

文章编号: 1000-7032(2023)07-1202-18

稀土掺杂无序结构晶体的局域位置对称性与发光调控

文 飞^{1,2}, 涂大涛^{1,2,3*}, 廉 纬², 方泽铠², 李惠红^{1,2}, 陈学元^{1,2,3*}

(1. 福建师范大学 化学与材料学院, 福建 福州 350117;

2. 中国科学院 福建物质结构研究所, 中国科学院功能纳米结构设计与组装重点实验室, 福建省纳米材料重点实验室, 福建 福州 350002;

3. 中国福建光电信息科技与技术创新实验室(闽都创新实验室), 福建 福州 350108)

摘要: 稀土掺杂的无序结构晶体具有优异的下转移和上转换发光性能,通过对材料的发光调控可使其广泛应用于各种光学和光电子学领域。稀土离子的光学性质与所处的晶体场环境密切相关,因此,使用稀土离子作为灵敏的结构探针,可以确定无序结构发光材料中稀土离子掺杂的局域结构和位置对称性;同时,通过改变稀土离子掺杂的无序结构晶体的局域位置对称性也可以进行一系列发光调控。本文首先介绍了稀土离子掺杂无序结构材料的晶体学格位对称性和光谱学格位对称性;其次,系统总结了通过改变局域结构来调控稀土离子掺杂的下转移/上转换发光的最新成果,包括组分调节和外场调节;最后,深入探讨了稀土掺杂无序结构发光材料面临的挑战和前景。

关键词: 无序结构晶体; 发光材料; 局域位置对称性; 稀土掺杂; 发光调控

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20230040

Local Site Symmetry and Luminescence Manipulation of Lanthanide Doped Disordered Crystals

WEN Fei^{1,2}, TU Datao^{1,2,3*}, LIAN Wei², FANG Zekai², LI Huihong^{1,2}, CHEN Xueyuan^{1,2,3*}

(1. College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China;

2. CAS Key Laboratory of Design and Assembly of Functional Nanostructures, and Fujian Key Laboratory of Nanomaterials,

Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China;

3. Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China

(Mindu Innovation Laboratory), Fuzhou 350108, China)

* Corresponding Authors, E-mail: dtu@fjirsm.ac.cn; xchen@fjirsm.ac.cn

Abstract: Lanthanide ion (Ln^{3+})-doped disordered materials exhibit excellent downshifting and upconversion luminescent properties, which can be widely used in a variety of optical and optoelectronic fields through luminescence modulation. The optical properties of Ln^{3+} ions are closely related to the local structure of crystal field. Thus, by using Ln^{3+} as a sensitive structural probe, the local structure and local site symmetry of Ln^{3+} dopants in luminescent materials can be determined. Meanwhile, it is also an effective strategy to optimize the luminescence of Ln^{3+} by modulating the local site symmetry of the Ln^{3+} -doped disordered materials. In this review, we first clarify the crystallographic lattice site symmetry and spectroscopic lattice site symmetry of Ln^{3+} -doped disordered crystals. Then, we systematically summarize the latest achievements of downshifting/upconversion luminescence manipulation by changing the microstructures around Ln^{3+} dopants, including internal composition and external field regulation. Finally, the challenges and prospects of Ln^{3+} -doped disordered luminescent materials are discussed in detail.

Key words: disordered crystals; luminescent materials; local site symmetry; lanthanide doping; luminescence manipulation

收稿日期: 2023-02-17; 修订日期: 2023-03-06

基金项目: 国家自然科学基金(21975257, 22275188, 22135008); 福建省中央引导地方科技发展专项(2021L3024)

Supported by National Natural Science Foundation of China(21975257, 22275188, 22135008); Natural Science Foundation of Fujian Province(2021L3024)

1 引 言

无序结构晶体是指两个或更多的阳离子在统计学上占据同一晶格位置的晶体,经常用作稀土或过渡金属离子掺杂的基质材料^[1-8]。特别地,三价稀土离子(Ln^{3+})掺杂的无序结构晶体如 $ALnF_4$ ($A=Li, Na, K; Ln=$ 稀土)、 $AB(XO_4)_2$ ($A=Li, Na; B=$ 稀土或Bi; $X=Mo, W$)、 MF_2 ($M=Ca, Sr, Ba$)等,由于其良好的下转移(Downshifting, DS)和上转换(Up-conversion, UC)发光性能,引起了人们极大的研究兴趣,并被广泛应用于防伪、成像、光电器件和生物检测等领域^[9-20]。

稀土掺杂的下转移/上转换发光性质与其位置对称性密切相关,局部位置对称性的微小差异可能会导致掺杂稀土离子的电子能级和激发态动力学发生显著变化^[21-22]。一般情况下,通过X射线衍射谱很难确定无序结构晶体中掺杂离子的局域位置对称性。幸运的是,稀土离子(如 Eu^{3+})可以作为灵敏的结构探针来揭示材料的局域位置对称性。例如, Eu^{3+} 离子的激发态(5D_0)和基态(7F_0)是非简并的,因此, Eu^{3+} 在不同局域对称性下的掺杂位置种类可通过 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 跃迁谱线数目来确定。根据电偶极跃迁选择定则, 5D_0 和 7F_0 之间的跃迁仅能在以下10个位置对称性的发射光谱中观察到: C_5 、 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_6 、 C_{2v} 、 C_{3v} 、 C_{4v} 和 C_6 。此外, Eu^{3+} 的电偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 对局域位置对称性高度敏感,而磁偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 对局域位置对称性则相对不敏感。因此,通过 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 发射强度比也可判断 Eu^{3+} 所处的空间格点位置对称性^[23-26]。根据Judd-Ofelt理论和f-f跃迁的选择定则,研究人员总结了 Eu^{3+} 在32个晶体点群的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$)允许跃迁谱线数目^[27]。相应地,局域位置对称性可以通过 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ 实测谱线数量与表1中的理论值进行对比来确定^[28]。在大多数情况下,研究人员观察到无序结构晶体(如 $NaYF_4$ 、 $NaGd(WO_4)_2$ 和 $NaLa(MoO_4)_2$)中稀土离子的光谱位置的对称性偏离了基质晶体的理论位置对称性^[29-33]。

众所周知,稀土离子的4f-4f禁戒跃迁发射与所处的结构位置对称性密切相关,所占据的位置对称性越低,稀土离子的跃迁几率一般越大,发光越强。对于无序结构晶体,掺入的稀土离子可随机占据无序结构晶体的不同晶格位点,这种独特

表1 不同晶系中 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ 允许跃迁线数目Tab. 1 Number of the allowed transition lines of $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ in different crystal systems

晶系对称性	$^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ 允许跃迁线数目							
	$J=0$	1	2	3	4	5	6	
三斜晶系	C_1	1	3	5	7	9	11	13
	C_i	0	3	0	0	0	0	0
单斜晶系	C_s	1	3	5	7	9	11	13
	C_2	1	3	5	7	9	11	13
	C_{2h}	0	3	0	0	0	0	0
	C_{2v}	1	3	4	5	7	8	10
正交晶系	D_2	0	3	3	6	6	9	9
	D_{2h}	0	3	0	0	0	0	0
	C_4	1	2	2	3	5	6	6
	C_{4v}	1	2	2	2	4	4	5
四方晶系	S_4	0	2	3	4	4	5	7
	D_{2d}	0	2	2	3	3	4	5
	D_4	0	2	1	3	3	5	4
	C_{4h}	0	2	0	0	0	0	0
	D_{4h}	0	2	0	0	0	0	0
	C_3	1	2	3	5	6	7	9
三方晶系	C_{3v}	1	2	3	3	5	5	7
	D_3	0	2	2	4	4	6	6
	D_{3d}	0	2	0	0	0	0	0
	S_6	0	2	0	0	0	0	0
六方晶系	C_6	1	2	2	2	2	3	5
	C_{6v}	1	2	2	1	2	2	4
	D_6	0	2	1	2	1	3	3
	C_{3h}	0	2	1	3	4	4	4
	D_{3h}	0	2	1	2	3	3	3
	C_{6h}	0	2	0	0	0	0	0
立方晶系	D_{6h}	0	2	0	0	0	0	0
	T	0	1	1	2	2	3	3
	T_d	0	1	1	1	1	1	2
	T_h	0	1	0	0	0	0	0
	O	0	1	0	1	1	2	1
	O_h	0	1	0	0	0	0	0

的结构有利于掺杂稀土离子位于较低的位置对称性;此外,掺杂的稀土离子位于不同的晶格位点时,稀土离子之间的能量传递有助于进行发光调控,这些优点使得稀土掺杂的无序结构晶体成为了一类优良的发光材料。为了提高它们的发光效率并调节光学性能,人们提出了不同的局域位置调控策略^[34-35],主要分为组分调节和外场调节。其中,组分调节策略包括:(1)稀土离子与三价离子共掺杂,由于共掺杂离子与基质晶格离子之间的离子半径不匹配,导致晶格收缩或膨胀;(2)稀土离子与异价离子共掺杂,由于电荷补偿的需要,在基质晶格中引入空位或间隙离子;(3)改变基质晶

格的化学计量比,与同价或异价离子共掺杂策略不同,基质材料中没有引入杂质离子。然而,化学计量比的调控产生的空位也可能改变掺杂稀土离子的局域结构。外场调节策略包括:(1)改变基质晶格所处环境的压力,导致基质晶格膨胀或收缩;(2)改变掺杂稀土离子所处环境的温度,引起晶格膨胀或收缩,并伴随着基质材料的无序化、多态性转变等。以上这些方法均可有效调节稀土离子的发光强度和激发态动力学。

在过去的几年里,国内外已经发表了多篇关于稀土离子掺杂无机发光材料的综述^[36-39],值得注意的是,目前聚焦稀土掺杂的无序结构晶体的局域位置对称性和光学调控的综述较少。在本篇综

述中,我们旨在阐明稀土掺杂的无序结构晶体材料的局域位置对称性与光学性质之间的关系,并为调节稀土掺杂的无序结构晶体的发光性质提供可行的思路。首先,我们简要介绍了稀土离子在无序结构材料中的晶体学位置对称性和光谱学位置对称性,重点探讨了典型的稀土离子掺杂无序结构晶体如 NaLnF_4 和 $\text{AB}(\text{XO}_4)_2$ 的局域位置对称性。其次,我们分别介绍了如何通过组分和外场两种调节策略改变稀土离子的局域位置对称性,进而调节稀土掺杂的无序结构晶体的下转移和上转换发光(图1)。最后,我们对稀土掺杂的无序结构晶体的未来研究前景和努力方向进行了展望。

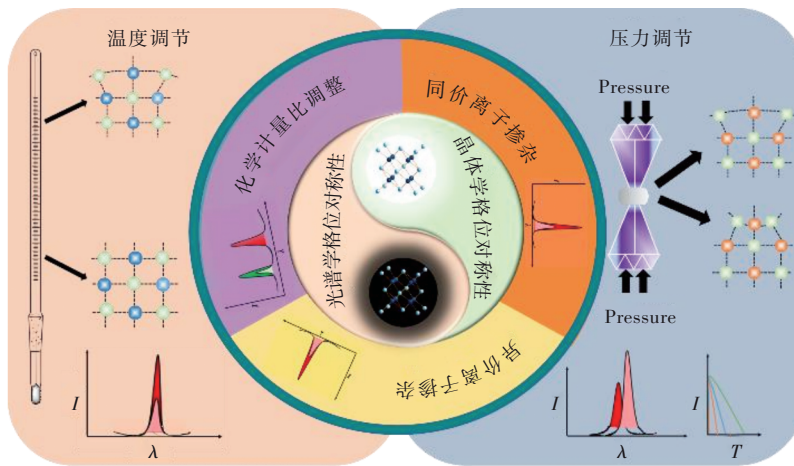


图1 稀土掺杂的无序结构晶体的局域位置对称性及发光调控策略

Fig. 1 Local site symmetry and luminescence manipulation of Ln^{3+} doped disordered crystals

