构的稳定性使得交联高分子不易从包裹的纳米粒子的表面脱离. 最后为了表明交联高分子包裹的亲水性纳米粒子的生物应用性, 我们用交联高分子包裹的核/壳纳米粒子培育了人类前列腺癌细胞(LNCaP), 并在 980 nm 激光激发下, 利用荧光显微镜获得了有黄绿光发射的细胞成像, 如图 9 所示.

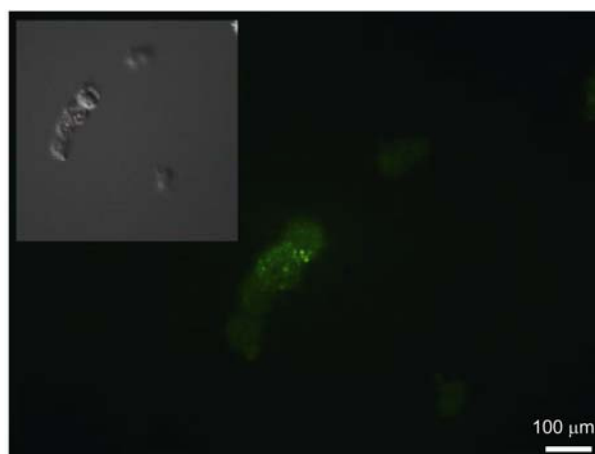
图 9 纳米粒子内在化的上转换细胞成像图($\lambda_{\text{ex}}=980 \text{ nm}$), 其中插图为亮场的细胞成像图

Figure 9 LNCaP cell imaging with 980 nm excitation, the insert shows the bright-field differential interference contrast image at the same field. Core/shell NaYF₄:Yb³⁺ 20%, Er³⁺ 2%/NaYF₄ coated with PMAO-PEG-BHMT was used for imaging the cells.

对 NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺(Er³⁺)/NaYF₄ 核/壳纳米粒子进行表面修饰, 把亲油性的纳米粒子转化为亲水性的纳米粒子, 通过对细胞的培育, 可以实现生物细胞体外的荧光标记, 也可以利用纳米粒子表面的亲水性功能团和抗体偶联, 再通过抗体和细胞的免疫反应, 实现特定生物细胞的荧光标记. 进而标记的细胞可以放入生物活体, 进行跟踪和标记. 同时在我们合成的纳米粒子中掺杂的 Er³⁺离子具有特殊的性质, 可以实现生命活动的温度探测. Er³⁺离子的热耦合能级 ²H_{11/2} 的发光(525 nm 发光带)和 ⁴S_{3/2} 的发光(545 nm 的

发光带)的强度比随温度变化明显, 并且这个发光强度比不依赖于激发光的强弱和发光中心的多少, 从而可以在实现生物荧光标记的同时也可进行温度探测, 进而得到更多的生物活动的信息. 这也是我们将要开展的研究方向之一.

5 结论

从 LED 红色荧光粉、近红外下转换材料和上转换生物荧光标记材料三个方面, 对我们实验室近期关于稀土掺杂的光谱转换材料的研究结果做了归纳和概述. 在 LED 红色荧光粉方面, 研究通过基质或掺杂离子实现对 Eu^{3+} 发光的敏化, 提高材料在近紫外波段的激发效率, 其中在 Eu^{3+} 激活的 Y_2MoO_6 红色荧光粉材料中, 通过基质电荷迁移带到 Eu^{3+} 的能

量传递, 实现了近紫外 LED 对材料的有效激发, 在相同激发条件下获得了 2.3 倍于商用 LED 荧光粉 ($\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$) 的发光强度. 在近红外下转换材料方面, 分别基于逐次能量传递和合作能量传递, 在 $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}$ 等多种材料中获得了高效的近红外下转换, 并对材料中可能存在的能量传递机制进行了深入的研究, 对材料在面向提高太阳能电池的实际应用过程中还存在的问题以及可能的解决方案进行了讨论和分析. 在上转换生物荧光标记材料方面, 合成了具有核/壳结构的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}(\text{Tm}^{3+})/\text{NaYF}_4$ 上转换纳米颗粒, 并利用高分子交联实现了从亲油性到亲水性的转化, 合成的材料在多种环境中都保持良好的稳定性, 最终成功进行了人类前列腺癌细胞的荧光标记成像.

