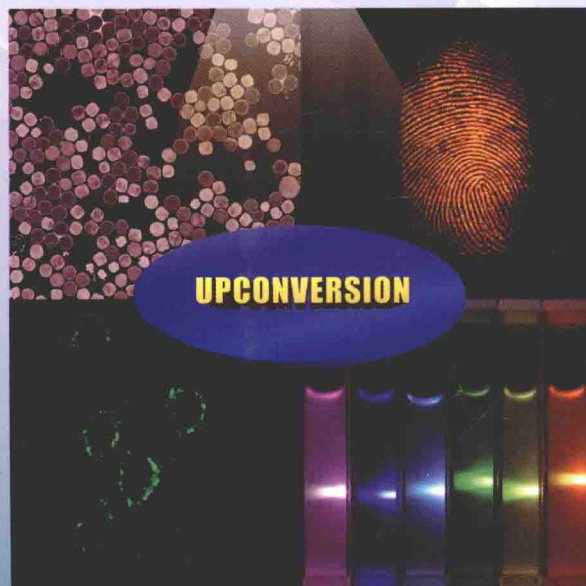


Rare Earth Doped Upconversion Luminescent
Nanomaterials : Synthesis and Applications

稀土上转换发光纳米材料的 合成及应用

王 猛 著



東北大學出版社
Northeastern University Press

稀土上转换发光纳米材料 的合成及应用

王 猛 著



东北大学出版社

© 王 猛 2015

图书在版编目 (CIP) 数据

稀土上转换发光纳米材料的合成及应用 / 王猛著. —沈阳: 东北大学出版社, 2015. 4

ISBN 978 - 7 - 5517 - 0953 - 8

I. ①稀… II. ①王… III. ①稀土金属—发光材料—纳米材料—合成—研究 IV. ①TG146.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 090604 号

内容简介

全球纳米科技发展迅猛, 其研究范围逐渐地与不同学科深入交叉, 其研究成果不断地向各个领域广泛渗透。稀土上转换发光纳米材料是一种具有特殊光学性能的纳米发光材料, 能够在能量较低的长波辐射激发下, 发射出能量较高的短波辐射。目前, 将稀土上转换发光纳米材料应用于分析化学、生物医学、刑事技术等领域的研究已经引起了科研人员的广泛关注, 该项研究具有重要的理论研究意义和广阔的实际应用前景。本书系统地介绍了近十年来稀土上转换发光纳米材料的研究进展与重要成果, 内容主要包括稀土上转换发光纳米材料的化学合成、表面修饰, 以及在分析化学、生物医学、刑事技术等领域的应用。同时, 在对已有研究进展进行总结的基础上, 融入作者近期的大量研究工作。本书论述严谨、内容新颖、资料丰富、图文并茂, 具有较高的参考价值。

出 版 者: 东北大学出版社

地址: 沈阳市和平区文化路3号巷11号

邮编: 110819

电话: 024 - 83687331(市场部) 83680267(社务室)

传真: 024 - 83680180(市场部) 83680265(社务室)

E-mail: neuph@neupress.com

http: //www. neupress. com

印 刷 者: 沈阳市第二市政建设工程公司印刷厂

发 行 者: 东北大学出版社

幅面尺寸: 170mm × 240mm

插 页: 8

印 张: 14

字 数: 285千字

出版时间: 2015年4月第1版

印刷时间: 2015年4月第1次印刷

责任编辑: 孟颖

责任校对: 子敏

封面设计: 刘江旻

责任出版: 唐敏志

ISBN 978 - 7 - 5517 - 0953 - 8

定 价: 45.00元

前 言

纳米科技(nanotechnology)已经成为21世纪前沿科学技术的代表领域之一,纳米科技对社会进步与经济发 展的潜在影响也逐渐成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)会刊在2006年12月发表评论认为,“现在的发达国家如果不发展纳米科技,今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此,世界各国尤其是科技强国,都将发展纳米科技作为国家的发展战略之一。目前,全球纳米科技发展迅猛,其研究范围逐渐地与不同学科深入交叉,其研究成果不断地向各个领域广泛渗透。