2 稀土掺杂的无序结构晶体的局域位置对称性

为了确定稀土掺杂的无序结构晶体的结构和局域位置对称性,研究人员提出了多种表征手段,如低温高分辨光致发光光谱、同步辐射光谱、固态核磁共振光谱和拉曼光谱等。下文我们将重点介绍稀土掺杂的无序结构发光材料的晶体学格位对称性以及如何通过低温高分辨光致发光光谱揭示这类材料的光谱学格位对称性。

2.1 晶体学格位对称性

发光材料的晶体结构通常可以通过传统的X射线衍射方法来揭示,这样的标准晶体学分析考虑了部分随机占据相同晶格位置的离子。因此,在统计学上占据相同晶格位置的阳离子具有相同的位置对称性^[28]。例如, NaYF_4 是被最广泛报道的稀土离子掺杂基质材料之一,可以产生明亮的绿

色(掺杂 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$)和蓝色(掺杂 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$)上转换发光^[40]。 NaYF_4 通常以两种物相结构存在:立方相和六方相,均为无序结构晶体,其中 Na^+ 和 Y^{3+} 分布在同一晶格位置,空间群分别为 $Fm-3m$ 和 $P6_3/m$ ^[41]。从单晶X射线粉末衍射(XRD)数据来看,立方相 NaYF_4 的结构为 CaF_2 萤石型衍生物, Ca^{2+} 位点被 $1/2\text{Na}^+$ 和 $1/2\text{Y}^{3+}$ 占据, Na^+ 和 Y^{3+} 的晶体学对称性均为 O_h 。对于六方相 NaYF_4 ,阳离子位点被 $1/4\text{Na}^+$ 和 $3/4\text{Y}^{3+}$ 随机占据,晶体学对称性为 C_{3h} ^[27]。当稀土(如 Eu^{3+})离子掺杂到立方相或六方相 NaYF_4 中时,由于 Eu^{3+} 的离子半径比 Y^{3+} 的大, $\text{Eu}-\text{F}$ 的键长比 $\text{Y}-\text{F}$ 的长,从而扰乱了原来由 Y^{3+} 和 Na^+ 统计分布的均匀配位场环境。根据图2所示的微观模型,预计稀土离子的位置对称性可能会从立方相 NaYF_4 中的 O_h (或六方相 NaYF_4 的 C_{3h})降低到更低的位置,如 C_s 甚至 C_1 。

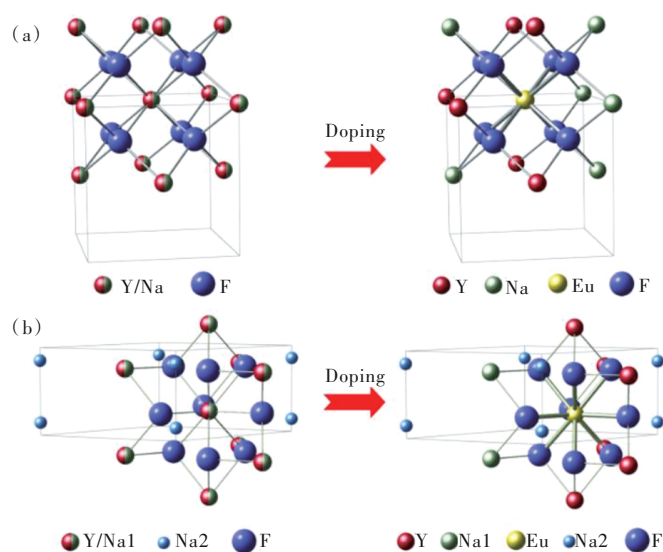


图 2 Eu^{3+} 在立方相(a)和六方相(b) NaYF_4 晶体中的格位对称性

Fig.2 Schematic illustration showing the crystallographic site symmetry of Eu^{3+} in cubic phase (a) and hexagonal phase (b) NaYF_4 crystals

2.2 光谱学格位对称性

由于在稀土掺杂的无序结构晶体中,晶格对称性的破缺是一种普遍现象,因此可以通过稀土离子的低温高分辨光致发光光谱来验证。光谱学格位对称性是指根据发光中心(如稀土离子 Eu^{3+})的低温高分辨光致发光光谱的谱峰位置、谱线宽度和谱峰劈裂数目等,并结合点群的群链关系,确认发光中心的局域位置对称性。迄今为止,研究人员已经报道了一系列稀土掺杂的无序结构晶体,如氟化物、钼酸盐、硼酸盐、钒酸盐、钨酸盐、硅酸盐和锰酸盐等^[41-46]。在这些无序结构晶体中, NaLnF_4 由于其低声子能量、高化学稳定性和高发光效率^[47-50],在过去几年中受到了极大的关注。针对这一体系,我们课题组也通过 Eu^{3+} 离子的10 K高分辨位置选择激发光谱和发射光谱,验证了稀土离子掺杂的立方相和六方相 NaYF_4 中晶格局域位置对称性的破缺^[28]。我们分别在 Eu^{3+} 掺杂的立方相和六方相 NaYF_4 晶体中仅观察到一个 Eu^{3+} 的掺杂格位。例如,掺杂 Eu^{3+} 的六方相 NaYF_4 的发射光谱中的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2}$ 跃迁谱峰的数量分别为1,3和5,根据分支规则(图3(a))和32点群的跃迁选择定则(表1)^[51],我们推测 Eu^{3+} 的位置对称性从 C_{3h} 降低到了 C_s 。类似地,立方相 NaYF_4 晶体中, Eu^{3+} 的位置对称性从 O_h 下降到了 C_s 或 C_2 。通过使用 Eu^{3+} 作为结构探针,我们在其他无序结构晶体(如立方 KLaF_4)中也观察到了这种位置对称性的破缺现象^[52]。在10 K发射光谱中,我们观察到 Eu^{3+}

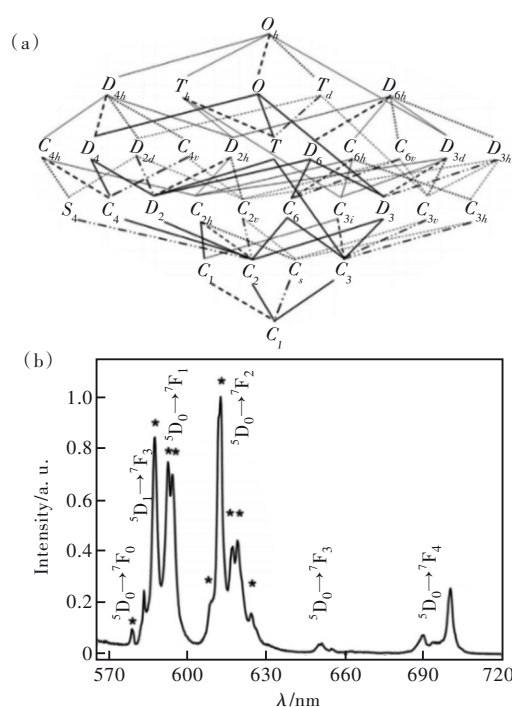


图 3 (a)32 点群分支规则;(b)393.5 nm 激发下测量的 $\text{KLaF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的低温(10 K)高分辨光致发光光谱。

Fig.3 (a)Branching rules of the 32 point groups. (b)High-resolution PL of $\text{KLaF}_4:\text{Eu}^{3+}$ measured at 10 K upon excitation at 393.5 nm.

的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2}$ 发射线数目分别为1,3和5(图3(b))。因此,立方相 KLaF_4 晶体中掺杂 Eu^{3+} 的最高位置对称性被确定为 C_s 或 C_2 。

除了 NaLnF_4 和 KLnF_4 ,其他无序结构晶体如双钼酸盐和钨酸盐(其通式为 $\text{AB}(\text{XO}_4)_2$ ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}; \text{B}=\text{Ln}, \text{Bi}; \text{X}=\text{Mo}, \text{W}$))也存在类似的对称性破

缺。这些晶体属于四方相白钨矿(CaWO_4)结构,其中 A^+ 和 B^{3+} 离子占据 Ca^{2+} 位点,位置对称性为 S_4 ^[53]。为了确定 $AB(\text{XO}_4)_2$ 中稀土离子掺杂的局域位置对称性,Wang等合成了 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ 红色荧光粉^[54]。在395 nm激发下,获得了 Eu^{3+} 的低温(10 K)高分辨光致发光光谱,该光谱由500→750 nm的一系列谱峰组成(图4(a))。理论

上, Eu^{3+} 离子取代 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ 中 Lu^{3+} 离子的格位,位置对称性应为 S_4 , $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2}$ 发射线的数目应分别为0,2,3。然而,他们在荧光光谱中观察到了 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 跃迁,表明 Eu^{3+} 掺杂 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ 的对称性较低。根据低温(10 K)高分辨光致发光光谱, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2}$ 的跃迁谱线数目分别为1,3,5。因此,可推断 Eu^{3+} 的位置对称性从 S_4 降低到了 C_2 。

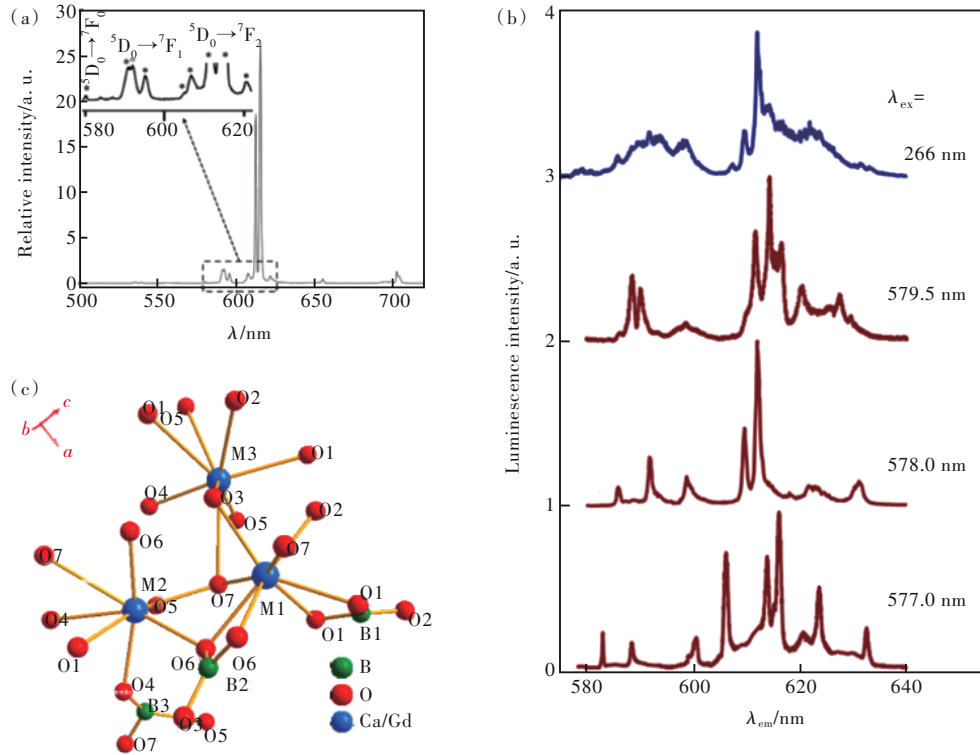


图4 (a)395 nm激发下 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 在10 K的高分辨光致发光光谱;(b)266 nm激发下 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ 在18 K的高分辨光致发光光谱;(c) $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ 晶体结构。

Fig.4 (a) High-resolution PL of $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ at 10 K upon excitation at 395 nm. (b) High-resolution PL of $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ at 18 K upon excitation at 266 nm. (c) Crystal structure of $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$.

