中国科学: 化学 2020 年 第 50 卷 第 11 期: 1560 ~ 1574
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述 纪念徐光宪院士诞辰100周年专刊

稀土纳米晶的上转换发光及其调控研究进展

董浩[1], 梅晟[1], 孙聆东[1*], 严纯华[1,2*]

1. 北京大学化学与分子工程学院, 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京大学-香港大学稀土材料与生物无机化学联合实验室, 北京分子科学中心, 北京 100871
2. 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000
*通讯作者, E-mail: sun@pku.edu.cn; yan@lzu.edu.cn

收稿日期: 2020-08-08; 接受日期: 2020-08-17; 网络版发表日期: 2020-10-21
国家重点研发计划(编号: 2017YFA0205101, 2017YFA0205104)和国家自然科学基金(编号: 21590791, 21771005, 21931001)资助项目

摘要 稀土纳米晶的上转换发光具有近红外光激发、可见/紫外光或短波长近红外发射的特点, 在微型激光器、超分辨光学成像、光遗传学、温度探测以及多通道成像等领域具有重要的应用. 针对该类纳米晶的发光效率低、发光调控手段单一的问题, 本文从稀土纳米晶的组成、结构与上转换发光的关联出发, 重点介绍了电、磁场、压力以及温度对上转换发光影响的研究进展.

关键词 稀土纳米晶, 上转换发光, 核壳结构, 温度, 高压光谱

1 引言

稀土离子的4f^{n}电子组态具有丰富的能级, 可通过Stokes、反Stokes过程产生从紫外、可见到红外的发光[1,2]. 稀土发光材料一直是发光材料家族中的重要成员, 不仅在传统的照明、显示领域有着不可替代的地位, 在新型高分辨、高亮度显示, 以及光通讯、微纳发光器件等领域也崭露出应用前景[3,4]. 纳米尺度的稀土发光材料在组成、结构以及修饰、发光波长复合等方面相比传统的体相材料更加灵活、易调变, 已受到化学、材料、物理以及生命科学领域研究人员的广泛关注. 其中, 能够在近红外光激发产生紫外、可见或短波长近红外光的稀土上转换发光纳米材料研究备受青睐[5], 在微型激光器、超分辨光学成像、光遗传学、纳米温度探测以及多通道的生物成像等领域取得了重要研究进展[6~8]. 为进一步满足应用的需求, 研究者们探索了多种途径调控稀土纳米晶的上转换发光.

稀土离子的上转换发光为非线性过程, 稀土离子台阶状的能级结构以及长寿命中间态能级使得上转换发光的效率高于半导体和染料分子的双光子吸收[9]. 自1959年Bloembergen[10]提出上转换发光概念以来, 上转换发光材料从体系到机理研究得到了长足的发展. 如图1(a)所示, 研究者们相继发展了激发态吸收(ESA)、能量传递上转换(ETU)、协同敏化上转换(CSU)、光子雪崩(PA)和能量转移介导的上转换(EMU)发光机理[11]. ETU是典型的稀土上转换发光过程, 通过Yb^{3+}吸收近红外光子, 与其近邻的、能级匹配的稀土离子(Er^{3+}、Tm^{3+}、Ho^{3+}等)间通过能量传递、交叉弛豫等过程使其处于更高的激发态能级产生上转换发光(图1(b)). 该光子上转换过程涉及两个或两个以上的光子, 产生紫外、可见至短波近红外的窄带发光(图1(c)), 发光寿命可在微秒至毫秒区间调节(图1

引用格式: Dong H, Mei S, Sun LD, Yan CH. Recent advances in upconversion emission modulation of rare earth nanocrystals. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1560–1574, doi: 10.1360/SSC-2020-0151

© 2020 《中国科学》杂志社

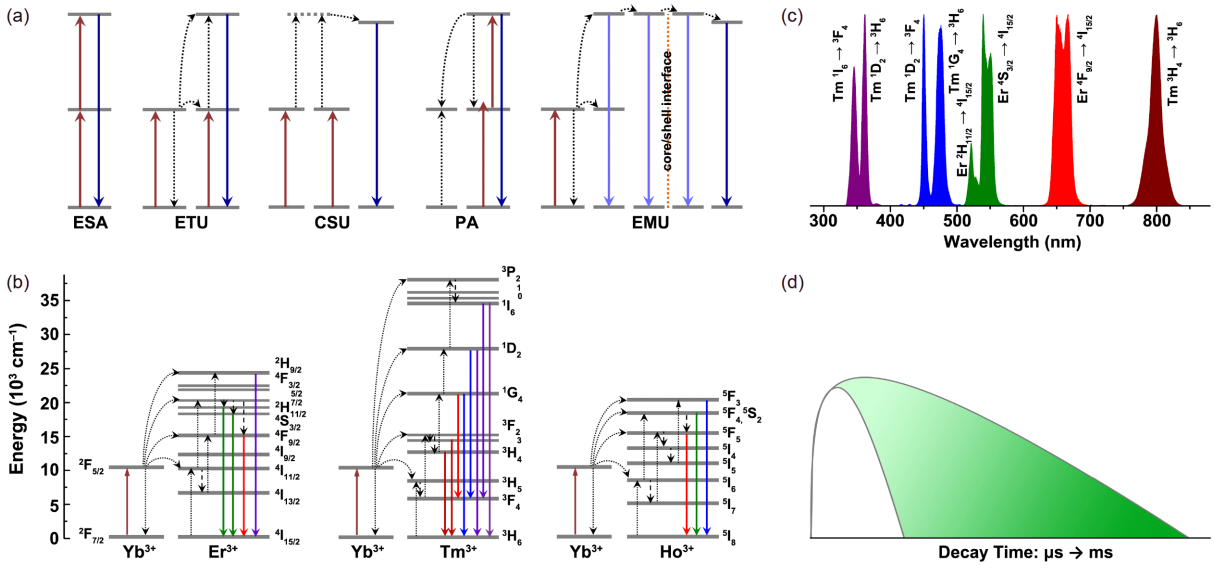


图 1　(a) 稀土离子的上转换发光机理示意图, 从左至右依次是ESA、ETU、CSU、PA和EMU. (b) Yb^{3+}-Er^{3+}、Yb^{3+}-Tm^{3+}和Yb^{3+}-Ho^{3+}的上转换发光机理. (c) Er^{3+}和Tm^{3+}产生的稀土上转换发射光谱. (d) 微秒至毫秒可调的上转换发光寿命示意图[11](网络版彩图)

Figure 1　(a) Typical upconversion mechanisms of Ln^{3+}, from left to right: ESA, ETU, CSU, PA and EMU. (b) Proposed upconversion mechanisms in Yb^{3+}-Er^{3+}, Yb^{3+}-Tm^{3+} and Yb^{3+}-Ho^{3+}, respectively. (c) Typical upconversion emission spectra of Er^{3+} and Tm^{3+}, which range from UV to visible and NIR. (d) Schematic illustration showing the adjustable upconversion decay profiles from microseconds to milliseconds [11] (color online).

(d)). 随着合成方法的发展, 近年来上转换发光的研究主要围绕纳米尺度的上转换发光材料及其应用展开.

稀土上转换发光纳米材料的研究面临两个关键问题: 一方面, 稀土离子吸收截面较小, 而稀土纳米晶大的比表面积使其发光易受表面配体和溶剂的猝灭的影响, 提高稀土纳米晶的发光强度和发光效率是推动其走向应用的关键; 另一方面, 稀土离子丰富的能级使得在单一波长激发下可能产生涵盖多个波长的发光, 调控各个跃迁之间的选择性, 获得适于特定应用的单色或多色发光, 也是其在实际应用中要面对的问题. 近年来, 人们不仅从组成与结构出发调控稀土纳米晶的发光, 也关注了外加电、磁场以及压力、温度变化等方式对其发光的影响. 通过这些研究, 对稀土纳米晶发光材料的发光本质及特性有了更深入的认识, 为提高稀土纳米晶的上转换发光效率、调节其跃迁选择性提供了广阔的思路.

2　稀土纳米晶的组成、结构与上转换发光

组成与结构是影响稀土材料发光的重要因素. 针对上转换发光, 人们通过改变稀土纳米晶的组成、结构以及表面性质等研究其上转换发光行为, 包括筛选基质、改变发光离子的浓度和种类、设计核壳结构以及构建基于稀土纳米晶的复合体系等[12]. 经过近10年的研究, 人们已经发展了多种合成稀土氟化物的方法, 实现了对该类纳米晶的相态、形貌和尺寸的可控合成, 其中前驱体热分解法已发展成为制备该类纳米晶的通用合成方法[13]. 本课题组率先利用前驱体热分解法合成了形貌均一、单分散性良好的LaF_3纳米片(图2(a))[14]和立方相、六方相$NaREF_4$(RE为稀土元素)纳米晶(图2(b, c))[15]. 近年来, 本课题组又发展了立方相$NaREF_4$@CaF_2异质同晶纳米核壳(图2(d))[16]、六方相$NaREF_4$@CaF_2异质异晶纳米核壳(图2(e))[17]和以六方相$NaREF_4$为基质的多层核壳(图2(f))[18]等多种新型稀土发光纳米晶.

