

文章编号: 1000-7032(2021)11-1673-13

荧光热增强型稀土掺杂上转换发光材料研究进展

赵皎印¹, 索 浩^{1*}, 李磊朋¹, 郭崇峰^{2*}

(1. 河北大学 物理科学与技术学院, 河北 保定 071002;

2. 西北大学 光子学与光子技术研究所, 陕西 西安 710069)

摘要: 稀土掺杂上转换发光材料的荧光强度通常会随着温度上升而呈现明显的热猝灭现象, 这对其在温度传感、防伪、显示等方面的应用产生了极大的障碍。最近, 研究人员在实验中发现了上转换发光强度随温度升高而增强的特殊现象, 并开展了大量工作揭示其内在机理以及可能影响热增强效应的因素。上转换热增强效应的机理探究和优化对于未来开发新型的稀土上转换发光材料提供了新颖的思路, 也为稀土上转换发光材料的应用研究奠定了基础。本文对荧光热增强型稀土掺杂上转换发光材料的最新研究进展进行了简单总结和梳理, 主要介绍了荧光热增强效应的内在机理以及潜在应用, 并展望了未来研究中所面临的机遇和挑战。

关键词: 稀土发光材料; 荧光热增强; 上转换发光; 纳米材料

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20210265

Recent Advances in Rare-earth Doped Upconversion Materials with Thermally-enhanced Emissions

ZHAO Jiao-yin¹, SUO Hao^{1*}, LI Lei-peng¹, GUO Chong-feng^{2*}

(1. College of Physics Science & Technology, Hebei University, Baoding 071002, China;

2. Institute of Photonics & Photon-Technology, Northwest University, Xi'an 710069, China)

* Corresponding Authors, E-mail: suo@hbu.edu.cn; guocf@nwu.edu.cn

Abstract: Rare-earth doped upconversion materials generally feature serious thermal quenching as the temperature rising, which greatly limits their applications in optical thermometry, anti-counterfeiting, and display. Recently, unique thermal enhancement phenomenon of upconversion intensity has been detected by many groups, and great efforts have been devoted to revealing the mechanism and the influential factors. Meanwhile, the theoretical exploration and optimization of thermal enhancement effect open a novel and effective avenue for the rational design and applications of rare-earth doped upconversion materials. In this review, the recent advances in thermos-enhanced rare-earth ions doped upconversion materials are elaborately summarized from inner mechanism to possible applications, with the perspective and outlook in the emerging challenges in the future research.

Key words: rare-earth doped luminescence materials; thermal enhancement of luminescence; up-conversion; nanoparticles

收稿日期: 2021-08-07; 修订日期: 2021-08-17

基金项目: 国家自然科学基金(11974278, 12004093); 河北省自然科学基金优秀青年项目(A2021201043); 河北省高等学校科学技术研究项目(QN2021018); 河北大学高层次人才科研启动项目(521000981342)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China(11974278, 12004093); Natural Science Foundation of Hebei Province(A2021201043); Science and Technology Project of Hebei Education Department(QN2021018); Advanced Talents Incubation Program of Hebei University(521000981342)

1 引 言

荧光材料因其独特的光学性质被广泛应用在显示、照明、食品检测、温度传感等领域^[1-4]。相较于有机荧光材料,稀土掺杂无机荧光材料凭借低细胞毒性以及优异的荧光特性引起了科研人员的广泛研究与关注。其中,稀土掺杂上转换发光材料是一种可以吸收两个或多个低能光子(近红外光)并发射出一个高能光子(可见或紫外光)的非线性光学材料^[5]。随着纳米技术的快速发展,稀土掺杂上转换发光材料凭借尺寸可调、生物相容性良好、背景荧光干扰小、生物组织穿透性深、发光可调谐等特点,在三维显示、光学防伪、光学温度传感等光子学以及生物医学领域展现出了巨大的应用价值^[6-7]。

热猝灭一直被认为是不可避免地,且严重制约了稀土发光材料在温度传感、防伪、显示等方面的实际应用^[8-11]。热猝灭是指在温度升高的过程中发光强度降低的现象,导致这种现象的主要原因为:随着温度不断升高,基质晶格的振动增强,导致电子-声子相互作用增强以及无辐射跃迁速率增大,从而造成发光强度以及寿命减小,这就是通常所说的热猝灭现象^[12]。近年来,科研人员开展了大量工作以提高稀土掺杂发光材料的热稳定性,并发现了荧光发射的零猝灭现象^[13-16]。随着研究的进一步深入,上转换发光热增强这一现象被大量报道,研究者们发现这种现象与能量传递过程密切相关^[17-18]。然而,上转换发光热增强现象会受到很多复杂因素的影响,因此很难实现对上转换发光热增强效应的精确调控和优化,其内在机制仍然是目前亟待解决的挑战之一。

本文主要综述了近年来荧光热增强型稀土掺杂上转换发光材料的设计合成及应用研究进展,基于能量传递过程重点介绍了上转换热增强现象可能的内在机制,阐述了荧光热增强型稀土掺杂上转换发光材料在荧光温度传感及光学防伪方面的应用进展。最后,探讨了该类材料目前存在的瓶颈并展望了未来的研究方向。

2 荧光热增强现象的内在机制

荧光热增强是指在一定的温度范围内,上转换发射随着温度升高而增强的现象。近年来,研究人员已经在相关研究方面开展了大量实验并实

现了上转换发光的热增强,提出了对内在机理的理解,随后多个小组对内在机制进行了总结与归纳。我们根据基质和稀土发光中心对温度的响应,将目前所报道的上转换热增强内在机制分成三类:第一类是晶格反常变化导致的热增强,第二类是基质声子参与导致的热增强,第三类是纳米晶表面参与导致的热增强。

2.1 晶格反常变化导致的热增强

随着温度的升高,物质的非简谐振动会使原子间距增加,因此大部分物质具有“热胀冷缩”的性质。负热膨胀材料则恰好相反,它随着温度的升高会呈现体积减小的变化,其内在原理非常复杂,主要为声子振动效应或磁结构相变、电荷转移机制等非振动效应引起的。负热膨胀材料按照物质的种类可分为 AMO_3 ($A = Pb, Bi; M = Ti, Ni$)、 AM_2O_7 ($A = Th, Hf, Zr, Ti, Si; M = V, P, As$)、 AM_2O_8 ($A = Hf, Zr; M = W, Mo$)、 $A_2M_3O_{12}$ ($A = Y, Lu, Yb, Sc; M = W, Mo$) 以及氟化物 SeF_3 等^[19]。

正是由于负热膨胀材料这一独特的性质,稀土离子掺杂后可能会出现具有特殊温度依赖的光学性质。高温下基质晶格的体积减小会缩短敏化剂与激活剂之间的距离,提高离子间能量传递效率,同时晶格的扭曲也会影响高温下的发光效率。王锋课题组^[20]首次在正交 $Yb_2W_3O_{12}$ (负热膨胀系数 = $-6.38 \times 10^6 \text{ K}^{-1}$) 中掺入了稀土离子对 $Yb^{3+}-Er^{3+}$, 随着温度从 303 K 升高到 573 K, 上转换发光总强度增加了 13 倍, 其中绿光发射增强了 29 倍(图 1(a))。此外,在 Yb^{3+}/Ho^{3+} 和 Yb^{3+}/Tm^{3+} 掺杂体系发现了类似的热增强现象。通过变温 XRD 测试发现,随着温度的升高, $Yb_2W_3O_{12}$ 的晶格体积变小,这是由于 $Yb_2W_3O_{12}$ 由角共享的 YbO_6 八面体和 WO_4 四面体组成,它们在高温下旋转并导致晶格收缩(图 1(b));同时,基于荧光寿命测试发现 Yb^{3+} 到 Er^{3+} 的能量传递效率也随着温度升高而提高(图 1(c))。由此他们提出了上转换热增强的原因:温度升高导致晶胞体积变小,进一步缩短了 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 之间的距离,增加了 Yb^{3+} 向 Er^{3+} 的能量传递效率,同时也会使发光中心所处的晶格扭曲,导致高温下的发光增强现象。随后,他们通过热重分析发现 $Yb_2W_3O_{12}$ 稳定性较差,容易在空气中吸潮变质(图 1(d))。因此,该团队进一步开发了具有优异稳定性的

