

LuNbO₄:Yb³⁺, Tm³⁺ 형광체의 근적외선 및 청색 발광 특성

임민혁 · 김영진[†]
경기대학교 신소재공학과

Near-Infrared and Blue Emissions of LuNbO₄:Yb³⁺, Tm³⁺ Phosphors

Min Hyuk Im and Young Jin Kim[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Republic of Korea

(Received March 5, 2018 : Revised April 30, 2018 : Accepted June 1, 2018)

Abstract LuNbO₄:0.2Yb³⁺, xTm³⁺ powders were prepared using a solid-state reaction process. The effects of the amount of Tm on up-conversion(UC) and down-conversion(DC) luminescence properties are investigated. X-ray diffraction patterns confirm that Yb³⁺ and Tm³⁺ ions are successfully incorporated into Lu sites. Under 980 nm excitation, the UC spectra of the powders predominantly exhibit strong near-infrared emission bands that peak at 805 nm, whereas weak 480 nm emission bands are observed as well. The emission bands are assigned to the ¹G₄ → ³H₆ (480 nm) and ³H₄ → ³H₆ (805 nm) transitions of the Tm³⁺ ions via an energy transfer from Yb³⁺ to Tm³⁺; two- and three-photon UC processes are responsible for the 805 and 480 nm emissions, respectively. The DC emission spectra exhibit blue emission (¹D₂ → ³F₄) of Tm³⁺ at 458 nm. The amount of Tm affects the emission intensity with the strongest emissions at x = 0.007 and 0.02 for the UC and DC luminescence, respectively. The results demonstrate that LuNbO₄:Yb³⁺, Tm³⁺ phosphors are suitable for bio-applications.

Key words LuNbO₄, luminescence, phosphor, up-conversion, down-conversion.

1. 서 론

2종 이상의 활성제를 도핑한 형광체는 다양한 용도로 사용되고 있다. 예로서, 하향전이(down-conversion, DC) 발광 특성을 갖는 형광체는 다중 발광이 가능하며, 도핑된 활성제들의 조합비를 조절하여 발광 스펙트럼의 변화를 얻을 수 있다. 더 나아가 단일상의 모재에서 백색 발광을 구현할 수 있으며, 이러한 형광체들은 근적외선 칩을 사용하는 백색 발광 다이오드에 응용이 가능하다.¹⁻⁵⁾ 상향전이(up-conversion, UC) 발광 특성을 갖는 형광체의 경우에는 낮은 에너지의 적외선 여기에 의하여 높은 에너지의 가시광선 및 근적외선 발광이 가능하며 다양한 용도로 응용이 가능하고, 동시에 자외선 여기 하에서도 DC에 의한 가시광선 발광이 가능한 이중 특성을 가지고 있다.⁶⁻²⁰⁾ 특히, 근적외선 발광이 가능한 UC 형광체는 높은 콘트라스트(contrast)를 갖는 바이오이미징

(bioimaging) 분야에 매우 적합하다.²¹⁻²⁴⁾

UC 발광 형광체는 일반적으로 적외선 흡수율이 높은 Yb³⁺ 이온을 감광제로 사용하고, Er³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺ 이온 등을 활성제로 사용한다. 감광제에서 흡수된 빛 에너지는 에너지전이(energy transfer, ET)에 의하여 활성제로 전이되고, 이로 인하여 여기된 활성제 이온들에 의하여 다양한 발광 특성을 나타나게 된다. 특히 Yb³⁺과 Tm³⁺이 공-도핑(co-doping)된 형광체는 980 nm의 근적외선 여기에 의하여 약 800 nm 대역의 근적외선 발광이 가능하여 바이오 분야에서 많은 관심을 받고 있다.¹⁴⁻²⁰⁾ 또한 UC와 DC가 동시에 가능한 이중모드 특성을 갖는 형광체는 전자디스플레이나 발광특성을 기반으로 하는 온도 센서에 응용이 가능하다고 보고되고 있다.¹³⁾

Yb³⁺와 Tm³⁺의 공-도핑에 사용되는 모재로서는 불화물계, 특히 NaYF₄가 매우 적합한 것으로 보고되고 있다.¹⁵⁻¹⁷⁾ 한편, MNbO₄:Re (M: Y³⁺, La³⁺, Gd³⁺, Lu³⁺,