2.1　基质的组成结构对上转换发光的影响

基质材料在稀土发光过程中起着重要作用, 其通过晶体场、发光中心的局域结构以及声子参与无辐射弛豫等影响纳米晶的发光, 对上转换发光的效率以及跃迁选择性都会产生影响[12]. $NaREF_4$是一类具有较低声子能量的基质, 其相态或组成上的差异也会显著影

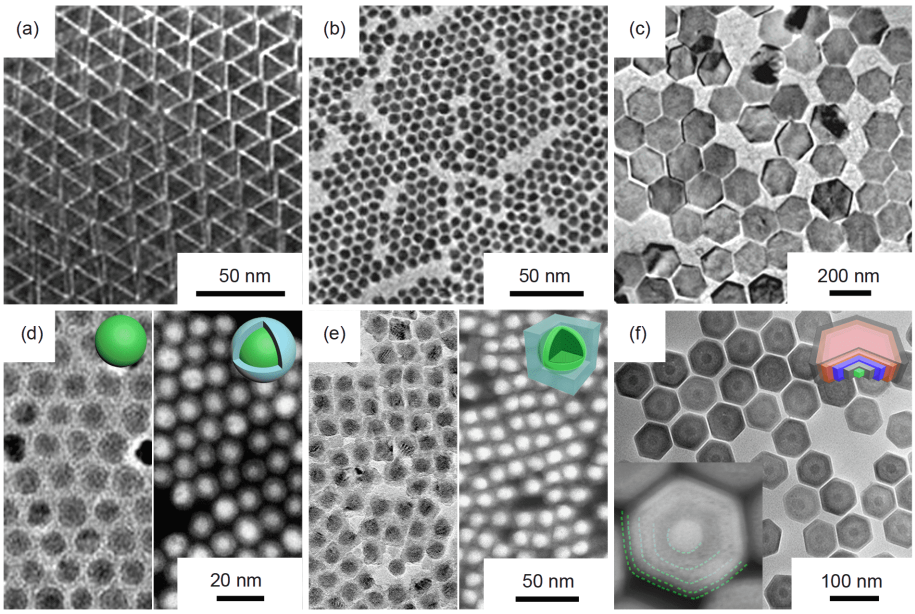


图 2 利用前驱体热分解法合成的稀土氟化物和氟化物复盐纳米晶. (a) LaF_3[14]; (b) 立方相$NaYbF_4$[15]; (c) 六方相$NaYF_4$:Yb,Er[15]; (d) 立方相$NaYF_4$:Yb,Er@CaF_2[16]; (e) 六方相$NaGdF_4$:Yb,Er@CaF_2[17]; (f) 六方相$NaREF_4$为基质的多层核壳结构[18] (网络版彩图)

Figure 2 Rare earth fluoride nanoparticles synthesized from thermal decomposition methods. (a) LaF_3 [14]; (b) cubic $NaYbF_4$ [15]; (c) hexagonal $NaYF_4$:Yb,Er [15]; (d) cubic $NaYF_4$:Yb,Er@CaF_2 [16]; (e) hexagonal $NaGdF_4$:Yb,Er@CaF_2 [17]; (f) hexagonal $NaREF_4$ based multilayered core/shell nanoparticles [18] (color online).

响其发光性质. 如立方相$NaYF_4$:Yb,Er纳米晶通常会呈红光($^4F_{9/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$跃迁), 而六方相$NaYF_4$:Yb,Er纳米晶则发射绿光($^4S_{3/2}\rightarrow{}^4F_{15/2}$跃迁)[19]. 此外, 六方相较立方相具有更低的晶体场对称性, 六方相纳米晶的发光效率通常高于立方相纳米晶[20]. 在这些研究的基础上, 我们发展了一种简便而有效的调控方法, 以符合化学计量比的立方相$NaYF_4$:Yb,Er纳米晶为参比, 在合成过程中减少含Na^+和F^-前驱体的含量, 获得了一系列非化学计量比的Na_xREF_{3+x}纳米晶. 研究发现, 随[Na]/[RE]的比例从0.96降至0.48, 其发光的红绿比从1.9提升到71(图3(a)), 红光的色纯度显著提高[21]. 这一跃迁选择性的变化源于局域结构的改变及Er^{3+}与Yb^{3+}之间交叉弛豫的增强. 该方法也适用于Yb^{3+}-Tm^{3+}等上转换发光体系.

2.2 发光离子的浓度和种类

发光离子是赋予稀土纳米晶发光的中心, 调节发光离子的浓度和种类, 能够直接改变稀土离子间的距离、能量传递途径和效率[12]. 理论上, 发光中心含量提高可使参与辐射跃迁的离子数量增加, 提高总的发光强度, 但稀土离子间的能量传递及其导致的浓度猝灭在各类稀土发光体系中都是必须考虑的. 以上转换发光为例, 研究表明, 敏化剂Yb^{3+}的最佳浓度为20%[19], 而激活剂的最佳浓度(Er^{3+}/Tm^{3+}/Ho^{3+})不超过2%[19,22]. Almutairi等[23]研究表明, 纳米晶的浓度猝灭效应来源于吸收的能量通过表面的耗散, 而非离子间的交叉弛豫. 他们以$NaYF_4$为基质合成了不同Er^{3+}含量(5%~100%)的纳米晶, 并分别外延生长了约10 nm厚的$NaLuF_4$壳层以减少表面猝灭的影响. 未经壳层包覆的样品, 发光强度随着Er^{3+}含量的提高而逐渐减弱, $NaErF_4$样品的发光甚至完全猝灭; 但对$NaYF_4$:Er@$NaLuF_4$研究表明, Er^{3+}含量增加显著提高了发光强度, $NaErF_4$@$NaLuF_4$样品的发光强度最强. 除了提高激活剂离子浓度外, 还可以利用核壳结构提高敏化剂离子的浓度[24]. 在$NaREF_4$:2%Er@CaF_2纳米晶中, 李富友等发现Yb^{3+}浓度从20%逐步增加到98%时, 样品的上转换发光强度提高了15倍.

当不同稀土发光离子掺杂至同一纳米晶时, 每种

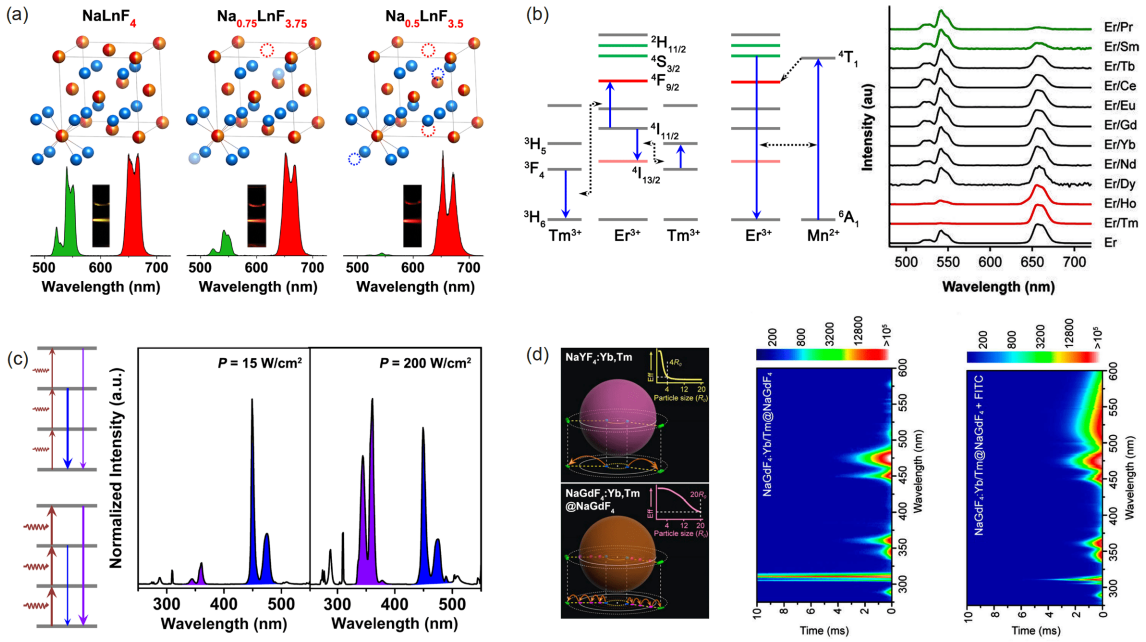


图 3　稀土纳米晶上转换发光的调节方法. (a) 通过改变基质组成Na_xREF_{3+x}调节稀土离子上转换发光跃迁选择性[21]. (b) 通过控制发光离子的浓度和种类调节稀土离子的发光, 从左至右依次是Er^{3+}-Tm^{3+}和Er^{3+}-Mn^{2+}之间的交叉弛豫过程和Er^{3+}-Ln^{3+}共掺纳米晶的上转换发光光谱[25]. (c) 激发光功率密度对Yb^{3+}-Tm^{3+}掺杂纳米晶的发光调控[29]. (d) 通过构建基于稀土纳米晶的能量传递复合体系调节上转换发光[33] (网络版彩图)

Figure 3　Typical approaches for tailoring upconversion emissions. (a) Tuning upconversion emission by controlling the composition of Na_xREF_{3+x} [21]. (b) Multiphoton cross-relaxations in Er^{3+}-Tm^{3+} and Er^{3+}-Mn^{2+} pairs and upconversion emission spectra of Er^{3+}-Ln^{3+} pairs [25]. (c) Schematic illustration for the excitation dependent upconversion transition behaviors and emission spectra of Tm^{3+} under excitation with different power density [29]. (d) Schematic illustration showing $NaYF_4$:Yb,Tm-FITC and $NaGdF_4$:Yb,Tm@$NaGdF_4$-FITC resonant energy transfer nanocomposites and time-resolved upconversion emission spectra [33] (color online).

稀土离子均会在近红外光的激发下产生上转换发光, 赋予纳米晶多色发光的性能. 与此同时, 离子间的多个激发态能级之间, 其引入的非辐射交叉弛豫或能量传递过程会影响稀土离子激发态的电子布居数或寿命, 从而改变其上转换发光的跃迁选择性. Chan等[25]研究了Er^{3+}与其他稀土发光离子共掺时的上转换发光性质. 研究表明, Er^{3+}与Pr^{3+}或Sm^{3+}共掺时以绿色发光为主, 而与Tm^{3+}或Ho^{3+}共掺时则以红色发光为主(图3(b)). 戴宏杰等[26]在$NaYbF_4$:2%Er,2%Ce@$NaYF_4$纳米晶中发现, Ce^{3+}的引入可促进Er^{3+}从$^4I_{11/2}$到$^4I_{13/2}$的非辐射弛豫过程, 使980 nm激发下Er^{3+}的近红外发光(1550 nm $^4I_{13/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$)强度提高, 与此过程互补或竞争的上转换发光如何变化是值得关注的问题. 由于过渡金属Mn^{2+}的$^4T_1$能级位置恰好位于Er^{3+}、Tm^{3+}、Ho^{3+}等离子的多个激发态能级之间, 其引入也会对稀土离子的发光产生影响, 本课题组[27]通过向稀土上转换纳米晶中引入Mn^{2+}, 提高了Er^{3+}和Ho^{3+}红色发光的比例以及Tm^{3+}近红外发光的比例.

