

# 激光与光电子学进展

## 日光激发无机 UVC 上转换发光材料的研究

尹知谦, 吕品书, 朱铮, 杨艳民\*

河北大学物理科学与技术学院河北省光电信息与材料重点实验室, 河北 保定 071002

**摘要** 可见光光源,特别是低激发密度的可见光光源,如半导体LED、荧光灯及太阳光,激发的紫外光C段(UVC)上转换材料在无感标识与防伪、光催化、生物和城市环境领域的抗菌等方面具有巨大的应用潜力。可见光激发UVC上转换材料要求:发光中心第一激发态具有较长的能级寿命,且能有效吸收可见光光子;基质材料能有效透过可见光和UVC。由于外层电子的屏蔽作用,稀土离子具有丰富的、寿命较长的能级;高带隙无机材料可以有效透过UVC,因此稀土离子掺杂的无机发光材料是可见光激发UVC上转换荧光体的理想选择。然而可见光激发UVC上转换荧光体较低的发射效率限制了应用,如何提高低激发密度下的UVC上转换功率是当前面临的最大难题。着重介绍可见光激发的UVC上转换材料发展过程,当前的可见光激发UVC上转换的研究现状,低激发密度研究领域面临的挑战、解决途径和方法。

**关键词** 材料; 稀土掺杂材料; 上转换; 短波紫外光; 低密度光源; 太阳光

中图分类号 O434.2

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.1516013

## Sunlight-Excited Inorganic UVC Upconversion Luminescent Materials

Yin Zhiqian, Lü Pinshu, Zhu Zheng, Yang Yanmin\*

*Hebei Key Laboratory of Optic-Electronic Information and Materials, College of Physics*

*Science & Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China*

**Abstract** Ultraviolet C(UVC) upconversion phosphors excited by visible light sources, particularly those with low excitation densities, such as semiconductor LED, fluorescent lamps, and sunlight, have great potential in nonsensitive labeling, anticounterfeiting, photocatalysis, and biological and urban environmental antimicrobial fields. To achieve visible light excitation, UVC upconversion phosphors require a long energy level lifetime in the first excited state, the ability to effectively absorb visible light photons, and a host material that can effectively transmit visible light and UVC. Rare-earth ions are shielded by their outer electrons and have abundant energy levels with a long lifetime; inorganic materials with high band gaps can effectively penetrate UVC. Therefore, inorganic luminescent materials doped with rare-earth ions are ideal choices for UVC upconversion phosphors owing to visible light excitation. However, their low UVC upconversion emission power limits their application. Thus, the greatest problem currently faced is improving the UVC upconversion power under low excitation densities. This work focuses on the development of UVC upconversion phosphors for visible light excitation, the current research status, and research solutions and methods in the field of low excitation densities.

**Key words** materials; rare-earth-doped material; up-conversion; ultraviolet C; low density light source; sunlight

**OCIS codes** 160.5690; 040.7190; 300.6540

收稿日期: 2021-04-01; 修回日期: 2021-04-26; 录用日期: 2021-05-12

基金项目: 国家自然科学基金(11974097)、河北省自然科学基金(A20192010732)

通信作者: \*mihuyym@163.com

## 1 引言

太阳光被大气层中的臭氧吸收后,到达地球表面的光没有波长在 200~280 nm 的紫外光 C 段(UVC),导致生物在进化过程中没有形成对此波段光的有效防御机制<sup>[1]</sup>。UVC 能够破坏微生物机体细胞中的脱氧核糖核酸(DNA)或核糖核酸(RNA)的分子结构,造成生长性细胞死亡和(或)再生性细胞死亡,从而达到杀菌消毒的效果,因此 UVC 被广泛应用在医疗和环境卫生领域<sup>[2]</sup>。UVC 波长短,通过物体时容易被物体散射和吸收,但它的穿透深度很浅,因此只能杀死暴露在外面较浅位置的细菌;而对物体中深层的细菌无能为力,且容易造成二次污染。上转换过程可以把低能光转换为高能光,通过上转换过程实现 UVC 发射是一个很好的策略,此策略具有一些独特优势<sup>[3]</sup>。采用可见光激发,可以有效激发较大尺寸的透明介质、增大激发深度、提高激发效率,可以用于深层灭菌、污水处理、透明器皿内部灭菌等<sup>[1]</sup>;由于上转换是非线性过程,要产生较强的上转换发射往往需要采用激发密度高的固体激光作为激发源,该激发源的激发密度高、准直性好,但较小的激发面积限制了它的应用;而大面积杀菌时需要较低激发密度的照明光源,如 LED、荧光灯或太阳光。

本文综述上转换发光文献报道,理清上转换发光产生和发展的轨迹,揭示上转换发光的机理、性质及制约上转换发光效率的影响因素,并提出可行的解决方案。

## 2 高密度激光激发下上转换发光的研究

20 世纪 60 年代,研究者就已经发现了与反斯托克斯热不同的热能辐射,它们属于激发态电子跃迁到更高激发态能级的上转换过程<sup>[4]</sup>。1966 年, Auzel<sup>[5-6]</sup>提出了非常有效的能量传递上转换机制,它是基于两个激发态离子之间的能量传递过程。之后他<sup>[7-9]</sup>对稀土离子掺杂的上转换材料的机理进行了详细研究,进一步提出了激发态吸收、能量传递及光子雪崩上转换等发光机制。上转换过程属于非线性过程,需要多个光子参与,一般要求激发源有较高的激发密度。在激光出现之前,采用黑体辐射光源激发,但是其密度较低,很难有效地实现上转换发射。随着近红外固体激光

的广泛应用,发现上转换效应在稀土离子掺杂的材料中普遍存在<sup>[10-11]</sup>。近年来,随着体积较小的近红外二极管不断发展(功率不断提高,价格不断降低),近红外二极管泵浦的近红外到可见光上转换发光材料在很多领域得到了广泛应用。近红外光可以穿透肌体,在生物标示、癌症治疗和蛋白质分离等方面有着广泛的应用前景<sup>[12-22]</sup>。紫外上转换发光在环境卫生领域具有较好的应用前景,因此引起了研究者的普遍关注。其中, Qin 等<sup>[13,23]</sup>报道了在 980 nm 半导体激光器激发下  $Gd^{3+}$  和  $Tm^{3+}$  的 UVC 上转换发射;香港城市大学余兆丰、深圳大学阮双琛、成都科技大学和昆明理工大学徐旭辉研究组报道了  $Gd^{3+}$  和  $Tm^{3+}$  的紫外激光发射<sup>[24-27]</sup>。然而,近红外光泵浦的紫外上转换发射过程需要三个以上的光子参与,无论是激发态吸收型还是能量传递型,这个波段光的上转换发射都很难实现。

随着固体激光器的广泛使用,可见光激光功率不断提升。由于可见光激发产生 UVC 只需要两个光子参与,比多光子更容易实现,研究者开始关注可见光激发的紫外上转换过程。吉林大学蒋占魁、哈尔滨工业大学张治国及伯南布哥联邦大学 Rátiva 实验组<sup>[28-33]</sup>研究报道了可见光激发下  $Er^{3+}$  和  $Pr^{3+}$  的紫外发射,证明它们都来自上转换过程。香港城市大学王锋实验组<sup>[34]</sup>报道了蓝光到紫光激光发射是有效的。