同样,Seo等通过固相法合成了 Eu^{3+} 掺杂的硼酸盐 $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ ^[46]。如图4(c)所示,该晶体有3个不同的阳离子位点,为M1、M2和M3,均由8个氧离子配位。M1-O多面体与M2-O多面体共享氧 O_6 和 O_7 ,与M3-O多面体共享氧 O_3 和 O_7 。 Ca^{2+} 和 Gd^{3+} 离子无序分布于M1、M2和M3格位中,掺入的 Eu^{3+} 可同时进入M1、M2、M3三个晶格位点。在266 nm激发下,通过低温(18 K)高分辨光致发光光谱可确认 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2}$ 发射线的数目分别为1,3和5(图4(b)),表明 Eu^{3+} 的位置对称性为 C_2 、 C_s 或 C_1 。

尽管通过光谱学格位对称性可在一定程度上对稀土离子掺杂发光材料的结构进行表征,但对于一些发光较弱甚至不发光的材料,无法通过低

温高分辨光致发光光谱对局域结构进行准确分析。因此,拉曼光谱、扩展X射线吸收谱等表征手段成为分析掺杂稀土离子的局域结构的有效策略。例如,Pin等通过溶胶-凝胶法制备了正交晶系结构的 $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3:\text{Nd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶,其中 Na^+ 和 K^+ 的位置对称性为 C_s ^[55]。在70 K低温下,通过扩展X射线吸收谱证实了掺入的稀土离子是以缺陷的形式占据 Na^+ 或 K^+ 格位,晶格发生了扭曲,对称性降低。这主要归因于两方面原因:一方面,掺入稀土离子改变了离子之间的键长使得配位环境发生了扭曲;另一方面,掺入的三价稀土离子占据一价 Na^+ 格位,电荷补偿产生了氧空位。该工作中的局域结构表征策略较好地弥补了以稀土离子(如 Eu^{3+})光谱为表征手段的不足之处。

3 稀土掺杂的无序结构晶体的发光调节

3.1 组分调节

研究人员为了提高稀土掺杂的无序结构晶体的发光效率以满足各种应用需求,通常选择合适的基质材料、设计核/壳结构、优化稀土离子掺杂浓度等方法^[56-58]。由于稀土离子的光学性质依赖于它们所处的局域晶体场环境,因此通过调节无序结构晶体的组分对稀土离子所占据的空间格点位置对称性进行调控,可以实现对材料光学性能的精准调控。为此,研究人员提出了几种组分调控策略如阳离子(同价或异价离子)与稀土离子共掺杂、基质材料化学计量比的调整,这些策略为合成高效稀土掺杂无序结构发光材料提供了有效途径^[59-64]。

3.1.1 稀土离子与三价离子共掺杂

离子掺杂对许多晶体材料的成核和生长有重

要影响,该策略通常用于改变材料的晶相^[34]、尺寸^[41]、形状和电子组态^[59]。当稀土离子与同价(三价)离子共掺杂时,半径不同的离子可能会引起基质晶格膨胀或收缩。例如,Wang等证实 Gd^{3+} 掺杂可以显著影响 $NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ 纳米晶的生长过程^[41]。他们实现了对 $NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ 纳米晶的晶相、尺寸和上转换发光性质的同时调控。当没有 Gd^{3+} 离子掺入时,在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水溶液中反应 $2\sim 10\text{ h}$,可以得到小颗粒的立方相纳米晶和大尺寸的六方相纳米棒(图5(a)~(c));而在 Gd^{3+} (30%、45%、60%)共掺杂后,仅在 2 h 内就发生了立方相到六方相的转变(图5(d)~(g))。随着 Gd^{3+} 含量的增加,六方相纳米棒尺寸会逐渐减小。密度泛函理论计算表明,当 Gd^{3+} 取代 Y^{3+} 时,六方相 $NaYF_4$ 中每个原子的形成能增加约 0.07 eV ,因此 $NaGdF_4$ 比 $NaYF_4$ 更稳定, $NaYF_4$ 基质中 Gd^{3+} 的含量增加有利于六方相纳米棒的形成。随后,Wisser等制备了 Gd^{3+} 和 Lu^{3+} 共掺杂的六方相 $NaYF_4$ 纳米晶^[33],测得

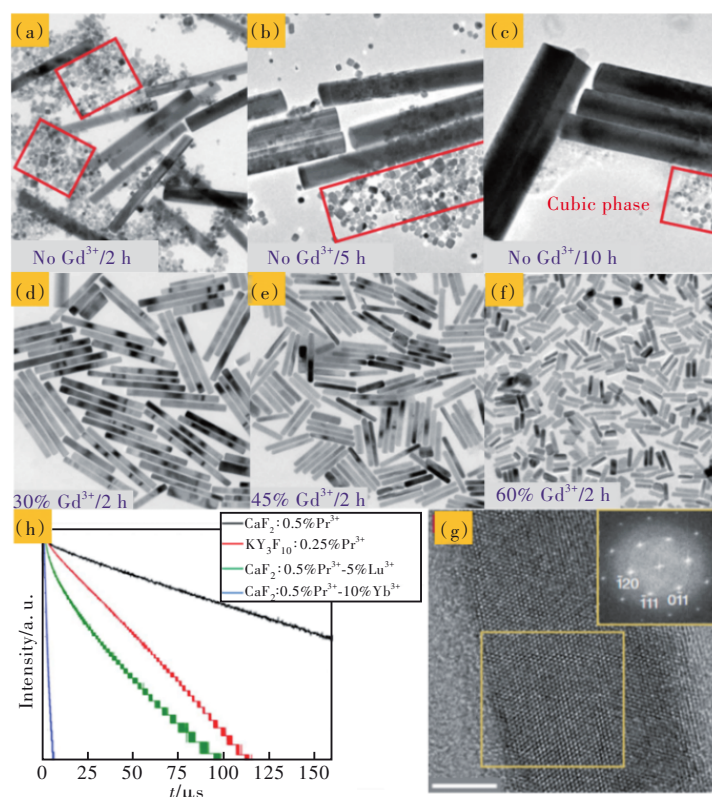


图5 (a)~(c)无 Gd^{3+} 共掺杂时,在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热 $2, 5, 10\text{ h}$ 得到 $NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ 纳米晶的透射电镜图;(d)~(f) Gd^{3+} 掺杂分别为 30% 、 45% 、 60% 时, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热 2 h 得到 $NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ 纳米晶的透射电镜图;(g)高分辨透射电镜图及傅里叶变换衍射图;(h) 468 nm 激发下,不同样品中 Pr^{3+} 的 3P_0 荧光衰减曲线。

Fig.5 (a)–(c) Transmission electron microscope (TEM) images of $NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ obtained after heating for $2, 5, 10\text{ h}$ at $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ without the codoping of Gd^{3+} ions. (d)–(f) TEM images of $NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ NCs obtained after heating for 2 h at $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ with the codoping of 30% , 45% and 60% Gd^{3+} ions, respectively. (g) High resolution TEM (HRTEM) and fast Fourier transform (FFT) image of $NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$. (h) Luminescence decays of 3P_0 for Pr^{3+} upon excitation at 468 nm .

六方相 $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的上转换量子产率为 0.045%。当 Gd^{3+} 和 Lu^{3+} 共掺杂后,六方相 $\text{NaY}_{0.72}\text{Gd}_{0.04}\text{Lu}_{0.04}\text{F}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的上转换量子产率可提升至 0.074%。他们将量子产率的提高归因于 $\text{NaY}_{0.72}\text{Gd}_{0.04}\text{Lu}_{0.04}\text{F}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶中 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 的局域位置对称性的破缺,进而导致 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 辐射跃迁速率的提高。到目前为止,已有一系列三价离子如 Al^{3+} 、 La^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Mo^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 和 Sc^{3+} 等被用来调节稀土掺杂的无序结构晶体的局域结构和发光性能(表 2)。

表 2 无序晶体中三价离子共掺杂增强稀土离子发光

Tab. 2 Enhancement of Ln^{3+} luminescence in disordered crystals by codoping with trivalent ions

基质	掺杂离子	共掺杂离子	发射波长/nm	增强倍数	参考文献
KLaF_4	$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	Al^{3+}	630~700	7.3	[65]
NaYF_4	$\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$	Sc^{3+}	460~500	2.0	[66]
NaYF_4	$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	La^{3+}	630~700	8.1	[67]
NaYF_4	$\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$	Fe^{3+}	700~900	20.0	[68]
NaYF_4	$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	Bi^{3+}	400~700	20.0	[5]
NaGdF_4	$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	Mo^{3+}	510~570	9.0	[69]
NaYF_4	$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	Cr^{3+}	500~700	29.0	[70]
NaGdF_4	Nd^{3+}	Fe^{3+}	1 000~1 400	3.2	[71]

除了调节基质晶格中稀土离子的局域位置对称性外,在无序结构晶体中,三价离子与稀土离子的共掺还可以调节稀土离子之间的距离。例如,在 $\text{CaF}_2: \text{Pr}^{3+}$ 晶体中, Yb^{3+} 或 Lu^{3+} 离子的共掺杂被证明可以避免 Pr^{3+} 离子的聚集^[72]。在 $\text{CaF}_2: \text{Pr}^{3+}/\text{Lu}^{3+}$ 中, Pr^{3+} - Pr^{3+} 簇被 Pr^{3+} - Lu^{3+} 簇取代后,由于 Pr^{3+} 离子间的无辐射弛豫速率降低, $\text{CaF}_2: \text{Pr}^{3+}/\text{Lu}^{3+}$ 中 Pr^{3+} 的发光强度比 $\text{CaF}_2: \text{Pr}^{3+}$ 提高了 500 倍。此外, Pr^{3+} - Yb^{3+} 取代 Pr^{3+} - Pr^{3+} 簇还可以提高 Pr^{3+} 到 Yb^{3+} 的能量传递效率。实验测得 Pr^{3+} 在 $\text{CaF}_2: \text{Pr}^{3+}$ 中的 $^3\text{P}_0$ 荧光寿命为 150 μs ,而在 $\text{CaF}_2: \text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 中仅为 1.3 μs (图 5(h))。根据公式:

$$E = \frac{\tau_0 - \tau_1}{\tau_0}, \quad (1)$$

计算出能量传递效率(E)为 99.1%,其中 τ_0 和 τ_1 分别是不存在和存在受体(Yb^{3+})时,给体(Pr^{3+})的荧光寿命^[73]。

3.1.2 稀土离子与异价离子共掺杂

在稀土掺杂无序结构晶体材料中,除了共掺杂同价离子外,异价离子与稀土离子共掺杂的策略也是一种改变其局域位置对称性并调节其光学

性能的常用方法(表 3)。与同价共掺杂不同的是,由于电荷补偿需求,异价共掺杂在材料的成核和生长过程中通常会导致基质产生间隙离子(或空位),进而影响稀土离子的发光性质。正如 Zhao 等所报道的,在 $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶中引入 13.5% 的 Mg^{2+} 离子,可分别使材料的红色、绿色和紫色上转换发射增强 9 倍、6 倍和 7 倍(图 6(a)~(b))^[83]。类似地,在 Ca^{2+} 共掺的 $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶中,Lei 等实现了显著的形貌调控和发光增强效果^[63]。随着 Ca^{2+} 含量的增加, NaGdF_4 纳米晶的形貌逐渐由不规则的片状转变为均匀的纳米棒。当 Ca^{2+} 含量达 30% 时,由于 NaGdF_4 纳米晶局域位置对称性的显著改变, Er^{3+} 的上转换发射强度提高了约 200 倍(图 6(d))。在该工作的基础上, Zhao 等在六方相 $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@ \text{NaGdF}_4$ 核壳结构中掺入 30% Ca^{2+} ,使 Tm^{3+} 的紫外上转换发射增强了 ~302.9 倍(图 6(c))^[64]。此外,稀土离子与其他二价离子(如 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+})或四价离子(如 Ti^{4+} 、 Sn^{4+})共掺杂也被证明是调节稀土掺杂无序结构晶体材料发光性能的有效策略^[84]。

表 3 无序晶体中异价离子共掺杂增强稀土离子发光

Tab. 3 Enhancement of Ln^{3+} luminescence in disordered crystals by codoping with heterovalent ions