2.3　激发光功率密度

稀土离子的上转换发光是非线性过程, 根据其跃迁过程的差异, 其发光强度将与激发光功率密度呈二次或多次依赖关系[28], 因此稀土离子的发光强度、多光子跃迁选择性与激发光功率密度紧密相关. 在稀土离子中, Tm^{3+}的能级结构呈台阶状排布, 且激发态能级间隔较大, 非辐射弛豫发生概率低, 是良好的多光子发光中心. 本课题组[29]研究了Yb^{3+}-Tm^{3+}掺杂纳米晶在不同功率密度激发下的上转换发光, 当激发光功率密度从15增加至200 W/cm^{2}时, Tm^{3+}的五光子紫外发光增强倍数高于三光子蓝光约10倍(图3(c)). 金大勇等[30]和Schuck等[31]分别关注了超高功率密度(10^6 W/cm^2)激发下Tm^{3+}和Er^{3+}的上转换发光行为, 结果均表明, 超高功率密度激发可抑制稀土离子间的交叉弛豫过程, 使其最佳掺杂浓度分别提高至8%和20%.

此外，超高功率密度激发可调节上转换发光的跃迁选择性，以Er^{3+}为例，其红光比例在10^6 W/cm^{2}激发下明显提高[31].

2.4 基于稀土纳米晶的能量传递复合体系

与稀土纳米晶类似，有机染料、配合物等也是发光材料研究的热点，这类材料具有更大的吸收截面，将它们与稀土发光纳米晶复合，可利用染料、配合物的强吸收能力，获得新的发光模式[12]. 稀土纳米晶可作为光源或能量给体，与其发射波长匹配的材料作为辐射或无辐射的能量受体吸收稀土纳米晶的发光，有望获得单色发光. 张凡等[32]以吸收红光的配合物、吸收绿光的染料分别与$NaYF_4$:Yb,Er纳米晶复合，稀土纳米晶上转换发光中的红色、绿色部分分别被吸收，得到了对应的绿色、红光发光. 类似地，将$NaYF_4$:Yb,Tm上转换发光中红色部分吸收后，得到了对应的蓝光上转换发光. 通过这种简单的设计，即可得到具有三基色发光的复合体系. 在荧光共振能量传递体系中，给体与受体间的距离通常应在10 nm以内，刘小钢等[33]通过对稀土纳米晶组成的设计，将共振能量传递距离延长至约30 nm. 他们设计了$Tm^{3+}\rightarrow Gd^{3+}\rightarrow$FITC的共振能量传递路径，将给体$Tm^{3+}$的能量通过$Gd^{3+}$传递给FITC受体，该模式的共振能量传递距离相比于Tm^{3+}向FITC直接传能明显延长. 在时间分辨光谱(图3(d))中，可观察到Tm^{3+}发光寿命基本不变，而Gd^{3+}寿命明显缩短.

而有机染料与稀土纳米晶的结合，还可敏化稀土纳米晶，增强稀土纳米晶的发光. 最近，Schuck等[34]以IR806染料分子与稀土纳米晶的表面结合，该复合结构发光亮度增强33000倍，发光效率也相应地提高了100倍. 时间分辨光谱研究发现，染料分子的三重态能级是高效敏化稀土纳米晶的关键. 这一机理的充分认识，对进一步设计高效的染料敏化发光体系具有指导意义.

2.5 核壳结构的设计

在前述纳米晶稀土浓度调控的研究中，已关注到样品经壳层包覆后，可有效阻隔表面配体及溶剂分子对发光的猝灭，使纳米晶的上转换发光强度显著提高[16]. 刘小钢等[35]合成了不同尺寸的$NaGdF_4$:Yb,Tm纳米晶，并均以厚度为2.5 nm的$NaGdF_4$壳层包覆. 光谱结果表明，不同尺寸的$NaGdF_4$:Yb,Tm各处跃迁强度及比例明显不同，而经壳层包覆后，除发光强度增加外，所有样品都表现出相近的光谱形状. 这一结果排除了纳米晶尺寸对发光的影响，也为表面相关的猝灭对发光的影响提供了直接的证据. Alivisatos等[36]则系统地比较了壳层厚度对于下迁移发光和上转换发光的影响. 以不同壳层厚度的$NaYF_4$:Yb,Er@$NaLuF_4$纳米晶为研究对象，分别测试了980 nm激发下的上转换和近红外发光的量子产率. 他们发现，上转换发光的量子产率在壳层厚度为6 nm时达到峰值，继续增加壳层厚度纳米晶的量子产率无明显变化；而下迁移发光的量子产率则在壳层厚度为2.4 nm时达到最高，继续增大壳层厚度量子产率却明显降低. 这一结果也为通过优化壳层厚度增强上转换发光的研究提供了指导.

不同于未掺杂发光中心的壳层，掺杂了不同发光中心或敏化中心的活性壳层则可从发光的颜色、对激发波长的响应等方面丰富纳米晶的发光行为. 本课题组[37]设计了$NaGdF_4$:Nd,Yb为核壳的稀土上转换发光纳米晶，壳层中掺入的Nd^{3+}作为敏化剂，通过其与Yb^{3+}的能量传递赋予了纳米晶新的激发波长(808 nm)，避免了传统的980 nm激发引起的热效应. 将掺有发光中心或敏化剂的壳层以光学惰性壳层分隔，设计出激发光正交化的上转换发光纳米晶. 刘小钢等[38]使用Nd^{3+}和Yb^{3+}作为敏化剂，Tm^{3+}和Ce^{3+}-Ho^{3+}作为发光中心，构建了正交化发光纳米晶. 808 nm激发下发生$Nd^{3+}\rightarrow Yb^{3+}\rightarrow Tm^{3+}$能量传递，产生蓝色发光；980 nm激发下发生$Yb^{3+}\rightarrow Ho^{3+}\leftrightarrow Ce^{3+}$能量传递，通过控制980 nm激光的脉宽可调节$Ho^{3+}$与$Ce^{3+}$之间的交叉弛豫过程，产生可调的绿色或红色发光(图4(a)). 利用三维激光扫描仪调制纳米晶的发光，他们实现了全彩三维成像(图4(b)). 本课题组[18]利用$NaYF_4$惰性壳层将$Yb^{3+}\rightarrow Tm^{3+}\rightarrow Gd^{3+}\rightarrow Tb^{3+}$和$Nd^{3+}\rightarrow Yb^{3+}\rightarrow Er^{3+}$能量传递过程隔离，可在980 nm的激发下获得$Tm^{3+}$和$Tb^{3+}$的上转换发光；而在808 nm激光激发下获得以$Er^{3+}$为主的上转换发光(图4(c)). 虽然$Tb^{3+}$和$Er^{3+}$的上转换发光波长相近，但$Tb^{3+}$具有更长的发光寿命(3.6 ms)，使纳米晶在发光波长和寿命两个通道都可以进行编码区分(图4(d)). 相比于Er^{3+}的发光，Tb^{3+}长寿命的发光在时间门成像应用中更有优势(图4(e)).

在上述介绍的典型的发光调控方法中，组成与结构的调控研究更为系统，但其中涉及大量的合成和条

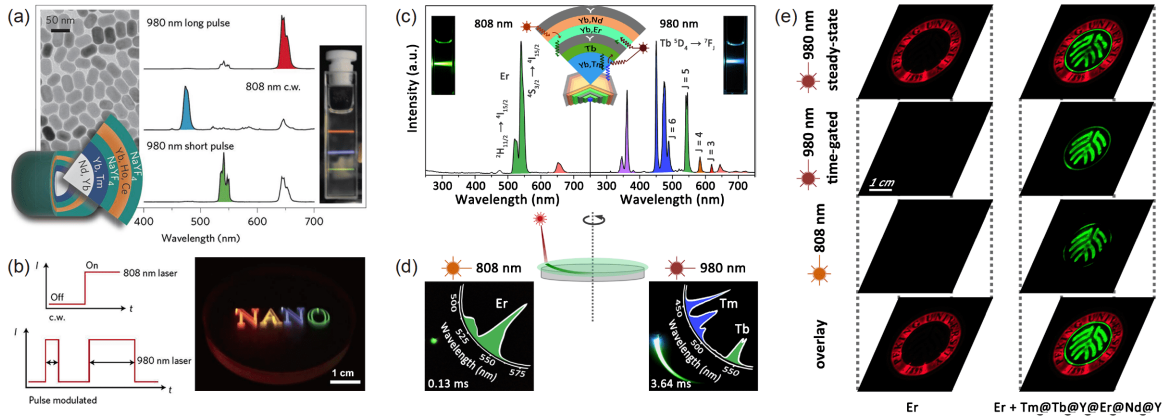


图 4　通过设计核壳结构调节稀土上转换发光. (a) Nd^{3+}和Yb^{3+}为敏化剂, Tm^{3+}和Ce^{3+}-Ho^{3+}为发光中心的$NaREF_4$多层核壳结构纳米晶在808 nm和不同脉宽980 nm激发下的上转换发光光谱[38]. (b) 利用三维激光扫描仪调制多层核壳结构纳米晶发光获得的全彩三维成像[38]. (c) Nd^{3+}和Yb^{3+}为敏化剂, Er^{3+}和Tm^{3+}、Tb^{3+}为发光中心的$NaREF_4$多层核壳结构纳米晶在808和980 nm激发下的上转换发光光谱[18]. (d) $NaREF_4$多层核壳结构纳米晶的发光拖尾成像[18]. (e) $NaREF_4$多层核壳结构纳米晶的时间门发光成像[18] (网络版彩图)

Figure 4　Tuning upconversion excitation and emission with core/shell structures. (a) Design of $NaREF_4$-based multilayered core/shell nanoparticles capable of emitting tunable colors when irradiated with different NIR lasers [38]. (b) Schematic illustration and experimental results of the NIR laser controlled volumetric three-dimensional full-color display [38]. (c) $NaREF_4$-based multilayered core/shell nanoparticles showing excitation orthogonalized upconversion emission [18]. (d) Schematic illustration and experimental tailing decay luminescence imaging under 980 and 808 nm excitation, respectively [18]. (e) Pseudo-colored time-gated luminescence imaging with multilayered core/shell nanoparticles in different excitation channels [18] (color online).