[†]Corresponding author

E-Mail : yjkim@kgu.ac.kr (Y. J. Kim, Kyonggi Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Re: 희토류 이온)의 조성을 갖는 나이오베이트 화합물은 광학 소재로서 잘 알려져 있으며, 상향과 하향 발광에 대한 연구가 광범위하게 보고되고 있다. 그러나 Yb^{3+} 와 Tm^{3+} 이 공-도핑된 LuNbO_4 의 UC 발광 특성에 대한 연구는 보고된 것이 없다. LuNbO_4 의 결정 구조는 단사정계 M-fergusonite 저온상과 정방정계 T-scheelite 고온상 두 가지가 있다.²⁵⁾ Lu 원자는 8개의 산소 배위를 갖고 있으며, Nb와 4개의 산소 원자는 뒤틀린 사면체, 즉 $[\text{NbO}_4]^{3-}$ 나이오베이트를 구성하고 있다. 본 연구에서 얻어진 $\text{LuNbO}_4:\text{Yb}^{3+}$, Tm^{3+} 분말의 UC 스펙트럼을 보면 805 nm의 피크 파장을 갖는 강한 근적외선 발광이 주도로 관찰되었고, DC 발광의 경우 근자외선 여기에 의한 450 nm의 청색 발광이 관찰되었다. 따라서 UC와 DC의 이중모드 발광을 하는 $\text{LuNbO}_4:\text{Yb}^{3+}$, Tm^{3+} 분말은 바이오, 전자디스플레이, 발광 특성 기반의 온도센서 등에 응용될 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

2. 실험 방법

$\text{LuNbO}_4:0.2\text{Yb}^{3+}$, $x\text{Tm}^{3+}$ 분말을 고상반응법으로 합성하였다. 본 연구팀이 기존에 수행한 $\text{YNbO}_4:\text{Yb}$, Er 나이오베이트 연구에서 약 0.2Yb 조건에서 높은 에너지 전이가 가능함을 확인하여 본 연구에서도 Yb 양을 2 mol%로 고정하였다.⁶⁾ 시작물질로는 Lu_2O_3 (99.995%, Moly-corp), Nb_2O_5 (99.9%, Kojundo Chemical Lab.), Yb_2O_3 (Grand Chemical & Material, 99.99%), Tm_2O_3 (Grand Chemical & Material, 99.9%)를 사용하였다. 7 wt%의 LiCl 용제를 첨가한 정량비의 혼합분말을 테플론 볼을 이용하여 24시간 동안 건식 볼밀을 한 후 1350 °C에서 12시간 동안 질소 가스 분위기 하에서 열처리를 진행하였다. 합성된 분말의 결정구조는 $\text{Cu}_K\alpha$ 방사선을 사용하는 X-선 회절분석기[X-ray diffractometer(XRD), Rigaku Miniflex II, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$]로 분석하였다. 합성된 분말의 입자 모양은 전계방사 주사전자현미경[field emission scanning electron microscope(FE-SEM), JEOL JSM-6500F, 2.0 kV]으로 관찰하였다. DC 및 UC 발광 특성은 Xe 램프(500 W)와 적외선 레이저 다이오드($\lambda = 980 \text{ nm}$, 200 mW)가 부착된 광루미네선스 시스템 [photoluminescence(PL) system, PSI Darsa-5000]으로 상온에서 측정하였다. 감쇠 곡선(decay curve)은 펄스 Xe 램프를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

합성된 $\text{LuNbO}_4:0.2\text{Yb}^{3+}$, $x\text{Tm}^{3+}$ ($x = 0.005 - 0.03$) 분말의 XRD 패턴을 Fig. 1(a)에 나타내었다. 분말의 회절 피