基质	掺杂离子	共掺杂离子	发射波长/nm	增强倍数	参考文献
NaYF_4	$\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$	Li^{+}	400~700	8.0	[74]
NaYF_4	$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	K^{+}	500~700	30.0	[75]
NaY/YbF_4	$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	Co^{2+}	400~420	27.5	[76]
NaGdF_4	$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	Sn^{4+}	500~700	51.0	[77]
NaYF_4	$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	Ti^{4+}	400~700	25.0	[78]
NaYF_4	$\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$	Mn^{2+}	450~600	30.0	[79]
NaYF_4	$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	Cu^{2+}	450~700	52.0	[80]
NaYF_4	$\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$	Ba^{2+}	350~450	30.0	[81]
NaGdF_4	$\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	Mg^{2+}	450~700	5.0	[82]

除了高价态的碱土金属或过渡金属,一价碱金属离子也常用来调节稀土掺杂的无序结构晶体的光学性能。例如,我们发现 Na^{+} 离子掺杂能够显著提高超小 $\text{CaF}_2: \text{Ln}^{3+}$ 纳米晶的结晶度和发光强度。我们通过对比 $\text{CaF}_2: \text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 和 $\text{CaF}_2: \text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Na}^{+}$ 纳米晶的荧光光谱和荧光衰减曲线,细致分析了 Na^{+} 掺杂对 $\text{CaF}_2: \text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶的调控效果^[85]。具体来说, Ce^{3+} 的激发带和 Tb^{3+} 的荧光寿命随 Na^{+} 的掺杂浓度发生显著变化。与无 Na^{+} 掺杂的 $\text{CaF}_2: \text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶相比,含有 2.5% (mmol) Na^{+} 离子的 $\text{CaF}_2: \text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Na}^{+}$ 的荧光发射强度增

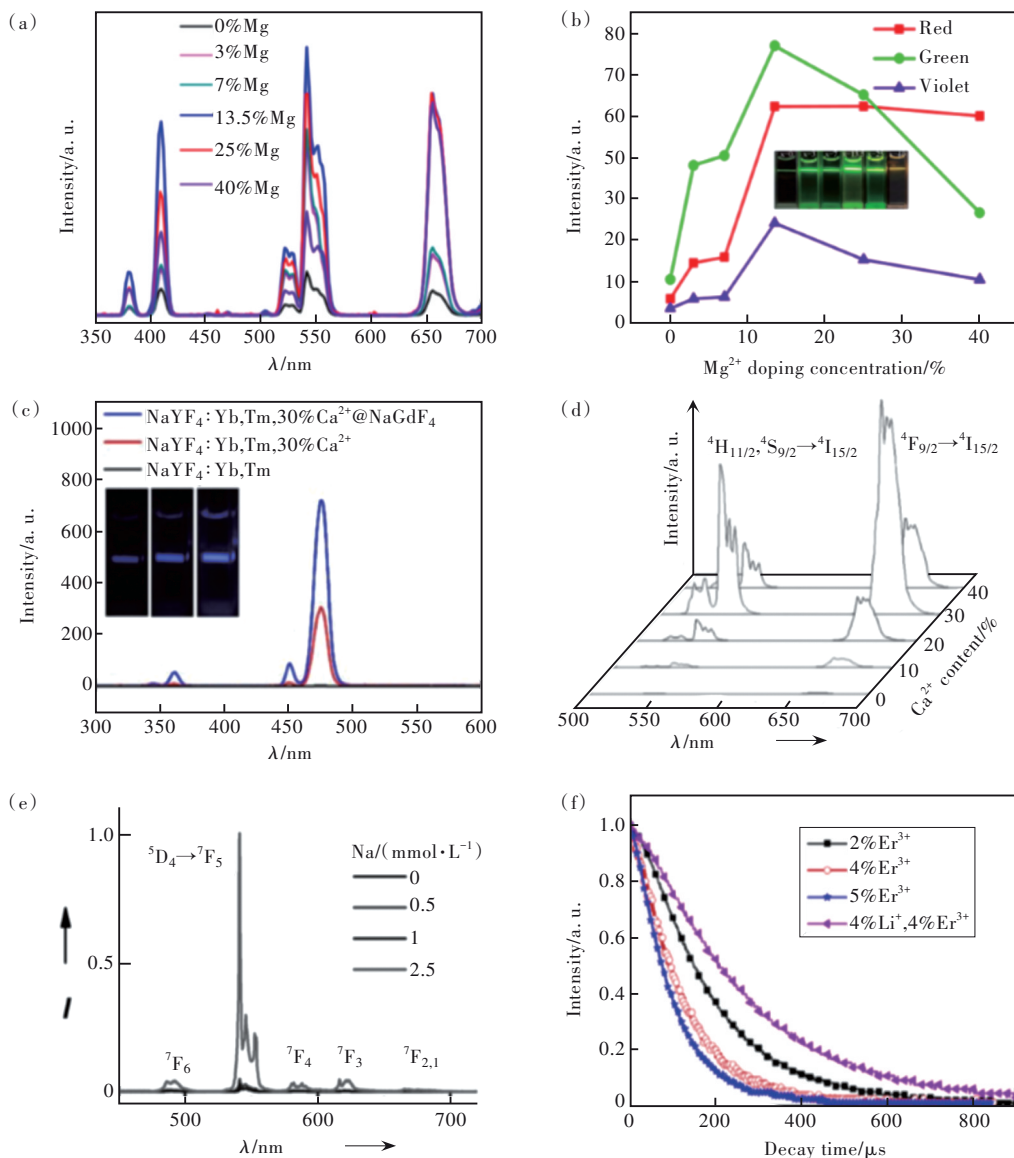


图 6 (a) $\text{NaGd}_{(0.78-x)}\text{F}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/x\text{Mg}^{2+}$ 的上转换发射光谱; (b) 不同 Mg^{2+} 浓度掺杂 $\text{NaGd}_{(0.78-x)}\text{F}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/x\text{Mg}^{2+}$ 的发光积分强度; (c) $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/30\%\text{Ca}^{2+}$ 以及 $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/30\%\text{Ca}^{2+}@ \text{NaGdF}_4$ 的上转换发射光谱。 (d) $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/x\text{Ca}^{2+}$ 的上转换发射光谱; (e) 304 nm 激发下, $\text{CaF}_2: \text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/x\text{Na}^{+}$ 的发射光谱; (f) $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 中未掺杂 Li^{+} 和共掺杂 Li^{+} 时, Er^{3+} 的 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的荧光衰减曲线。

Fig.6 (a) UC emission spectra of $\text{NaGd}_{(0.78-x)}\text{F}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/x\text{Mg}^{2+}$. (b) Integral emission intensity of different contents of Mg^{2+} doped $\text{NaGd}_{(0.78-x)}\text{F}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. (c) UC emission spectra of $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/30\%\text{Ca}^{2+}$ and $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/30\%\text{Ca}^{2+}@ \text{NaGdF}_4$. (d) UC emission spectra of $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/x\text{Ca}^{2+}$. (e) Emission spectra of $\text{CaF}_2: \text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/x\text{Na}^{+}$ upon excitation at 304 nm. (f) PL decays from $^4\text{S}_{3/2}$ of Er^{3+} in $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ without and with codoping of Li^{+} ions.

加了 34 倍(图 6(e))。相应地, Na^{+} 掺杂后, $\text{CaF}_2: \text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 纳米晶的上转换量子产率从 9% 增加到 51%。与此类似, Ding 等证明 Li^{+} 掺杂可以提高 $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 中 Er^{3+} 离子的浓度猝灭阈值^[86]。在没有 Li^{+} 共掺杂的情况下, Er^{3+} 浓度为 2% 时, $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的上转换发射强度最高。然而, 通过与 4% Li^{+} 离子共掺杂后, 最佳 Er^{3+} 掺杂浓度可提高到 4%。分析表明, 在 Li^{+} 共掺杂样品中, Li^{+} 离子会

离基质中的 Er^{3+} 团簇, 并增加 Er^{3+} 离子之间的距离, 从而降低 Er^{3+} 离子的无辐射弛豫速率并提高其浓度猝灭阈值。因此, 与 Li^{+} 共掺杂后 Er^{3+} 的 $^4\text{S}_{3/2}$ 的荧光寿命明显延长(图 6(f))。相应地, $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/4\%\text{Li}^{+}$ 的绿色和红色上转换发射强度分别比 $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 提高了 2 倍和 3.3 倍。

3.1.3 改变基质化学计量比

相比于离子掺杂, 通过改变基质材料的化学

计量比来调节无序结构晶体中稀土离子的光学性质是较为简便的方法,但目前报道相对较少。最近,Dong等开发了一种简单且高效的调控策略,他们通过精确控制立方相 $\text{Na}_x\text{REF}_{3+x}$ 纳米晶中 $[\text{Na}]/[\text{RE}]$ 和 $[\text{F}]/[\text{RE}]$ 比,可以调节材料的上转换发射^[35]。随着 $[\text{Na}]/[\text{RE}]$ 或 $[\text{F}]/[\text{RE}]$ 的增加,晶胞参数明显减小,表明掺杂稀土离子所处的局域位置对称性发生了改变。特别地,在 $\text{Na}_{0.5}\text{YF}_{3.5}:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶中, Er^{3+} 的上转换发射比 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 增强了9倍。当 $[\text{Na}]/[\text{RE}]$ 从0.96降到

0.48时, $\text{Na}_x\text{YF}_{3+x}:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶中 Er^{3+} 的红绿发射比从1.9显著增加到71(图7(a)~(b))。受这项工作的启发,Lin等通过简单的溶剂热法合成了一系列不同组分的 $\text{Na}_x\text{YbF}_{3+x}:\text{Er}^{3+}$ 纳米晶。当激发波长为915 nm时,随着 $[\text{Na}]/[\text{RE}]$ 和 $[\text{F}]/[\text{RE}]$ 比的降低,上转换发射强度逐渐增强,红绿比也相应增大(图7(c)~(d))。上转换发射的增强和红绿比的增加归因于 $\text{Na}_x\text{YbF}_{3+x}$ 基质中相对较多的 Na^+ 空位和 F^- 空位,使得 Er^{3+} 的局域位置对称性显著降低^[87]。

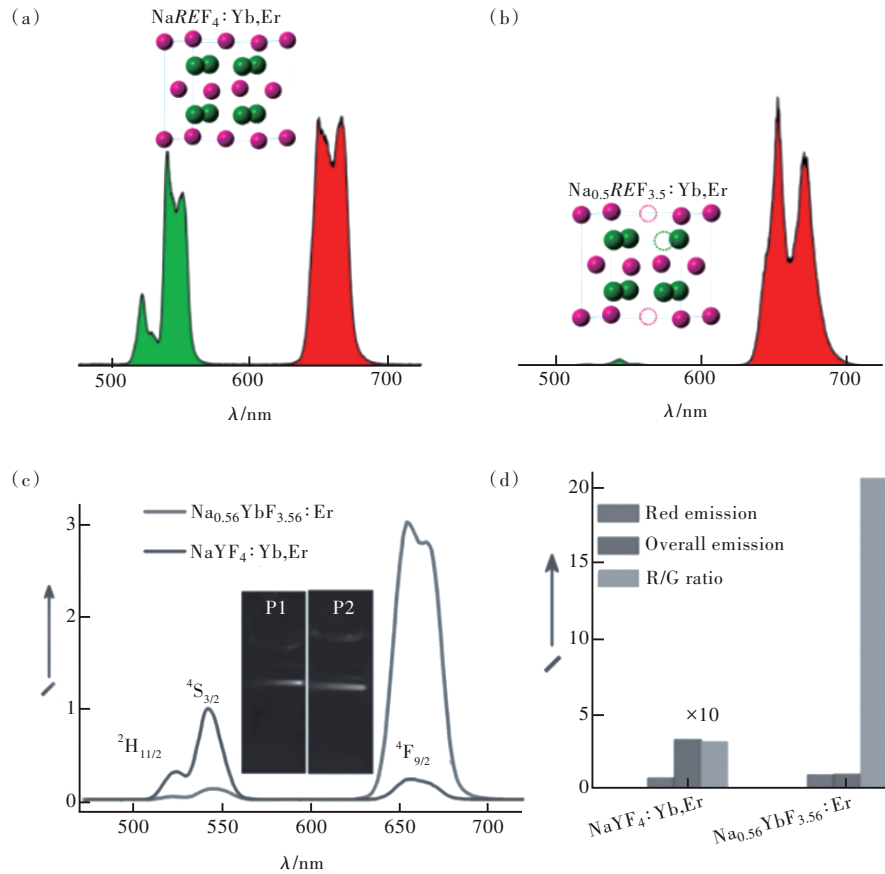


图7 (a)~(b) $\text{Na}_x\text{REF}_{3+x}$ ($x=1, 0.5$)的上转换发射光谱;(c) $\text{Na}_{0.56}\text{YbF}_{3.56}:\text{Er}^{3+}$ 与 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的上转换发射光谱;(d) $\text{Na}_{0.56}\text{YbF}_{3.56}:\text{Er}^{3+}$ 与 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的发光积分强度。

Fig.7 (a)~(b) UC emission spectra of $\text{Na}_x\text{REF}_{3+x}$ ($x=1, 0.5$). (c) UC emission spectra of $\text{Na}_{0.56}\text{YbF}_{3.56}:\text{Er}^{3+}$ and $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. (d) Integrated intensity diagram for $\text{Na}_{0.56}\text{YbF}_{3.56}:\text{Er}^{3+}$ and $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanoparticles.