件优化工作. 从多角度发展稀土纳米晶上转换发光的调控方法是该领域研究的重要议题.

3　稀土纳米晶上转换发光的外场调控

3.1　电磁场对稀土纳米晶上转换发光的影响

在化学合成和纳米晶的组成、结构设计研究的基础上, 人们也探索了电场、磁场、压强、温度等物理作用对稀土纳米晶发光行为的影响. 郝建华等[39]选择具有铁电性质的$BaTiO_3$为基质, 利用电场调控$BaTiO_3$:Yb,Er薄膜的发光. 如图5(a)所示, 在外加电压从0提升到10 V时, 上转换发光中绿光与红光的比例明显提高. 他们将这一变化归因于电场作用下Er^{3+}所处格位的点对称性降低. 徐时清等[40]以$LiNbO_3$:Yb,Tm为研究对象, 也在电场下观察到了800 nm处上转换发光的增强.

得益于稀土离子独特的4f电子结构, 部分稀土离子兼具磁学和光学特性, 这使得利用磁场也可调控稀土纳米晶的发光. 李亚栋等[41]合成了$NaGdF_4$:Nd,Yb,Er纳米晶, 观察到随外加磁场强度增加, 纳米晶的上转换发光强度明显降低, 而且10 K下的变化比常温下变化更加显著(图5(b)). 郝中华等[42]在$NaYF_4$:Mn,Yb,Er纳米晶中也观察到了发光强度在外磁场下减弱的现象.

除了电场和磁场外, 贵金属的局域表面等离基元共振效应(localized surface plasmon resonance, LSPR)也常被用来调控稀土纳米晶的发光. 当LSPR与纳米晶的吸收共振时, 局域电磁场增强会加快激发速率; 当LSPR与纳米晶的发射共振时, 辐射跃迁和非辐射弛豫速率都会增加[43]. 这两种情形都可能使发光增强. 雷党愿等[44]利用金纳米棒横向和纵向LSPR消光, 将包覆不同厚度SiO_2的金棒与$NaGdF_4$:Nd,Yb@$NaGdF_4$:Yb,Er@$NaGdF_4$纳米晶结合, 发现当SiO_2厚度为28 nm时, 上转换发光增强最为显著 . 他们分析认为, 当SiO_2厚度为28 nm时, 金棒的LSPR峰分别位于530和808 nm, 分别与纳米晶的发射和吸收位置对应, 可同时通过提高激发和发射速率, 实现上转换发光的增强. 同时利用不同波长发射峰增强倍数的差异, 也实现了材料发光颜色的调控. 宋宏伟等[45]则利用$Cu_{2-x}S$纳米晶的LSPR效应实现了稀土纳米晶的上转换发光增强. 最近, 黄岭等[46]利用LSPR在紫外波段的In纳米晶实现了$NaYF_4$:Yb,Tm体系多光子上转换发光的增强.

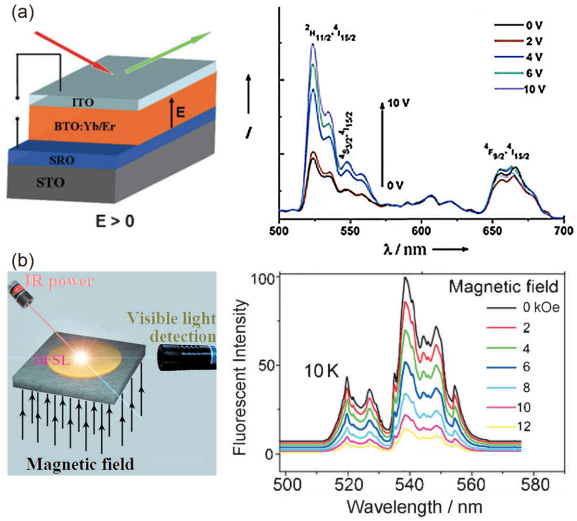


图 5 电场和磁场对稀土纳米晶的上转换发光调控. (a) 电场调制$BaTiO_3$:Yb,Er上转换发光示意图(左)及不同偏压下的光谱(右)[39]. (b) 磁场调制$NaGdF_4$:Nd,Yb,Er纳米晶上转换发光示意图(左)及不同磁场强度下的光谱(右)[41] (网络版彩图)

Figure 5 Tuning upconversion emission with electric and magnetic fields. (a) Schematic illustration for electric tuning of upconversion (left) and corresponding emission spectra (right) of $BaTiO_3$:Yb,Er under dc bias voltage ranging from 0 to 10 V [39]. (b) Schematic illustration for magnetic tuning of upconversion (left) and corresponding emission spectra (right) of $NaGdF_4$:Nd,Yb,Er under different magnetic fields [41] (color online).

3.2 高压下稀土纳米晶的发光

压力是物质的基本状态参数之一，压力可改变材料的原子或分子间距离，同时材料的晶胞参数和原子间的力常数以及相邻电子轨道的重合程度均可能发生改变，而原子排列和晶胞参数的变化可能直接导致材料结构或相态的变化[47]. 近年来，随着高压实验技术的不断发展，更多研究可以在更高压力和更高温度下开展，高压技术成为探索纳米材料新结构、丰富纳米材料性质的有力手段.

Alivisatos等[48]研究了CdSe量子点和体相CdSe在高压下的相变行为，发现二者在加压过程中均会经历由六方纤锌矿结构转变为立方岩盐结构的相变，其中CdSe量子点的相变压力为6.3 GPa，高于体相CdSe相变压力2.0 GPa. 同时, 量子点的尺寸越小, 相变压力越大. 他们认为量子点与体相材料在加压过程中的热力学和动力学存在差异，而表面能的差异可能是二者相变差异的本质原因. MnS纳米晶在高压下也转变为更为稳定的岩盐结构[49]. Au纳米晶的聚苯乙烯薄膜在8.9~13 GPa压力下，纳米晶熔合组装成为超高密度的一维纳米线结构[50,51]. PbS[52]和$CsPbBr_3$[53]纳米晶在高压下组装为二维或三维结构也有报道.

王霖等[54]研究了不同尺寸的Y_2O_3纳米晶在高压下的相变行为. 他们发现，压力达到24.8 GPa时，尺寸为16 nm的Y_2O_3纳米晶由立方相转变为非晶；而尺寸为21 nm的颗粒则在高压下转变为了六方相. 上述结果表明，压力诱导的非晶化过程存在临界尺寸，对于不同尺寸的PbTe纳米晶高压下非晶化变化的研究也证明了该推论[55].

稀土氟化物复盐$NaREF_4$作为上转换发光的良好基质，其纳米晶的结构和光谱性质的关联研究仍较少. Grzechnik等[56]对立方相$NaYF_4$体材料高压下的结构研究发现，压力增大到14 GPa后材料中会出现新的相态，由于衍射峰较宽，他们并不能指认出该相的具体结构. 在另一项研究中，他们研究了六方相$NaYF_4$高压下的结构，发现在22 GPa的测试范围内，材料的结构没有明显变化，仍维持为六方相[57]. 此外，他们还研究了一系列$NaREF_4$单晶(RE=La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd)的结构变化, 结果表明, 除晶胞参数减小外, 在8 GPa的压力范围内, 材料的六方相结构未发生明显变化. 本课题组[58]以Eu^{3+}为发光探针，研究了六方相$NaGdF_4$:Eu^{3+}纳米晶压力下发光的变化，结合原位结构及密度泛函计算, 证明在压力渐增加至33.5 GPa时, 六方相结构仍维持稳定，但局域结构发生了轻微变化，六方相$NaGdF_4$晶胞的水平方向对称性随压力的增大逐渐提高，而垂直方向对称性随压力的增大逐渐降低(图6(a)). 上述研究均表明六方相$NaREF_4$在较大压力范围内具有较高的结构稳定性.

Güdel等[59]研究了六方相$NaYF_4$:Yb,Er纳米晶在不同温度和压力下的上转换发光. 随压力的增加, 光谱中绿光与红光的比例增加，同时他们也研究了绿光发射中各劈裂随压力的变化. 他们发现，大部分劈裂随着压力的增大都发生红移，波长最短的劈裂在压力下有少许蓝移. 他们认为, 压力下, 基态和激发态的能级进一步劈裂, 使各能级间的能级差减小, 因此光谱中观察到各精细劈裂发生红移.