参考文献

- 1 Tanner P A, Duan C K. Luminescent lanthanide complexes: Selection rules and design. *Coord Chem Rev*, 2010, 254: 3026–3029
- 2 Duan C K, Wen H L, Tanner P A. Local-field effect on the spontaneous radiative emission rate. *Phys Rev B*, 2011, 83: 245123
- 3 Duan C K, Reid M F. A simple model for f-d transitions of rare-earth ions in crystals. *J Solid State Chem*, 2003, 171: 299–303
- 4 Pan Z F, Duan C K, Tanner P A. Electronic spectra and crystal field analysis of Yb^{2+} in SrCl_2 . *Phys Rev B*, 2008, 77: 085114
- 5 Li Y, Wei X T, Yin M, et al. Energy transfer processes in Ce^{3+} and Tb^{3+} co-doped $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Gd}$). *Opt Mater*, 2011, 33: 1239–1242
- 6 Hu L S, Reid M F, Duan C K, et al. Extraction of crystal-field parameters for lanthanide ions from quantum-chemical calculations. *J Phys-Condes Matter*, 2011, 23: 045501
- 7 Smet P F, Parmentier A B, Poelman D. Selecting conversion phosphors for white light-emitting diodes. *J Electrochem Soc*, 2011, 158(6): R37–R54
- 8 Ye S, Xiao F, Zhang Q Y, et al. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. *Mater Sci Eng R-Rep*, 2010, 71(1): 1–34
- 9 Li Y Q, Steen J E J, Hintzen H T, et al. Luminescence properties of red-emitting $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) LED conversion phosphors. *J Alloy Compd*, 2006, 417(1–2): 273–279
- 10 Watanabe H, Kijima N. Crystal structure and luminescence properties of $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ mixed nitride phosphors. *J Alloy Compd*, 2009, 475(1–2): 434–439
- 11 Yeh C W, Hu S F, Liu R S, et al. Luminescence and density functional theory (DFT) calculation of undoped nitridosilicate phosphors for light-emitting diodes. *J Mater Chem*, 2012, 22(12): 5828–5834
- 12 Neeraj S, Kijima N, Cheetham A K. Novel red phosphors for solid-state lighting: The system $\text{NaM}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Gd}, \text{Y}, \text{Bi}$). *Chem Phys Lett*, 2004, 387: 2–6
- 13 Li H Y, Zhang S Y, Zhou S H, et al. Crystalline size effect on the energy transfer from Mo-O Groups to Eu^{3+} ions in $\text{R}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Gd}$, and Y) crystals. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 13115–13120
- 14 Zeng Q H, Pei H, Liang H B, et al. Luminescence of Eu^{3+} -activated tetra-molybdate red phosphors and their application in near-UV InGaN-based LEDs. *Mater Chem Phys*, 2009, 118(1): 76–80
- 15 Chen Y, Wang J, Su Q, et al. A host sensitized reddish-orange $\text{Gd}_2\text{MoO}_6:\text{Sm}^{3+}$ phosphor for light emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 081917
- 16 Dexter D L. Possibility of luminescent quantum yields greater than unity. *Phys Rev*, 1957, 108(3): 630–633
- 17 Piper W W, DeLuca J A, Ham F S. Cascade fluorescent decay in Pr^{3+} -doped fluorides: Achievement of a quantum yield greater than unity for emission of visible light. *J Lumines*, 1974, 8(4): 344–348