稀土上转换发光纳米材料(upconversion luminescent nanomaterials)是一类特殊而重要的纳米发光材料,它可以通过双光子或多光子机制将低频率的激发光转换成高频率的发射光。近几年来,将稀土上转换发光纳米材料作为一种新型标记物应用于分析化学、生物医学、刑事技术等 领域已经备受科研人员的广泛关注,该项研究具有重要的理论意义和广阔的实际应用前景。

在生物医学领域,尤其是在生物标记及生物检测技术中的应用方面,稀土上转换发光纳米材料存在以下几点应用优势。首先,与传统的生物标记物(如有机染料、量子点、稀土下转换发光纳米材料等)所不同,稀土上转换发光纳米材料的激发光为红外光,可以有效避免生物体的自体荧光干扰,从而明显提高检测的灵敏度及信噪比;其次,红外光对生物组织具有良好的穿透能力,对生物体造成的光损伤较小;最后,稀土上转换发光纳米材料具有生物毒性低、稳定性能好、发光强度高、斯托克斯位移大等优点。所以,稀土上转换发光纳米材料在生物标记及生物检测领域有着良好的应用潜力。

在刑事技术领域,尤其是在手印显现技术中的应用方面,稀土上转换发光纳米材料存在以下几点应用优势。首先,与传统的荧光手印显现试剂(如荧光粉末、有机染料等)有所不同,稀土上转换发光纳米材料的激发光为红外光,可以有效避免手印遗留客体的自体荧光干扰,从而提高手印显现的灵敏度及对比反差;其次,纳米材料具有比表面积较大,粉末细腻,用于手印显现能够反映更多的细节

特征,从而提高了手印的利用价值;再次,稀土上转换发光纳米材料表面修饰的方法丰富且技术成熟,可采用不同的化学方法操控纳米颗粒的表面性能,如亲水亲油性能、吸附性能等,从而提高手印显现的选择性;最后,红外光对操作人员及手印物质中DNA的伤害较小。所以,稀土上转换发光纳米材料在手印显现领域有着良好的应用潜力。

本书内容共分10章。第1章,简单介绍纳米材料的基本概念,上转换发光机理,稀土上转换发光纳米材料,纳米材料在生物标记、手印显现中的应用进展情况。第2章,总结评述稀土上转换发光纳米材料的可控合成、表面修饰、应用进展。第3章至第9章,详细论述笔者近期的研究工作:第3章介绍络合共沉淀法合成稀土上转换发光纳米材料;第4章介绍热分解法合成稀土上转换发光纳米材料;第5章介绍溶剂热法合成稀土上转换发光纳米材料;第6章介绍溶剂热法合成具有多色发光性能的稀土上转换发光纳米材料;第7章介绍稀土上转换发光纳米材料在细胞标记与成像中的应用;第8章介绍稀土上转换发光纳米材料在发光共振能量转移中的应用;第9章介绍稀土上转换发光纳米材料在手印显现中的应用。第10章,研究工作的总结。

本书由中国刑事警察学院王猛副教授撰写。本书编写过程中得到中国刑事警察学院痕迹检验技术系、东北大学理学院化学系、痕迹检验鉴定技术公安部重点实验室的大力支持,得到恩师、东北大学徐淑坤教授的无私帮助,在此深表感谢。本书研究内容的开展得到国家自然科学基金项目(21205139)、辽宁省高等学校优秀人才支持计划项目(LJQ2014130)、公安部应用创新计划项目(2012YYCXXJXY127)、公安部科技强警基础工作专项项目(2014GABJC033)的资助,在此表示感谢。感谢国家自然科学基金委员会、辽宁省教育厅、公安部科技信息化局在资金和条件等方面给予的支持和帮助。