由于上转换内在的发光机制,上转换过程几乎都是在激光激发下实现的。红外到可见光上转换发射被广泛用在医疗卫生领域,要求穿透肌体组织,然而过高的激发密度会造成组织损伤。可见光到紫外上转换可用于杀菌消毒和光催化,但高激发密度的激光通常激发面积都很小,这也限制了应用。因此在普通光源如荧光灯、LED 灯乃至太阳光激发下实现上转换更有意义,但这需要在低激发密度下有较强的上转换发射。这无疑需要知道激发密度对上转换发射强度、效率的影响。

上转换发射功率测试由于没有统一的标准,不同实验组给出的结果往往都无法比较。主要原因是没有统一的标准样品,另外积分球的结构不同,系统误差也不一样。基于自建的上转换效率测试系统,详细研究了多种  $Yb^{3+}-Er^{3+}$  掺杂的上转换材料的上转换发射功率、效率和激发密度的关

系<sup>[35]</sup>。图 1(a)为上转换效率测试系统结构图,重要特征是采用了大积分球,样品放在积分球中央。这样做一方面减小了测试样品作为非散射体所带来的影响,另一方面降低了移动样品时所造成的误差,并降低了发射光二次激发产生上转换发射的可能性。图 1(b)、(c)为不同掺杂浓度下 BaGd<sub>2</sub>ZnO<sub>5</sub>:Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>在不同激发功率密度下的上转换发射功率和效率。可以看出:随着激发密度提高,上转换发射功率随着激发光功率的平方增加,而后一次方增加,达到最大后开始衰减;随掺杂浓度增加,最高上转换发射功率向低激发密度端移动,上转换发射强度相对降低;上转换效率是激发密度的函数,单纯谈效率没有意义。Pollnau 等<sup>[36]</sup>从理论上提出了激发功率与上转换发射功率

的关系。本实验组利用速率方程分析 Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>传递机制,根据自发辐射在第一激发态消布居过程中的作用,把激发密度分为两种:低激发,即自发辐射是第一激发态主要消布居过程;强激发,即激发态吸收和能量传递是第一激发态主要消布居过程。根据上转换发射,主要机制分为能量传递型和激发态吸收型。结果表明无论是激发态吸收型还是能量传递型,在低激发密度下,上转换发射强度与激发光密度平方成正比;在强激发密度下,则与激发光的一次方成正比<sup>[37-39]</sup>。因此,上转换发射功率都是随激发密度的增加而增大,先是二次方关系,然后变成一次方关系,达到最大值后衰减,如图 1(b)所示。另外一些材料,如 BaGd<sub>2</sub>ZnO<sub>5</sub>:Pr<sup>3+</sup>,当激发密度较高时,就会产生连续的白光,

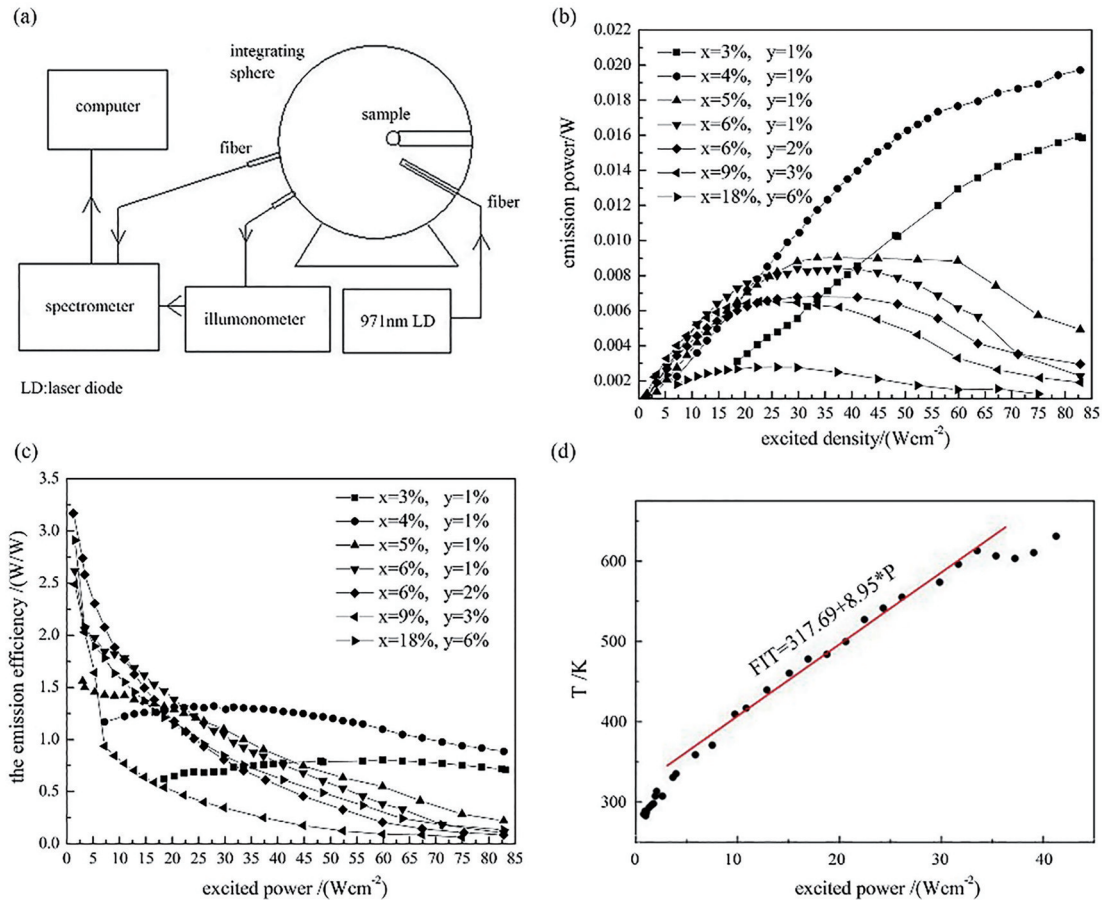


图 1 上转换荧光粉发射功率、效率和基质内部温度与激发密度的关系<sup>[35, 37, 40]</sup>。(a)上转换荧光粉效率测试的实验装置;(b)激发光密度与发射光功率的关系,其中  $x$  和  $y$  分别为掺杂 Yb<sup>3+</sup> 和 Er<sup>3+</sup> 的浓度;(c)激发光密度与发射效率的关系;(d)激发光密度与基质内部温度的关系

Fig. 1 Relationship of the emission power and efficiency of up-conversion phosphors, host internal temperature, and excitation density<sup>[35, 37, 40]</sup>. (a) Experimental setup for measuring the efficiency of the up-conversion phosphors; (b) relationship between emission light power and excitation light density ( $x$  and  $y$  represent the concentration of doped Yb<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup>, respectively); (c) relationship between emission efficiency and excitation light density; (d) relationship between host internal temperature and excitation light density