- 18 Wegh R T, Donker H, Meijerink A, et al. Visible quantum cutting in $\text{LiGdF}_4\text{:Eu}^{3+}$ through downconversion. *Science*, 1999, 283: 663–666
- 19 Vergeer P, Vlugt T J H, Meijerink A, et al. Quantum cutting by cooperative energy transfer in $\text{Yb}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4\text{:Tb}^{3+}$. *Phys Rev B*, 2005, 71: 014119
- 20 Chen Y H, Shi C S, Yan W Z, et al. Energy transfer between Pr^{3+} and Mn^{2+} in $\text{SrB}_4\text{O}_7\text{:Pr, Mn}$. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 061906
- 21 Nie Z G, Lim K S, Zhang J H et al. Pr^{3+} $^1\text{S}_0$ - Cr^{3+} energy transfer and ESR investigation in Pr^{3+} and Cr^{3+} activated $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ quantum cutting phosphor. *J Lumines*, 2009, 129: 844–849
- 22 Zhang Q Y, Huang X Y. Recent progress in quantum cutting phosphors. *Prog Mater Sci*, 2010, 55: 353–427
- 23 Trupke T, Green M A, Wurfel P. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons. *J Appl Phys*, 2002, 92(3): 1668–1674
- 24 Richards B S. Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2006, 90: 2329–2337
- 25 van der Ende B M, Linda Aartsa L, Meijerink A. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11: 11081–11095
- 26 Auzel F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids. *Chem Rev*, 2004, 104(1): 139–174
- 27 Zhang C, Sun L D, Yan C H, et al. Rare earth upconversion nanophosphors: synthesis, functionalization and application as biolabels and energy transfer donors. *J Rare Earths*, 2010, 28(6): 807–819
- 28 Li C X, Lin J. Rare earth fluoride nano-/microcrystals: synthesis, surface modification and application. *J Mater Chem*, 2010, 20: 6831–6847
- 29 Chen D Q, Wang Y S, Zheng K L, et al. Bright upconversion white light emission in transparent glass ceramic embedding $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$:beta- YF_3 nanocrystals. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 251903
- 30 Chen D Q, Wang Y S, Yu Y L, et al. Intense ultraviolet upconversion luminescence from $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$:beta- YF_3 nanocrystals embedded glass ceramic. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 051902
- 31 Li C X, Quan Z W, Lin J, et al. Shape controllable synthesis and upconversion properties of $\text{NaYbF}_4/\text{NaYbF}_4\text{:Er}^{3+}$ and $\text{YbF}_3/\text{YbF}_3\text{:Er}^{3+}$ microstructures. *J Mater Chem*, 2008, 18(12): 1353–1361
- 32 Li C X, Quan Z W, Lin J, et al. Highly uniform and monodisperse beta- NaYF_4 : Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{Eu, Tb, Yb/Er, and Yb/Tm}$) hexagonal microprism crystals: Hydrothermal synthesis and luminescent properties. *Inorg Chem*, 2007, 46(16): 16329–6337
- 33 Vetrone F, Boyer J, Capobianco J A, et al. Concentration-dependent near-infrared to visible upconversion in nanocrystalline and bulk $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$. *Chem Mat*, 2003, 15: 2737–2743
- 34 Vetrone F, Boyer J, Capobianco J A, et al. Effect of Yb^{3+} codoping on the upconversion emission in nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}$. *J Phys Chem B*, 107(5): 1107–1112
- 35 Guo H, Dong N, Zhang W P, et al. Visible upconversion in rare earth ion-doped Gd_2O_3 nanocrystals. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 19205–19209
- 36 Chen G Y, Somesfalean G, Zhang Z G, et al. Upconversion mechanism for two-color emission in rare-earth-ion-doped ZrO_2 nanocrystals. *Phys Rev B*, 2007, 75: 195204
- 37 Cao C Y, Qin W P, Zhang J S, et al. Ultraviolet upconversion emissions of Gd^{3+} . *Opt Lett*, 2008, 33(8): 857–859
- 38 Wang F, Deng R R, Liu X G, et al. Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles. *Nat Mater*, 2011, 10: 968–973
- 39 Deng K M, Duan C K, Yin M, et al. Efficient red-emitting phosphor for near-ultraviolet-based solid-state lighting. *Opt Lett*, 2011, 36(22): 4470–4472
- 40 Gürmen E, Daniels E, King J S. Crystal structure refinement of SrMoO_4 , SrWO_4 , CaMoO_4 , and BaWO_4 by neutron diffraction. *J Chem Phys*, 1971, 55: 1093–1097
- 41 Alonso J A, Rivillasa F, Martínez-Lopea M J, et al. Preparation and structural study from neutron diffraction data of R_2MoO_6 ($\text{R}=\text{Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y}$). *J Solid State Chem*, 2004, 177(7): 2470–2476
- 42 Guo C X, Li B L, He Y F, et al. High pressure effect on the luminescence spectra of Eu^{3+} in stoichiometric host microcrystals. *J Lumines*, 1991, 48&49: 489–493
- 43 Wei X T, Chen Y H, Yin M, et al. Photoluminescence characteristics and energy transfer between Bi^{3+} and Eu^{3+} in Gd_2O_3 : Eu^{3+} , Bi^{3+} nanophosphors. *Appl Phys B-Lasers Opt*, 2010, 99: 763–768
- 44 van der Ende B M, Aarts L, Meijerink A. Near-infrared quantum cutting for photovoltaics. *Adv Mater*, 2009, 21: 3073–3077
- 45 van Wijngaarden J T, Scheidelaar S, Meijerink A, et al. Energy transfer mechanism for downconversion in the (Pr^{3+} , Yb^{3+}) couple. *Phys Rev B*, 2010, 81: 155112