$\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Yb}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ 负热膨胀发光材料(负热膨胀系数 $= -8.73 \times 10^6 \text{ K}^{-1}$)^[21], 同样在高温下发现了 Ho^{3+} 离子上转换热增强的现象(图 1(e))。除此之外, 相似的上转换荧光热增强现象在具有 $A_2M_3O_{12}$ 构型的 $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ^[22] 和 $\text{Lu}_2\text{W}_{2.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{12}$ ^[23] 负热膨胀材料中相继被报道。2020 年, 王锋课题组首次在纳米尺度的负热膨胀材料 ScF_3 (负热膨

胀系数 $= -4.2 \times 10^7 \text{ K}^{-1}$) 中报道了上转换发光热增强现象^[24], 与之前不同的是他们采用热注入法制备了尺寸为 30 nm 左右的核壳结构上转换纳米晶 $\text{ScF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{ScF}_3$ 。通过包覆惰性层消除了表面猝灭效应对发光强度的影响, 当温度从 168 K 上升到 248 K 时该材料的上转换发光增强了 3.7 倍(图 1(f))。

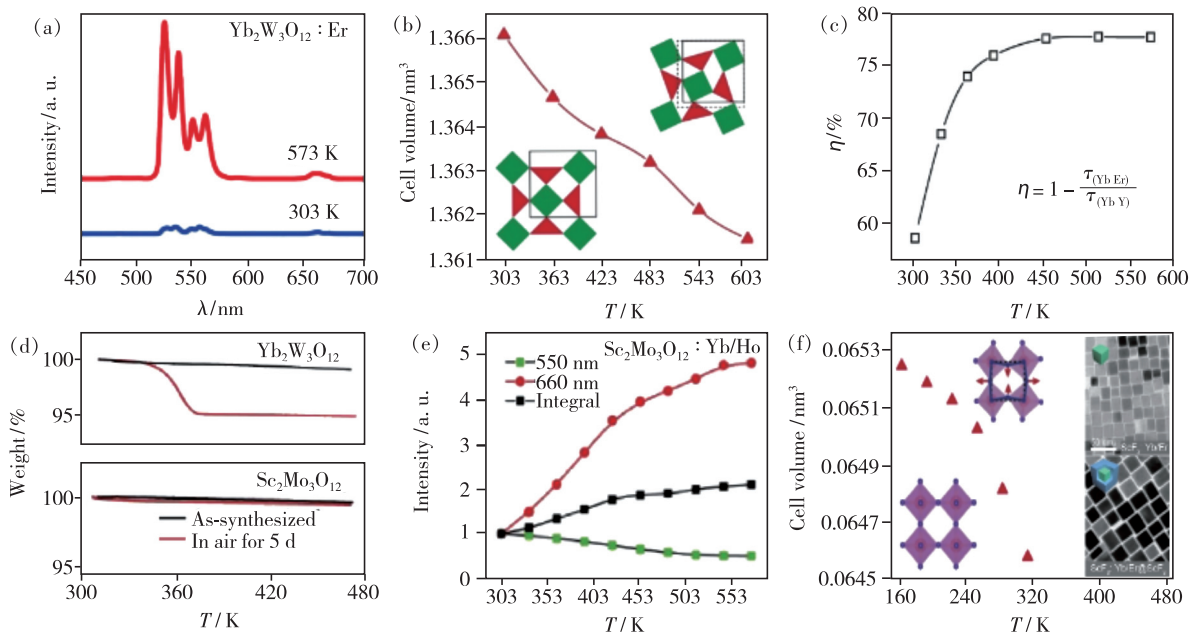


图 1 (a) $\text{Yb}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$ 的变温上转换发射光谱; (b) 晶胞体积随温度的变化曲线和负热膨胀示意图; (c) 不同温度下 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 能量传递效率^[20]; (d) $\text{Yb}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 晶体的热重分析曲线; (e) 温度依赖的 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 上转换发射强度^[21]; (f) ScF_3 晶胞体积随温度的变化曲线和负热膨胀示意图, 插图为核和核壳结构样品的 TEM 图^[24]。

Fig. 1 (a) Temperature-dependent upconversion emission spectra of $\text{Yb}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$. (b) Variation plot of sample cell volume with temperature, inset shows the schematic of the NTE mechanism. (c) Calculated $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ energy transfer rate at different temperature^[20]. (d) Thermogravimetric analysis curves of $\text{Yb}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. (e) Upconversion emission intensity of $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ as a function of temperature^[21]. (f) Variation plot of ScF_3 cell volume with temperature, inset shows the NTE mechanism and TEM images^[24].

除了负热膨胀材料外, 随温度变化的各向异性材料也有可能实现相似的热增强现象。陈大钦团队在具有层状结构的 La_2MoO_6 中也观测到了 Er^{3+} 离子绿光上转换热增强现象^[25]。通过变温 XRD 表征发现不同晶面衍射峰的变化程度不尽相同, 说明基质晶格随着温度升高产生了各向异性的体积膨胀, 抑制了掺杂离子 Er^{3+} 的交叉弛豫过程 ($^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2} + ^4\text{F}_{9/2}$), 从而促进了高温下 Er^{3+} 绿光上转换强度。同时, 该团队在类似的层状结构 LaOCl 、 BiOCl 材料中也发现了类似的绿光上转换热增强现象, 以此证明了这种方案的

可行性。

综上所述, 采用具有负热膨胀特性的基质材料可以在高温下提高掺杂离子之间的能量传递效率和引入晶格畸变, 从而实现上转换发光的热增强现象。目前相关研究主要集中在制备方案成熟的 $A_2M_3O_{12}$ 构型材料, 因此未来可以开发更多适合稀土或者过渡金属离子掺杂的负热膨胀材料, 通过调控负热膨胀系数的方式进一步优化荧光热增强性能。

2.2 基质声子参与导致的热增强

稀土离子间大多数能量传递过程为非共振型, 即能量供体(敏化离子)的激发态和能量受体

(激活离子)的激发态存在一定的能量失配,此时能量传递的发生需要能量接近的一个或者几个声子参与辅助(产生或湮灭)。声子是指晶体原子热振动的一种能量量子,主要用于描述基质晶格振动所产生的能量。温度升高将增强电子-声子相互作用,从而补充敏化离子与激活离子之间的能量失配^[18]。一般来说,采用传统高温固相法或水热等方法制备的稀土掺杂发光材料的颗粒尺寸通常较大,并且会经过后续高温处理,其表面效应对发光的影响往往可以忽略不计。因此,这类材料中的荧光热增强现象与基质晶格声子的辅助作用密切相关。

通过分析稀土离子的能级分布可以发现, $\text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{5/2}$ 能级与 $\text{Nd}^{3+} : ^4\text{F}_{3/2}$ 能级存在大概 $1\,000\text{ cm}^{-1}$ 左右的能量失配,导致室温下 Yb^{3+} 到 Nd^{3+} 能量传递效率非常低,因此很难在实验中探测到 Nd^{3+} 离子在 980 nm 激发下的强烈上转换发射。正因如此,这种能量失配给基质晶格声子提供了