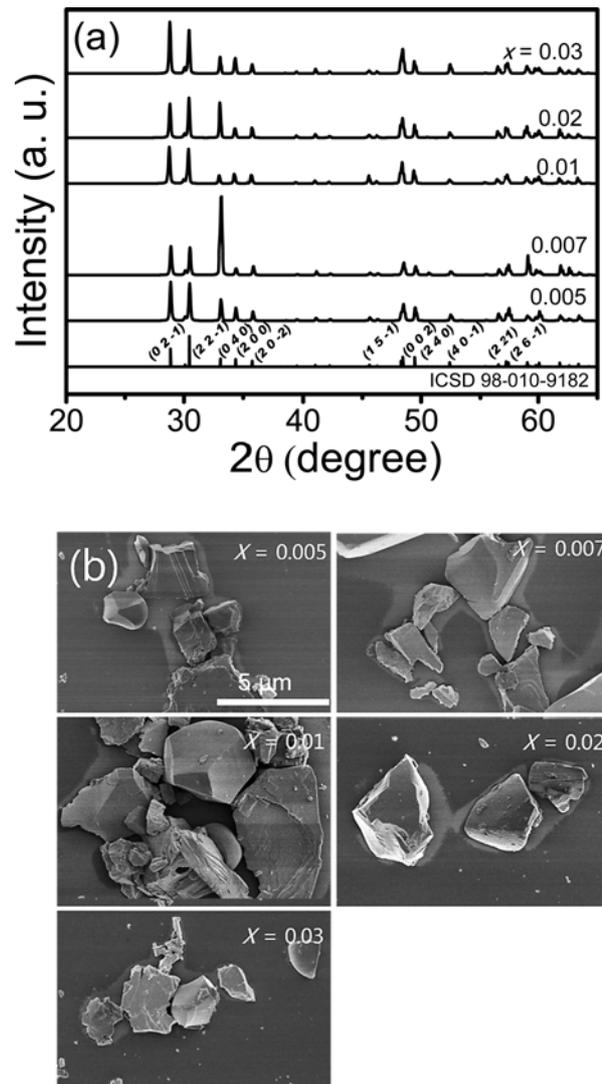


Fig. 1. (a) XRD patterns and (b) SEM micrographs of $\text{LuNbO}_4:0.2\text{Yb}^{3+}$, $x\text{Tm}^{3+}$ ($x = 0.005 - 0.03$) powders.

크들은 ICSD #98-010-9182의 M-fergusonite 구조를 갖는 LuNbO_4 상의 피크들과 일치하고 있었으며, 다른 불순물 피크는 관찰되지 않았다. 따라서 합성된 분말이 M-fergusonite의 단일상으로 구성되고 있으며, Yb^{3+} 와 Tm^{3+} 이온들이 LuNbO_4 의 격자 내에 완전히 함유되었음을 확인할 수 있었다. 원자가와 이온 크기(8 배위)의 유사성을 고려하면, Yb^{3+} ($r = 0.985 \text{ \AA}$)와 Tm^{3+} ($r = 0.994 \text{ \AA}$) 이온들은 Lu^{3+} ($r = 0.977 \text{ \AA}$) 이온 자리에 치환되었다고 볼 수 있다. 반면, 회절 피크 강도는 x 가 0.007과 0.02에서 (040) 회절 피크 강도가 크게 나타나고 있다. 이에 대한 자세한 이유는 rietveld refinement 등으로 자세한 결정구조 해석을 통해서 설명이 가능하다. 다만, 현 단계에서는 Tm의 치환 양에 따라서 LuNbO_4 결정 내의 원자 위치가 변화되었기 때문이라고 생각된다. Fig. 1(b)는

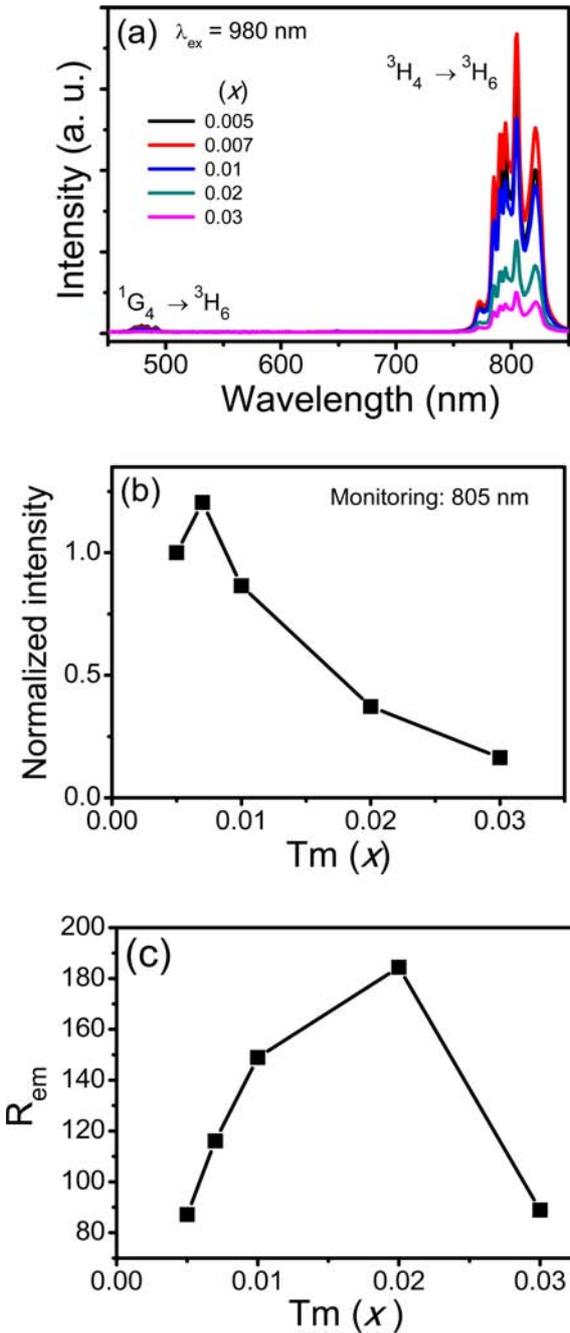


Fig. 2. (a) UC spectra ($\lambda_{ex} = 980$ nm) of LuNbO₄:0.2Yb³⁺, xTm³⁺ powders. Variations of (b) the emission intensity monitored at 805 nm and (c) the ratio ($R_{em} = I_{805}/I_{480}$) of the integrated intensity of the 805 nm emission (I_{805}) to that of the 480 nm emission (I_{480}).