- 46 Chen D Q, Wang Y S, Yu Y L, et al. Near-infrared quantum cutting in transparent nanostructured glass ceramics. *Opt Lett*, 2008, 33(16): 1884–1886
- 47 Deng K M, Chen Y H, Yin M, et al. Near-infrared quantum cutting via resonant energy transfer from Pr^{3+} to Yb^{3+} in LaF_3 . *Appl Phys B-Lasers Opt*, 2011, 102: 555–558
- 48 Aarts L, van der Ende B M, Meijerink A. Downconversion for solar cells in $\text{NaYF}_4\text{:Er, Yb}$. *J Appl Phys*, 2009, 106: 023522
- 49 Eilers J J, Biner D, Meijerink A, et al. Efficient visible to infrared quantum cutting through downconversion with the Er^{3+} - Yb^{3+} couple in $\text{Cs}_3\text{Y}_2\text{Br}_9$. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 151106
- 50 Meijer J, Aarts L, Meijerink A. Downconversion for solar cells in $\text{YF}_3\text{:Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$. *Phys Rev B*, 2010, 81: 035107
- 51 Deng K M, Chen Y H, Yin M, et al. Efficient near-infrared quantum cutting in $\text{NaYF}_4\text{:Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ for solar photovoltaics. *Opt Express*, 2011 19(3): 1749–1754
- 52 Zhang Q Y, Yang C H, Pan Y X. Cooperative quantum cutting in one-dimensional $(\text{Yb}_x\text{Gd}_{1-x})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4\text{:Tb}^{3+}$ nanorods. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 021107
- 53 Zhang Q Y, Yang C H, Jiang Z H, et al. Concentration-dependent near-infrared quantum cutting in $\text{GdBO}_3\text{:Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ nanophosphors. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 061914
- 54 Wang Y H, Xie L C, Zhang H J. Cooperative near-infrared quantum cutting in $\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ codoped polyborates $\text{La}_{0.99-x}\text{Yb}_x\text{BaB}_9\text{O}_{16}\text{:Tb}_{0.01}$. *J Appl Phys*, 2009, 105: 023528
- 55 Yuan J L, Zeng X Y, Zhao J T, et al. Energy transfer mechanisms in $\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ codoped Y_2O_3 downconversion phosphor. *J Phys D-Appl Phys*, 2008, 41: 105406
- 56 Ye S, Zhu B, Qiu J R, et al. Infrared quantum cutting in $\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ codoped transparent glass ceramics containing CaF_2 nanocrystals. *Appl Phys Lett*, 2008 92: 141112
- 57 Chen D Q, Wang Y S, Yu Y L, et al. Quantum cutting downconversion by cooperative energy transfer from Ce^{3+} to Yb^{3+} in borate glasses. *J Appl Phys*, 2008 104: 116105
- 58 Zhou J J, Teng Y, Qiu J R, et al. Broad-band excited quantum cutting in Eu^{2+} - Yb^{3+} co-doped aluminosilicate glasses. *J Electrochem Soc*, 2010, 157(8): B1146–B1148
- 59 Wei X T, Zhao J B, Yin M, et al. Quantum cutting downconversion by cooperative energy transfer from Bi^{3+} to Yb^{3+} in Y_2O_3 phosphor. *Chin Phys B*, 2010 19(7): 077804
- 60 Huang X Y, Zhang Q Y. Near-infrared quantum cutting via cooperative energy transfer in $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Bi}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphors. *J Appl Phys*, 2010, 107: 063505
- 61 Teng Y, Zhou J J, Qiu J R, et al. Efficient broadband near-infrared quantum cutting for solar cells. *Opt Express*, 2010, 18(9): 9671–9676
- 62 Wei X T, Huang S, Yin M, et al. Energy transfer mechanisms in Yb^{3+} doped YVO_4 near-infrared downconversion phosphor. *J Appl Phys*, 2010, 107: 103107
- 63 Deng K M, Li L, Yin M, et al. Near infrared quantum cutting in Yb^{3+} doped $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ phosphor with a high quenching concentration. *J Nanosci Nanotechnol*, 2011, 11(11): 9489–9493
- 64 Cao X Q, Li L, Chen Y H, et al. $\text{CaMoO}_4\text{: x\% Yb}^{3+}$: A novel near-infrared quantum-cutting phosphors via cooperative energy transfer. *J Nanosci Nanotechnol*, 2011, 11(11): 9543–9549
- 65 Zhou R, Wei X T, Yin M, et al. Ultraviolet to near-infrared downconversion in Yb^{3+} -doped Sr_2CeO_4 . *Phys Status Solidi B-Basic Solid State Phys*, 2012, 249(4): 818–823
- 66 Zhou R, Kou Y, Yin M, et al. Broadband downconversion based near-infrared quantum cutting via cooperative energy transfer in $\text{YNbO}_4\text{:Bi}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ phosphor. *Appl Phys B-Lasers Opt*, 2012, 107: 483–487
- 67 Wei X T, Jiang G C, Yin M, et al. Near-infrared downconversion through energy transfer from VO_4^{3-} group to Yb^{3+} in Yb^{3+} doped $\text{YP}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$. *Appl Phys B-Lasers Opt*, doi: 10.1007/s00340-012-4892-1
- 68 Wang F, Liu X G. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 976–989
- 69 Wang G F, Peng Q, Li Y D. Lanthanide-doped nanocrystals: Synthesis, optical-magnetic properties, and applications. *Accounts Chem Res*, 2011, 44(5): 322–332
- 70 Zhang Y W, Sun X, Yan C H, et al. Single-crystalline and monodisperse LaF_3 triangular nanoplates from a single-source precursor. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 3260–3261
- 71 Mai H X, Zhang Y W, Yan C H, et al. High-quality sodium rare-earth fluoride nanocrystals: Controlled synthesis and optical properties. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 6426–6436
- 72 Mai H X, Zhang Y W, Yan C H, et al. Highly efficient multicolor up-conversion emissions and their mechanisms of monodisperse