舞台。2013年,张治国课题组率先在 $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 共掺杂材料中观察到热增强现象^[26]。随着温度从 303 K 升高到 623 K , Nd^{3+} 在 750 nm ($^4\text{F}_{7/2}/^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$)、 803 nm ($^4\text{F}_{5/2}/^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$) 和 863 nm ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$) 处的发射分别增加了 187, 50, 8 倍。究其原因, Yb^{3+} 到 Nd^{3+} 是声子辅助的电子转移,所以 Nd^{3+} 的 $^4\text{F}_{3/2}$ 能级布居数量增加,导致 863 nm 处的发射增强。通过进一步分析发现 $^4\text{F}_{3/2}$ 与 $^4\text{F}_{7/2}/^4\text{S}_{3/2}$ 、 $^4\text{F}_{3/2}$ 与 $^4\text{F}_{5/2}/^2\text{H}_{9/2}$ 以及 $^4\text{F}_{7/2}/^4\text{S}_{3/2}$ 与 $^4\text{F}_{5/2}/^2\text{H}_{9/2}$ 之间的能级差很小,温度升高促使电子从低能级跃迁到高能级,进一步增加了 750 nm 以及 803 nm 处的发射倍数。最近,我们课题组采用水热法制备了具有海胆状的 $\text{LaPO}_4:\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 纳米粒子^[27], 随后通过高温处理提高了 980 nm 激发下 Nd^{3+} 离子的上转换发射。有趣的是,我们肉眼观测到了 Nd^{3+} 上转换发光的荧光热增强现象(图 2(a)), 其中 $^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$, $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ 跃迁强度分别增加了大约 1 052, 43, 9 倍。通过测试样品的荧光寿命发

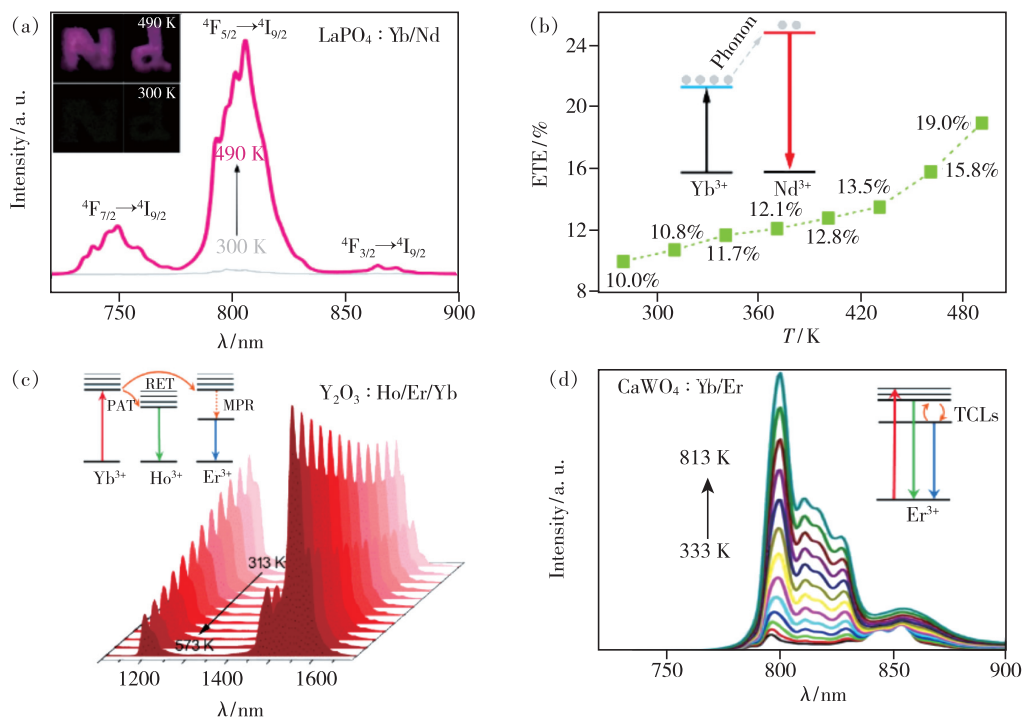


图 2 (a) $\text{LaPO}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 的变温上转换发射光谱以及相应的荧光照片; (b) 不同温度下 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ 的能量传递效率, 插图为能量传递示意图^[27]; (c) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 的变温发射光谱, 插图为能量传递示意图^[28]; (d) $\text{CaWO}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的变温上转换发射光谱, 插图为热耦合能级示意图^[33]。

Fig. 2 (a) Temperature-dependent up-conversion emission spectra of $\text{LaPO}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ and the corresponding luminescence images. (b) Plot of $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ energy transfer rate at different temperature, inset shows the schematic energy diagram^[27]. (c) Temperature-dependent emission spectra of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, inset shows the schematic energy transfer process^[28]. (d) Temperature-dependent up-conversion emission spectra of $\text{CaWO}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, inset shows the schematic thermal coupled levels^[33].

现,随着温度升高至 490 K, Yb^{3+} 到 Nd^{3+} 的能量传递效率由常温的 10% 快速增加至 19%, 这也进一步证明晶格声子在高温下可以提供更多能量用于弥补供体和受体之间的能量失配, 从而促进 Nd^{3+} 的上转换发光(图 2(b))。同时, $^4\text{F}_{7/2}$ 、 $^4\text{F}_{5/2}$ 和 $^4\text{F}_{3/2}$ 3 个能级之间的粒子布居满足玻尔兹曼分布, 因此在高温下低能级的粒子会在晶格声子的辅助下激发至高能级 $^4\text{F}_{7/2}$, 导致了 $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ 跃迁强度 1 000 倍以上的热增强效应。

除了能量传递过程, 声子也会通过无辐射弛豫过程影响不同温度下的发光性质。付作岭课题组在 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 三掺杂氧化物体系中观测到了 Er^{3+} 近红外 II 区发射的小幅荧光热增强现象(图 2(c))^[28]。通过分析稀土离子之间的能量传递过程可以发现, 敏化离子 Yb^{3+} 首先获得 980 nm 激光器的激发能量, 一部分通过共振能量传递至 Er^{3+} $^4\text{I}_{11/2}$ 能级, 随后无辐射跃迁至 $^4\text{I}_{13/2}$ 能级产生中心波长在 1 550 nm 附近的近红外发射; 另一部分能量通过声子辅助能量传递(声子产生)至 Ho^{3+} $^5\text{I}_6$ 能级直接发射出中心位于 1 190 nm 近红外光。随着环境温度的升高, 增强的电子-声子耦合作用可以通过无辐射跃迁通道促进 Er^{3+} $^4\text{I}_{11/2}$ 能级的布局, 从而观测到了 Er^{3+} 离子的近红外荧光热增强现象。此外, 源自稀土离子的热耦合能级上转换发射也会出现荧光热增强现象^[29-32], 例如 Er^{3+} $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级, 但是由于增强幅度较小往往被忽视。热耦合能级的能量间隔通常位于 $200 \sim 2\,000 \text{ cm}^{-1}$ 之间, 它们之间的布居符合玻尔兹曼分布律: 随着温度的升高, 位于下能级的粒子会在声子的辅助作用下跃迁至上能级, 这也为荧光热增强现象提供了新的途径。例如, 张治国课题组成功观测到了 980 nm 激发下 Er^{3+} 离子在 800 nm 附近的上转换发光^[33], 其归属于 $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 电子跃迁。他们还观测到了接近约 29 倍的近红外荧光热增强现象, 这主要归因于高温下 $^4\text{I}_{11/2}$ 能级对 $^4\text{I}_{9/2}$ 能级的热布居作用(图 2(d))。最近, 研究人员通过 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Pr^{3+} 和 Nd^{3+} 等稀土离子的激发态吸收(ESA)代替基态吸收过程(GSA)实现了可见至近红外波段范围的荧光热增强现象^[34-37], 这也同样是利用了下能级(基态)到近邻上能级(第一激发态)的热布居作用。

综上所述, 温度升高会导致基质晶格的振动加剧, 从而凸显了基质声子在稀土离子无辐射跃迁、热布居以及非共振能量传递中的重要作用, 其在体材料的上转换发光热增强现象中扮演着至关重要的角色。

2.3 纳米晶表面参与导致的热增强

采用液相法制备的上转换纳米颗粒由于较大的比表面积, 其表面通常会存在较多的晶体缺陷以及具有高能振动的吸附物(水分子、有机基团等), 这些猝灭中心会对常温下的上转换发光产生不利的影响^[38]。最近, 多个研究组^[39-41]在纳米颗粒中观测到了相似的上转换发光热增强现象, 且增强效果均与纳米颗粒尺寸(比表面积)相关, 这也凸显了表面吸附物的重要作用, 为设计荧光热增强型的上转换纳米颗粒提供了新思路。