FE-SEM으로 관찰한 합성된 분말들의 입자 형상이다. 그림에서 볼 수 있듯이 Tm 양에 따라서 큰 변화는 관찰되지 않았으며, 크기와 표면 형상은 불규칙적인 분포를 보이고 있었다.

980 nm 적외선에 의하여 여기된 LuNbO₄:0.2Yb³⁺, xTm³⁺ 분말의 UC 스펙트럼은 Fig. 2(a)와 같다. 스펙트럼은

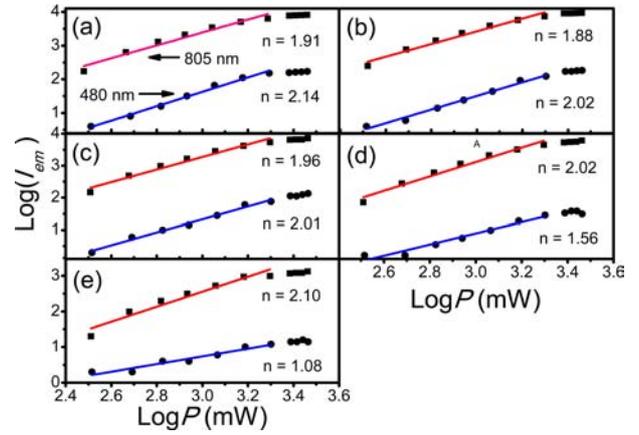


Fig. 3. (a) Dependence of the emission intensity (I_{em}) of LuNbO₄:0.2Yb³⁺, xTm³⁺ on the input power (P). (a) $x = 0.005$, (b) $x = 0.007$, (c) $x = 0.01$, (d) $x = 0.02$, and (e) $x = 0.03$.

805 nm에서 피크를 보이는 근적외선 발광 밴드와 480 nm 피크의 청색 발광 밴드를 보이고 있으며, 그 외의 다른 발광 피크는 관찰되고 있지 않다. 모든 발광 피크들은 Tm³⁺ 이온으로부터 발생된 것이며, 이는 Yb³⁺에서 Tm³⁺ 으로의 ET 과정을 통하여 만들어진다. 이에 대한 자세한 과정은 뒤에서 설명된다. 그림에서 볼 수 있듯이 805 nm 근적외선 밴드의 발광 강도는 480 nm 청색 발광에 비하여 압도적으로 강하게 나타나고 있다. Fig. 2(b)에서 볼 수 있듯이 Tm의 도핑 양(x)을 0.005에서 0.007로 증가 시킴에 따라서 활성제 농도의 증가로 인하여 805 nm 강도가 증가하였으며, $x = 0.007$ 이상에서는 농도 소광 효과(concentration quenching effect)에 의하여 발광 강도가 떨어지는 것이 관찰되었다. Fig. 2(c)는 Tm 양에 따른 480 nm 피크의 적분 강도(I_{480})에 대한 805 nm 피크의 적분 강도(I_{805})의 비($R_{em} = I_{805}/I_{480}$)를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 $x = 0.02$ 까지 R_{em} 값은 계속 증가하고 있으나, $x = 0.03$ 에서 급격히 떨어지고 있다. 이 현상은 Tm 양이 LuNbO₄:Yb³⁺, Tm³⁺의 UC 과정에 영향을 주었기 때문이며, 이에 대한 설명은 뒤에서 자세히 기술하였다. 시편들의 R_{em} 값은 약 87-184 범위에 있었으며, 이 결과는 기준에 보고된 NaYF₄:Yb, Tm 분말의 값(-45)¹⁵⁾ 보다 월등히 크다. 따라서, 이 결과는 LuNbO₄:0.2Yb³⁺, Tm³⁺ 분말이 근적외선 발광을 이용하는 바이오 이미징 분야에 매우 적합한 형광체라는 것을 보여 주고 있다.