由于本书涉及的内容为学科交叉领域,知识面较广,加之作者水平有限,疏漏不当之处在所难免,欢迎读者批评指正。

作者

2015年1月

目 录

1 绪 论	1
1.1 纳米材料	1
1.2 上转换发光机理	2
1.2.1 激发态吸收	3
1.2.2 能量传递	4
1.2.3 光子雪崩	7
1.3 稀土上转换发光材料	8
1.3.1 稀土上转换发光材料的组成	9
1.3.2 稀土上转换发光材料的种类	9
1.3.3 稀土掺杂 NaYF_4 上转换发光材料	11
1.4 纳米材料在生物标记中的应用	12
1.4.1 生物标记技术	12
1.4.2 纳米材料应用于生物标记	14
1.5 纳米材料在手印显现中的应用	19
1.5.1 手印显现技术	19
1.5.2 纳米材料应用于手印显现	23
2 稀土上转换发光纳米材料研究进展	27
2.1 稀土上转换发光纳米材料的合成	27
2.1.1 共沉淀法	27
2.1.2 热分解法	29
2.1.3 水热法	36
2.1.4 溶剂热法	38
2.1.5 其他方法	42

2.2	稀土上转换发光纳米材料的表面修饰	45
2.2.1	无机壳层修饰法	45
2.2.2	有机配体修饰法	49
2.3	稀土上转换发光纳米材料在生物检测中的应用	52
2.3.1	免疫反应检测	53
2.3.2	体外细胞成像	54
2.3.3	组织活体成像	59
2.3.4	多模式成像	70
2.3.5	光动力治疗	74
2.3.6	基于发光共振能量转移的检测	76
2.3.7	基于磁性分离的生物检测	79
2.4	稀土上转换发光纳米材料在手印显现中的应用	80
3	络合共沉淀法合成 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 上转换发光纳米材料	83
3.1	本章引言	83
3.2	实验部分	84
3.2.1	实验仪器	84
3.2.2	实验试剂	84
3.2.3	实验方法	84
3.2.4	纳米颗粒的表征	85
3.3	结果与讨论	86
3.3.1	纳米颗粒的合成与表征	86
3.3.2	共沉淀反应过程中的影响因素	88
3.3.3	煅烧过程中的影响因素	92
3.4	本章小结	98
4	热分解法合成 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 上转换发光纳米材料	99
4.1	本章引言	99
4.2	实验部分	100
4.2.1	实验仪器	100
4.2.2	实验试剂	100
4.2.3	实验方法	100
4.2.4	纳米颗粒的表征	101
4.3	结果与讨论	102
4.3.1	纳米颗粒的合成与表征	102

4.3.2	反应温度的影响	105
4.3.3	反应时间的影响	105
4.3.4	溶剂组成的影响	106
4.3.5	纳米颗粒的表面修饰	107
4.4	本章小结	108
5	溶剂热法合成 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er/Tm/Ho}$ 上转换发光纳米材料	109
5.1	本章引言	109
5.2	实验部分	110
5.2.1	实验仪器	110
5.2.2	实验试剂	111
5.2.3	实验方法	111
5.2.4	纳米颗粒的表征	111
5.3	结果与讨论	112
5.3.1	纳米颗粒的合成与表征	112
5.3.2	反应温度的影响	114
5.3.3	反应时间的影响	116
5.3.4	反应时间与温度对纳米颗粒晶型转变的影响	118
5.3.5	油酸用量的影响	119
5.3.6	掺杂浓度的影响	121
5.3.7	对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er/Tm/Ho}$ 上转换发光机理的探讨	122
5.3.8	亲水性聚合物包覆 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 纳米颗粒的合成与表征	125
5.4	本章小结	128
6	溶剂热法合成 $\text{NaYbF}_4:\text{Er/Tm/Ho}$ 上转换发光纳米材料	131
6.1	本章引言	131
6.2	实验部分	133
6.2.1	实验仪器	133
6.2.2	实验试剂	133
6.2.3	实验方法	133
6.2.4	纳米颗粒的表征	133
6.3	结果与讨论	134
6.3.1	反应温度的影响	134
6.3.2	反应时间的影响	135