Dionne等[60]研究了$NaYF_4$:Yb,Er纳米晶在高压下的结构和上转换发光的关联(图6(b)). 对于立方相$NaYF_4$:Yb,Er纳米晶, 压力增加到2.1 GPa时，上转换发光增强1.7倍，压力继续增大后发光则会减弱(图6(c)); 而对于六方相$NaYF_4$:Yb,Er纳米晶，在增大压力的过

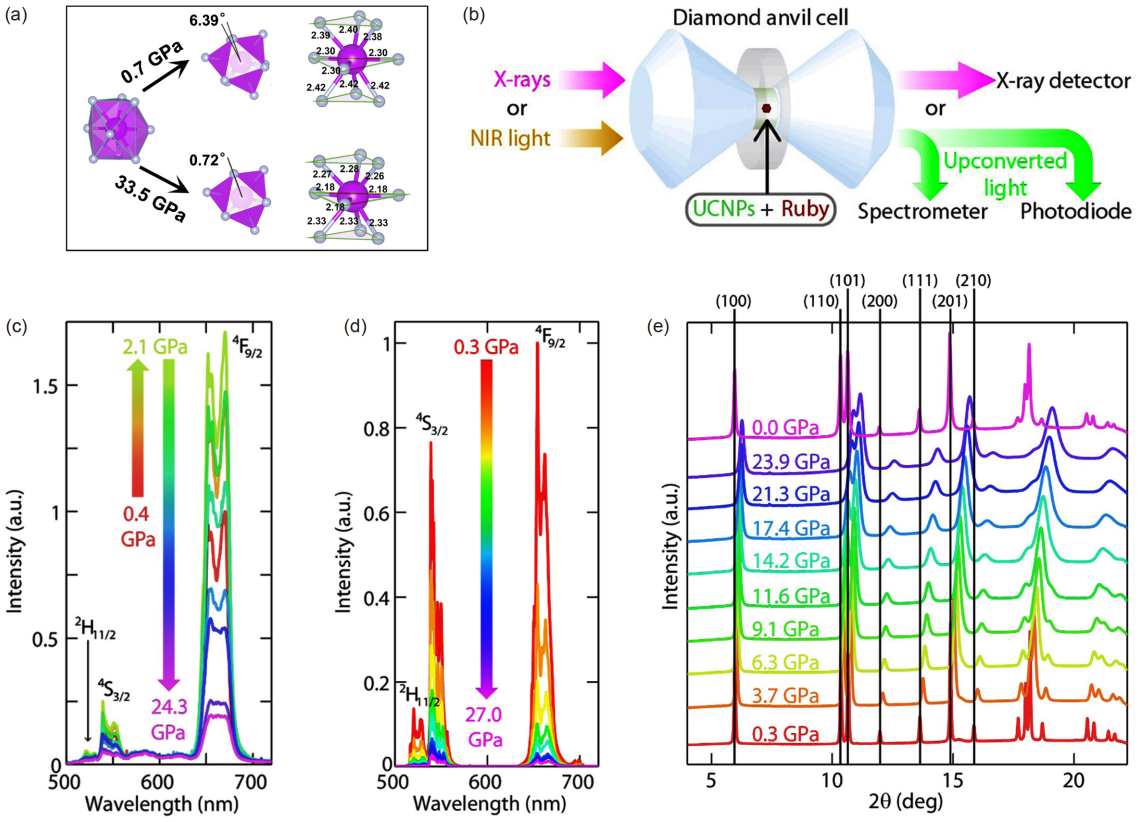


图 6　高压对稀土纳米晶的上转换发光调控. (a) 六方相$NaREF_4$的RE-F配位壳层在低压0.7 GPa和高压33.5 GPa下的理论计算结果[58]. 随压力的增大, 稀土离子上下两个三棱柱的转角逐渐减小, 使得*ab*轴方向对称性逐渐提高; 而指向上下底面和三个帽的键长差异逐渐增大, 表明*c*轴方向对称性逐渐降低. (b~e) 高压调制稀土纳米晶上转换发光示意图(b), 立方相(c)和六方相(d) $NaYF_4$:Yb,Er纳米晶在不同压力下的上转换发光光谱及六方相$NaYF_4$:Yb,Er纳米晶的X射线衍射谱图(e)[60] (网络版彩图)

Figure 6　Tuning upconversion emission with high pressures. (a) Local structure change of hexagonal $NaREF_4$ under low (0.7 GPa) and high (33.5 GPa) pressures, respectively [58]. As the pressure increases, the local symmetry in *ab* direction increases, while that in *c* direction decreases. Schematic illustration for high-pressure tuning of upconversion (b), the emission spectra of cubic (c) and hexagonal (d) $NaYF_4$:Yb,Er under different pressures, XRD patterns of hexagonal $NaYF_4$:Yb,Er under different pressures (e) [60] (color online).

程中, 其上转换发光单调减弱(图6(d)). 他们分析了原位高压X射线衍射的数据(图6(e)), 发现晶格参数在压力达到约25 GPa时仅减小5%左右, 表明两结构中离子间的距离均基本不变, 排除了离子间距变化对发光的影响. 他们推断, 六方相$NaYF_4$:Yb,Er纳米晶由于自身对称性较低, 压力增大导致缺陷增多, 无辐射弛豫使发光强度进一步降低; 而立方相纳米晶的发光增强则应与高压下晶体场的对称性降低有关. 这一工作的开展为调控稀土上转换发光提供了新思路. 最近, 该研究组又报道了$NaYF_4$:Yb,Er,Mn纳米晶高压下的上转换发光[61]. 过渡金属Mn^{2+}的d电子对晶体场更加敏感, Mn^{2+} 的引入有望提高纳米晶的发光对压力的敏感程度, 此外, Mn^{2+}能级的引入也改变了上转换发光的跃迁选择性, 显著增强了纳米晶的红光发射. 在此基础上, 他们合成了不同Mn^{2+}掺杂浓度的立方相和六方相$NaYF_4$:Yb,Er,Mn纳米晶, 并研究了这些纳米晶在压力变化过程中上转换发光的红绿比变化. 随着压力的增加, 纳米晶表现出不同的红绿比变化. Mn^{2+}掺杂的样品中, 随着压力增加, 六方相中$NaYF_4$:Yb,Er上转换发光的红绿比降低, 而立方相样品中上转换发光的红绿比增加. 他们认为这种纳米晶有望成为检测生物体系中μN甚至nN量级力的光学探针.

4　温度对纳米材料发光性质的影响

温度是反映物质状态的基本物理量之一. 与压力

相比, 温度对发光的影响研究更易进行. 由于玻尔兹曼分布对温度的依赖关系, 理论上所有发光材料的发光性质都会受到温度的影响[62]. 通常来说, 高温下各个振动能级的能量将升高, 与激发态能级的能量差缩小, 无辐射弛豫的速率常数增大, 从而导致材料的发光强度减弱、发光寿命变短[63], 即发光的“热猝灭”现象. 除发光强度和发光寿命变化外, 在温度变化的过程中, 光谱的位置和形状、发射的偏振状态、发光峰间的相对强度等都可能发生改变. 在稀土离子中, 当两个激发态能级间的能级差较小时(200~2000 cm^{-1}), 可形成热耦合能级, 电子在这两个能级上的分布符合玻尔兹曼分布规律. 最典型的为Er^{3+}的$^2H_{11/2}$和$^4S_{3/2}$能级, 能级差约为794 cm^{-1}. 当温度升高时, $^4S_{3/2}$能级上的电子可经热振动跃迁至$^2H_{11/2}$能级, 使525 nm ($^2H_{11/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$跃迁)与540 nm ($^4S_{3/2}\rightarrow{}^4I_{15/2}$跃迁)发射峰的相对比例提高. 基于这些特点, 人们发展了基于稀土纳米晶的温度探针, 尤其用于探测生物微环境的局域温度[64~67].

4.1 纳米晶的发光随温度的变化

Meijerink等[68,69]研究了CdSe和CdTe量子点发光强度随温度的变化, 发现了与“热猝灭”相违的实验现象. 当温度降低至230 K时, 氨基乙硫醇修饰的CdTe量子点发光几乎消失, 温度逐渐升高到270 K时发光又完全恢复. 而以氨基十一烷硫醇为表面配体的量子点则观察不到类似的现象. 进一步研究发现, 随着温度降低, 量子点表面的水分子凝固并与配体间产生应力, 短链的氨基乙硫醇层可将应力传递到量子点表面, 进而使发光猝灭; 而长链的柔性配体则能避免这一干扰. 该研究表明溶剂和配体分子会对量子点的发光产生影响.

近年来, 研究者们开展了稀土掺杂材料的发光随温度变化的研究[70]. 相比于半导体或有机分子, 稀土掺杂的无机材料具有更高的热稳定性. 由于稀土离子的化学性质相近而发光性质各异, 适于以共掺杂方式研究比率型温度探针. 黄岭等[71]报道了Sc_2O_3:Eu^{2+}/Eu^{3+}纳米晶的变温发光. 如图7(a)所示, Eu^{3+}的发光为自旋禁阻的组态内发光, 在温度从77 K升高至267 K时, 发光强度未发生明显变化; 而Eu^{2+}的发光为自旋允许的组态间跃迁, 易受配位环境和温度的影响, 因此在77~267 K内其发光强度和寿命都有明显的变化. Sc_2O_3中Eu^{2+}、Eu^{3+}发光随温度变化的特性可使其成为一种良好的发光比率型温度探针. 类似地, 利用三价稀土离子发光的稳定性, 李富友等[72]以具有近红外发光的$NaYF_4$:Nd纳米晶与温度敏感的三重态湮灭上转换(TTA)发光材料复合, 获得了一种新型的比率型纳米温度计. 该复合物对温度响应的灵敏度达到约7.1% K^{-1}, 分辨率达到约0.1 K, 相比稀土掺杂纳米晶温度探针有显著提高(图7(b)).

4.2 稀土氟化物复盐纳米晶的发光随温度的变化

稀土纳米晶的发光不仅与晶体的结构、发光中心的种类和浓度密切相关, 上转换发光纳米晶中表面配体的振动也对发光产生影响, 如纳米晶表面的油酸、水分子通过–CH、–OH振动猝灭上转换发光[12]. 在稀土上转换纳米晶中, 经常可以观察到发光强度随温度升高而降低的现象. 然而, 随着纳米晶尺寸的减小, 表面配体的影响更加显著, 发光随温度的变化行为也更加丰富.