3.2 外场调节

除了调节无序结构晶体的掺杂离子及组分外,还可以通过调节材料所处环境的压力和温度,以及增加电场^[88]和磁场^[89]等方式,对稀土离子所处的局域结构进行调整。这些策略不仅避免了基质组分筛选的繁重工作量,而且也拓展了无序结构发光材料的应用前景。本节,我们重点探讨了压力和温度对稀土掺杂无序发光材料的影响

机制。

3.2.1 压力调节

当无序结构晶体所处环境的压力发生改变时,会引起一系列材料自身物理化学性质的变化,包括电子结构的改变、原子或离子间距的减小或增大、晶格体积的收缩或膨胀、晶格振动(声子能量)的改变、新缺陷的出现、甚至相变或非晶化等^[90-91]。一般可通过金刚石压砧方式对材料施加

外压,改变稀土掺杂的无序结构晶体的局域位置对称性,从而调控材料的发光。

在外加高压下,一方面,由于材料晶格的局域对称性被破坏,稀土离子间距离减小,跃迁几率和能量传递效率增加,从而导致发射增强;另一方面,声子能量耗散和交叉弛豫的增加则使材料发

光减弱。因此,发射强度的实际变化取决于所采用的基质晶格和外压大小等因素的共同作用。例如,Wisser等在立方相 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶中,观察到材料上转换发射在2.1 GPa时达到最大值(图8(a)),相对于初始强度增加了1.7倍;随着压力的进一步增加,发光强度逐渐下降(图8(b))^[92]。

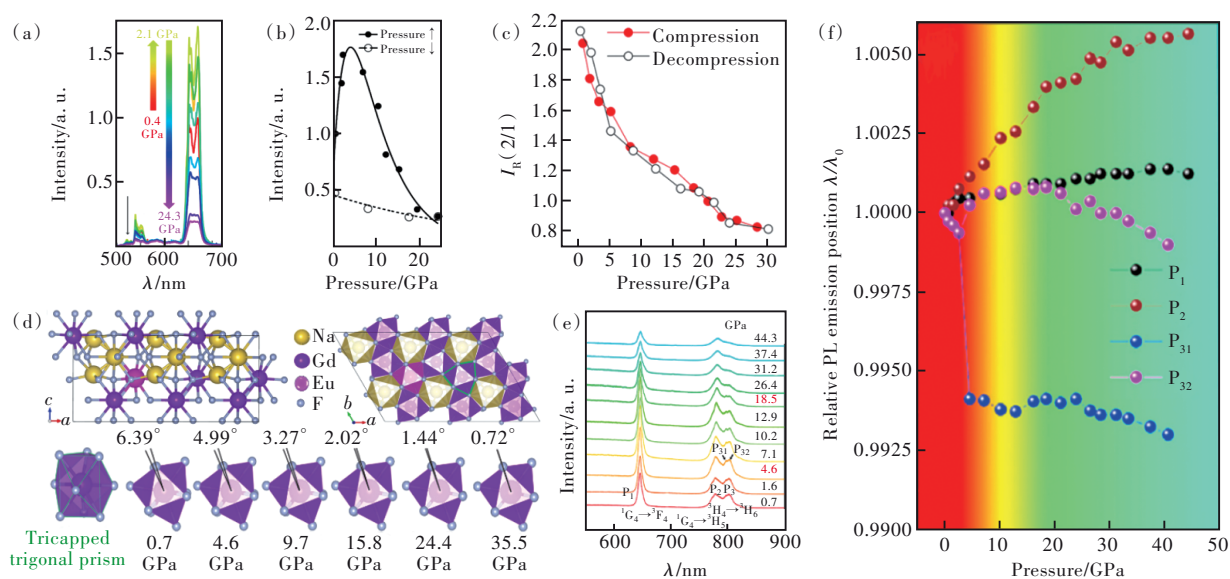


图8 (a)980 nm激光激发下,立方相 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 随着压力增加时的上转换发射谱;(b)立方相 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的上转换发射积分强度与压力变化趋势图;(c)六方相 $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 在压缩(实心圆)和减压(空心圆)循环期间强度比 $I_R(2/1)$ 的变化;(d) $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 晶胞的侧视图和俯视图,以及不同压力下的晶面夹角演变过程,黑线表示顶部和底部三角形晶面的交角;(e)六方相 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 的发射峰位与压力变化趋势图;(f)六方相 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 发射峰位与压力变化趋势图。

Fig. 8 (a)UC emission spectra of cubic phase $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ excited by 980 nm with increasing pressure. (b)Integral intensity of UC emission of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ with different pressures. (c)Variation of intensity ratios $I_R(2/1)$ of hexagonal phase $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ during the compression (filled circles) and decompression (empty circles) cycle. (d)Side view and top view of the $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ unit cell under ambient conditions. The black lines indicate the intersection angle of the top and bottom triangle surfaces of the trigonal prisms. (e) Integral intensity of UC emission of cubic phase $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ with different pressures. (f)Emission peak position of hexagonal phase $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ with different pressures.

虽然改变压力可以实现发光增强,但增强因子通常很小,并且最佳压力相对较低。在大多数情况下,发光强度在高压时会减弱,这主要是由于掺杂离子局域位置对称性增加导致的。Mei等在近期的一项工作中,通过实验证实了这一现象,他们在六方相 NaGdF_4 纳米晶中使用 Eu^{3+} 作为局域位置对称性的光学探针,深入分析了外加高压对局域对称性的影响^[93]。如图8(c)所示,随着压力的增大, Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 跃迁发射强度比 $I_R(2/1)$ 从2.04单调降低至0.81,表明较高压力使得 Eu^{3+} 周围的局域位置对称性增加,导致发光减弱。此外,密度泛函理论计算也揭示了局域结构的变化过程。如图8(d)所示,他们构建了室

温压力下 $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的晶胞构型,其中 Eu^{3+} 和 Gd^{3+} 均与9个 F^- 配位,随着压力从0.7 GPa增加到33.5 GPa,顶部三角面与底部三角面相交角从 6.39° 降低至 0.72° ,表明两个晶面逐渐重合,从而使得稀土离子的位置对称性提高。

除了发射强度,外压改变还可以调控材料的发射波长、谱峰宽度和荧光寿命等,这是由于在较高压力下材料的局域结构发生了畸变,从而导致稀土离子发射峰的移动或展宽。例如,在473 nm激发下,压力由0.7 GPa增加到44.3 GPa,六方相 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 发光强度呈现先增大后减小的现象(图8(e))^[94]。这是由于随着压力增大,晶格逐渐压缩,相邻离子间距离缩短,能量传递效率提高

从而使发光增强;当压力继续增大时,相邻离子距离过近,浓度猝灭效应占据主导地位导致发光减弱。如图8(f)所示,随着施加压力的增加, P_1 和 P_2 发射峰持续红移,而 P_{31} 与 P_{32} 发射峰均出现不同程度的蓝移或红移。造成这种不同现象的原因是: P_1 与 P_2 对应的发射是磁偶极跃迁,发射峰波长主要取决于相应跃迁能级之间的能级间隔(ΔE)。当压力增大时,两个能级之间的 ΔE 减小造成了发射峰持续红移。相反,对于电偶极跃迁 P_{31} 与 P_{32} ,晶体场对称性的改变是导致发光位置移动的主要原因,压力增大时,原子之间的距离会缩短,从而改变稀土离子的局域位置对称性,导致发射峰的移动。此外,对于稀土离子的荧光寿命而言,当压力增加时,局域位置对称性降低,使得辐射跃迁速率和无辐射弛豫率增加,从而导致稀土离子的荧光寿命缩短^[95-96]。

3.2.2 温度调节

温度是调节无序结构晶体局域位置对称性和发光性能的一种简便方法。对于大多数材料,晶格会随着温度的升高而膨胀,这会产生两方面的

影响。一方面,晶格膨胀后纳米晶内部发光中心与表面缺陷的距离增大,这使得能量传递至表面缺陷的速率减小,从而有效缓解表面猝灭效应,使得发光显著增强,这种效应主要体现在纳米晶材料中;另一方面,温度升高后多声子辅助的无辐射弛豫速率增大,出现发光热猝灭现象导致发光减弱。因此温度升高后,发光强度的变化取决于这两种机制的共同作用^[97-99]。例如,Zhou等合成了核壳结构的纳米颗粒,证实纳米晶的晶格热膨胀可有效减缓表面缺陷造成的发光猝灭。在六方相 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@\text{NaGdF}_4$ 核壳结构纳米晶中,温度升高可使材料的上转换发射增强29倍^[100],这是由于纳米晶的表面猝灭效率与 R_1^{-6} (R_1 表示 Yb^{3+} 与表面猝灭位点之间的距离)或 R_2^{-6n} (R_2 表示相邻 Yb^{3+} 之间的距离, n 表示 Yb^{3+} 的级联能量传递效率)成正比^[101]。因此, R_1 与 R_2 的距离大小主导了表面猝灭效应。如图9(a)所示,随着温度升高,晶格发生膨胀,使得 R_1 与 R_2 均增加,从而降低了表面猝灭效率,发光得到增强。此外,他们固定壳层厚度,发现对于不同尺寸的核壳结构,热增强发

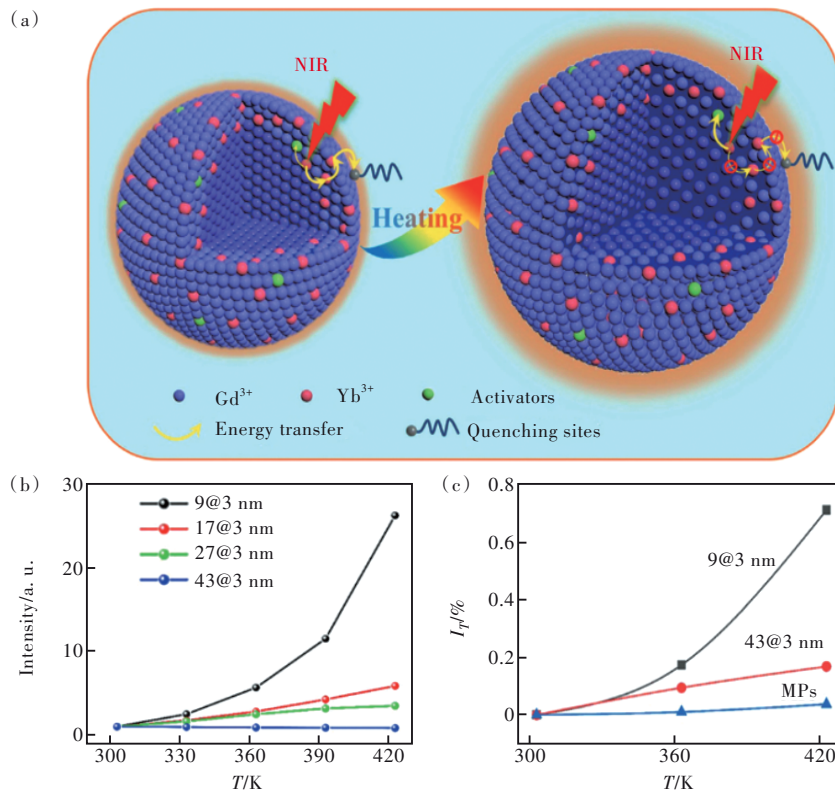


图9 (a)六方相 $\text{NaGdF}_4@\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 惰性核/活性壳纳米晶上转换发光热增强图示;(b)不同惰性核心尺寸 $\text{NaGdF}_4@\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 的上转换发射积分强度;(c)不同尺寸纳米晶的面间距膨胀系数 I_T 的温度相关性。

Fig.9 (a)Hexagonal phase $\text{NaGdF}_4@\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ inert nucleus/active shell UC luminescence thermal enhancement diagram. (b)Integrated UCL intensities of $\text{NaGdF}_4@\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ UCNPs with various inert-core sizes. (c)Plots of the temperature dependence of the interplanar spacing expansion factor I_T for different sizes of particles.