这可能是发光中心吸收较高热量后局部温度升高导致缺陷发光的缘故。根据上转换测温方法,给出了激发密度与温度的关系,如图 1(d)所示,可以看出局部温度短时间可以达到 600 K<sup>[40]</sup>。浙江大学邱建荣实验组详细综述了这一现象<sup>[41]</sup>。同时,利用自制的上转换效率测试系统,分析了 Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>在不同基质材料上的上转换发射功率。分析结果表明,有些材料在较低密度下有较高的发射功率,而有的材料在高激发密度下有较高的效率,这无疑与基质的组成、结构和掺杂有关,因此要根据实际需要选择不同的基质上转换材料。

### 3 低密度光源激发下 UVC 上转换发光的研究及进展

非激光光源激发下产生的紫外光在杀菌方面更有意义。最早在 2011 年,美国 Jae-Hong Kim 实验组<sup>[42]</sup>用 13 W 功率荧光灯(加 400 nm 截止片)代替 488 nm 波长激光器照射 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Pr<sup>3+</sup>,Li<sup>+</sup>薄膜。该方法获得了较好的杀菌效果,Jae-Hong Kim 认为是荧光灯激发上转换材料产生 UVC 发射导致的。2014 年,Jae-Hong Kim 实验组<sup>[43]</sup>改进了实验条件,把薄膜材料换成了陶瓷材料,杀菌效果提高了 4 倍。之后该实验组<sup>[44-45]</sup>详细地探究了发光机理。

通过简单计算,可以比较在距离 1 W 光纤激光器和荧光灯 10 cm 处的 1 cm<sup>2</sup>面积上所接收的有效激发光能量。光纤激光器激发光的能量密度为

$$P_{\text{laser}} = \frac{1}{\pi \times (10 \times 0.22)^2} = 65.7 \text{ mW/cm}^2, \quad (1)$$

式中:“0.22”是厂家提供的发散角数据。荧光灯的能量密度为

$$P_{\text{bulb}} = \frac{1}{4\pi \times 10^2 \times 20} = 0.04 \text{ mW/cm}^2, \quad (2)$$

式中:“20”为可见光波长 400 nm 与有效波长宽度 20 nm 之比。数据表明,光纤激光器的激发密度是荧光灯的 1642 倍。综上所述,在这样低的激发密度下产生上转换发射的效率是很低的,Jae-Hong Kim 实验组<sup>[42-43]</sup>给出的 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Pr<sup>3+</sup>的 UVC 上转换效率仅有 0.0019%。值得一提的是,Jae-Hong Kim 实验组<sup>[42-43]</sup>并没有给出在荧光灯激发下的 UVC 发射光谱,上转换效率是通过细菌灭活推算出来的,或者说没有直接证据证明在荧光灯激发下产生了 UVC 发射。稀土离子发光中心吸收波长范围较小,与荧光灯相比,LED 灯是单色光且与稀土离子吸收匹配

较好,全部能量都能被有效吸收,更适合作激发源。同样通过简单计算,得到在距离 1 W 功率 LED 10 cm 处 1 cm<sup>2</sup>面积上所接收的有效激发光的能量密度为

$$P_{\text{LED}} = \frac{1}{2\pi \times 10^2} = 1.59 \text{ mW/cm}^2. \quad (3)$$

数据表明 LED 的有效激发光能量密度是荧光灯的 40 倍。文献<sup>[46]</sup>首次报道了 300 mW 蓝光(450 nm)LED 激发下 Er<sup>3+</sup>在 BaGd<sub>2</sub>ZnO<sub>5</sub>基质上实现了 UVC 上转换发射,并获得了清晰的发射光谱,如图 2 所示。发射光谱与激光激发稍有不同,由于发射光谱很弱,缺少有效手段证明它确实来自上转换过程。

如果能把太阳光中含量最多的可见光转换为 UVC 来处理大范围的污染,无疑是一个理想的方案。为了证明太阳光激发实现 UVC 上转换的可行性,对 1 W 荧光灯和太阳光的能量密度进行比较。1 W 荧光灯的可见光在 10 cm 处的能量密度为 0.16 mW/cm<sup>2</sup>;太阳光到达地球大气上界的光辐射为 136.6 mW/cm<sup>2</sup>,其中可见光所占的比例为 45.8%,可见光部分的能量密度为 62.6 mW/cm<sup>2</sup>。比较结果表明,太阳光能量密度大约是 391 W 荧光灯在 10 cm 处的能量密度。尽管得到的数据是大气上界太阳光直射的理论值,到达地面的太阳光经过大气的散射和吸收后能量比大气上界小得多,同时辐射能量还与观察点所在地理位置和所处的季节有关。实验结果还表明,用太阳光作激发源还是比用荧光灯有效的。采用太阳光作为激发源的另一个优势在于它本身不含 UVC,则测到的波段光一定来自材料本身。光谱仪很难测到较弱的 UVC,原因有:上转换效率普遍较低,导致光源中即使有很弱的紫外光都有很大影响;光谱仪通过光栅分光,降低了可探测的紫外强度。基于此,创造性地采用日盲相机替代光谱仪。日盲相机的核心部件是一个 240~280 nm 带通片,不需要光栅分光,对 UVC 有较强的探测能力。发现在太阳光激发下,特别是在经聚光后的太阳光激发下 LiYF<sub>4</sub>:Pr<sup>3+</sup>上转换荧光材料有较强的 UVC 信号。测试的地点位于东经 115.522533°,北纬 38.876309°的河北大学,时间是夏天正午,万里无云,太阳最好的时候。为了证明 LiYF<sub>4</sub>:Pr<sup>3+</sup>受日光激发辐射的 UVC 来自上转换过程,采用了 488 nm LED 激光激发样品作为比较,如图 3(b)所示。图 3(d)为样品在日光激发下日盲相机探测到的结果,结果表明不论是日光激发还是 488 nm LED 激光器激发,UVC 的发射均来自上转