邵起越等[73]研究了温度升高时六方相$NaYF_4$:Yb, Er纳米晶的发光变化. 他们合成了一系列不同尺寸的样品, 测试了它们的变温光谱. 不同尺寸的纳米晶表现出不同的发光与温度依赖关系(图8(a)). 对于尺寸较小的7和24 nm的样品, 温度升高时, 上转换发光强度呈现先增强(<60℃)、后减弱(>60℃)的趋势(图8(b)); 而对于更大尺寸的纳米晶或体相材料, 没有观察到发光强度随温度升高而增强的现象. 纳米晶包覆$NaYF_4$壳层后, 仍然能观察到随温度升高的发光增强现象, 排除了表面缺陷、配体等与该现象的关联. 他们认为这一反常发光增强是由于常温下, 小尺寸纳米晶中辅助Yb^{3+}到Er^{3+}能量传递的低能量声子较少, 而升高温度提高了声子的密度, 从而提高了能量传递的效率. 尽管对该现象机理的理解仍不完善, 但上转换发光随温度提高而增强的现象引起了研究者们的关注.

王元生等[74]系统地研究了一系列小尺寸六方相$NaGdF_4$:Yb/Ln (Ln=Eu、Tb、Er、Tm)纳米晶的变温发光. 这些体系的上转换发光机理不同, 但都是通过敏化剂Yb^{3+}离子传递给激活剂离子实现的. 结果表明, 小尺寸的纳米晶在温度从303升高到423 K过程中发光都会增强, 但随着纳米颗粒的尺寸增大或壳层包覆, 该现象逐渐减弱或消失. 他们同时考察了Yb^{3+}的光谱和寿命变化, 发现随着温度升高Yb^{3+}寿命逐渐变长、发射光谱强度增加. 据此, 他们推断升温抑制了表面猝

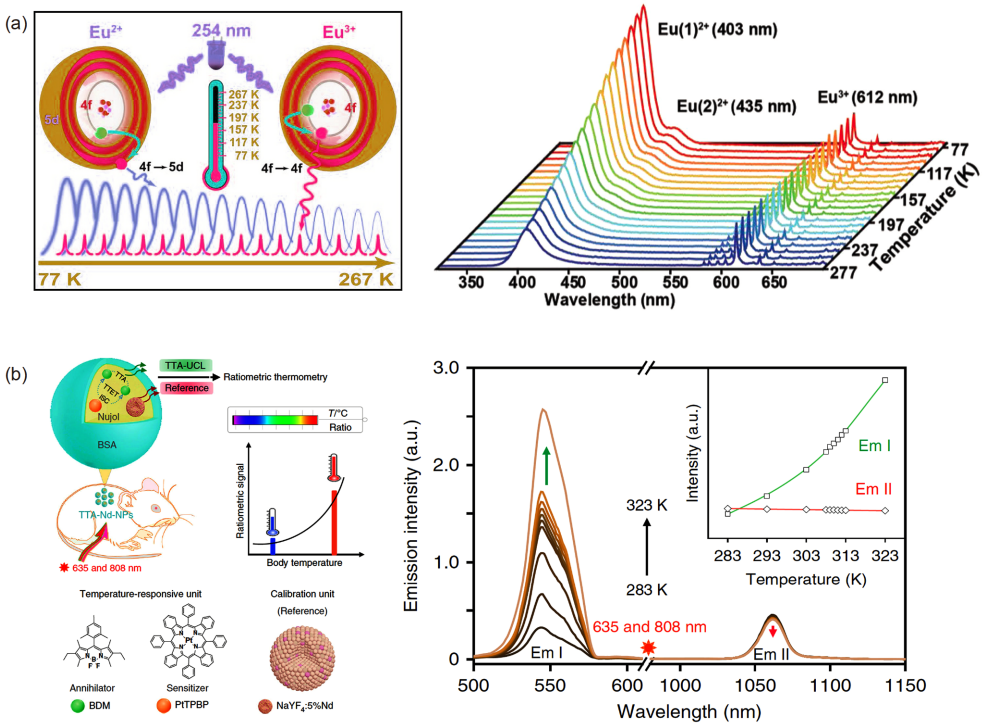


图 7　稀土纳米晶的发光随温度变化. (a) 利用Sc_2O_3:Eu^{2+}/Eu^{3+}纳米晶指示温度变化的示意图及其在77~267 K范围内的发光光谱[71]. (b) TTA与$NaYF_4$:Nd纳米晶复合材料指示温度变化的示意图及其在283~323 K范围内的发光光谱, Em I为TTA发光, Em II为Nd^{3+}发光, 插图为两部分发光的积分强度与温度的变化关系图[72] (网络版彩图)

Figure 7　Correlation between temperatures and lanthanide emissions. (a) Schematic illustration for Sc_2O_3:Eu^{2+}/Eu^{3+} nanothermometers and corresponding emission spectra at 77–267 K [71]. (b) Schematic illustration for TTA-$NaYF_4$:Nd nanothermometers and corresponding emission spectra at 283–323 K. Em I and II correspond to emissions from TTA upconversion and Nd^{3+} emissions, respectively. Insets are corresponding integrated intensity *versus* temperature [72] (color online).

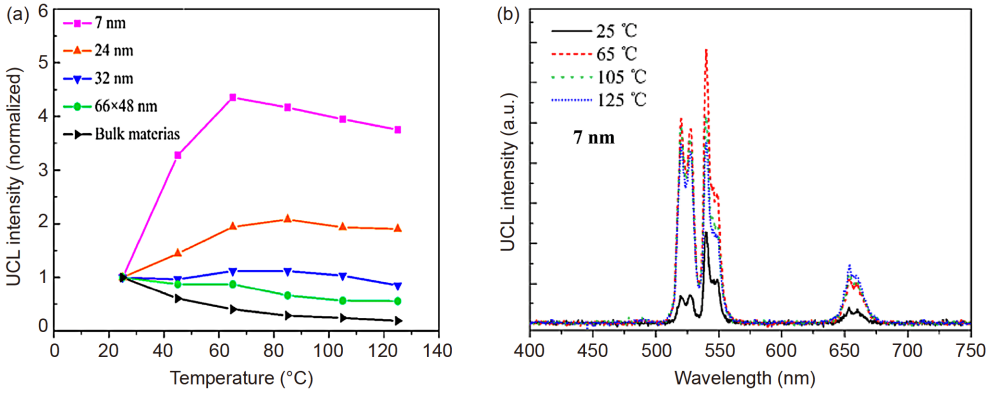


图 8　温度对稀土纳米晶上转换发光的调控. (a) 不同尺寸的六方相$NaYF_4$:Yb,Er纳米晶发光强度随温度变化图. (b) 7 nm六方相$NaYF_4$:Yb,Er纳米晶在不同温度下的上转换发光光谱[73] (网络版彩图)

Figure 8　Tuning upconversion emission with temperature. (a) Upconversion emission intensity *versus* temperature for hexagonal $NaYF_4$:Yb,Er nanocrystals with different size. (b) Upconversion emission spectra of 7 nm $NaYF_4$:Yb,Er nanocrystals under different temperature [73] (color online).

灭, 通过Yb^{3+}迁移到表面非辐射弛豫的能量减少, 从而样品发光增强, 但温度升高表面猝灭被抑制的机制仍有待探究.

金大勇等[75]深入地研究了该现象. 研究发现, 在尺

寸小于10 nm的Yb^{3+}-Tm^{3+}掺杂纳米晶中，随着Yb^{3+}浓度增加，样品的热增强倍数越高. 同时，相比于Yb^{3+}-Er^{3+}以及Yb^{3+}-Ho^{3+}体系，Yb^{3+}-Tm^{3+}体系的热增强效应更加显著. 通过分析激活剂离子的能级与Yb^{3+}能级的匹配程度，结合样品的红外和拉曼光谱，他们提出了热增强机理，即表面配体与稀土离子形成的配位具有相比于基质更高的声子能量，其利于弥补Yb^{3+}与激活剂离子之间的能量差，而温度升高时能够形成更多的表面声子，从而提高Yb^{3+}与激活剂离子之间的能量传递效率，实现发光增强(图9(a)). 基于这一机理，在10 nm的六方相$NaYF_4$:49%Yb,1%Tm纳米晶中观察到了显著的热增强(图9(b))，其中450和475 nm发光峰的强度相比于常温分别增强了2000和300倍. 尽管上述研究阐明了表面声子的作用，但仍不能解释升温后Yb^{3+}的发光寿命更长的现象.

针对热增强发光的机理问题，邵起越等[76]对不同尺寸、不同激活剂离子以及核壳结构的样品进行了系统的变温光谱及寿命的研究. 除比表面积大的样品具有更显著的发光热增强现象外，他们发现，当在高纯氩气气氛中测试时，观察到了热猝灭现象；而在氩气气氛中引入水后，则能重新观察到热增强现象(图10(a)). 他们由此提出发光热增强是由于升温过程中表面水分子脱附，减弱了其猝灭作用而产生的. Meijerink等[77]研究了以$NaY(WO_4)_2$为基质的上转换纳米晶温度相关的发光行为. 类似地, 将在空气气氛中能够发生发光热增强的纳米晶(图10(b))放入除水的氮气氛围中，观察到了热猝灭现象；微米晶样品的发光也完全表现为热猝灭(图10(b)). 因此, 他们推断纳米晶表面吸附水的脱附是导致高温下发光反常增强的原因. 他们还利用热重分析了材料在变温条件下的重量变化，0.5%的失重和增重与纳米晶中水和气体分子的吸附和脱附有关. 温度变化时(300~470 K)，纳米晶表面吸附水及发光的变化在图10(c)分别以蓝色(水吸附层)和绿色(纳米晶的上转换发光)形象地表示. 可以观察到，温度升高时，纳米晶表面水分子脱附、发光增强，而温度降低时，水分子重新吸附到纳米晶的表面，发光强度降低；作为对照，在干燥气体(氮气)中，纳米晶的发光表现出典型的发光猝灭. 上述研究证明纳米晶表面吸附的水分子对发光有重要影响，但对于水的存在状态及变化可结合模拟分析以及原位实验进一步分析和阐明.