Fig. 2(a)의 발광 피크들은 Yb³⁺ 이온에 의하여 흡수된 적외선 에너지가 Tm³⁺ 이온으로 전이되어 나타난 결과이다. 이에 대한 UC 기구를 확인하기 위하여 여기 광원의 전력(P)에 따른 발광강도(I_{em}) 변화를 측정하여 log-log 그래프로 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 포화 특성

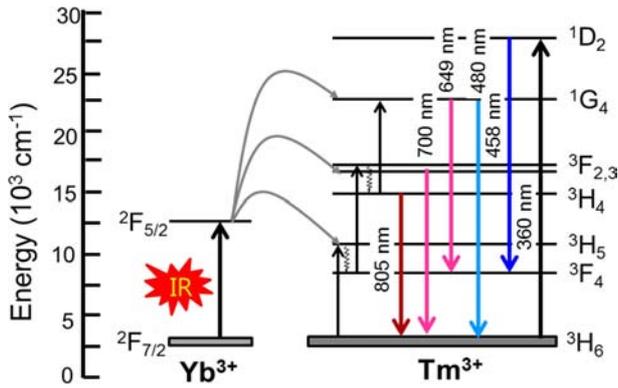


Fig. 4. Schematic energy level diagram for Yb³⁺ and Tm³⁺.

이 나타나기 전까지의 선형 구간은 $I_{em} \sim P^n$ 의 관계식을 따른다. n 은 UC 과정에 관여하는 광자의 수를 의미한다.²⁶⁾ 즉, Fig. 3에서 선형 구간의 기울기로부터 n 값을 구할 수 있다. 805 nm 피크의 경우 $x = 0.005, 0.007, 0.01, 0.02, 0.03$ 에 대하여 각각의 기울기는 1.91, 1.88, 1.96, 2.02, 2.1이다. 즉, Tm 양에 관계없이 모든 기울기 값이 $n = 2$ 에 근접한 값을 갖고 있었다. 이는 2개의 광자가 UC 발광에 기여하였다는 것을 의미하며, 이미 보고된 값들과 일치하고 있었다.¹⁴⁻²⁰⁾ 그러나 480 nm 피크의 경우는 3개의 광자($n = 3$)가 UC 발광에 기여한다는 기존의 보고들과는 일치하지 않으며, 그림에서와 같이 기울기 값들이 3 보다 매우 낮게 나타나고 있다. $I_{em} \sim P^n$ 의 log-log 그래프는 적정 여기 광원 전력(P)까지는 선형적으로 증가하지만, 어느 이상의 높은 전력 범위에서는 발광 강도의 증가가 포화되며, 이로 인하여 기울기가 이론적인 n 값 보다 작은 값을 갖게 된다. 480 nm 피크의 경우, Fig. 2(a)에서 볼 수 있듯이 발광 강도가 매우 낮으며, 따라서 본 실험에서 인가된 광원의 전력 구간에 대한 480 nm 피크 강도 변화가 이미 포화 영역에 있었을 것으로 판단되고, 이로 인하여 이론적인 $n = 3$ 보다 매우 낮게 나타났을 것으로 생각된다. 이와 유사한 결과가 Pandozzi 등에 의한 Gd₃Ga₅O₁₂:Yb³⁺, Tm³⁺ 형광체의 UC 발광 연구에서도 보고된 바 있다.¹⁹⁾

Fig. 3의 결과를 바탕으로 LuNbO₄:Yb³⁺, Tm³⁺의 UC 발광 기구를 Fig. 4의 Yb³⁺과 Tm³⁺의 에너지 레벨로 설명할 수 있다. 980 nm의 근적외선 방사에 의하여 Yb³⁺는 2F_{7/2} 기저상태에서 2F_{5/2}로 여기된다. 이 과정에서 Yb³⁺에 흡수된 에너지는 ET 과정을 통하여 Tm³⁺을 기저 상태(3H₆)에서 3H₅로 여기 시킨다. 이어서 3F₄로 비 발광 완화된 후, 두 번째 광자의 ET 과정을 통하여 3F₄ → 3F_{2,3} 전이가 일어난다. 다음에 3H₄로 비 발광 완화되며, 최종적으로 기저 상태로의 전이(3H₄ → 3H₆)에 의하여 805 nm의 근적외선 발광이 완성된다. 이 과정에는 결국 2개