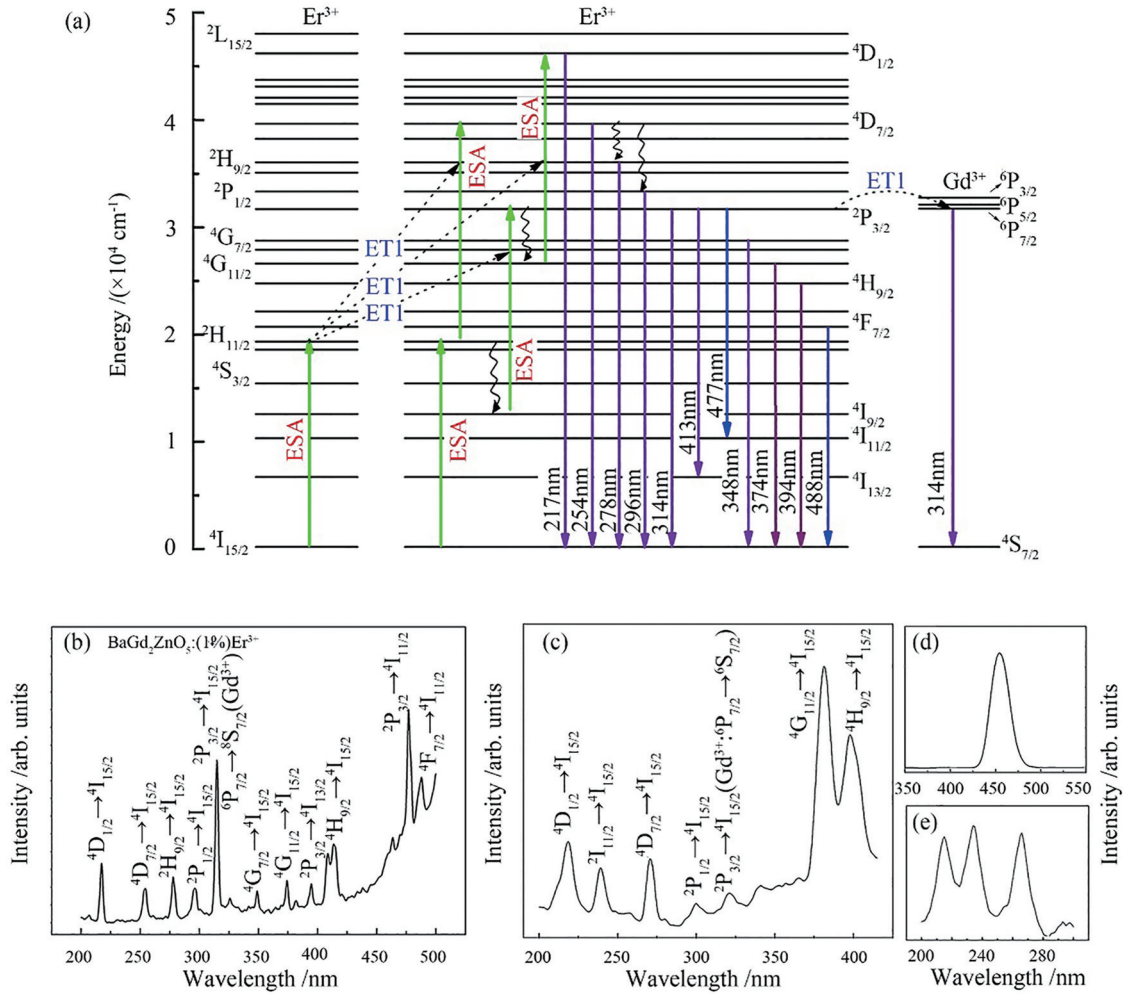


图 2 Er<sup>3+</sup> 掺杂 BaGd<sub>2</sub>ZnO<sub>5</sub> 在可见光激发下的 UVC 上转换发射性质<sup>[46]</sup>。(a) 532 nm 固态激光激发产生紫外发射的上转换机制；(b) Er<sup>3+</sup> 掺杂 BaGd<sub>2</sub>ZnO<sub>5</sub> 在 532 nm 固态激光激发下的上转换荧光光谱；(c) Er<sup>3+</sup> 掺杂 BaGd<sub>2</sub>ZnO<sub>5</sub> 在 460 nm LED 激发下的上转换荧光光谱；(d) 蓝光 LED 的发射光谱；(e) Er<sup>3+</sup> 掺杂 BaGd<sub>2</sub>ZnO<sub>5</sub> 被封装在蓝色 LED 中的紫外发射光谱

Fig. 2 UVC up-conversion emission properties of Er<sup>3+</sup> doped BaGd<sub>2</sub>ZnO<sub>5</sub> under visible light excitation<sup>[46]</sup>. (a) Up-conversion mechanism of the UV emission produced by a 532 nm solid-state laser excitation; (b) up-conversion fluorescent spectrum of Er<sup>3+</sup> doped BaGd<sub>2</sub>ZnO<sub>5</sub> under a 532 nm solid-state laser excitation; (c) up-conversion fluorescent spectrum of Er<sup>3+</sup> doped BaGd<sub>2</sub>ZnO<sub>5</sub> under a 460 nm LED excitation; (d) measured emission spectrum of blue LED; (e) UV emission spectrum of blue LED encapsulated with Er<sup>3+</sup> doped BaGd<sub>2</sub>ZnO<sub>5</sub>

换过程。但与 488 nm LED 激光激发上转换相比，太阳光在高密度下紫外光发射强度趋于饱和，这是太阳光的热造成的<sup>[47]</sup>。上述数据证明太阳光激发能有效产生 UVC 上转换发射。

通过日盲相机，可以方便地筛选性能较好的 UVC 上转换荧光材料。发现与 Er<sup>3+</sup> 比，Pr<sup>3+</sup> 更能有效地产生 UVC 发射，这是因为 Pr<sup>3+</sup> 上转换发射来自 4f5d 能级，它的发射截面更大。因此把搜索范围限定在 Pr<sup>3+</sup> 掺杂的样品。分析了 Pr<sup>3+</sup> 掺杂的玻璃样品、玻璃微晶和晶体，发现硼酸盐和磷酸盐玻璃有较强上转换发射，含 Si 多的硅酸盐玻璃有较强的上

转换发射，如图 4(e)~(k) 所示。探讨结果表明，产生 UVC 一般在高带隙基质，这是因为 Pr<sup>3+</sup> 的 4f5d 能级要发射 UVC，要求 4f5d 能级低于 <sup>1</sup>S<sub>0</sub> 能级，同时高于能够实现 280 nm 发射的能级。如图 4(l) 所示，与玻璃基质相比，氟化物晶体有较强的 UVC 发射，一方面是晶体材料的晶体场强有利于稀土离子 UVC 发射，另一方面是高带隙有利于 UVC 传输。粉体材料上转换发射功率一般高于玻璃材料的原因是玻璃材料对可见光的高透过率不利于激发光的吸收，同时玻璃材料的晶体场弱，不利于产生较强的发射。