2.3.1 表面配体辅助导致的热增强

除了基质晶格声子, 纳米颗粒在油相法制备中表面吸附的配体也可以为稀土离子间的非共振能量传递提供额外的能量, 从而弥补敏化离子以及激活离子之间的能量失配。2018 年, 金大勇课题组报道了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子上转换蓝光发射近 2 000 倍的热增强现象^[39], 在高温下原本发光很弱的“Tm”图案展现出肉眼可见的强烈蓝光。此外, 相较于 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 或 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 共掺杂体系, Tm^{3+} 离子的上转换发射展现了更强的热增强效果。通过分析 Yb^{3+} 与 3 种发光离子的能级匹配度, 并表征样品的傅里叶变换红外光谱和拉曼光谱, 他们提出了热增强现象的主要机制: 位于 $470 \sim 620 \text{ cm}^{-1}$ 区间的峰可以归属于表面配体与稀土离子形成的配位 $[\text{RE}\cdots\text{O}]$, 它具有比 NaYF_4 基质更高的声子能量, 温度升高会增加表面声子的密度, 这部分能量可以很好地弥补 Yb^{3+} 与激活离子间的能量差, 从而促进高温下的上转换发射(图 3(a)~(c))。这也很好地解释了尺寸依赖的热增强效应: 随着纳米颗粒尺寸的下降, 表面更多的 $[\text{RE}\cdots\text{O}]$ 会参与至能量传递过程, 因此上转换发光的热增强系数不断变大。尽管对热增强现象的解释仍不完善, 比如无法解释敏化离子 Yb^{3+} 寿命和近红外发光随温度升高的现象, 但这种发生在纳米颗粒中的上转换热增强效应引起了多个研究组^[9, 42-43]的关注。

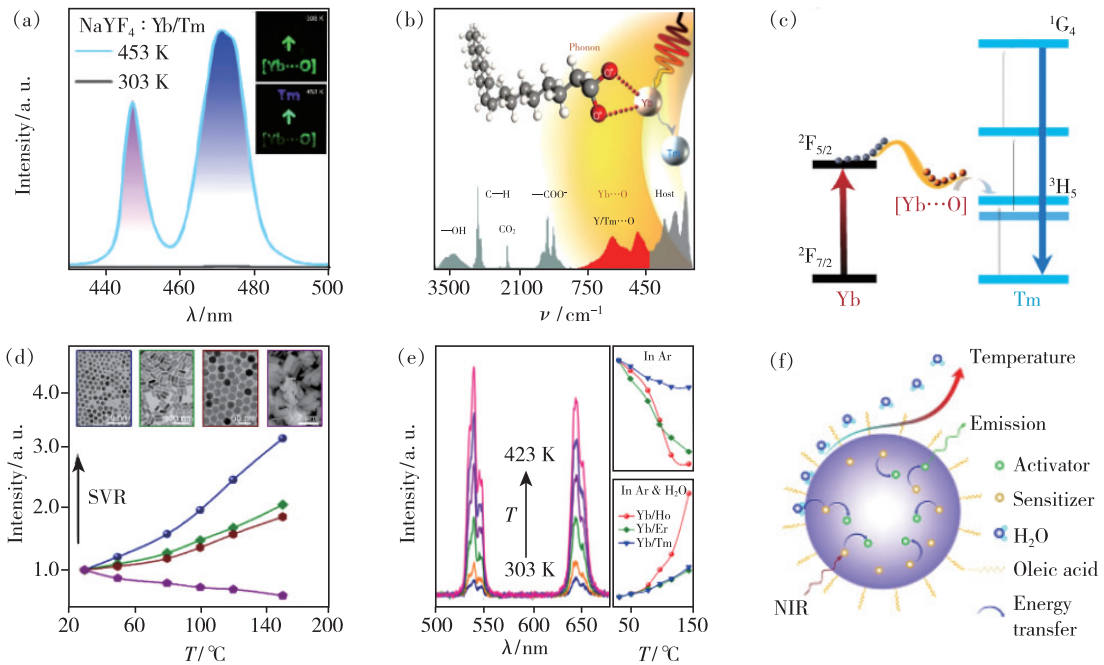


图 3 (a) 温度为 303 K 和 453 K 时, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 的上转换发射光谱和发光照片; (b) 油酸包覆样品的傅里叶变换红外光谱和拉曼光谱; (c) $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ 能量传递过程示意图^[39]; (d) 不同尺寸纳米粒子的变温上转换发射强度, 插图为对应样品的 TEM 图; (e) $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 的变温上转换发射光谱以及在氩气、氩气/水中样品的温度依赖发射强度; (f) 表面水分子吸附脱附导致的上转换热增强机理示意图^[40]。

Fig. 3 (a) Upconversion emission spectra of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ with the luminescent images in 303 K and 453 K. (b) Fourier transform infrared and Raman spectrum of oleic acid capped nanoparticles. (c) Schematic of $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ energy transfer process^[39]. (d) Temperature-dependent upconversion emission intensities of different sizes nanoparticles, inset shows the corresponding TEM images. (e) Temperature-dependent upconversion emission spectra of $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ in air along with the calculated integrated intensity in argon, argon/water conditions. (f) Schematic diagram of thermos-enhanced emissions related with surface-absorbed H_2O ^[40].

2.3.2 抑制表面猝灭导致的热增强

水分子中羟基基团的拉伸振动在 900 ~ 1 300 nm 处显示出较宽的吸收, 与 Yb^{3+} 能级间隔 ($^2\text{F}_{5/2}-^2\text{F}_{7/2}$) 匹配得很好, 这意味着迁移至表面的能量会被羟基以无辐射弛豫的方式猝灭, 产生上转换发光的表面猝灭现象^[44]。因此, 通过抑制高温下的表面猝灭效应以减小能量损耗, 同样可能实现纳米尺寸依赖的上转换热增强现象。邵起越团队近几年针对荧光热增强现象开展了一系列机理和应用探究^[40-41, 45], 并报道了 Yb^{3+} 敏化的不同发光中心的上转换发光热增强现象。如图 3(d) 所示, 随着纳米颗粒尺寸下降 (比表面积变大), 来自 Er^{3+} 离子的上转换发光由热猝灭转变为热增强, 且增强系数逐渐增大。如图 3(e) 所示, 小尺寸样品在空气环境以及含水的氩气环境中的上转换发射强度随着温度升高有明显的增强, 但是在纯氩气环境中却表现为热猝灭。同时, 他们发

现敏化离子 Yb^{3+} 的近红外寿命和下转换发光随着温度的升高而不断增加, 而 2.3.1 节所讨论的机制却不能解释这种现象。因此, 他们认为表面水分子在热增强现象中扮演着关键的角色: 常温下纳米离子表面吸附的水分子可以显著猝灭上转换发光, 温度升高会使表面水分子蒸发, 从而抑制无辐射跃迁和表面猝灭效应, 导致高温下上转换发光强度增强, 同时也很好地解释了 Yb^{3+} 近红外寿命和下转换发光的增强现象 (图 3(f))^[40]。这种观点随后被 Andries Meijerink 课题组进一步证实^[29], 他们在 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米粒子中观测到了类似的上转换发光热增强现象。通过监测样品在干燥氮气环境中的循环变温发光行为, 他们发现热增强现象只出现在第一次升温过程, 这是由于变温测试已经把样品表面的水分子全部蒸发, 因此样品在后续测试中均表现为热猝灭现象。基于差热-热重和傅里叶红外测试结果,