光的程度也各不相同(图9(b))。这是因为包覆相同厚度壳层后,较小尺寸内核的晶格膨胀系数更大;相反,随着核壳结构中内核尺寸的增加,晶格受热膨胀程度减弱。这一点通过计算晶面间距受热膨胀因子得到了证实(图9(c))。

除了纳米晶材料,Cui等开发了 $\text{K}_2\text{Yb}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ 和 $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ 荧光粉作为基质材料进行稀土掺杂,也观察到了发光热增强现象^[102]。如图10(a)所示,随着样品温度从303 K升高到663 K, $\text{K}_2\text{Yb}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):1\%\text{Er}^{3+}$ 荧光粉中 Er^{3+} 离子的 ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$ 的上转换发射强度提高了

3.6倍。此外,相同的测试条件下,在 $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):1\%\text{Er}^{3+}$ 中也观察到了 Er^{3+} 离子的上转换发光增强现象(图10(b)),排除了 Yb^{3+} 到 Er^{3+} 能量传递的影响。他们进一步进行了晶体结构分析和晶胞参数计算,对于 $\text{K}_2\text{Yb}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):\text{Er}^{3+}$ 和 $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):\text{Er}^{3+}$ 荧光粉,两者的晶体结构均属于正交晶系,其中 Er^{3+} 占据 Yb^{3+} 或 Bi^{3+} 格位(位置对称性为 D_{2h}),与P原子共面。随着温度升高,晶格发生膨胀,使得 PO_4 四面体畸变,降低了 Er^{3+} 离子的局域位置对称性,从而导致其发光增强(图10(c)~(d))。

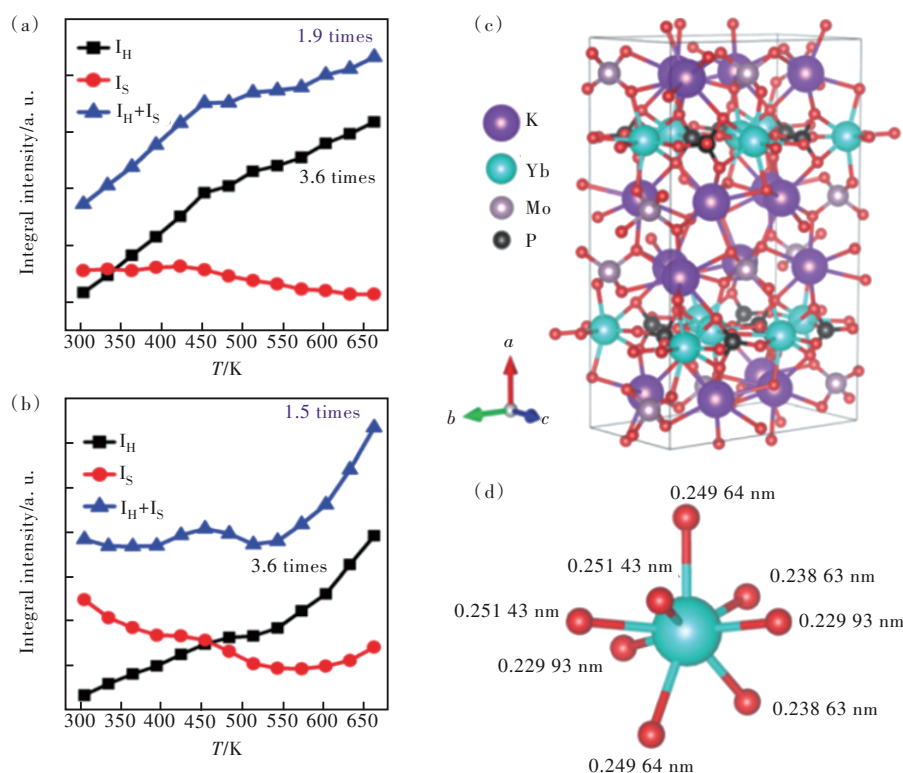


图10 (a) $\text{K}_2\text{Yb}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):1\%\text{Er}^{3+}$ 的 ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^2\text{H}_{11/2}+{}^4\text{S}_{3/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁的积分发射强度;(b) $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):1\%\text{Er}^{3+}$ 的 ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^2\text{H}_{11/2}+{}^4\text{S}_{3/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁的积分发射强度;(c) $\text{K}_2\text{Yb}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ 基质晶格结构;(d) Yb^{3+} 离子在 $\text{K}_2\text{Yb}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ 中的局域位置环境。

Fig.10 (a) Integral emission intensities of ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$ and ${}^2\text{H}_{11/2}+{}^4\text{S}_{3/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$ transitions of $\text{K}_2\text{Yb}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):\text{Er}^{3+}$. (b) Integral emission intensities of ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$ and ${}^2\text{H}_{11/2}+{}^4\text{S}_{3/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$ transitions of $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):\text{Er}^{3+}$. (c) Crystal lattice structure of $\text{K}_2\text{Yb}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ host. (d) Local site environment of Yb^{3+} ions in $\text{K}_2\text{Yb}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$.

4 总结与展望

本文综述了稀土掺杂无序结构晶体的局域位置对称性和光学性质的最新研究进展。通过使用稀土离子作为光谱探针,揭示了一系列无序晶体结构中晶格位置对称性破缺对发光性能的影响。此外,通过内部(如异价或同价阳离子掺杂、基质化学计量比)或外部(外加电压、温度等)调节策略

来调控稀土离子的局域结构从而在发射强度、波长和荧光寿命等方面调控材料的光学性能。尽管研究人员在稀土掺杂的无序结构晶体的合成、表征和应用方面取得了巨大进展,但在材料开发、机理研究及发光调控等方面仍存在许多挑战。

首先,目前报道的无序结构晶体材料相对较少,主要为常见的氟化物(NaLnF_4),因此,很难从不同角度加深对无序结构晶体的认识和理解。与

氟化物相比,目前研究较少的无序结构晶体(如锰酸盐、锡酸盐、氟氧化物等)具有较高的化学稳定性和热稳定性,以及高的显色指数,被广泛应用于显示、照明及太阳能电池领域。特别是氟氧化物,不仅兼顾了氟化物的低声子能量优势,同时又具有氧化物的稳定性,是一类优异的发光晶体材料,有望拓展稀土掺杂无序结构材料的基础研究和应用前景。

其次,无序结构晶体的微观结构比有序晶体复杂得多。到目前为止,大多数研究集中在发光调控和应用上,而对其稀土离子掺杂的局域位置对称性的变化以及相关光物理过程研究较少。因此,迫切需要对稀土掺杂的无序结构晶体的局域电子结构、局域位置对称性和激发态动力学进行更深入的研究。进一步地,还非常需要更细致可靠的理论计算(例如晶体场能级拟合)来揭示稀土掺杂的无序结构晶体中的电子能级和晶体场参数等基础信息,这对于揭示微观结构和光学性能之间的关系极其重要,相关结果也可用于优化稀土掺杂的无序结构晶体的发光性能提供有益的指导。

最后,稀土掺杂的无序结构晶体的发光调控策略目前还较为单一,调控效果仍有待提高。在组分调节方面,大多是基于光学惰性离子的共掺杂来改变稀土离子的局域位置对称性,进而实现发光的调控。针对这一问题,可选择具有光学活

性的主族或过渡金属离子(如 Bi^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Te^{4+} 、 Mn^{2+} 等)进行共掺杂,这些离子对局域结构位置对称性更敏感,而且具有较大的吸收截面,可实现对稀土离子的有效敏化和发光调控。在外场调节方面,除了改变温度和压力外,通过电场、磁场以及环境湿度等引起材料物相或局域结构的变化,也可为发光调控提供新的思路。此外,稀土掺杂的无序晶体的发光性质除了与局域位置对称性有关之外,还会受到局域晶体场环境参数的影响,如晶胞参数、晶场强度以及通过离子掺杂引入的结构缺陷等。在实际发光体系中,这些参数的改变可能都会影响稀土离子之间不同能级的电子耦合而产生显著不同的辐射跃迁,进而调控稀土掺杂的无序晶体的上转换或下转移发光。

总之,基于稀土离子的局域位置对称性调控来提高无序结构晶体材料的发光仍旧是当前研究的热点和难点。通过不断完善无序结构晶体中稀土离子的局域结构与光学性质之间的关系,并优化光学性能调节策略,有望进一步推动稀土掺杂的无序结构晶体材料在发光领域中更广泛的应用。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20230040>.

参 考 文 献:

- [1] ZHANG Y H, HUANG L, LIU X G. Unraveling epitaxial habits in the NaLnF_4 system for color multiplexing at the single-particle level [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55(19): 5718-5722.
- [2] ZHANG Y H, ZHANG L X, DENG R R, *et al.* Multicolor barcoding in a single upconversion crystal [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136(13): 4893-4896.
- [3] WANG F, DENG R R, LIU X G. Preparation of core-shell NaGdF_4 nanoparticles doped with luminescent lanthanide ions to be used as upconversion-based probes [J]. *Nat. Protoc.*, 2014, 9(7): 1634-1644.
- [4] 贾恒, 冯晓锐, 李大光, 等. 正交激发发射上转换纳米材料的设计、制备与应用 [J]. *中国光学(中英文)*, 2023, 16(1): 76-93.
JIA H, FENG X R, LI D G, *et al.* Design, preparation and application of orthogonal excitation-emission upconversion nanomaterials [J]. *Chin. Opt.*, 2023, 16(1): 76-93. (in Chinese)
- [5] DING Y L, LI Z H. Tuning the photoluminescence properties of $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb, Er}$ by Bi^{3+} doping strategy [J]. *Cryst. Res. Technol.*, 2022, 57(4): 2100162-1-5.
- [6] WANG G J, HUANG Y S, ZHANG L Z, *et al.* Growth, structure, and optical properties of the $\text{Cr}^{3+}\text{:K}_{0.6}(\text{Mg}_{0.3}\text{Sc}_{0.7})_2(\text{MoO}_4)_3$ crystal [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2011, 11(9): 3895-3899.
- [7] RENERO-LECUNA C, MARTÍN-RODRÍGUEZ R, VALIENTE R, *et al.* Origin of the high upconversion green luminescence efficiency in $\beta\text{-NaYF}_4\text{:2%Er}^{3+}$, 20% Yb^{3+} [J]. *Chem. Mater.*, 2011, 23(15): 3442-3448.
- [8] 孟宪福, 刘艳颜, 步文博. 用于医学磁共振影像的稀土上转换发光纳米材料 [J]. *发光学报*, 2018, 39(1): 69-91.