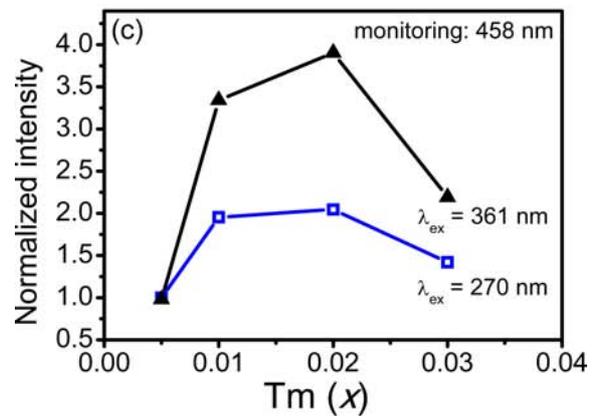
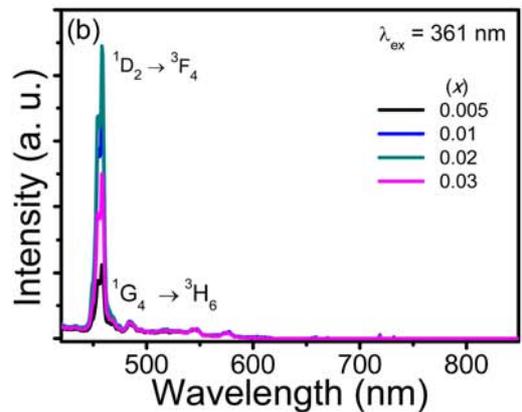
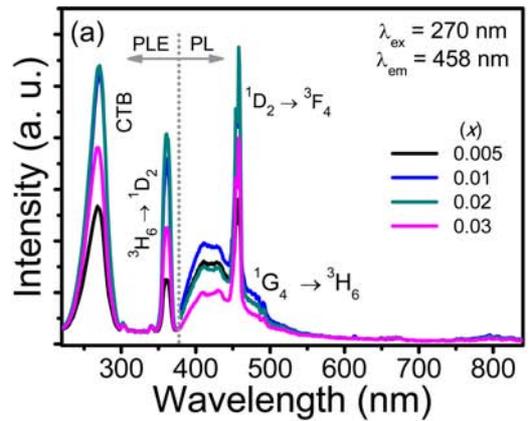


Fig. 5. DC PL spectra of LuNbO₄:0.2Yb³⁺, xTm³⁺ powders under (a) 270 and (b) 361 nm excitation. (c) Variation of the emission intensity monitored at 458 nm.

의 광자가 관여하게 되며, 이는 Fig. 3의 805 nm 피크의 n 값과 일치한다. 한편, 3H₄의 Tm³⁺은 세 번째 광자에 의하여 1G₄ 레벨까지 여기될 수 있으며, 이어서 기저 상태(3H₆)로 전이되면서 480 nm의 청색 발광이 완성된다. 즉, 480 nm 발광에는 3개의 광자가 기여한다. 그 밖에 약 649 nm(1G₄ → 3F₄) 및 700 nm(3F_{2,3} → 3H₆) 등의 발광 피크가 관찰될 수 있으나, LuNbO₄:Yb³⁺, Tm³⁺에

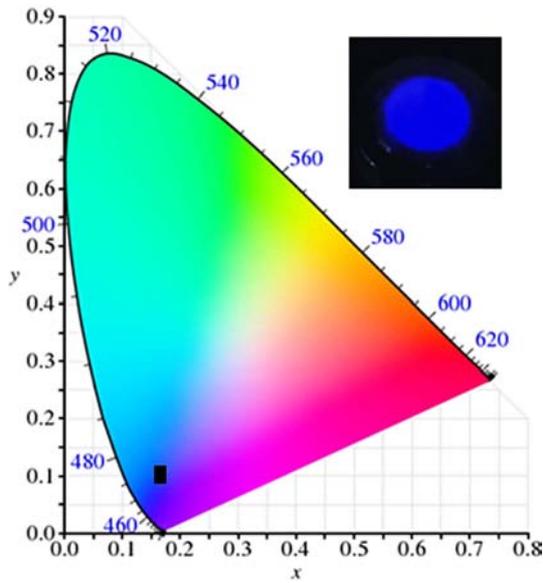


Fig. 6. CIE chromaticity coordinates of LuNbO₄:0.2Yb³⁺, 0.02Tm³⁺ powders. Inset shows a digital photograph of the powders under 361 nm excitation.

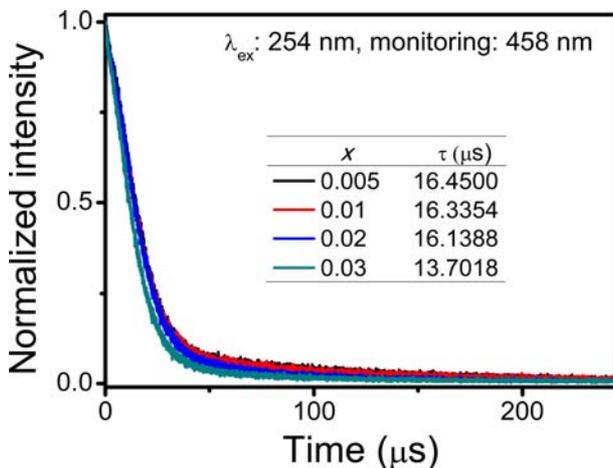


Fig. 7. Decay curves of LuNbO₄:0.2Yb³⁺, xTm³⁺ powders.