他们进一步扩充了有关热增强机制的解释: 上转换纳米颗粒表面 H_2O 分子在常温和高温时发生吸附和脱附行为是产生上转换热增强的关键因素。

与此同时, 王元生课题组在上转换发光热增强领域也开展了大量有意义的研究^[18,43,46-47], 他们也在 $Yb^{3+}-RE^{3+}$ ($RE = Eu, Er, Tb, Tm$) 掺杂上转换发光纳米颗粒中观察到了荧光热增强现象。实验结果表明, 纳米颗粒尺寸的增加或惰性层的包覆会使热增强现象逐渐消失。他们也将这种热增强现象归因于高温下表面猝灭的抑制, 这可以很好地解释 Yb^{3+} 近红外寿命和发光随着温度升高增加的结果。不同的是, 他们认为表面猝灭在高温时被抑制主要是由于晶格的热膨胀所导致。纳米颗粒普遍具有较大的晶格热膨胀系数, 温度的升高会引起明显的晶格膨胀, 这会增加敏化离子间的距离, 使内部敏化离子到晶粒表面的能量迁移效率降低, 从而减小由表面猝灭造成的能量损耗。上转换纳米晶的变温 XRD 数据很好地支持了他们有关热增强现象的机理解释。随后该课题组通过设计惰性核@活性壳、不等价取代引入缺陷等方案, 进一步优化了上转换纳米晶的荧光热增强性能^[46-47]。

综上所述, 目前提出的纳米尺度上转换热增强机理主要分为两类, 即高温时能量传递效率的增加以及能量损耗的抑制。其中, 上转换纳米颗粒的表面缺陷和吸附物在荧光热增强中扮演着至

关重要的作用。因此, 荧光热增强性质极易受到纳米颗粒的尺寸(比表面积)、制备方法以及测试条件的影响, 这也是热增强机制存在一定争议的原因之一。

2.4 综合因素导致的热增强

通过上面的总结可以发现, 上转换纳米颗粒的荧光热增强现象极有可能不是某种单一因素所导致的, 而是由多种因素共同作用的结果。最近, 金大勇团队在 $NaYF_4: Yb^{3+}/Nd^{3+}$ 纳米颗粒中对上转换热增强现象的影响因素进行了分析^[48], 定量地印证了基质晶格、表面缺陷和吸附物在荧光热增强效应中的共同作用, 加深了对热增强机理的理解(图 4(a))。首先, 经过煅烧或包覆处理的样品仍然具有相似的上转换热增强效应, 由此证明了基质固有声子对热增强的贡献; 其次, 具有较大比表面积样品(尺寸大约 10 nm)表现出更强烈的热增强特性, 这说明表面吸附物(水分子和油酸)对热增强也具有一定的作用; 最后, 他们通过表面处理去掉油酸, 以及在无水环境中测试等方式进行了一系列对照实验, 定量地给出了基质声子、表面油酸以及水分子分别对热增强系数的贡献(图 4(b)~(c)): 在该体系中, 基质声子在热增强效应中占据主导地位, 而表面吸附物起到较小的作用。他们还通过变温循环测试发现了强度的滞后效应, 这也进一步促进了表面在加热-冷却循环过程中水分子的脱附和再吸附过程(图 4(d))。白功勋等将具有能量失配的 Yb^{3+}/Nd^{3+}

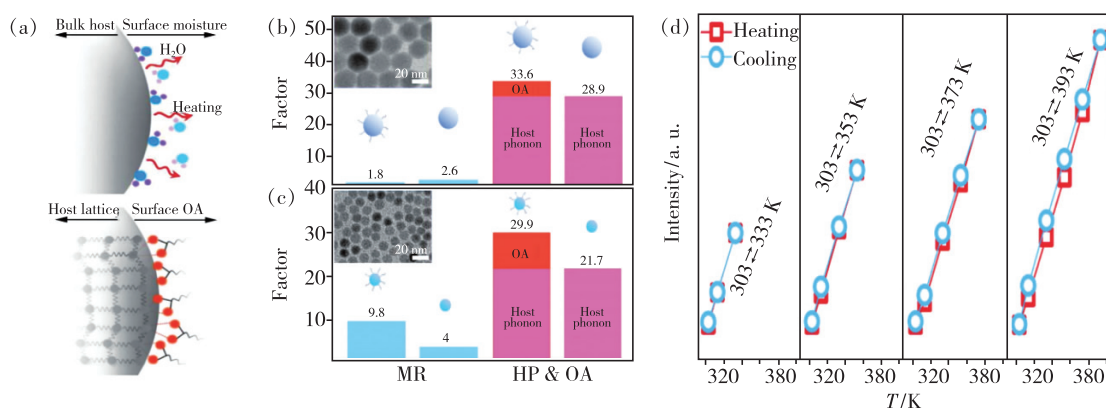


图 4 (a) 上转换纳米颗粒基质和表面声子对热增强效应的贡献示意图; (b) ~ (c) 尺寸为 25 nm 和 10 nm 的 $NaYF_4: Yb^{3+}/Nd^{3+}$ 的 TEM 图, 以及基质声子、表面声子(OA 辅助)和水分子对热增强效应的定量作用; (d) 样品的加热-冷却循环测试^[48]。

Fig. 4 (a) Schematic diagram of phonon assistance from both host lattice and active surface. (b) - (c) TEM images of $NaYF_4: Yb^{3+}/Nd^{3+}$ with size of 25 nm and 10 nm, and the quantitative analysis of host phonon, surface phonon(OA-assisted) and water release on the thermal enhancement. (d) Heating-cooling cycle tests of the sample^[48].

离子对掺杂进入负热膨胀材料 $\text{Yb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 中^[49], 利用高温下基质体积缩小的性质, 在原有声子辅助能量传递的基础上进一步提高 Yb^{3+} 到 Nd^{3+} 的能量传递效率, 获得了热增强性能优异的发光材料。

随着对热增强机制理解的不断加深, 研究者可以通过多种途径实现上转换发光的热增强现象, 并合理优化各个途径的协同作用, 是未来提高热增强性能的有效途径。

3 应用前景

热猝灭是指高温下荧光强度下降的现象, 主要是由于非辐射弛豫概率增加所致, 这也极大地限制了稀土掺杂上转换发光材料在高温下的应用前景^[11]。因此, 荧光热增强的实现可以很好地保证材料在高温区的信噪比, 在众多领域具有重要的应用价值, 特别是在荧光温度传感以及光学防伪等领域。

3.1 荧光温度计

作为热力学参量的一种, 温度是诸多物质活动不可忽略的参数, 它的准确测量在生产科研和

日常生活中占据重要地位。相较于传统测温方案, 基于荧光强度比(FIR)技术的非接触测温方案凭借快速响应、实时探测、高灵敏度和高空间分辨率等优势迅速成为了研究热点。它主要是通过监测温度依赖的两个不同波长的荧光强度比值变化实现的, 这种方案可以有效减少外界环境及信号强度的浮动对测量结果的影响^[50-51]。目前, 荧光强度比技术的测温机制主要有两种: 一是基于单发光中心的热耦合能级发光, 二是基于具有不同温度响应的双发光中心发光。衡量测温性能的关键参数是测温灵敏度, 它又细分为绝对灵敏度(S_a)和相对灵敏度(S_r), 分别代表荧光强度比值随温度的绝对和相对变化率。无论哪种测温方案都面临着不利的荧光热猝灭现象, 这直接制约了温度监测的范围, 特别是在深层生物组织内。因此, 实现荧光发射的零热猝灭甚至热增强现象成为了温度传感领域的研究热点。

王锋课题组在一系列负热膨胀材料中报道了基于稀土离子的荧光强度比温度传感。他们首先在 $\text{Yb}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$ ^[20] 和 $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ ^[21] 中分别实现了基于 Er^{3+} 和 Ho^{3+} 离子红绿发射的