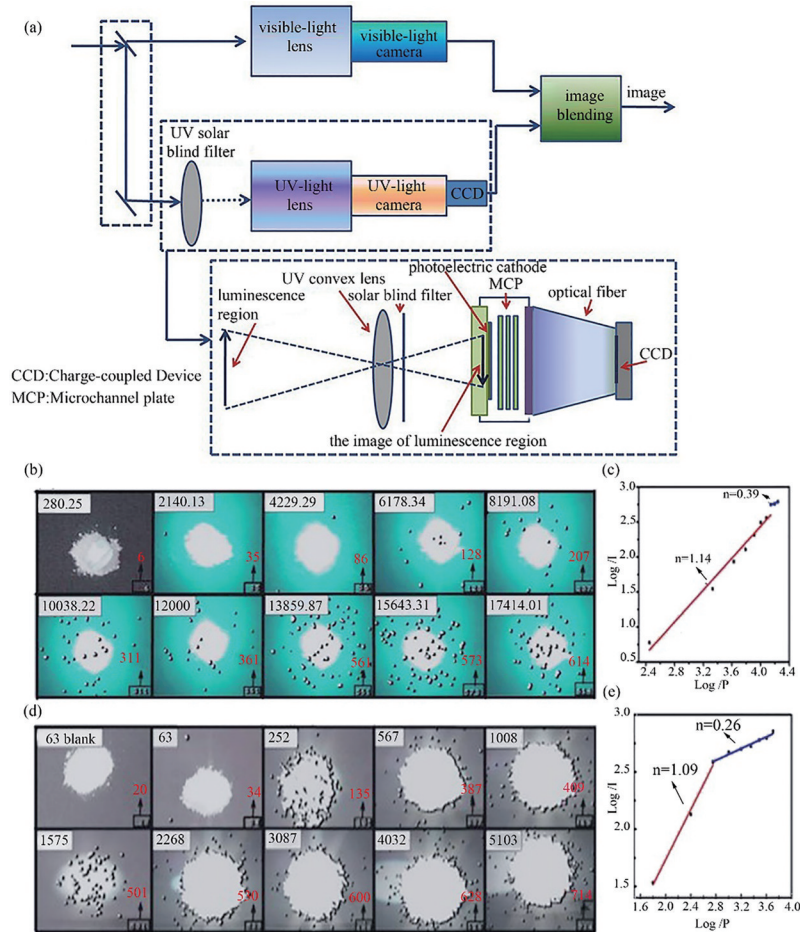


图 3 使用日盲相机观察  $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$  在太阳光激发下的 UVC 上转换发射<sup>[47]</sup>。(a)日盲紫外成像仪的基本工作原理及紫外通道成像原理;(b)(d)不同激发密度的蓝光 LED 和太阳光激发下  $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$  的紫外图像(左上标为激发密度,右下标为 UVC 发射光子数);(c)(e)蓝光 LED 和太阳光激发功率与发射强度的对数关系

Fig. 3 UVC up-conversion emission of  $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$  under the excitation of sunlight using solar-blind camera<sup>[47]</sup>. (a) Basic working principle of solar-blind camera and ultraviolet channel imaging principle; (b)(d) UV images of  $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$  excited by blue LED with different excitation density and sunlight (the upper left subscript is the excitation density, the lower right subscript is the photon count emitted in UVC); (c)(e) logarithmic relationship between excitation power and emission intensity of blue LED and sunlight

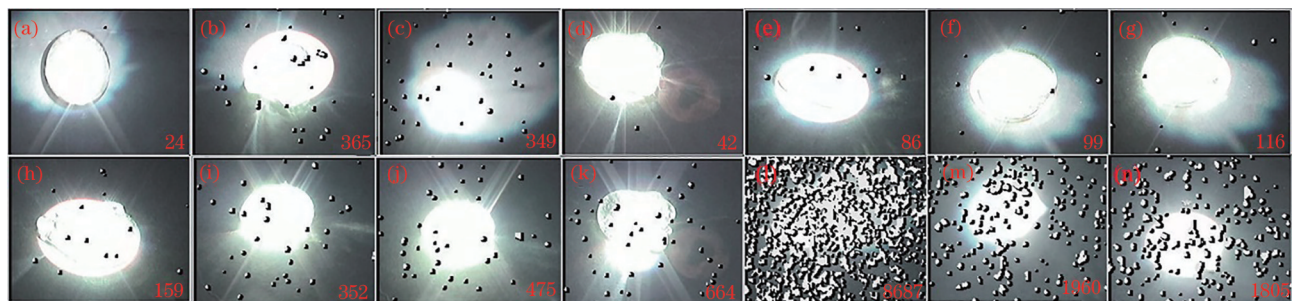


图 4  $\text{Pr}^{3+}$  掺杂玻璃和晶体材料在太阳光激发下的紫外图像,数字为 UVC 发射光子数。(a)碲酸盐玻璃;(b)硅酸盐玻璃;(c)磷酸盐玻璃;(d)硼酸盐玻璃;(e)~(k)硅硼玻璃,硅的含量为 20%,30%,40%,50%,60%,70%,80%;(l)~(n)  $\text{KLu}_2\text{F}_7$  晶体,  $\text{Pr}^{3+}$  的含量为 1%,2%,3%

Fig. 4 UV images of  $\text{Pr}^{3+}$  doped glass and crystal samples excited by sunlight (number is the photon count emitted in UVC). (a) Tellurite glass; (b) silicate glass; (c) phosphate glass; (d) borate glass; (e)–(k) borosilicate glass, silicon content is 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%; (l)–(n)  $\text{KLu}_2\text{F}_7$  crystals, the  $\text{Pr}^{3+}$  content is 1%, 2%, 3%

探究了各种高带隙基质的粉体材料上转换性质,获得高效的发光材料  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ <sup>[48]</sup>,如图 5 所示。由于它有较高的发射强度,能够测试它的效率,并探讨它在共聚焦显微镜上的应用。考虑到玻

璃可以做成光纤,光纤有粉体和晶体不可替代的优势。如图 6 所示,用激光把  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Pr}^{3+}$  熔融成玻璃微晶,研究了它的发光性质,它有望应用于紫外光纤基质<sup>[49]</sup>。