6.3.3	对反应机理的探讨	135
6.3.4	稀土掺杂比例的影响	137
6.3.5	多色 $\text{NaYbF}_4:\text{Er/Tm/Ho}$ 纳米颗粒的合成与表征	138
6.3.6	对几种合成方法的评价	140
6.4	本章小结	141
7	稀土上转换发光纳米材料在细胞标记与成像中的应用	143
7.1	本章引言	143
7.2	实验部分	144
7.2.1	实验仪器	144
7.2.2	实验试剂	144
7.2.3	实验方法	145
7.3	结果与讨论	146
7.3.1	$\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 纳米颗粒的表面修饰	146
7.3.2	HeLa 细胞的免疫标记原理	148
7.3.3	$\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 纳米颗粒用于细胞的免疫标记与成像	149
7.3.4	$\text{NaYbF}_4:\text{Er/Tm/Ho}$ 纳米颗粒用于细胞的免疫标记与成像	153
7.4	本章小结	154
8	稀土上转换发光纳米材料在发光共振能量转移中的应用	157
8.1	本章引言	157
8.2	实验部分	158
8.2.1	实验仪器	158
8.2.2	实验试剂	158
8.2.3	$\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 纳米颗粒与纳米金间的发光共振能量转移	159
8.2.4	$\text{NaYbF}_4:\text{Tm}$ 纳米颗粒与 CdTe 量子点间的发光共振能量转移	160
8.3	结果与讨论	161
8.3.1	$\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 纳米颗粒与纳米金间的发光共振能量转移	161
8.3.2	$\text{NaYbF}_4:\text{Tm}$ 纳米颗粒与 CdTe 量子点间的发光共振能量转移	166
8.4	本章小结	171

9 稀土上转换发光纳米材料在手印显现中的应用	173
9.1 本章引言	173
9.2 实验部分	175
9.2.1 实验仪器	175
9.2.2 实验试剂	175
9.2.3 实验方法	175
9.3 结果与讨论	176
9.3.1 手印显现原理	176
9.3.2 显现灵敏度的考察	176
9.3.3 显现对比度的考察	177
9.3.4 客体背景颜色干扰的考察	177
9.3.5 客体背景荧光干扰的考察	179
9.3.6 显现适用性的考察	180
9.4 本章小结	182
10 结 论	183
参考文献	185
附录 书中部分插图 (彩色)	215

1 绪 论

1.1 纳米材料

早在 1959 年,美国物理学家、诺贝尔奖获得者 Richard Feynman 在其著名演讲“实际还有很大空间”(There is plenty of room at the bottom)^[1]中提出:“当人们能够操纵物质在微小尺度上的构造排列时,将会看到物质的物理化学性质发生异常的变化。”这位科学家设想:“如果有朝一日,人们能把百科全书存储在一个针尖大小的空间里,并能移动原子,那将会给科学带来什么?”实质上 Richard Feynman 已经预见性地提出了一种崭新的技术,即纳米技术。

纳米技术是指研究尺寸在 0.1 ~ 100nm 间的物质组成体系的运动规律和相互作用,以及实际应用中的技术问题的科学技术^[2]。20 世纪 80 年代,随着扫描隧道显微镜和原子力显微镜的问世,纳米技术得到了迅猛发展并日趋完善。到了 20 世纪 90 年代,人工制备的纳米材料已经达到百种以上。1990 年 7 月在美国巴尔的摩召开的第一届 NST(Nanoscale Science and Technology)会议,标志着纳米技术的正式诞生^[3]。时至今日,纳米技术已经与多种学科结合起来并形成了比较完备的研究体系,包括纳米体系物理学、纳米化学、纳米材料学、纳米生物学、纳米电子学、纳米加工学、纳米力学等七个相对独立而又相互渗透的学科,以及纳米材料、纳米器件、纳米尺度的检测与表征等三个研究领域。专家推测,纳米技术、信息技术和生物技术将成为 21 世纪社会经济发展的三大支柱。

纳米材料的制备及性质研究是纳米科技的基础,也是纳米技术领域中最活跃、最为丰富、最接近应用的重要组成部分。通常认为,纳米材料是指其基本颗粒在 1 ~ 100nm 范围内的材料^[4]。按照近代固体物理学观点,纳米材料依据三维空间中未被纳米尺度约束的自由度计,大致可分为三类(如图 1-1(a))^[5]:(1) 零维纳米材料,是指空间三维均在纳米尺度的纳米材料,如纳米微粒、纳米团簇等,即所谓的量子点;(2) 一维纳米材料,是指在空间三维中有二维处于纳米尺度的纳米材料,如纳米线、纳米棒、纳米管等,即所谓的量子线;(3) 二维纳米