5 总结与展望

稀土纳米发光材料除保留了稀土离子的发光特性外, 还兼具尺寸小、表面易修饰等特点, 近年来在多个研究领域引起关注. 六方相稀土氟化物复盐($NaREF_4$)以其较低的声子能量、良好的化学稳定性以及较低的结构对称性等特点而成为稀土上转换发光的良好基质，调控其发光行为并利用其发光响应外界环境的变化是应用研究中的一个热点问题. 通过调节纳米晶的组成与结构，可提高稀土上转换发光的跃迁选择性和

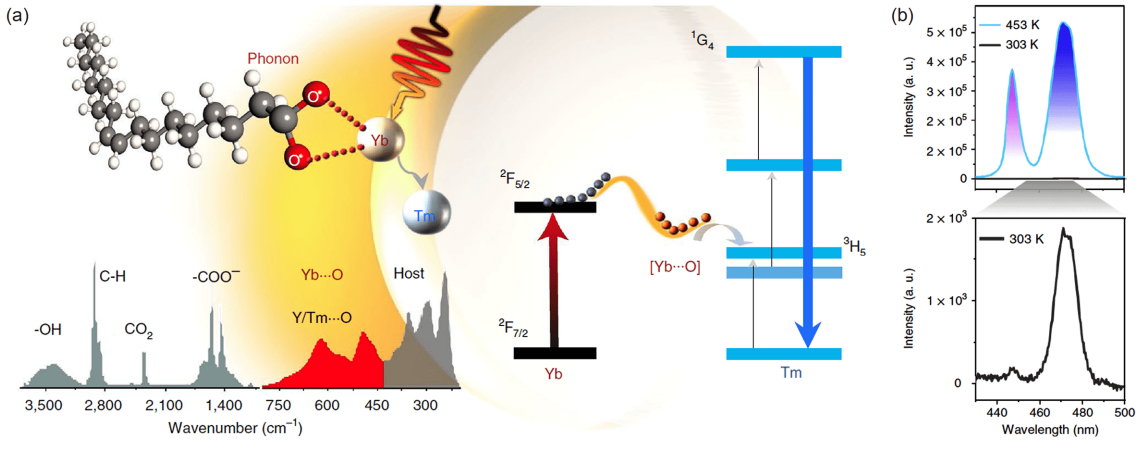


图 9 温度对稀土纳米晶上转换发光的调控. (a) 表面声子增强上转换发光示意图. (b) 10 nm六方相$NaYF_4$:Yb,Tm纳米晶在303和453 K的上转换发光光谱[75] (网络版彩图)

Figure 9 Tuning upconversion emission with temperatures. (a) Schematic illustration for surface-phonon-enhanced upconversion emission. (b) Upconversion emission spectra of 10 nm $NaYF_4$:Yb,Tm nanocrystals under 303 and 453 K[75] (color online).

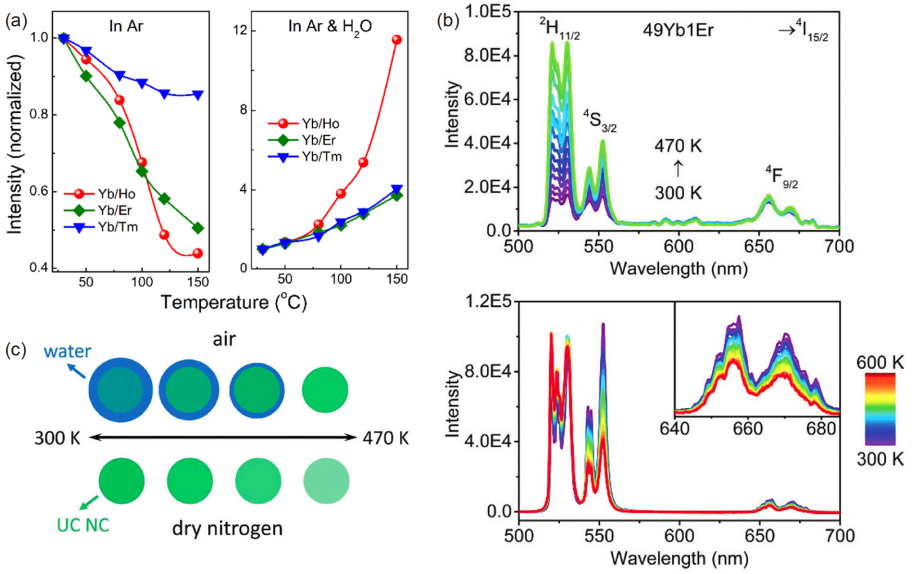


图 10　温度对稀土纳米晶上转换发光的调控. (a) 六方相$NaGdF_4$:Yb,Ho/Er/Tm纳米晶(~7 nm)在氩气(Ar)以及混有水汽的氩气(Ar&H_2O)气氛中上转换发光强度随温度的变化[76]. (b) $NaY(WO_4)_2$:49%Yb, 1%Er纳米晶(上)和微米晶(下)在空气气氛中上转换发光随温度的变化[77]. (c) 纳米晶的发光和表面水相关示意图[77] (网络版彩图)

Figure 10　Tuning upconversion emission with temperatures. (a) Upconversion emission intensity *versus* temperature for hexagonal $NaGdF_4$:Yb,Ho/Er/Tm nanocrystals in Ar or Ar&H_2O atmosphere [74]. (b) Temperature-dependent upconversion emission spectra of $NaY(WO_4)_2$:49%Yb,1%Er nanocrystals (top) and microcrystals (bottom) under ambient atmosphere [75]. (c) Illustration of the upconversion emission correlation with water on the surface [75] (color online).

发光强度, 而有效的局域结构调控方法、发光离子种类和浓度与特定跃迁过程的关联、超高功率密度激发下的上转换发光和基于稀土纳米晶的能量传递机理等是应深入研究的内容.

与大量的合成筛选相比, 利用已经建立的合成方法、研究较为完善的稀土上转换发光纳米晶, 探究电、磁场、压力以及温度变化条件下的发光行为, 对于理解发光机理、提高发光强度或效率、理性选择上转换发光研究体系等, 具有重要的指导意义. 电场调控对于基质材料的要求较高, 目前的研究都以铁电体系为基质, 对于无铁电性质的稀土氟化物体系并不适用; 磁场调控则需要在强磁场、低温下(~10 K)能观察到更为显著的变化; LSPR是目前研究较多的一类调控方式, 研究需要设计较为复杂的结构并对其精确控制. 虽然现有研究观察到了很多有趣的实验结果, 但对机理和发光机制的深入研究仍不足. 针对稀土发光对压力的响应, 通常表现出压力增加时发射光谱宽化和峰位置红移的现象, 前者与高压下结构变化导致缺陷增多、晶格振动能量增加有关, 而后者则源自基态和激发态的能级进一步劈裂, 使各能级间的能级差减小. 不同晶体结构的化合物在高压下发光强度的变化趋势不同, 可结合理论计算, 分析对称性变化及其与发光强度的关联. 后续高压调节发光的工作中, 希望引入对晶体场环境有更强依赖性的过渡族金属离子, 但现有研究中引入Mn^{2+}的同时改变了上转换发光过程, 也未能以其作为发光中心获得对压力更灵敏的响应. 对于温度对稀土发光的影响, 温度升高通常引起发射光谱宽化和高能级跃迁比例增加, 光谱宽化是由电声子耦合增强产生的, 高能级跃迁比例增加与热耦合能级的玻尔兹曼分布相关. 不同温度下发光强度和发光寿命的变化则与纳米晶的尺寸、组成和表面状态等有关, 应做具体讨论. 对于反常的温度关联的发光行为, 如热激活的发光、负热膨胀材料的发光等也是值得关注的领域. 基于上述研究, 利用上转换发光的近红外激发、可见/紫外发光的特点, 可以远程监控环境或特定区域的压力或温度变化. 设计更加灵敏地响应外界条件变化的稀土上转换发光纳米晶是该领域研究应关注的问题.