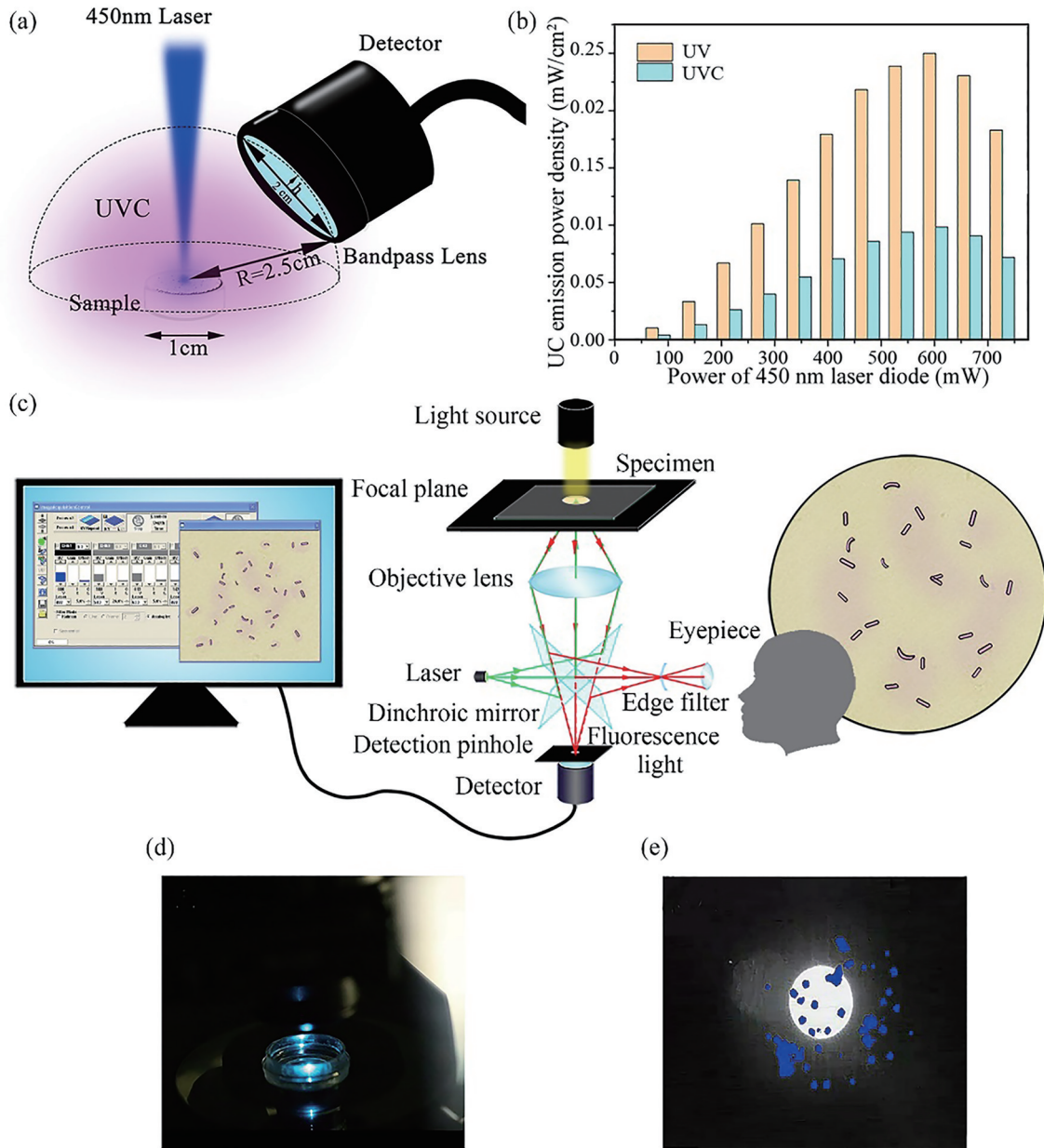


图 5  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Pr}^{3+}$  上转换荧光材料的上转换发射功率测试及应用<sup>[48]</sup>。(a) 上转换紫外发射功率测量原理; (b) 不同功率 450 nm 激光激发下  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Pr}^{3+}$  的上转换发射功率密度; (c) UVC 上转换荧光粉涂覆的共聚焦显微镜实时观察微生物在 UVC 照射下的反应的设计方案; (d) 488 nm 激光照射下, 共聚焦显微镜探测到的涂覆在载玻片上  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Pr}^{3+}$  的图片; (e) 日盲相机探测到的 UVC 光子照片

Fig. 5 Up-conversion emission power measurement and application of  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Pr}^{3+}$  up-conversion fluorescent materials<sup>[48]</sup>. (a) Schematic for Up-conversion UV emission power measurement; (b) up-conversion emission power density of  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Pr}^{3+}$  excited by 450-nm laser with different power; (c) design scheme of a confocal microscope for real-time observation of the microorganisms under UVC irradiation using coverslips coated with UVC up-conversion phosphors; (d) image of  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Pr}^{3+}$  coated slides detected by the confocal microscope under 488-nm laser irradiation; (e) image of UVC photon detected by a solar-blind camera

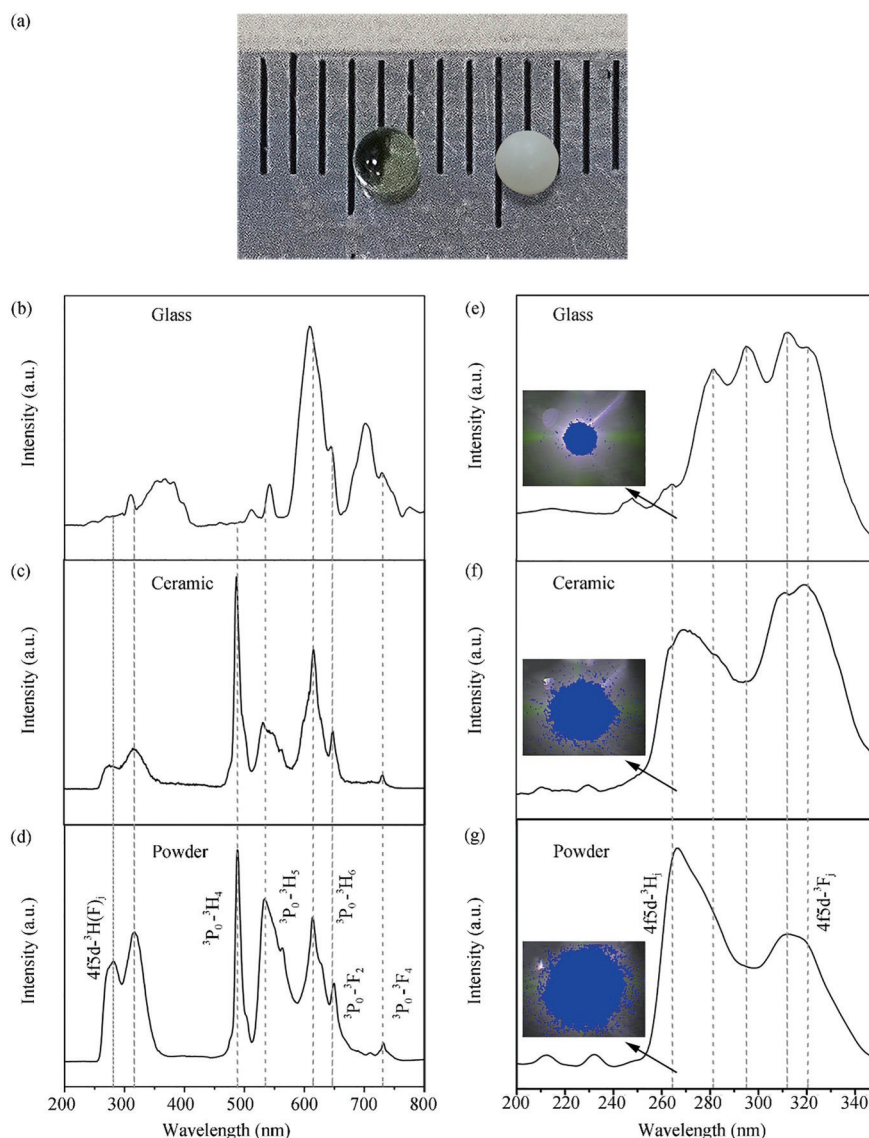


图 6  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Pr}^{3+}$  玻璃态荧光体的照片和发光性质<sup>[49]</sup>。(a)玻璃态荧光体的照片;(b)~(d) X射线激发的  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Pr}^{3+}$  在玻璃、陶瓷和粉末状态下的发射光谱;(e)~(g) 450 nm 激光激发的  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Pr}^{3+}$  在玻璃、陶瓷和粉末状态下的发射光谱,插图为日盲相机监测的紫外图片