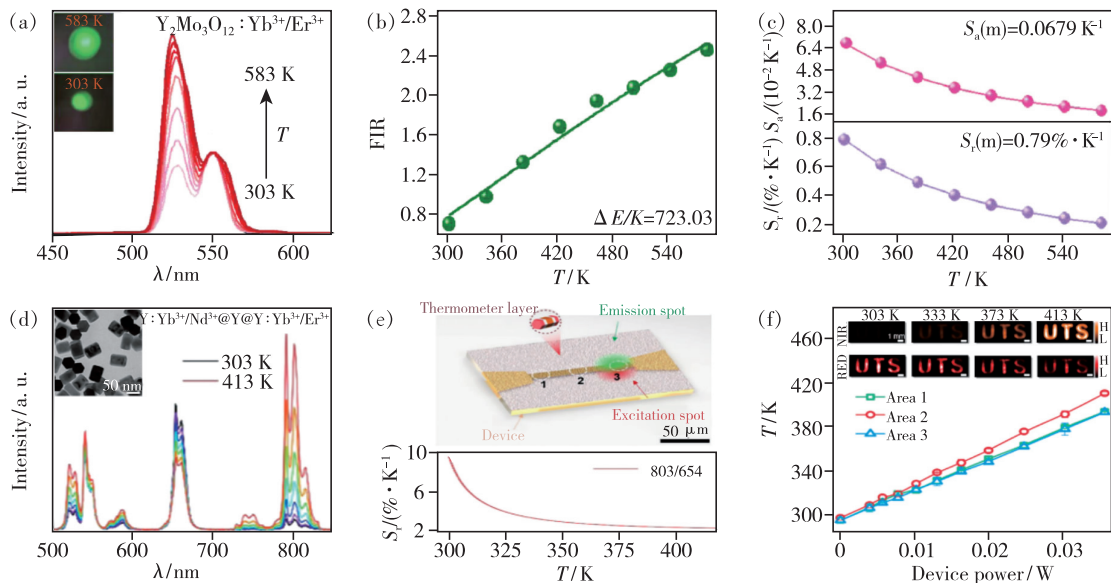


图 5 (a) $\text{Yb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 的变温上转换发射光谱以及荧光照片; 不同温度下的 FIR (b)、 S_a 以及 S_r 值 (c)^[22]; (d) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}@\text{NaYF}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的变温上转换发射光谱以及 TEM 图; (e) 荧光强度比技术实时探测微电子设备示意图以及温度依赖的相对灵敏度; (f) 不同功率范围内, 所测得 3 个不同区域内的温度, 插图为不同通道下的荧光成像^[52]。

Fig. 5 (a) Temperature-dependent upconversion emission spectra of $\text{Yb}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ and luminescence images. Temperature-dependent FIR (b), S_a and S_r value (c)^[22]. (d) Temperature-dependent upconversion emission spectra of the $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}@\text{NaYF}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ and the corresponding TEM images. (e) Schematic of FIR-based thermometry in microelectronic devices. (f) Measured temperature in three different regions of microelectronic devices under different device power, inset shows dual-channel luminescence imaging^[52].

温度传感, 主要归因于不同的热增强系数所导致的热致荧光变色: 随着温度升高, 前者由黄色转变为纯绿色上转换发射, 后者由纯绿色转变为纯红色上转换发射, 最高相对灵敏度为 $2.75\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。随后, 他们制备了核壳结构 $\text{ScF}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+} @ \text{ScF}_3$ 纳米晶^[24], 基于 Er^{3+} 离子的绿光热耦合能级实现了荧光强度比温度传感。最近, 杜鹏等在具有负热膨胀性质的 $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 中也实现了基于绿光热增强的热耦合荧光温度传感^[22], 其绝对/相对灵敏度在 300 K 时分别达到 $0.0679 \text{ K}^{-1}/0.79\% \cdot \text{K}^{-1}$ (图 5(a) ~ (c))。相较于可见光, 近红外光在生物组织内具有更强的穿透能力以及较小的光损伤, 因此研究者们将一部分研究重心转移到了开发近红外激发-发射型荧光温敏材料。我们课题组基于声子辅助能量传递, 在 $\text{LaPO}_4: \text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 纳米晶中实现了热增强型近红外荧光温度传感^[27], 利用 Nd^{3+} 离子的近红外光获得了灵敏度高达 $3.51\% \cdot \text{K}^{-1}$ 的测温性能, 并探究了纳米样品在生物组织测温的潜力。金大勇团队通过制备具有三明治结构的纳米粒子^[52], 将 Er^{3+} 离子发光的热猝灭与 Nd^{3+} 离子发光的热增强现象有机结合到单颗粒量级, 实现了高达 $9.6\% \cdot \text{K}^{-1}$

的相对灵敏度 (图 5(d) ~ (e))。他们进一步基于荧光强度比测温技术实时探测了电子微器件中不同区域的温度变化, 实现了温度成像功能 (图 5(f))。最近, 徐时清课题组将具有热猝灭的 $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+} @ \text{NaYF}_4$ 核壳结构纳米晶与具有热增强的 $\text{Yb}_2\text{W}_3\text{O}_{12}: \text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Tm}, \text{Nd}$) 物理耦合在水凝胶中^[53], 分别通过优化惰性层厚度以及掺杂剂浓度增加了热猝灭及热增强系数, 最终获得了高达 $23.84\% \cdot \text{K}^{-1}$ 的最大相对灵敏度。

3.2 防伪技术

稀土掺杂上转换发光材料凭借背景荧光低、光学性质可调谐性高等优势在防伪、信息存储、多路复用编码等领域具有巨大的应用前景, 这也成为了有关上转换发光领域的研究热点。荧光热增强现象不仅可以实现高温下的发光增强, 其波长选择性同时也会造成发光颜色的变化, 可以被肉眼直接识别接收, 这也为光学防伪领域提供了新思路^[54-55]。如 2.3.1 节所述, 金大勇课题组报道了上转换蓝光发射近 2 000 倍的热增强现象^[39], 常温下微不可见的“Tm”图案在高温下展现出强烈的蓝光 (图 3(d)), 提供了一种“从无到有”的防伪模式。王元生课题组设计了多层核壳结构的

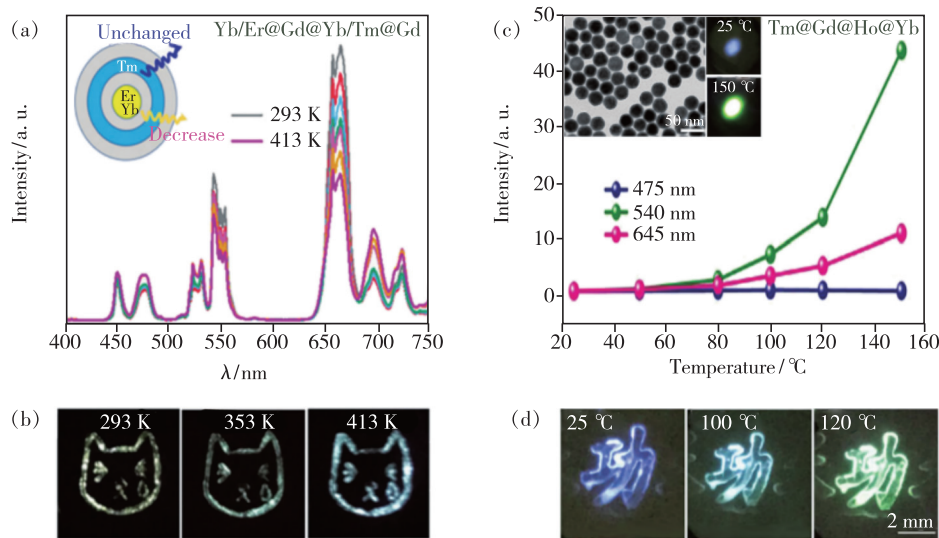


图 6 (a) $\text{NaErF}_4: \text{Yb}^{3+} @ \text{NaYF}_4 @ \text{NaYbF}_4: \text{Tm}^{3+} @ \text{NaYF}_4$ 的变温上转换发射光谱; (b) 不同温度下的防伪图案在 980 nm 激光器照射下的上转换发光图片^[10]; (c) 温度依赖的 $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+} @ \text{NaGdF}_4 @ \text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+} @ \text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}$ 不同颜色上转换发射强度及 TEM 图和发光照片; (d) 不同温度下防伪图案在 980 nm 激光器照射下的上转换发光图片^[9]。

Fig. 6 (a) Temperature-dependent up-conversion emission spectra of $\text{NaErF}_4: \text{Yb}^{3+} @ \text{NaYF}_4 @ \text{NaYbF}_4: \text{Tm}^{3+} @ \text{NaYF}_4$. (b) Luminescence images of secure pattern at different temperature under 980 nm excitation^[10]. (c) Temperature-dependent variation of green/red/blue upconversion emissions in $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+} @ \text{NaGdF}_4 @ \text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+} @ \text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}$ along with the corresponding TEM image, insets show the luminescence images at different temperature. (d) Luminescence images of secure pattern at different temperature under 980 nm excitation^[9].