- MENG X F, LIU Y Y, BU W B. Rare-earth upconversion nanomaterials for medical magnetic resonance imaging [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018, 39(1): 69-91. (in Chinese)
- [9] XU L N, ZHENG H Y, PANG T, *et al.* Multicolor luminescence of hexagonal NaYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺/Ce³⁺ microcrystals with tunable morphology under 940 nm excitation for temperature-responsive anti-counterfeiting [J]. *J. Rare Earths*, 2022, 40(3): 406-414.
- [10] ZHANG G D, DANG P P, LIAN H Z, *et al.* Tailoring the highly efficient upconversion luminescence of all-inorganic Er³⁺-based halide double perovskites by introducing various energy trapping centers [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(20): 2201220.
- [11] DONG H, DU S R, ZHENG X Y, *et al.* Lanthanide nanoparticles: from design toward bioimaging and therapy [J]. *Chem. Rev.*, 2015, 115(19): 10725-10815.
- [12] 缪菊红, 谢颖, 陈铭源, 等. NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Tm³⁺纳米晶的温度传感特性研究 [J]. *中国稀土学报*, 2022, 40(4): 602-608.
- MIAO J H, XIE Y, CHEN M Y, *et al.* Temperature sensing performance of NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Tm³⁺ nano-crystals [J]. *J. Chin. Soc. Rare Earths*, 2022, 40(4): 602-608. (in Chinese)
- [13] JI Y N, XU W, DING N, *et al.* Huge upconversion luminescence enhancement by a cascade optical field modulation strategy facilitating selective multispectral narrow-band near-infrared photodetection [J]. *Light-Sci. Appl.*, 2020, 9(1): 184.
- [14] XIANG H Y, HU Z L, BILLOT L, *et al.* Heavy-metal-free flexible hybrid polymer-nanocrystal photodetectors sensitive to 1.5 μm wavelength [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(45): 42571-42579.
- [15] DENH Z M, BI S H, JIANG M Y, *et al.* Endogenous H₂S-activated orthogonal second near-infrared emissive nanoprobe for *in situ* ratiometric fluorescence imaging of metformin-induced liver injury [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(2): 3201-3211.
- [16] ZHANG X W, ZHAO Z, ZHANG X, *et al.* Magnetic and optical properties of NaGdF₄:Nd³⁺, Yb³⁺, Tm³⁺ nanocrystals with upconversion/downconversion luminescence from visible to the near-infrared second window [J]. *Nano Res.*, 2015, 8(2): 636-648.
- [17] HUANG P, TU D T, ZHENG W, *et al.* Inorganic lanthanide nanoprobe for background-free luminescent bioassays [J]. *Sci. China Mater.*, 2015, 58(2): 156-177.
- [18] SHAH S A A, SAYYAD M H, SUN J H, *et al.* Recent advances and emerging trends of rare-earth-ion doped spectral conversion nanomaterials in perovskite solar cells [J]. *J. Rare Earths*, 2022, 40(11): 1651-1667.
- [19] 董国亚, 赵翔, 张燕, 等. 便携式上转换荧光试纸条检测仪的研制 [J]. *光学精密工程*, 2017, 25(3): 584-590.
- DONG G Y, ZHAO X, ZHANG Y, *et al.* Development of portable up-conversion photoluminescence strip detector [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2017, 25(3): 584-590. (in Chinese)
- [20] SONG X R, LI S H, GUO H H, *et al.* Graphene-oxide-modified lanthanide nanoprobe for tumor-targeted visible/NIR-II luminescence imaging [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58(52): 18981-18986.
- [21] LIU Y S, LUO W Q, ZHU H M, *et al.* Optical spectroscopy of lanthanides doped in wide band-gap semiconductor nanocrystals [J]. *J. Lumin.*, 2011, 131(3): 415-422.
- [22] LUO W Q, LIU Y S, CHEN X Y. Lanthanide-doped semiconductor nanocrystals: electronic structures and optical properties [J]. *Sci. China Mater.*, 2015, 58(10): 819-850.
- [23] HOSTETTLER M, HAUSER J, *et al.* Structural and spectroscopic characterization of active sites in a family of light-emitting sodium lanthanide tetrafluorides [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45(17): 2802-2806.
- [24] BINNEMANS K. Interpretation of europium(III) spectra [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2015, 295: 1-45.
- [25] YAN C H, SUN L D, LIAO C S, *et al.* Eu³⁺ ion as fluorescent probe for detecting the surface effect in nanocrystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82(20): 3511-3513.
- [26] JU Q, TU D T, LIU Y S, *et al.* Amine-functionalized lanthanide-doped KGdF₄ nanocrystals as potential optical/magnetic multimodal bioprobes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(2): 1323-1330.
- [27] ZAKARIA D, FOURNIER M T, MAHIOU R, *et al.* On Eu³⁺ luminescence in the hexagonal NaYF₄ phase [J]. *J. Alloys Compd.*, 1992, 188: 250-254.
- [28] TU D T, LIU Y S, ZHU H M, *et al.* Breakdown of crystallographic site symmetry in lanthanide-doped NaYF₄ crystals [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52(4): 1128-1133.

- [29] 付虎辉, 刘永升, 洪茂椿. 局域结构依赖的稀土上转换发光 [J]. 中国稀土学报, 2021, 39(1): 24-34.
FU H H, LIU Y S, HONG M C. Local-structure-dependent upconversion luminescence in lanthanide-doped nanocrystals [J]. *J. Chin. Soc. Rare Earths*, 2021, 39(1): 24-34. (in Chinese)
- [30] KARBOWIAK M, CICHOS J, RUDOWICZ C. Spectroscopic determination of site symmetry and space group in lanthanide-doped crystals: resolving intricate symmetry aspects for β -NaLnF₄ [J]. *Polyhedron*, 2016, 105: 42-48.
- [31] YANG M, YOU H P, JIA Y C, *et al.* Synthesis and luminescent properties of NaLa(MoO₄)₂:Eu³⁺ shuttle-like nanorods composed of nanoparticles [J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(12): 4046-4052.
- [32] LI L L, LIU L, ZI W W, *et al.* Synthesis and luminescent properties of high brightness MLa(WO₄)₂:Eu³⁺ (M=Li, Na, K) and NaRE(WO₄)₂:Eu³⁺ (RE=Gd, Y, Lu) red phosphors [J]. *J. Lumin.*, 2013, 143: 14-20.
- [33] WISSER M D, FISCHER S, MAURER P C, *et al.* Enhancing quantum yield *via* local symmetry distortion in lanthanide-based upconverting nanoparticles [J]. *ACS Photonics*, 2016, 3(8): 1523-1530.
- [34] 林少伟, 赵婧, 法信蒙, 等. 808 nm 激发的 NaYF₄:Yb/Tm/Ca@NaGdF₄:Nd/Yb 上转换纳米粒子的制备及其发光性质 [J]. 发光学报, 2020, 41(11): 1358-1366.
LIN S W, ZHAO J, FA X M, *et al.* Preparation and luminescent properties of NaYF₄:Yb/Tm/Ca@NaGdF₄:Nd/Yb upconversion nanoparticles excited at 808 nm [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(11): 1358-1366. (in Chinese)
- [35] DONG H, SUN L D, WANG Y F, *et al.* Efficient tailoring of upconversion selectivity by engineering local structure of lanthanides in Na_xREF_{3+x} nanocrystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137(20): 6569-6576.
- [36] DUBEY N, CHANDRA S. Upconversion nanoparticles: recent strategies and mechanism based applications [J]. *J. Rare Earths*, 2022, 40(9): 1343-1359.
- [37] ZHENG W, HUANG P, TU D T, *et al.* Lanthanide-doped upconversion nano-bioprobes: electronic structures, optical properties, and biodetection [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44(6): 1379-1415.
- [38] PARK Y I, LEE K T, SUH Y D, *et al.* Upconverting nanoparticles: a versatile platform for wide-field two-photon microscopy and multi-modal *in vivo* imaging [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44(6): 1302-1317.
- [39] LI X M, ZHANG F, ZHAO D Y. Lab on upconversion nanoparticles: optical properties and applications engineering *via* designed nanostructure [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44(6): 1346-1378.
- [40] DONG H, SUN L D, YAN C H. Local structure engineering in lanthanide-doped nanocrystals for tunable upconversion emissions [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143(49): 20546-20561.
- [41] WANG F, HAN Y, LIM C S, *et al.* Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping [J]. *Nature*, 2010, 463(7284): 1061-1065.
- [42] WANG Z Y, WANG Y Q, SUN Y J, *et al.* Polarized spectral properties of Sm³⁺:CaYAlO₄ crystal [J]. *Opt. Mater.*, 2021, 115: 111066-1-6.
- [43] SHI Q F, HUANG Y, IVANOVSKIKH K V, *et al.* Luminescence properties and host sensitization study of Ba₃La(PO₄)₃:Ce³⁺ with (V)UV and X-ray excitation [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 817: 152704-1-7.
- [44] LI H Y, YANG H K, MOON B K, *et al.* Crystal structure, electronic structure, and optical and photoluminescence properties of Eu(III) ion-doped Lu₆Mo(W)O₁₂ [J]. *Inorg. Chem.*, 2011, 50(24): 12522-12530.
- [45] JIN X Y, XIE Y, TANG R, *et al.* Novel double perovskite Sr₃WO₆:Sm³⁺, Na⁺ orange-red emitting phosphors with high thermal stability for white LEDs [J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 899: 162739-1-11.
- [46] SEO H J. Line broadening and crystallographic sites for Eu³⁺ in disordered double borate Ca₃Gd₂(BO₃)₄ [J]. *J. Alloys Compd.*, 2014, 604: 100-105.
- [47] CHEN X L, CHEN X Y, ZHAI X S, *et al.* Remarkably enhanced red upconversion emission in β -NaLuF₄:Er, Tm microcrystals *via* ion exchange [J]. *Inorg. Chem.*, 2022, 61(28): 10713-10721.
- [48] PANG T, WU Y Y, ZHANG Y J, *et al.* Excitation-wavelength-dependent anti-thermal quenching of upconversion luminescence in hexagonal NaGdF₄:Nd³⁺/Yb³⁺/Er³⁺ nanocrystals [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2022, 10(13): 5109-5115.
- [49] LIU Q, SUN Y, YANG T S, *et al.* Sub-10 nm hexagonal lanthanide-doped NaLuF₄ upconversion nanocrystals for sensitive bioimaging *in vivo* [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(43): 17122-17125.
- [50] WU S B, ZHAN S P, CHENG S B, *et al.* Surface crystallization enhanced upconversion luminescence in NaGdF₄:Yb, Er@NaYF₄ core/shell nanocrystals [J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 925: 166555-1-8.
- [51] BUTLER P H. *Point Group Symmetry Applications: Methods and Tables* [M]. New York: Plenum Press, 1981.