서는 Fig. 2(a)에서와 같이 이들은 관찰되지 않았다. UC 스펙트럼에서 볼 수 있듯이 805 nm의 근적외선 발광이 다른 파장 영역의 발광에 비하여 압도적으로 우세하게 나타나는 것은 Yb³⁺로부터 Tm³⁺으로의 ET 확률이 ³H₄ → ¹G₄ 보다는 ³F₄ → ³F_{2,3} 전이에 대하여 압도적으로 높다는 것을 알 수 있었다. 따라서 Fig. 2(c)에서와 같이 x=0.02까지 Tm³⁺ 양이 증가함에 따라서 ³F₄ → ³F_{2,3} → ³H₄ 전이가 증가하고, 그 결과 R_{em} 값이 증가하였다. 그러나 x=0.02-0.03의 높은 Tm³⁺ 농도 구간에서는 여분의 Tm³⁺이 세 번째 광자에 의하여 ¹G₄ 레벨에서의 Tm³⁺ 농도가 높아지고, ¹G₄ → ³H₆ 전이에 의한 480 nm 피크

강도가 높아지면서 R_{em}이 감소하였다.

Fig. 5는 LuNbO₄:0.2Yb³⁺, xTm³⁺ 분말의 DC 발광 스펙트럼을 보여주고 있다. Fig. 5(a)의 여기(PL excitation, PLE) 스펙트럼을 보면 270 nm를 피크로 하는 넓은 밴드가 나타나는데, 이는 [NbO₄]³⁻ 사면체 나이오베이트에서 리간드(산소)와 금속이온(Nb) 간의 전하 전이로 인하여 발생된 전하 전이 밴드(charge transfer band, CTB)이다.²⁷⁾ 다른 361 nm 피크는 Fig. 4에서와 같이 Tm³⁺의 ³H₆ → ¹D₂ 전이에 의한 것이다. CTB로 여기 시킨 PL 스펙트럼[Fig. 5(a)]을 보면 Tm³⁺의 ¹D₂ → ³F₄ 전이에 의한 458 nm의 청색 발광이 나타나며, 이외에 ¹G₄ → ³H₆와 ³H₄ → ³H₆ 전이에 의한 약한 480과 805 nm 피크가 관찰된다. 반면에 약 420 nm를 피크로 하는 넓은 발광 밴드는 CTB 여기에 의한 LuNbO₄ 자체 발광 밴드이다. 이는 분말을 361 nm로 여기 시킨 Fig. 5(b)의 PL 스펙트럼에서 420 nm를 중심으로 하는 넓은 발광 밴드가 나타나지 않는 것으로부터 확인할 수 있었다. Tm 양에 따른 발광 강도 변화를 보면 Fig. 5(c)에서와 같이 361 nm 여기 하에서 x=0.2일 때 최대 강도를 보이고 있었으며, CTB 여기 하에서는 x=0.1-0.2에서 최대 강도를 보이고 있었다. x=0.3 이상에서는 농도 소광 효과에 의하여 발광 강도가 떨어지고 있었다. LuNbO₄:0.2Yb³⁺, xTm³⁺ 분말의 DC 발광에 대한 commission internationale de l'Éclairage(CIE) 색도좌표는 청색 영역에서 관찰되었고, Tm 양의 변화에 따른 색도좌표는 거의 변화가 없었다. Fig. 6은 x=0.2 분말의 CIE 색도좌표로서(0.1646, 0.1031)에서 관찰되었고, 삼도는 361 nm 방사로 여기 시킨 분말의 청색 발광을 보여주고 있다.

Fig. 7은 LuNbO₄:0.2Yb³⁺, xTm³⁺ 분말의 254 nm 여기에 의한 458 nm DC 발광에 대한 감쇠 곡선이다. 지수 감쇠 함수와 최적화(fitting)를 한 결과, x는 0.005, 0.01, 0.02, 0.03에 대하여 감쇠 시간(τ)은 각각 16.45, 16.3354, 16.1388, 13.7018 μs 값으로 측정되었다. x=0.03에서 τ 값이 뚜렷이 작아지고 있음을 확인할 수 있었으며, 이는 x=0.03에서 농도 소광 효과에 의하여 발광 강도가 급격히 떨어지는 Fig. 5(b)의 결과와 일치하고 있었다.