参考文献

1 Bünzli JCG, Piguet C. *Chem Soc Rev*, 2005, 34: 1048–1077
2 Auzel F. *Chem Rev*, 2004, 104: 139–174
3 Eliseeva SV, Bünzli JCG. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 189–227
4 Shen J, Sun LD, Yan CH. *Dalton Trans*, 2008, 5687–5697
5 Zhou B, Shi B, Jin D, Liu X. *Nat Nanotech*, 2015, 10: 924–936
6 Fernandez-Bravo A, Yao K, Barnard ES, Borys NJ, Levy ES, Tian B, Tajon CA, Moretti L, Altoe MV, Aloni S, Beketayev K, Scotognella F, Cohen BE, Chan EM, Schuck PJ. *Nat Nanotech*, 2018, 13: 572–577
7 Liu Y, Lu Y, Yang X, Zheng X, Wen S, Wang F, Vidal X, Zhao J, Liu D, Zhou Z, Ma C, Zhou J, Piper JA, Xi P, Jin D. *Nature*, 2017, 543: 229–233
8 Zheng K, Loh KY, Wang Y, Chen Q, Fan J, Jung T, Nam SH, Suh YD, Liu X. *Nano Today*, 2019, 29: 100797
9 Dong H, Sun LD, Yan CH. *Nanoscale*, 2013, 5: 5703–5714
10 Bloembergen N. *Phys Rev Lett*, 1959, 2: 84–85
11 Zheng W, Huang P, Tu D, Ma E, Zhu H, Chen X. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 1379–1415
12 Dong H, Sun LD, Yan CH. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 1608–1634
13 Feng W, Sun LD, Zhang YW, Yan CH. *Coord Chem Rev*, 2010, 254: 1038–1053
14 Zhang YW, Sun X, Si R, You LP, Yan CH. *J Am Chem Soc*, 2015, 127: 3260–3261
15 Mai HX, Zhang YW, Si R, Yan ZG, Sun L, You LP, Yan CH. *J Am Chem Soc*, 2016, 128: 6426–6436
16 Wang YF, Sun LD, Xiao JW, Feng W, Zhou JC, Shen J, Yan CH. *Chem Eur J*, 2012, 18: 5558–5564
17 Dong H, Sun LD, Li LD, Si R, Liu R, Yan CH. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 18492–18495
18 Dong H, Sun LD, Feng W, Gu Y, Li F, Yan CH. *ACS Nano*, 2017, 11: 3289–3297
19 Mai HX, Zhang YW, Sun LD, Yan CH. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 13721–13729
20 Krämer KW, Biner D, Frei G, Güdel HU, Hehlen MP, Lüthi SR. *Chem Mater*, 2004, 16: 1244–1251
21 Dong H, Sun LD, Wang YF, Ke J, Si R, Xiao JW, Lyu GM, Shi S, Yan CH. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 6569–6576
22 Yin AX, Zhang YW, Sun LD, Yan CH. *Nanoscale*, 2010, 2: 953–959
23 Johnson NJJ, He S, Diao S, Chan EM, Dai H, Almutairi A. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 3275–3282
24 Shen B, Cheng S, Gu Y, Ni D, Gao Y, Su Q, Feng W, Li F. *Nanoscale*, 2017, 9: 1964–1971
25 Chan EM, Han G, Goldberg JD, Gargas DJ, Ostrowski, AD, Schuck PJ, Cohen BE, Milliron DJ. *Nano Lett*, 2012, 12: 3839–3845
26 Zhong Y, Ma Z, Zhu S, Yue J, Zhang M, Antaris AL, Yuan J, Cui R, Wan H, Zhou Y, Wang W, Huang NF, Luo J, Hu Z, Dai H. *Nat Commun*, 2017, 8: 737
27 Shi S, Sun LD, Xue YX, Dong H, Wu K, Guo SC, Wu BT, Yan CH. *Nano Lett*, 2018, 18: 2964–2969
28 Suyver JF, Aebischer A, García-Revilla S, Gerner P, Güdel HU. *Phys Rev B*, 2005, 71: 125123
29 Wang L, Dong H, Li Y, Xue C, Sun LD, Yan CH, Li Q. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 4480–4483
30 Zhao J, Jin D, Schartner EP, Lu Y, Liu Y, Zvyagin AV, Zhang L, Dawes JM, Xi P, Piper JA, Goldys EM, Monro TM. *Nat Nanotech*, 2013, 8: 729–734
31 Gargas DJ, Chan EM, Ostrowski AD, Aloni S, Altoe MVP, Barnard ES, Sanii B, Urban JJ, Milliron DJ, Cohen BE, Schuck PJ. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 300–305
32 Zhou L, Wang R, Yao C, Li X, Wang C, Zhang X, Xu C, Zeng A, Zhao D, Zhang F. *Nat Commun*, 2016, 6: 6938
33 Deng R, Wang J, Chen R, Huang W, Liu X. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 15972–15979
34 Garfield DJ, Borys NJ, Hamed SM, Torquato NA, Tajon CA, Tian B, Shevitski B, Barnard ES, Suh YD, Aloni S, Neaton JB, Chan EM, Cohen BE, Schuck PJ. *Nat Photon*, 2018, 12: 402–407
35 Wang F, Wang J, Liu X. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 7456–7460
36 Fischer S, Bronstein ND, Swabeck JK, Chan EM, Alivisatos AP. *Nano Lett*, 2016, 16: 7241–7247
37 Wang YF, Liu GY, Sun LD, Xiao JW, Zhou JC, Yan CH. *ACS Nano*, 2013, 7: 7200–7206

38 Deng R, Qin F, Chen R, Huang W, Hong M, Liu X. *Nat Nanotech*, 2015, 10: 237–242
39 Hao J, Zhang Y, Wei X. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 6876–6880
40 Pan E, Bai G, Zhou J, Lei L, Xu S. *Nanoscale*, 2019, 11: 11642–11648
41 Liu Y, Wang D, Shi J, Peng Q, Li Y. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 4366–4369
42 Wang YL, Zhang JP, Han JB, Hao ZH, Wang QQ. *J Appl Phys*, 2015, 117: 083903
43 Park W, Lu D, Ahn S. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 2940–2962
44 Kang F, He J, Sun T, Bao ZY, Wang F, Lei DY. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1701842
45 Zhou D, Liu D, Xu W, Yin Z, Chen X, Zhou P, Cui S, Chen Z, Song H. *ACS Nano*, 2016, 10: 5169–5179
46 Wang L, Guo S, Liu D, He J, Zhou J, Zhang K, Wei Y, Pan Y, Gao C, Yuan Z, Lei D, Xie X, Huang L. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1901242
47 Narayana C, Luo H, Orloff J, Ruoff AL. *Nature*, 1998, 393: 46–49
48 Tolbert SH, Alivisatos AP. *Science*, 1994, 265: 373–376
49 Xiao G, Yang X, Zhang X, Wang K, Huang X, Ding Z, Ma Y, Zou G, Zou B. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 10297–10303
50 Wu H, Bai F, Sun Z, Haddad RE, Boye DM, Wang Z, Huang JY, Fan H. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 12826–12828
51 Wu H, Bai F, Sun Z, Haddad RE, Boye DM, Wang Z, Fan H. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 8431–8434
52 Podsiadlo P, Lee B, Prakapenka VB, Krylova GV, Schaller RD, Demortiere A, Shevchenko EV. *Nano Lett*, 2011, 11: 579–588
53 Nagaoka Y, Hills-Kimball K, Tan R, Li R, Wang Z, Chen O. *Adv Mater*, 2017, 29: 1606666
54 Wang L, Yang W, Ding Y, Ren Y, Xiao S, Liu B, Sinogeikin SV, Meng Y, Gosztola DJ, Shen G, Hemley RJ, Mao WL, Mao HK. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 095701
55 Quan Z, Wang Y, Bae IT, Loc WS, Wang C, Wang Z, Fang J. *Nano Lett*, 2011, 11: 5531–5536
56 Grzechnik A, Bouvier P, Crichton WA, Farina L, Köhler J. *Solid State Sci*, 2002, 4: 895–899
57 Grzechnik A, Bouvier P, Mezouar M, Mathews MD, Tyagi AK, Köhler J. *J Solid State Chem*, 2002, 165: 159–164
58 Mei S, Guo Y, Lin X, Dong H, Sun LD, Li K, Yan CH. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 3515–3520
59 Renero-Lecuna C, Martin-Rodriguez R, Valiente R, González J, Rodriguez F, Krämer KW, Güdel HU. *Chem Mater*, 2011, 23: 3442–3448
60 Wisser MD, Chea M, Lin Y, Wu DM, Mao WL, Salleo A, Dionne JA. *Nano Lett*, 2015, 15: 1891–1897
61 Lay A, Wang DS, Wisser MD, Mehlenbacher RD, Lin Y, Goodman MB, Mao WL, Dionne JA. *Nano Lett*, 2017, 17: 4172–4177
62 Joseph RL. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Boston: Springer, 1999
63 Grattan KTV, Zhang ZY, Grattan LS, Zhang Z. *Fiber Optic Fluorescence Thermometry*. Boston: Springer, 1995
64 Vetrone F, Naccache R, Zamarrón A, Juarranz de la Fuente A, Sanz-Rodríguez F, Martinez Maestro L, Martín Rodriguez E, Jaque D, García Solé J, Capobianco JA. *ACS Nano*, 2010, 4: 3254–3258
65 Zhu X, Feng W, Chang J, Tan YW, Li J, Chen M, Sun Y, Li F. *Nat Commun*, 2016, 7: 10437
66 Jaque D, del Rosal B, Rodríguez EM, Maestro LM, Haro-González P, Solé JG. *Nanomedicine*, 2014, 9: 1047–1062
67 Wang X, Wolfbeis OS, Meier RJ. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 7834–7869
68 Wuister SF, van Houselt A, de Mello Donegá C, Vanmaekelbergh D, Meijerink A. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 3029–3033
69 Wuister SF, de Mello Donegá C, Meijerink A. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 10397–10402
70 Brites CDS, Balabhadra S, Carlos LD. *Adv Opt Mater*, 2019, 7: 1801239
71 Pan Y, Xie X, Huang Q, Gao C, Wang Y, Wang L, Yang B, Su H, Huang L, Huang W. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705256
72 Xu M, Zou X, Su Q, Yuan W, Cao C, Wang Q, Zhu X, Feng W, Li F. *Nat Commun*, 2018, 9: 2698
73 Li D, Shao Q, Dong Y, Jiang J. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 22807–22813
74 Cui X, Cheng Y, Lin H, Huang F, Wu Q, Wang Y. *Nanoscale*, 2017, 9: 13794–13799
75 Zhou J, Wen S, Liao J, Clarke C, Tawfik SA, Ren W, Mi C, Wang F, Jin D. *Nat Photon*, 2018, 12: 154–158
76 Hu Y, Shao Q, Zhang P, Dong Y, Fang F, Jiang J. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 26142–26152
77 Wang Z, Christiansen J, Wezendonk D, Xie X, van Huis MA, Meijerink A. *Nanoscale*, 2019, 11: 12188–12197

Recent advances in upconversion emission modulation of rare earth nanocrystals

Hao Dong[1], Sheng Mei[1], Ling-Dong Sun[1*], Chun-Hua Yan[1,2*]

[1] *Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, PKU-HKU Joint Laboratory in Rare Earth Materials and Bioinorganic Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China*

[2] *College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*

**Corresponding authors (email: sun@pku.edu.cn; yan@lzu.edu.cn)*

Abstract: The upconversion emission of rare-earth nanocrystals, with the advantages of near-infrared excitation, visible/ultraviolet or short-wavelength near-infrared emission, has the great potential for applications in the fields of microlasers, super-resolution imaging, optogenetics, local temperature detection, and multi-channel imaging. Aiming at addressing the low quantum efficiency and the tedious upconversion emission studies, the correlation of the composition and structure of rare-earth nanocrystals with the upconversion emissions was introduced, and the influences from electricitic and magnetic field, pressure and temperature on the upconversion emission were discussed in this review.

Keywords: rare earth nanocrystals, upconversion emission, core/shell structure, temperature, high pressure spectroscopy

doi: 10.1360/SSC-2020-0151