Fig. 6 Morphology and luminescence properties of  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Pr}^{3+}$  glassy phosphor<sup>[49]</sup>. (a) Glassy phosphor image; (b)–(d) emission spectra of  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Pr}^{3+}$  excited by X-ray under glass, ceramic, and powder states, respectively; (e)–(g) emission spectra of  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4:\text{Pr}^{3+}$  excited by 450-nm laser under glass, ceramic, and powder states, respectively, insert shows the UV images monitored by solar blind camera

## 4 结论与展望

综述了稀土离子掺杂无机可见光到 UVC 上转换发光材料的意义和研究进展,提出了制约上转换发光效率的影响因素,给出了可行的解决方案。

稀土离子是目前唯一可以实现可见光 UVC 发射的发光中心,这是因为它 f 层电子受到外层电子的屏蔽作用,有较长寿命的能级。相对于近红外能

级,可见光能级的寿命通常较短,同时吸收截面和发射截面较小,不利于上转换发射。可见光发射能级与基态能级的能级差较大,多声子无辐射弛豫不是主要的消布居过程,因此不能通过降低基质声子能量的方法来提高能级寿命,导致可见光激发 UVC 上转换发射效率远低于近红外到可见光上转换发射效率。因此,提高稀土离子  $\text{Pr}^{3+}$  的吸收截面是提高 UVC 上转换效率的唯一有效途径。 $\text{Yb}^{3+}$  敏化剂



的引入大大提高了  $\text{Er}^{3+}$  的上转换效率, 是因为  $\text{Yb}^{3+}$  能有效增加  $\text{Er}^{3+}$  的吸收截面。无疑, 引入一个高效的敏化剂是提高  $\text{Pr}^{3+}$  上转换发射效率的理想方法。过渡族元素在可见光部分有较大的吸收截面和发射截面, 是一个理想的选择。但它受晶体场影响较大, 往往有较大的斯托克斯位移, 需要找到合适的基质材料; 此外, 可以通过与光子晶体或等离激元共振等方式来增加激发光的利用率。值得一提的是, 有机材料能够有效吸收可见光, 这可以用来增大稀土离子吸收截面。有机无机杂化材料在近红外光到可见光上转换是一个较好的方案, 但可见光到 UVC 会影响 UVC 的穿出, 这需要采取一些特别的措施。随着研究者认识到可见光到 UVC 上转换发射的意义, 相信会找到理想的解决方案。

### 参 考 文 献

- [1] Kneissl M, Seong T Y, Han J, et al. The emergence and prospects of deep-ultraviolet light-emitting diode technologies[J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(4): 233-244.
- [2] Chen R Z, Craik S A, Bolton J R. Comparison of the action spectra and relative DNA absorbance spectra of microorganisms: information important for the determination of germicidal fluence (UV dose) in an ultraviolet disinfection of water[J]. *Water Research*, 2009, 43(20): 5087-5096.
- [3] Li H, Cui Z Z, Chen W Q, et al. Research progress on rare earth doped fluoride multiband upconversion laser[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(7): 071601.  
黎浩, 崔珍珍, 陈卫清, 等. 稀土掺杂氟化物多波段上转换激光研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(7): 071601.
- [4] Leverenz H W, Urbach F. Introduction to the luminescence of solids[J]. *Physics Today*, 1950, 3(9): 32-33.
- [5] Auzel F. Comptes rendus hebdomadaires des seances de L'Academie des [EB/OL]. [2021-03-27]. <https://searchworks.stanford.edu/view/2893624>.
- [6] Auzel F. Compteur quantique par transfert d'energie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre[J]. *C. R. Acad. Sci.*, 1966, 262B: 1016-1019.
- [7] Auzel F. Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer[J]. *Proceedings of the IEEE*, 1973, 61(6): 758-786.
- [8] Auzel F. Spectral narrowing of excitation spectra in n-photons up-conversion processes by energy transfers[J]. *Journal of Luminescence*, 1984, 31/32(Part 2): 759-761.
- [9] Auzel F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(1): 139-174.
- [10] Hewes R A, Sarver J F. Infrared excitation processes for the visible luminescence of  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ , and  $\text{Tm}^{3+}$  in  $\text{Yb}^{3+}$ -sensitized rare-earth trifluorides [J]. *Physical Review*, 1969, 182(2): 427-436.
- [11] Esterowitz L, Noonan J, Bahler J. Enhancement in a  $\text{Ho}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  quantum counter by energy transfer[J]. *Applied Physics Letters*, 1967, 10(4): 126-127.
- [12] Chen Z G, Chen H L, Hu H, et al. Versatile synthesis strategy for carboxylic acid-functionalized upconverting nanophosphors as biological labels[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(10): 3023-3029.
- [13] Qin W P, Cao C Y, Wang L L, et al. Ultraviolet upconversion fluorescence from  ${}^6\text{D}_j$  of  $\text{Gd}^{3+}$  induced by 980 nm excitation[J]. *Optics Letters*, 2008, 33(19): 2167-2169.
- [14] Wei Y C, Chen Q, Wu B Y, et al. High-sensitivity *in vivo* imaging for tumors using a spectral up-conversion nanoparticle  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  in cooperation with a microtubulin inhibitor[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(13): 3901-3909.
- [15] Nyk M, Kumar R, Ohulchanskyy T Y, et al. High contrast *in vitro* and *in vivo* photoluminescence bioimaging using near infrared to near infrared up-conversion in  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  doped fluoride nanophosphors[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(11): 3834-3838.
- [16] Sun Y, Liu Q, Peng J J, et al. Radioisotope post-labeling upconversion nanophosphors for *in vivo* quantitative tracking[J]. *Biomaterials*, 2013, 34(9): 2289-2295.
- [17] Liu C, Wang Z, Jia H, et al. Efficient fluorescence resonance energy transfer between upconversion nanophosphors and graphene oxide: a highly sensitive biosensing platform[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(16): 4661-4663.
- [18] Wang Z L, Hao J H, Chan H L W, et al. Simultaneous synthesis and functionalization of water-soluble up-conversion nanoparticles for *in-vitro* cell and nude mouse imaging[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(5): 2175-2181.
- [19] Dong B, Cao B, He Y, et al. Temperature sensing