材料,是指在空间三维中只有一维在纳米尺度的纳米材料,如多层膜、超薄膜、超晶格等,即所谓的量子阱。目前,纳米材料更为广义的定义是指三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元所构成的材料^[6]。

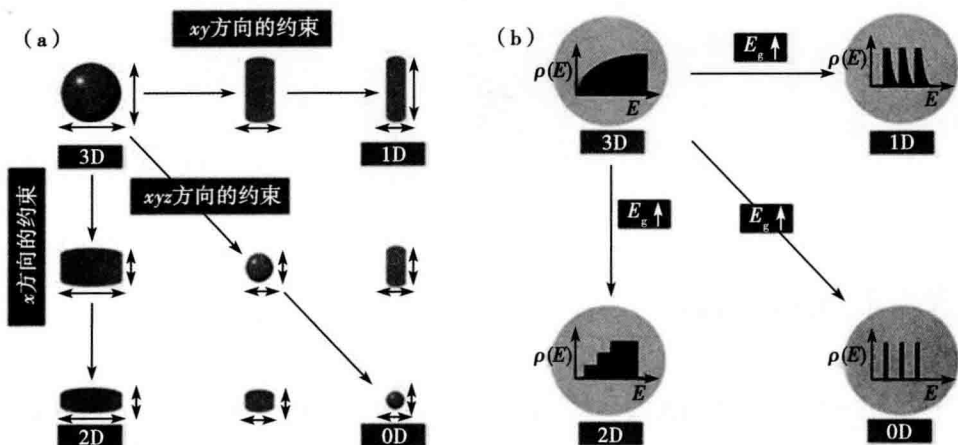


图 1-1 (a) 三维纳米晶体受 x 、 xy 、 xyz 方向约束分别形成二维、一维、零维纳米晶体的示意图; (b) 纳米晶体能态密度对能量曲线随纳米晶体维度变化的示意图^[8]

纳米颗粒是由有限数量的原子或分子组成的,保持原来物质的化学性质并处于亚稳态的原子团或分子团。当颗粒的尺度减小时,其表面原子数的相对比例增大,使单原子的表面能迅速增大。当尺度减小到纳米级别时,颗粒的电子态密度逐渐由连续分布过渡到类似于原子能级的分立分布(如图 1-1(b))^[7],此种变化反馈到物质结构和性能上,就会显示出一系列奇特的效应,诸如小尺寸效应、表面效应、量子尺寸限域效应、量子限域效应、宏观量子隧道效应和熔点降低等。除此之外,纳米材料还表现有在此基础上的其他特性,如介电限域效应、表面缺陷以及量子隧穿效应等^[8]。正是由于这些特性,使纳米材料呈现出许多奇异的物理、化学性质,如光学、力学、电学、磁学、热学和催化等性质,从而使纳米材料具有更为广泛的应用前景。当前,纳米材料的研究得到了迅速发展,其研究成果已经涉及了化学、物理、生物学、医学、刑事技术等多个领域。

1.2 上转换发光机理

发光是指物体不经过热阶段而将其内部以某种方式吸收的能量直接转化为非平衡辐射的过程。具体地,当物质的原子或离子受到光照、外加电场或电子束轰击等形式的激发时,会吸收外界的能量而处于激发状态,在其激发态原子跃迁回基态的过程中,吸收的能量会以光或热的形式释放出来。如果这部分能量是以光

的电磁波形式辐射出来,即为发光。大部分发光都遵循 Stokes 定律,即发射光的波长大于激发光的波长,或者说发射光的光子能量低于激发光的光子能量。遵循 Stokes 定律的发光被称为 Stokes 发光,或下转换(downconversion)发光^[9]。然而,还存在一种特殊的发光现象,即发射光的波长小于激发光的波长。该现象并不遵循 Stokes 定律,被称为反 Stokes 发光,或上转换(upconversion)发光^[10]。