4. 결 론

합성된 LuNbO₄:0.2Yb³⁺, xTm³⁺ 분말은 M-fergusonite의 단일상으로 구성되어 있으며, Yb³⁺와 Tm³⁺ 이온들은 Lu 자리에 완전히 함유되었음을 확인할 수 있었다. 980 nm 적외선에 의하여 여기된 분말의 UC 스펙트럼은 805 nm에서 피크를 보이는 근적외선 발광 밴드가 주도적으로 나타났으며, 반면에 480 nm 피크의 청색 발광 밴드

는 매우 약하게 보이고 있었다. 이 발광 밴드들은 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ 에너지전이에 의하여 Tm^{3+} 으로부터 나온 것이며, 805 nm와 480 nm UC 발광 과정에는 각각 2개 와 3개의 광자가 기여하고 있었다. 분말의 DC 발광 스펙트럼은 458 nm에서 청색 발광을 하고 있었다. $\text{LuNbO}_4: 0.2\text{Yb}^{3+}, x\text{Tm}^{3+}$ 의 UC와 DC 발광 특성은 이 형광체가 바이오이미징 분야에 매우 적합한 형광체임을 보여 주고 있었다.

Acknowledgment

This work was supported by Kyonggi University Research Grant 2016.

References

1. W. Ahn, J. Park, and Y. J. Kim, *Sci. Adv. Mater.*, **8**, 2022 (2016).
2. J. Park, W. Ahn, and Y. J. Kim, *Sci. Adv. Mater.*, **8**, 2008 (2016).
3. J. Chen, Y. Liu, M. H. Fang, and Z. H. Huang, *Inorg. Chem.*, **53**, 11396 (2014).
4. W. Lv, M. Jiao, Q. Zhao, B. Shao, W. Lü, and H. You, *Inorg. Chem.*, **53**, 11007 (2014).
5. N. Choi, K. Park, B. Park, X. Zhang, J. Kim, P. Kung, and S. M. Kim, *J. Lumin.*, **130**, 560 (2010).
6. J. Park, W. Ahn, E. Y. Lee, and Y. J. Kim, *Korean J. Mater. Res.*, **25**, 475 (2015).
7. C. S. Lim, *Korean J. Mater. Res.*, **26**, 757 (2016).
8. Y. K. Kshetri, B. Joshi, T. -H. Kim, and S. W. Lee, *Mater. Lett.*, **199**, 147 (2017).
9. J. Park and Y. J. Kim, *Mater. Res. Bull.*, **96**, 270 (2017).
10. J. S. Lee, and Y. J. Kim, *Opt. Mater.*, **33**, 1111 (2011).
11. W. Ahn and Y. J. Kim, *Opt. Mater. Express*, **6**, 1099 (2016).
12. S. H. Kwon and Y. J. Kim, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **2**, R223 (2013).
13. A. K. Singh, S. K. Singh, B. K. Gupta, R. Prakasha, and S. B. Rai, *Dalton Trans.*, **42**, 1065 (2013).
14. W. Wang, W. Huang, Y. Ni, C. Lu, and Z. Xu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 340 (2014).
15. G. Chen, T. Y. Ohulchanskyy, R. Kumar, H. Ågren, and P. N. Prasad, *ACS Nano*, **4**, 3163 (2010).
16. H. Qiu, C. Yang, W. Shao, J. Damasco, X. Wang, H. Agren, P. N. Prasad, and G. Chen, *Nanomaterials*, **4**, 55 (2014).
17. J. C. Boyer, F. Vetrone, L. A. Cuccia, and J. A. Capobianco, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7444 (2006).
18. S. Gai, P. Yang, D. Wang, C. Li, N. Niu, F. He, and X. Li, *CrystEngComm*, **13**, 5480 (2011).
19. F. Pandozzi, F. Vetrone, J. C. Boyer, R. Naccache, J. A. Capobianco, A. Speghini, and M. Bettinelli, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 17400 (2005).
20. E. W. Barrera, M. C. Pujol, F. Diaz, S. B. Choi, F. Rotermund, K. H. Park, M. S. Jeong, and C. Cascales, *Nanotechnology*, **22**, 075205 (2011).
21. L. Xiong, Z. Chen, Q. Tian, T. Cao, C. Xu, and F. Li, *Anal. Chem.*, **81**, 8687 (2009).
22. R. Naccache, E. M. Rodriguez, N. Bogdan, F. S. Rodriguez, M. D. Cruz, A. J. Fuente, F. Vetrone, D. Jaque, J. G. Sole, and J. A. Capobianco, *Cancers*, **4**, 1067 (2012).
23. M. Nyk, R. Kumar, T. Y. Ohulchanskyy, E. J. Bergey, and P. N. Prasad, *Nano Lett.*, **8**, 3834 (2008).
24. R. Kumar, M. Nyk, T. Y. Ohulchanskyy, C. A. Falsk, and P. N. Prasad, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 853 (2009).
25. J. M. Jehng and I. E. Wachs, *Chem. Mater.*, **3**, 100 (1991).
26. M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Lüthi, and H. U. Güdel, *Phys. Rev. B*, **61**, 3337 (2000).
27. A. H. Buth and G. Blasse, *Phys. Status Solidi A*, **64**, 669 (1981).