纳米粒子^[10],温度的上升会造成纳米颗粒核层 Er^{3+} 的上转换发射强度大大降低,而对第三层 Tm^{3+} 离子蓝色发光的影响却微乎其微,这直接造成了温度依赖的颜色变化(图 6(a))。随着温度的升高,用上转换纳米材料制备的防伪图案由黄色逐渐转变至青色,并伴随着上转换发光强度的增强,提供了多模防伪模式(图 6(b))。此外,邵起越课题组报道了基于热增强效应的光学防伪应用^[9],设计合成了核壳结构的 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@\text{NaGdF}_4@\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}@\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}$ 上转换超小纳米粒子。由于惰性 NaGdF_4 层的屏蔽,源自于核心 Tm^{3+} (475 nm) 的发射强度几乎没有变化。得益于表面声子的辅助, Ho^{3+} (540,645 nm) 的绿红上转换发光强度均会随着温度升高而增强。不同颜色的上转换发射的热增强系数有很大差异,这直接导致了发光颜色随温度升高(25→125 °C)由蓝色到绿色的转变(图 6(c))。基于这种温度依赖的颜色特性,他们进一步利用上转换油墨制作了汉字作为防伪图案,随着温度的升高图案会显示特异的强度和颜色信息,有望应用于光学防伪领域。

4 结论与展望

本文从稀土掺杂上转换发光材料的热增强现象出发,阐述了热增强效应可能的内在机制,主要包括晶格反常变化、基质声子参与以及纳米晶表面参与所导致的热增强现象。同时,本文重点介绍了荧光热增强效应在荧光强度比测温和光学防伪领域的应用研究。

尽管荧光热增强型上转换发光在近几年有了突飞猛进的进展,但是热增强的内在机制还存在一定争议,并没有完全解释清楚,同时该领域的研

究也存在一些亟待解决的问题和未来可以重点研究的方向。

(1)有关热增强内在机制的解释仍然存在一些争议,这直接制约了上转换热增强的热增幅度。因此,进一步明确热增强现象的机制是实现增强系数最优化的有效途径。

(2)表面吸附物在纳米尺度上转换热增强中是不可或缺的,意味着纳米颗粒在常温下的表面猝灭是非常严重的,导致较低的上转换发光效率。同时,这种方式的上转换热增强效应往往受到合成条件和测试环境的影响,无法用统一的标准去衡量热增强效果的优劣。因此,未来可以通过设计异质核壳结构,调控不同温度下发光中心的晶体场环境,从而获得在常温和高温下均具有高效上转换发光的纳米颗粒,是未来该领域的一个潜在研究方向。

(3)负热膨胀特性对发光的温度调控作用具有一定的普适性,理论上可以获得发光波段涵盖紫外至近红外的热增强效应,而不仅仅只是局限在 $\text{Yb}^{3+}-\text{RE}^{3+}$ 共掺杂上转换体系。因此,开发适合稀土掺杂的新型负热膨胀材料有望拓展该现象在照明显示、生物成像等众多领域的应用,这也是未来重点研究的方向之一。

综上所述,在今后的研究中,对荧光热增强现象的研究和性能的优化以及应用可以从上述几个方面出发,从而使热增强型稀土发光材料得到进一步发展,为未来开发新型的稀土发光材料提供思路,实现在现实生活中多领域的应用。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://ejl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210265>.

参 考 文 献:

- [1] AKIZUKI N, AOTA S, MOURI S, *et al.* Efficient near-infrared up-conversion photoluminescence in carbon nanotubes [J]. *Nat. Commun.*, 2015, 6(1): 8920-1-6.
- [2] WANG X J, WANG Z J, ZHENG M J, *et al.* A dual-excited and dual near-infrared emission phosphor $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{4+}$ with a super broad band for biological detection [J]. *Dalton Trans.*, 2021, 50(1): 311-322.
- [3] PEI P, CHEN Y, SUN C X, *et al.* X-ray-activated persistent luminescence nanomaterials for NIR-II imaging [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2021, 16(9): 1011-1018.
- [4] SUO H, ZHAO X Q, ZHANG Z Y, *et al.* Rational design of ratiometric luminescence thermometry based on thermally coupled levels for bioapplications [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2021, 15(1): 2000319-1-25.
- [5] HAASE M, SCHÄFER H. Upconverting nanoparticles [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50(26): 5808-5829.

- [6] CHEN B, WANG F. Emerging frontiers of upconversion nanoparticles [J]. *Trends Chem.*, 2020, 2(5):427-439.
- [7] ZHOU J, LIU Q, FENG W, *et al.* Upconversion luminescent materials; advances and applications [J]. *Chem. Rev.*, 2015, 115(1):395-465.
- [8] MA Y P, LAN W, XIE B, *et al.* An optical-thermal model for laser-excited remote phosphor with thermal quenching [J]. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2018, 116:694-702.
- [9] SHAO Q Y, ZHANG G T, OUYANG L L, *et al.* Emission color tuning of core/shell upconversion nanoparticles through modulation of laser power or temperature [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(33):12132-12141.
- [10] LEI L, DAI X R, CHENG Y, *et al.* Dual-mode color tuning based on upconversion core/triple-shell nanostructure [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(11):3342-3350.
- [11] FAN X T, CHEN W B, XIN S Y, *et al.* Achieving long-term zero-thermal-quenching with the assistance of carriers from deep traps [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(12):2978-2982.
- [12] LIU Z H, ZHOU T R, YANG C, *et al.* Tunable thermal quenching properties of $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$: Eu^{2+} phosphors tailored by phase transformation details [J]. *Dalton Trans.*, 2020, 49(11):3615-3621.
- [13] KIM Y H, ARUNKUMAR P, KIM B Y, *et al.* A zero-thermal-quenching phosphor [J]. *Nat. Mater.*, 2017, 16(5):543-550.
- [14] LIU D, JIN Y H, LV Y, *et al.* A single-phase full-color emitting phosphor $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$: $\text{Eu}^{2+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ with near-zero thermal quenching and high quantum yield for near-UV converted warm w-LEDs [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2018, 101(12):5627-5639.
- [15] WEI Q, DING J Y, WANG Y H. A novel tunable extra-broad yellow-emitting nitride phosphor with zero-thermal-quenching property [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 386:124004.
- [16] XIE W Q, LI P P, WANG Y, *et al.* Zero thermal-quenching photoluminescence in fresnoite glass achieved with the assistance of carrier compensating and surface crystal clusters [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(28):8655-8659.
- [17] SHI R, MARTINEZ E D, BRITES C D S, *et al.* Thermal enhancement of upconversion emission in nanocrystals; a comprehensive summary [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, 23(1):20-42.
- [18] ZHOU Y H, CHENG Y, HUANG Q G, *et al.* Abnormal thermally enhanced upconversion luminescence of lanthanide-doped phosphors: proposed mechanisms and potential applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(7):2220-2230.
- [19] DOVE M T, FANG H. Negative thermal expansion and associated anomalous physical properties: review of the lattice dynamics theoretical foundation [J]. *Rep. Prog. Phys.*, 2016, 79(6):066503-1-50.
- [20] ZOU H, YANG X Q, CHEN B, *et al.* Thermal enhancement of upconversion by negative lattice expansion in orthorhombic $\text{Yb}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(48):17255-17259.
- [21] ZOU H, CHEN B, HU Y F, *et al.* Simultaneous enhancement and modulation of upconversion by thermal stimulation in $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ crystals [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(8):3020-3024.
- [22] LV H C, DU P, LUO L H, *et al.* Negative thermal expansion triggered anomalous thermal upconversion luminescence behaviors in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ microparticles for highly sensitive thermometry [J]. *Mater. Adv.*, 2021, 2(8):2642-2648.
- [23] CUI H Q, CAO Y Z, ZHANG Y H, *et al.* Thermal enhancement of up-conversion luminescence in $\text{Lu}_2\text{W}_{2.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{12}$: Er^{3+} , Yb^{3+} phosphors [J]. *Ceram. Int.*, 2021, 47(15):21271-21275.
- [24] REN B Y, CHEN B, ZHAO J X, *et al.* Synthesis of core-shell ScF_3 nanoparticles for thermal enhancement of upconversion [J]. *Chem. Mater.*, 2021, 33(1):158-163.
- [25] HUANG F, YANG T, WANG S X, *et al.* Temperature sensitive cross relaxation between Er^{3+} ions in laminated hosts: a novel mechanism for thermochromic upconversion and high performance thermometry [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(45):12364-12370.
- [26] XU W, ZHAO H, ZHANG Z G, *et al.* Highly sensitive optical thermometry through thermally enhanced near infrared emissions from $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped oxyfluoride glass ceramic [J]. *Sens. Actuators B Chem.*, 2013, 178:520-524.
- [27] SUO H, ZHAO X Q, ZHANG Z Y, *et al.* Ultra-sensitive optical nano-thermometer LaPO_4 : $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ based on thermo-enhanced NIR-to-NIR emissions [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 389:124506.
- [28] JIA M C, FU Z L, LIU G F, *et al.* NIR-II/III luminescence ratiometric nanothermometry with phonon-tuned sensitivity [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2020, 8(6):1901173-1-7.