人们对上转换发光现象的研究可追溯到 1959 年。当时, Bloembergen 等在红外量子探测器的研究中就提出了激发态吸收的机理^[11]。同年, Halsted 等报道了 CdS 的上转换发光现象:在 50K 低温下,采用波长大于 709nm 的激发光激发 CdS,就可以得到波长为 517nm 的绿色发射光^[12]。1962 年,此种现象又在硒化物中得到了进一步的证实,当时,由红外光到可见光的转换效率已经达到了比较高的水平。1966 年, Auzel 等在研究 $\text{NaYb}(\text{WO}_4)_2$ 玻璃时意外发现,当基质材料中掺入 Yb^{3+} 离子时, Er^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 离子在红外光的激发下发射可见光的强度几乎提高了两个数量级^[13]。1973 年, Auzel 等通过大量的研究,系统归纳了上转换发光的机理^[14]。

上转换发光机理是基于双光子或多光子机制将长波长激发光转换成短波长发射光的过程。具体地,发光中心相继吸收两个或多个低能量光子,经过无辐射衰减达到激发态能级,再由此返回到基态并释放出一个高能量光子。为了有效实现双光子或多光子过程,发光中心的激发态需要有较长的能级寿命。而稀土离子能级之间的跃迁属于禁阻的 f-f 跃迁,具有较长的能级寿命,因此对上转换发光机理的研究也主要集中在稀土离子的能级跃迁上^[15,16]。目前,上转换发光的机理一般可以归结为激发态吸收、能量传递和光子雪崩三种类型^[17]。

1.2.1 激发态吸收

激发态吸收(excited state absorption)机理是由 Bloembergen 在 1959 年提出的,其原理是同一个离子从基态能级通过连续的多光子吸收到达较高激发态能级的过程^[11],这是上转换发光的最基本过程。如图 1-2 所示,发光中心的离子在激发光的作用下首先发生基态吸收(ground state absorption)过程,即发光中心处于基态能级上的离子吸收一个能量为 Φ_1 的光子跃迁至中间亚稳态能级上。如果能级 2 和能级 3 之间的能量间距与激发光子的能量匹配,处于中间亚稳态能级上的激发态离子可以再吸收一个光子 Φ_2 而跃迁到较高激发态能级上,从而实现双光子吸收。当离子从激发态能级返回到基态能级时,释放出光子的能量大于吸收过程中单个光子的能量,从而产生发射光波长小于激发光波长的上转换发光。如果满足能量匹配的要求,处于能级 3 上的激发态离子还可以进一步吸收光子向更高激发态能级跃迁,从而形成三光子、四光子吸收,以此类推。这里,在基质材料中作为发光中心而掺入的离子,如 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Ho^{3+} 等,称为激活剂(activator)。

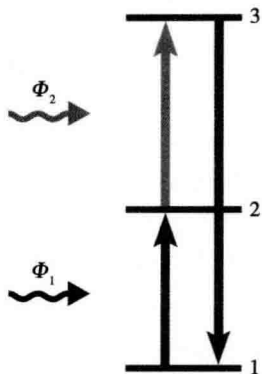


图 1-2 激发态吸收过程示意图

激发态吸收为单个离子吸收能量的过程，因此该过程理论上不依赖于激活剂在基质中的掺杂浓度。但是，为了避免传递过程中的能量损失，激活剂在基质中的掺杂浓度应比较低。就大多数稀土掺杂的晶体材料而言，欲实现双光子吸收，需采用双波长的激发方式，使两种波长激发光的能量分别与基态吸收和激发态吸收对应的能量相匹配。而对于无序结构(非晶体)材料，对于由于离子能级跃迁时存在的非均匀加宽现象，可通过吸收或发射声子的方式使能量失配得以补偿，因此可以采用单波长的激发方式^[17]。