- [52] LIU R, TU D T, LIU Y S, *et al.* Controlled synthesis and optical spectroscopy of lanthanide-doped KLaF_4 nanocrystals [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(15): 4485-4491.
- [53] CASCALES C, BLAS A M, RICO M, *et al.* The optical spectroscopy of lanthanides R^{3+} in $\text{ABi}(\text{XO}_4)_2$ ($A = \text{Li}, \text{Na}; X = \text{Mo}, \text{W}$) and $\text{LiYb}(\text{MoO}_4)_2$ multifunctional single crystals: relationship with the structural local disorder [J]. *Opt. Mater.*, 2005, 27(11): 1672-1680.
- [54] WANG Z J, ZHONG J P, LIANG H B, *et al.* Luminescence properties of lutetium based red-emitting phosphor $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ [J]. *Opt. Mater. Express*, 2013, 3(3): 418-425.
- [55] PIN S, PICCINELLI F, KUMAR K U, *et al.* Structural investigation and luminescence of nanocrystalline lanthanide doped NaNbO_3 and $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ [J]. *J. Solid State Chem.*, 2012, 196: 1-10.
- [56] HUANG P, ZHENG W, ZHOU S Y, *et al.* Lanthanide-doped LiLuF_4 upconversion nanoprobe for the detection of disease biomarkers [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53(5): 1252-1257.
- [57] ZHOU Q L, HUANG P, ZHENG W, *et al.* Cooperative and non-cooperative sensitization upconversion in lanthanide-doped LiYbF_4 nanoparticles [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(19): 6521-6528.
- [58] ZHAO J B, JIN D Y, SCHATNER E P, *et al.* Single-nanocrystal sensitivity achieved by enhanced upconversion luminescence [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2013, 8(10): 729-734.
- [59] HUANG X Y. Tuning the size and upconversion luminescence of $\text{NaYbF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ nanoparticles through Y^{3+} or Gd^{3+} doping [J]. *Opt. Mater. Express*, 2016, 6(7): 2165-2176.
- [60] 蒙铭周, 张瑞, 法信蒙, 等. Ce^{3+} 掺杂对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子上转换发光性能的影响及其荧光温度特性应用 [J]. *发光学报*, 2021, 42(11): 1763-1773.
- MENG M Z, ZHANG R, FA X M, *et al.* Effect of Ce^{3+} doping on upconversion luminescence of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ nanoparticles and application of fluorescence temperature characteristics [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(11): 1763-1773. (in Chinese)
- [61] MISIAK M, CICHY B, BEDNARKIEWICZ A, *et al.* Influence of Li^+ doping on up-conversion and structural properties of $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -doped cubic NaYF_4 nanocrystals [J]. *J. Lumin.*, 2014, 145: 956-962.
- [62] LIANG Z Q, CUI Y, ZHAO S L, *et al.* The enhanced upconversion fluorescence and almost unchanged particle size of $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanoparticles by codoping with K^+ ions [J]. *J. Alloys Compd.*, 2014, 610: 432-437.
- [63] LEI L, CHEN D Q, XU J, *et al.* Highly intensified upconversion luminescence of Ca^{2+} -doped $\text{Yb}/\text{Er}:\text{NaGdF}_4$ nanocrystals prepared by a solvothermal route [J]. *Chem. Asian J.*, 2014, 9(3): 728-733.
- [64] ZHAO J, HU Y B, LIN S W, *et al.* Enhanced luminescence intensity of near-infrared-sensitized upconversion nanoparticles *via* Ca^{2+} doping for a nitric oxide release platform [J]. *J. Mater. Chem. B*, 2020, 8(30): 6481-6489.
- [65] ZHOU H F, WANG X C, LAI Y F, *et al.* Upconversion improvement in $\text{KLaF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanoparticles by doping Al^{3+} ions [J]. *Appl. Phys. A*, 2017, 123(10): 654-1-6.
- [66] HUANG Q M, YU J C, MA E, *et al.* Synthesis and characterization of highly efficient near-infrared upconversion $\text{Sc}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tridoped NaYF_4 [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114(10): 4719-4724.
- [67] FU J X, ZHANG X Z, CHAO Z C, *et al.* Enhanced upconversion luminescence of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ microprisms *via* La^{3+} doping [J]. *Opt. Laser Technol.*, 2017, 88: 280-286.
- [68] AN Z B, WANG L J, GAO C, *et al.* Fe^{3+} -enhanced NIR-to-NIR upconversion nanocrystals for tumor-targeted trimodal bioimaging [J]. *New J. Chem.*, 2018, 42(20): 17073-17082.
- [69] ZHU W, WU Q X, ZHAO S L, *et al.* Enhanced upconversion fluorescence and altered particle size of $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanocrystals by codoping with Mo^{3+} ions [J]. *Opt. Mater. Express*, 2016, 6(9): 3001-3007.
- [70] NANNURI S H, KULKARNI S D, SUBASH C K, *et al.* Post annealing induced manipulation of phase and upconversion luminescence of Cr^{3+} doped $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ crystals [J]. *RSC Adv.*, 2019, 9(17): 9364-9372.
- [71] LI Y B, LI F J, HUANG Y N, *et al.* Fe^{3+} -codoped ultra-small $\text{NaGdF}_4:\text{Nd}^{3+}$ nanophosphors: enhanced near-infrared luminescence, reduced particle size and bioimaging applications [J]. *RSC Adv.*, 2019, 9(31): 18070-18075.
- [72] SERRANO D, BRAUD A, DOUALAN J L, *et al.* Pr^{3+} cluster management in CaF_2 by codoping with Lu^{3+} or Yb^{3+} for visible lasers and quantum down-converters [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2012, 29(8): 1854-1862.
- [73] GOPICH I V, SZABO A. Theory of the energy transfer efficiency and fluorescence lifetime distribution in single-molecule FRET [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2012, 109(20): 7747-7752.

- [74] ZHENG X G, CHEN Y, PAN S S, *et al.* Morphology evolution, tunable multicolor and enhanced upconversion luminescence *via* Li⁺ doping in Yb³⁺/Tm³⁺/Ho³⁺ tri-doped NaYF₄ microcrystals [J]. *J. Fluorine Chem.*, 2022, 261-262: 110013-1-9.
- [75] CHENG Z L, MENG M Z, QIAO X, *et al.* The synthesis of Er³⁺/Yb³⁺/K⁺ triple-doped NaYF₄ phosphors and its high sensitivity optical thermometers at low power [J]. *J. Alloys Compd.*, 2023, 937: 168299.
- [76] LI Y B, LI X L, XUE Z L, *et al.* M²⁺ doping induced simultaneous phase/size control and remarkable enhanced upconversion luminescence of NaLnF₄ probes for optical-guided tiny tumor diagnosis [J]. *Adv. Healthc. Mater.*, 2017, 6(10): 1601231-1-9.
- [77] ZENG L W, LI Z Y, CHEN D Q, *et al.* Tin-(IV) dopant-controlled synthesis of Yb³⁺/Er³⁺:NaGdF₄ nanocrystals: morphology transformation and intensified upconversion performance [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 811: 152048-1-10.
- [78] CHEN D Q, HUANG P, YU Y L, *et al.* Dopant-induced phase transition: a new strategy of synthesizing hexagonal upconversion NaYF₄ at low temperature [J]. *Chem. Commun.*, 2011, 47(20): 5801-5803.
- [79] PROROK K, OLK M, SKOWICKI M, *et al.* Near-infrared excited luminescence and *in vitro* imaging of HeLa cells by using Mn²⁺ enhanced Tb³⁺ and Yb³⁺ cooperative upconversion in NaYF₄ nanocrystals [J]. *Nanoscale Adv.*, 2019, 1(9): 3463-3473.
- [80] DU K M, XU X, YAO S, *et al.* Enhanced upconversion luminescence and controllable phase/shape of NaYF₄:Yb/Er crystals through Cu²⁺ ion doping [J]. *CrystEngComm*, 2018, 20(14): 1945-1953.
- [81] ZUO P F, ZHAO S L, SONG D D, *et al.* Enhancement of upconversion emissions of NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ nanoparticles by Ba²⁺ co-doping [J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2018, 18(11): 7584-7589.
- [82] YANG Y X, XU Z, ZHAO S L, *et al.* Shape controllable synthesis and enhanced upconversion photoluminescence of beta-NaGdF₄:Yb³⁺, Er³⁺ nanocrystals by introducing Mg²⁺ [J]. *Chin. Phys. B*, 2017, 26(8): 087801
- [83] ZHAO S W, LIU W, XUE X Y, *et al.* Enhanced upconversion luminescence and modulated paramagnetic performance in NaGdF₄:Yb, Er by Mg²⁺ tridoping [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(85): 81542-81551
- [84] CONG T, DING Y D, LIU J P, *et al.* Synthesis and optical properties of Zn²⁺ doped NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ upconversion nanoparticles [J]. *Mater. Lett.*, 2016, 165: 59-62.
- [85] ZHENG W, ZHOU S Y, CHEN Z, *et al.* Sub-10 nm lanthanide-doped CaF₂ nanoprobes for time-resolved luminescent biodetection [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52(26): 6671-6676.
- [86] DING Y L, ZHANG X D, GAO H B, *et al.* Enhancement on concentration quenching threshold and upconversion luminescence of β-NaYF₄:Er³⁺/Yb³⁺ codoping with Li⁺ ions [J]. *J. Alloys Compd.*, 2014, 599: 60-64.
- [87] HUANG Y A, XIAO Q B, HU H S, *et al.* 915 nm light-triggered photodynamic therapy and MR/CT dual-modal imaging of tumor based on the nonstoichiometric Na_{0.52}YbF_{3.52}:Er upconversion nanoprobes [J]. *Small*, 2016, 12(31): 4200-4210.
- [88] HAO J H, ZHANG Y, WEI X H. Electric-induced enhancement and modulation of upconversion photoluminescence in epitaxial BaTiO₃:Yb/Er thin films [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50(30): 6876-6880.
- [89] CHEN P, JIA H, ZHANG J P, *et al.* Magnetic tuning of optical hysteresis behavior in lanthanide-doped nanoparticles [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(10): 5583-5588.
- [90] TOLBERT S H, ALIVISATOS A P. Size dependence of a first order solid-solid phase transition: the wurtzite to rock salt transformation in CdSe nanocrystals [J]. *Science*, 1994, 265(5170): 373-376.
- [91] NARAYANA C, LUO H, ORLOFF J, *et al.* Solid hydrogen at 342 GPa: no evidence for an alkali metal [J]. *Nature*, 1998, 393(6680): 46-49.
- [92] WISSER M D, CHEA M, LIN Y, *et al.* Strain-induced modification of optical selection rules in lanthanide-based upconverting nanoparticles [J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(3): 1891-1897.
- [93] MEI S, GUO Y, LIN X H, *et al.* Experimental and simulation insights into local structure and luminescence evolution in Eu³⁺-doped nanocrystals under high pressure [J]. *Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(9): 3515-3520.
- [94] ZHANG H F, HOU S M, WANG T, *et al.* Realization of pressure induced emission enhancement for rare earth luminescent materials: adopting delta-doped structure [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021, 859: 157882-1-8.
- [95] RUNOWSKI M, MARCINIAK J, GRZYB T, *et al.* Lifetime nanomanometry high-pressure luminescence of up-converting lanthanide nanocrystals-SrF₂:Yb³⁺,Er³⁺ [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(41): 16030-16037.

- [96] BAE H, LEE K T. Effect of tetragonal to cubic phase transition on the upconversion luminescence properties of *A/B* site erbium-doped perovskite BaTiO₃ [J]. *RSC Adv.*, 2019, 9(5): 2451-2457.
- [97] 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.
- [98] 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.
- [99] YI G S, LU H C, ZHAO S Y, *et al.* Synthesis, characterization, and biological application of size-controlled nanocrystalline NaYF₄:Yb, Er infrared-to-visible up-conversion phosphors [J]. *Nano Lett.*, 2004, 4(11): 2191-2196.
- [100] 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.
- [101] RABOUW F T, PRINS P T, VILLANUEVA-DELGADO P, *et al.* Quenching pathways in NaYF₄:Er³⁺, Yb³⁺ upconversion nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(5): 4812-4823.
- [102] CUI H Q, CAO Y Z, ZHANG L, *et al.* Thermal enhancement of the ²H_{11/2}→⁴I_{15/2} up-conversion luminescence of Er³⁺-doped K₂Yb(PO₄)(MoO₄) phosphors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(36): 12159-12167.



文飞(1996-),男,陕西宝鸡人,硕士研究生,2016年于江西科技师范大学获得学士学位,主要从事稀土无机纳米发光材料的可控合成、发光性能及光学性质等方面的研究。

E-mail: wenfei@fjirsm. ac. cn



陈学元(1970-),男,福建建瓯人,博士,研究员,博士生导师,1998年于中国科学院福建物质结构研究所获得博士学位,主要从事无机发光材料的电子结构、发光性能与应用等方面的研究。

E-mail: xchen@fjirsm. ac. cn



涂大涛(1982-),男,湖北武汉人,博士,研究员,博士生导师,2011年于中国科学院福建物质结构研究所获得博士学位,主要从事稀土纳米发光材料的可控合成、光电子学及其生物应用等方面的研究。

E-mail: dttu@fjirsm. ac. cn