- [29] WANG Z J, CHRISTIANSEN J, WEZENDONK D, *et al.* Thermal enhancement and quenching of upconversion emission in nanocrystals [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(25):12188-12197.
- [30] DONG B, HUA R N, CAO B S, *et al.* Size dependence of the upconverted luminescence of NaYF₄:Er,Yb microspheres for use in ratiometric thermometry [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16(37):20009-20012.
- [31] HE D, GUO C F, JIANG S, *et al.* Optical temperature sensing properties of Yb³⁺-Er³⁺ co-doped NaLnTiO₄ (Ln = Gd, Y) up-conversion phosphors [J]. *RSC Adv.*, 2015, 5(2):1385-1390.
- [32] XIANG G T, XIA Q, LIU X T, *et al.* Optical thermometry based on the thermally coupled energy levels of Er³⁺ in upconversion materials [J]. *Dalton Trans.*, 2020, 49(47):17115-17120.
- [33] LI L P, QIN F, ZHOU Y, *et al.* Origin of the giant thermal enhancement of the Er³⁺ ion's ⁴I_{9/2}-⁴I_{15/2} photoluminescence [J]. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2020, 229:117862.
- [34] TREJGIS K, MACIEJEWSKA K, BEDNARKIEWICZ A, *et al.* Near-infrared-to-near-infrared excited-state absorption in LaPO₄:Nd³⁺ nanoparticles for luminescent nanothermometry [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, 3(5):4818-4825.
- [35] TREJGIS K, BEDNARKIEWICZ A, MARCINIAK L. Engineering excited state absorption based nanothermometry for temperature sensing and imaging [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(7):4667-4675.
- [36] DRABIK J, KOWALSKI R, MARCINIAK L. Enhancement of the sensitivity of single band ratiometric luminescent nanothermometers based on Tb³⁺ ions through activation of the cross relaxation process [J]. *Sci. Rep.*, 2020, 10(1):11190-1-11.
- [37] TREJGIS K, TIAN F, LI J, *et al.* The role of surface related quenching in the single band ratiometric approach based on excited state absorption processes in Nd³⁺ doped phosphors [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2021, 139:111288.
- [38] CHEN G Y, QIU H L, PRASAD P N, *et al.* Upconversion nanoparticles: design, nanochemistry, and applications in theranostics [J]. *Chem. Rev.*, 2014, 114(10):5161-5214.
- [39] ZHOU J J, WEN S H, LIAO J Y, *et al.* Activation of the surface dark-layer to enhance upconversion in a thermal field [J]. *Nat. Photonics*, 2018, 12(3):154-158.
- [40] HU Y Q, SHAO Q Y, ZHANG P G, *et al.* Mechanistic investigations on the dramatic thermally induced luminescence enhancement in upconversion nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122(45):26142-26152.
- [41] HU Y Q, SHAO Q Y, DENG X Y, *et al.* Thermally induced multicolor emissions of upconversion hybrids with large color shifts for anticounterfeiting applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(38):11770-11775.
- [42] JI Z L, CHENG Y, CUI X S, *et al.* Heating-induced abnormal increase in Yb³⁺ excited state lifetime and its potential application in lifetime luminescence nanothermometry [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2019, 6(1):110-116.
- [43] LEI L, XIA J N, CHENG Y, *et al.* Enhancing negative thermal quenching effect *via* low-valence doping in two-dimensional confined core-shell upconversion nanocrystals [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(43):11587-11592.
- [44] HU Y Q, SHAO Q Y, DONG Y, *et al.* Energy loss mechanism of upconversion core/shell nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(36):22674-22679.
- [45] LI D D, SHAO Q Y, DONG Y, *et al.* Anomalous temperature-dependent upconversion luminescence of small-sized NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ nanoparticles [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(39):22807-22813.
- [46] CUI X S, CHENG Y, LIN H, *et al.* Size-dependent abnormal thermo-enhanced luminescence of ytterbium-doped nanoparticles [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(36):13794-13799.
- [47] ZHOU Y H, CHENG Y, XU J, *et al.* Thermo-enhanced upconversion luminescence in inert-core/active-shell UCNPs: the inert core matters [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(13):6569-6576.
- [48] MI C, ZHOU J J, WANG F, *et al.* Thermally enhanced NIR-NIR anti-Stokes emission in rare earth doped nanocrystals [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(26):12547-12552.
- [49] CHEN L, CHEN H, BAI G X, *et al.* Near-infrared excitation and emitting thermometer based on Nd³⁺ doped ytterbium molybdate with thermally enhanced emissions [J]. *J. Lumin.*, 2020, 228:117655.
- [50] SUO H, GUO C F, YANG Z, *et al.* Thermometric and optical heating bi-functional properties of upconversion phosphor Ba₅Gd₈Zn₄O₂₁:Yb³⁺/Tm³⁺ [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3(28):7379-7385.
- [51] KELLER E L, FRONTIERA R R. Ultrafast nanoscale Raman thermometry proves heating is not a primary mechanism for plasmon-driven photocatalysis [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(6):5848-5855.
- [52] MI C, ZHOU J J, WANG F, *et al.* Ultrasensitive ratiometric nanothermometer with large dynamic range and photostability [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(22):9480-9487.

- [53] WANG Y B, LEI L, YE R G, *et al.* Integrating positive and negative thermal quenching effect for ultrasensitive ratiometric temperature sensing and anti-counterfeiting [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(20):23951-23959.
- [54] YU X W, ZHANG H Y, YU J H. Luminescence anti-counterfeiting: from elementary to advanced [J]. *Aggregate*, 2021, 2(1):20-34.
- [55] YAO W J, TIAN Q Y, WU W. Tunable emissions of upconversion fluorescence for security applications [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 7(6):1801171-1-19.



赵皎印(1998 -),女,山西运城人,硕士研究生,2020年于吕梁学院获得学士学位,主要从事近红外发光纳米材料及温传应用方面的研究。
E-mail: zjy2466672590@163.com



郭崇峰(1975 -),男,河南郑州人,博士,教授,博士研究生导师,2004年于中山大学获得博士学位,主要从事稀土发光材料方面的研究。
E-mail: guocf@nwu.edu.cn



索浩(1992 -),男,河北保定人,博士,特聘教授,2019年于西北大学光子学与光子技术研究所获得博士学位,主要从事稀土发光材料方面的研究。
E-mail: suo@hbu.edu.cn