1.2.2 能量传递

能量传递(energy transfer)是间接将激活剂激发至发光能级而引起上转换发光的过程，其原理是处于激发态的一种离子(施主离子)与另一种离子(受主离子)满足能量匹配的要求而发生的相互作用^[18]。具体地，处于激发态的施主离子将能量传递给受主离子，使受主离子跃迁至更高能级，而施主离子本身则通过无辐射跃迁的方式返回基态能级。这里，受主离子就是前面所提到的激活剂，而这种在基质材料中掺入的能够有效吸收外界能量并传递给激活剂的离子(施主离子)称为敏化剂(sensitizer)。

在 20 世纪 60 年代中期以前，人们一直认为能量传递过程只发生在激发态施主离子与基态受主离子之间，利用该机理可以解释敏化荧光和浓度淬灭现象。1966 年，Auzel 通过对 $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}-\text{Tm}^{3+}$ 离子共掺杂材料的研究，提出了能量传递可以发生在两个都处于激发态的稀土离子之间^[13,19]。与此同时，其他的研究者也作了类似的实验，并提出了一些不同的解释，比如协同过程。

能量传递过程按照能量传递方式的不同可归纳为以下几种机理：伴随能量传递的激发态吸收(energy transfer followed by excited state absorption)、连续能量传递(successive energy transfer)、交叉弛豫(cross relaxation)、协同敏化(cooperative

sensitization)和协同发光(cooperative luminescence),其中前三种机理不涉及协同效应^[17]。

1.2.2.1 伴随能量传递的激发态吸收

伴随能量传递的激发态吸收是能量传递中的一种常规机理。如图 1-3 所示,处于激发态能级的敏化剂离子将能量传递给激活剂离子,使激活剂离子跃迁至激发态能级,而敏化剂离子本身则通过无辐射跃迁的方式返回基态能级。位于激发态能级的激活剂离子又发生激发态吸收,跃迁至更高的激发态能级。这种能量传递的方式称为伴随能量传递的激发态吸收。

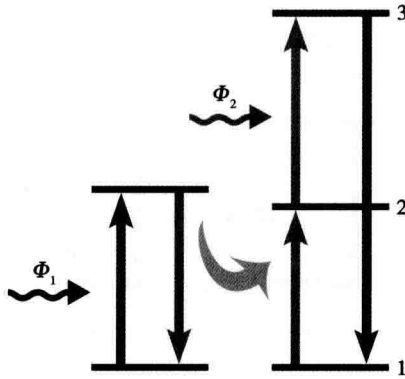


图 1-3 伴随能量传递的激发态吸收过程示意图

1.2.2.2 连续能量传递

连续能量传递的机理如图 1-4 所示,处于激发态能级的敏化剂离子将能量传递给激活剂离子,使激活剂离子跃迁至激发态能级,而敏化剂离子本身则通过无辐射跃迁的方式返回基态能级。位于激发态能级的激活剂离子还可能与敏化剂离子发生第二次能量传递而跃迁至更高的激发态能级,这种能量传递的方式称为连续能量传递。

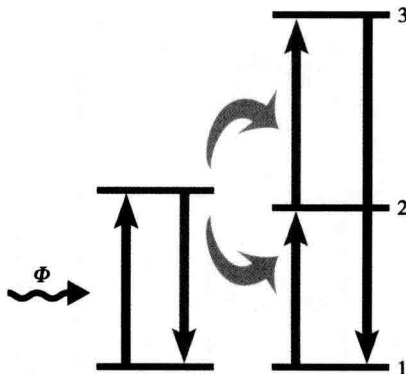


图 1-4 连续能量传递过程示意图

1.2.2.3 交叉弛豫

在通常情况下，交叉弛豫指发生在同种离子之间所有形式的能量传递现象。如图 1-5 所示，同时位于激发态能级上的两个相同的离子，其中一个离子将能量传递给另外一个离子，使后者跃迁至更高的能级，而前者本身则以无辐射跃迁的方式返回较低的能级，这种能量传递的方式称为交叉弛豫。这里需要指出，交叉弛豫中的敏化剂离子和激活剂离子是同一种离子。