- and *in vivo* imaging by molybdenum sensitized visible upconversion luminescence of rare-earth oxides[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(15): 1987-1993.
- [20] Lim S F, Riehn R, Ryu W S, et al. *In vivo* and scanning electron microscopy imaging of upconverting nanophosphors in *Caenorhabditis elegans*[J]. *Nano Letters*, 2006, 6(2): 169-174.
- [21] Xie Y L, Shen B, Zhou B S, et al. Progress in research on rare-earth upconversion luminescent nanomaterials and bio-sensing[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(2): 0207017.  
谢荧玲, 沈博, 周兵帅, 等. 稀土上转换发光纳米材料及生物传感研究进展[J]. *中国激光*, 2020, 47(2): 0207017.
- [22] Li Z, Qian W N, Wei S M, et al. Application of photothermal conversion nanomaterials in tumor photothermal therapy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(17): 170005.  
李治, 千维娜, 魏思敏, 等. 光热转换纳米材料在肿瘤光热治疗中的应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(17): 170005.
- [23] Cao C Y, Qin W P, Zhang J S, et al. Ultraviolet upconversion emissions of  $Gd^{3+}$ [J]. *Optics Letters*, 2008, 33(8): 857-859.
- [24] Peng Y P, Lu W, Ren P P, et al. Integration of nanoscale light emitters: an efficient ultraviolet and blue random lasing from  $NaYF_4:Yb/Tm$  hexagonal nanocrystals[J]. *Photonics Research*, 2018, 6(10): 943-947.
- [25] Wang T, Liu B T, Lin Y, et al. Ultraviolet C lasing at 263 nm from  $Ba_2LaF_7:Yb^{3+}, Tm^{3+}$  upconversion nanocrystal microcavities[J]. *Optics Letters*, 2020, 45(21): 5986-5989.
- [26] Xu X H, Lu W, Wang T, et al. Deep UV random lasing from  $NaGdF_4:Yb^{3+}, Tm^{3+}$  upconversion nanocrystals in amorphous borosilicate glass[J]. *Optics Letters*, 2020, 45(11): 3095-3098.
- [27] Xu H L, Jiang Z K. Ultraviolet and violet upconversion luminescence in  $Er^{3+}$ -doped yttrium aluminum garnet crystals[J]. *Physical Review B*, 2002, 66(3): 035103.
- [28] Rátiva D J, de Araújo C B, Messaddeq Y. Energy transfer and frequency upconversion involving triads of  $Pr^{3+}$  ions in ( $Pr^{3+}, Gd^{3+}$ ) doped fluoroindate glass [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99(8): 083505.
- [29] Xu H L, Jiang Z K. Dynamics of visible-to-ultraviolet upconversion in  $YAlO_3:1\% Er^{3+}$ [J]. *Chemical Physics*, 2003, 287(1/2): 155-159.
- [30] Hu C H, Sun C L, Li J F, et al. Visible-to-ultraviolet upconversion in  $Pr^{3+}:Y_2SiO_5$  crystals[J]. *Chemical Physics*, 2006, 325(2/3): 563-566.
- [31] Li J F, Wang X L, Yang H G, et al. Ultraviolet upconversion emission from ZBLAN glass doped with  $Tm^{3+}$  ions[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2007, 392(1/2): 251-254.
- [32] Qin F, Zheng Y D, Yu Y, et al. Ultraviolet upconversion luminescence in  $Er^{3+}$ -doped  $Y_2O_3$  excited by 532 nm CW compact solid-state laser[J]. *Journal of Luminescence*, 2009, 129(10): 1137-1139.
- [33] Qin F, Zheng Y D, Yu Y, et al. Ultraviolet and violet upconversion luminescence in  $Ho^{3+}$ -doped  $Y_2O_3$  ceramic induced by 532-nm CW laser[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(4): 1115-1118.
- [34] Du Y Y, Wang Y F, Deng Z Q, et al. Blue-pumped deep ultraviolet lasing from lanthanide-doped  $Lu_6O_5F_8$  upconversion nanocrystals[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(2): 1900968.
- [35] Yang Y M, Jiao F Y, Su H X, et al. Preparation and up-conversion efficiencies of  $Yb^{3+}, Er^{3+}$  co-doped  $BaGd_2ZnO_5$ [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2012, 33(12): 1319-1323.  
杨艳民, 焦福运, 苏红新, 等.  $Yb^{3+}, Er^{3+}$  共掺  $BaGd_2ZnO_5$  材料的制备及其上转换发光效率[J]. *发光学报*, 2012, 33(12): 1319-1323.
- [36] Pollnau M, Gamelin D R, Lüthi S R, et al. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems[J]. *Physical Review B*, 2000, 61(5): 3337-3346.
- [37] Yang Y M, Jiao F Y, Li Z Q, et al. Synthesis and upconversion luminescence properties of  $BaIn_6Y_2O_{13}:Yb^{3+}, Er^{3+}$  [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(2): 325-329.  
杨艳民, 焦福运, 李自强, 等.  $BaIn_6Y_2O_{13}:Yb^{3+}, Er^{3+}$  的制备及上转换发光性质的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(2): 325-329.
- [38] Yang Y M, Jiao F Y, Su H X, et al. Preparation and up-conversion luminescence dynamic process of  $Yb^{3+}/Er^{3+}$  co-doped  $BaGd_2ZnO_5$ [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(10): 2637-2641.
- [39] Yang Y M, Mi C, Liu L L, et al. Dynamic process of green upconversion emission from  $Ho^{3+}$  under square wave excitation[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2013, 34(7): 866-871.  
杨艳民, 米超, 刘琳琳, 等. 方波激发下  $Ho^{3+}$  上转换绿色发光粉的激发机理[J]. *发光学报*, 2013, 34(7): 866-871.

- [40] Yang Y M, Mi C, Jiao F Y, et al. A novel multifunctional upconversion phosphor:  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  codoped  $\text{La}_2\text{S}_3$ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, 97(6): 1769-1775.
- [41] Wu J H, Zheng G J, Liu X F, et al. Near-infrared laser driven white light continuum generation: materials, photophysical behaviours and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(11): 3461-3483.
- [42] Cates E L, Cho M, Kim J H. Converting visible light into UVC: microbial inactivation by  $\text{Pr}^{3+}$ -activated upconversion materials[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(8): 3680-3686.
- [43] Cates S L, Cates E L, Cho M, et al. Synthesis and characterization of visible-to-UVC upconversion antimicrobial ceramics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(4): 2290-2297.
- [44] Cates E L, Wilkinson A P, Kim J H. Visible-to-UVC upconversion efficiency and mechanisms of  $\text{Lu}_7\text{O}_8\text{F}_9:\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$  ceramics[J]. *Journal of Luminescence*, 2015, 160: 202-209.
- [45] Cates E L, Li F F. Balancing intermediate state decay rates for efficient  $\text{Pr}^{3+}$  visible-to-UVC upconversion: the case of  $\beta\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$  [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(27): 22791-22796.
- [46] Yang Y, Mi C, Su X, et al. Ultraviolet C upconversion fluorescence of trivalent erbium in  $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$  phosphor excited by a visible commercial light-emitting diode[J]. *Optics Letters*, 2014, 39(7): 2000-2003.
- [47] Wu J H, Zheng H L, Liu X H, et al. UVC upconversion material under sunlight excitation:  $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$ [J]. *Optics Letters*, 2016, 41(4): 792-795.
- [48] Yin Z Q, Yuan P, Zhu Z, et al.  $\text{Pr}^{3+}$  doped  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ : an efficient visible-ultraviolet C up-conversion phosphor[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(4): 4858-4863.
- [49] Yin Z Q, Zhu Z, Lü P, et al. Luminescent properties of UVC up-conversion glassy phosphor:  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$  manufactured by containerless solidification[J]. *Materials Letters*, 2021, 291: 129613.