- NaYF₄:Yb,Er core and core/shell-structured nanocrystals. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 13721–13729
- 73 Pichaandi J, Boyer J C, van Veggel F C J M, et al. Two-photon upconversion laser (scanning and wide-field) microscopy using Ln³⁺-doped NaYF₄ upconverting nanocrystals: A critical evaluation of their performance and potential in bioimaging. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 19054–19064
- 74 Jiang G C, Pichaandi J, van Veggel F C J M, et al. An effective polymer cross-linking strategy to obtain stable dispersions of upconverting NaYF₄ nanoparticles in buffers and biological growth media for biolabeling applications. *Langmuir*, 2012, 28: 3239–3247

Rare-earth doped optical spectral conversion materials with their applications

WEI XianTao, JIANG GuiCheng, DENG KaiMo, CHEN YongHu,
DUAN ChangKui & YIN Min*

Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Based on the research work carried out in our laboratory in recent years, we focus on three categories of rare-earth doped spectral conversion materials, i.e., red phosphor for white-LED lighting, near-infrared downconversion materials and upconversion nanosized biological fluorescent labeling materials. Our work on the red phosphor for white-LED has been mainly focused on Eu³⁺ doped materials, and the energy transfer from sensitizers to Eu³⁺ ions is investigated in order to enhance the efficiency under the excitation of near-ultraviolet light. For the purpose of enhancing the efficiency of silicon-based solar cells, we have carried out the studies on near-infrared downconversion materials based on stepwise and cooperative energy transfer mechanisms and have clarified the downconversion mechanisms in NaYF₄:Ho³⁺, Yb³⁺ and YVO₄:Yb³⁺ materials. Biological fluorescent labeling is another important application of luminescent materials, which has some stringent requirements on the materials, such as the nanoparticle size, water-solubility, non-toxicity and luminescent efficiency. In our recent work, core/shell NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺(Tm³⁺)/NaYF₄ UCNPs have been successfully synthesized and transferred to aqueous phase by coating a cross-linked PMAO polymer. The cross-linked core/shell nanoparticles are very stable for several days, and are successfully internalized into human prostate cancer cells, which substantiates the utility of these nanoparticles in biolabeling applications. To sum up, due to significant existing and potential applications in biological and chemical sensing, new energy resources, energy saving and environmental protection, rare-earth doped spectral conversion materials have been attracting extensive attention. The future of rare-earth doped optical spectral conversion materials would be bright.

optical spectral conversion materials, rare-earth luminescent, upconversion, LED phosphors

PACS: 78.55.-m, 78.55.Hx

doi: 10.1360/132012-783