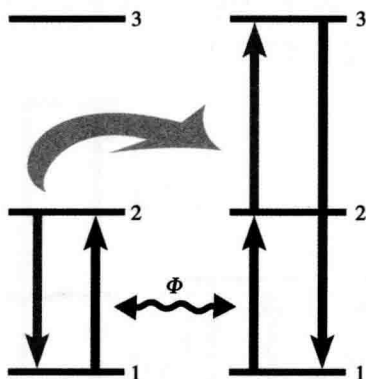


图 1-5 交叉弛豫过程示意图

以上 3 种机理均涉及了由敏化剂离子向激活剂离子的能量传递过程，最终导致高能级上激活剂离子数目的增多。

1.2.2.4 协同敏化

当两个以上离子共同参与能量传递而引起敏化或者发光时，会涉及协同效应。协同敏化可理解为一种发生在三个或多个离子之间的作用。如图 1-6 所示，同时处于激发态的两个或多个敏化剂离子将能量同时传递给一个位于基态能级的激活剂离子使后者跃迁至更高的激发态能级，敏化剂离子则以无辐射跃迁的方式返回基态能级，这种能量传递的方式称为协同敏化。

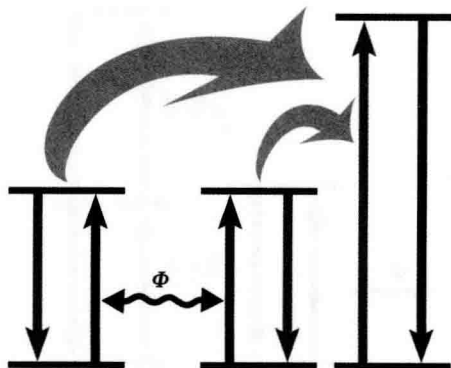


图 1-6 协同敏化过程示意图

1.2.2.5 协同发光

协同发光的机理如图 1-7 所示,两个相互作用的激发态离子同时返回至基态能级,发射一个能量等于这两个离子跃迁释放能量之和的光子,这种现象称为协同发光。值得注意的是,该过程不存在真实的发光能级。

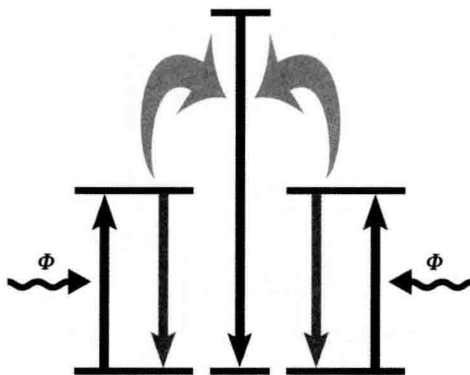


图 1-7 协同发光过程示意图

能量传递为离子之间的相互作用,强烈依赖于掺杂离子(敏化剂和激活剂)在基质中的掺杂浓度。一般来说,掺杂离子的浓度必须足够高才能保证掺杂离子之间的距离足够小,从而诱使能量传递的发生。能量传递过程允许声子的参与,使敏化剂及激活剂的能量失配得以补偿。另外,能量传递过程可以采用单波长的激发方式,这是激发态吸收过程所不能实现的^[17]。

1.2.3 光子雪崩

光子雪崩(photon avalanche)机理是 1979 年 Chivian 研究 Pr^{3+} 离子在 LaCl_3 晶体中的上转换发光时首次提出的,光子雪崩过程可以看作激发态吸收和交叉弛豫协同作用的结果^[20]。如图 1-8 所示,处于中间亚稳态能级上的离子经过激发态吸收跃迁到较高激发态能级上之后,该离子与另一个处于基态能级的离子发生交叉弛豫作用使后者跃迁至中间亚稳态能级,而本身则以无辐射跃迁的方式返回至中间亚稳态能级。这个过程导致的结果是两个离子都处于中间亚稳态能级上。然后,这两个离子再次进行激发态吸收-交叉弛豫过程,导致 4 个离子都处于中间亚稳态能级上。依此类推,反复进行的激发态吸收-交叉弛豫这一过程,使得处于基态能级上的离子数目迅速减少,而处于中间亚稳态能级上的离子数目像雪崩一样急剧增加,进而发生了“雪崩效应”。