

文章编号: 1000-7032(2023)07-1149-18

稀土纳米晶的上转换发光调控研究进展

张 格¹, 杨向飞¹, 王晓勇¹, 董 浩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, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 近年来, 将近红外光转换为短波长的可见或近红外光的稀土纳米晶上转换发光研究吸引了生物成像、纳米温度传感、太阳能电池等领域研究者的广泛关注。面向多领域的应用需求, 稀土纳米晶上转换发光需提高其发光强度、发光波长以及激发波长的选择性。本文综述了纳米尺度上, 通过组成、结构以及核壳结构的设计, 在理解上转换发光过程的能量传递路径和上转换发光过程的基础上, 提高对上转换发光的颜色、各跃迁的比例以及发光强度、发光寿命等调控的研究进展。此外, 还关注了纳米晶与贵金属表面电场、表面有机分子以及环境温度的耦合在提高辐射跃迁几率、减少无辐射能量损失等方面提高其上转换发光强度的研究发展趋势。

关键词: 稀土纳米晶; 上转换发光; 核壳结构

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230131

Research Progress on Upconversion Emission Modulation of Rare Earth Nanocrystals

ZHANG Ge¹, YANG Xiangfei¹, WANG Xiaoyong¹, DONG Hao¹, SUN Lingdong^{1*}, YAN Chunhua^{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, E-mail: sun@pku.edu.cn; yan@lzu.edu.cn

Abstract: In recent years, upconversion emission of rare earth nanocrystals, which can convert near-infrared light to short-wavelength visible or near-infrared one, has attracted extensive attention from researchers in the fields of biological imaging, nanothermometer, solar cells, and so on. For multi-field applications, upconversion emission of rare earth nanocrystals needs to improve the luminescent intensity, luminescent wavelength selectivity, and excitation wavelength. In this paper, we briefly review the research progress in improving the color, luminescence intensity, and luminescence lifetime of upconversion emission on the basis of understanding the energy transfer pathway and upconversion emission process through the design of composition, structure and core-shell structure at the nanoscale. In addition, the coupling between nanocrystals and precious metal surface electromagnetic fields, surface organic molecules and ambient temperature is also concerned. The research trend of increasing the intensity of rare earth upconversion luminescence in terms of increasing radiation transition probability and reducing non-radiation quenching is also mentioned.

Key words: rare earth nanocrystals; upconversion emission; core/shell structure

收稿日期: 2023-05-15; 修订日期: 2023-05-29

基金项目: 国家自然科学基金(22031002, 21931001, 21927901, 22205009)

Supported by National Natural Science Foundation of China(22031002, 21931001, 21927901, 22205009)

1 引 言

稀土发光材料^[1]是无机发光材料中一个重要成员,其发射可覆盖紫外、可见和近红外区域^[2]。稀土离子被引入配合物或无机晶格中时,4f组态或与宇称相反的组态混杂,宇称禁阻部分解除^[3],可观察到多种组态内跃迁,最为常见的是上转换和下迁移发光。上转换发光是一种可以吸收两个或多个低能量光子、产生高能量光子的非线性发光过程^[4],最早由Bloembergen于1959年以“近红外量子计数器”^[5]方式提出。1966年,Auzel首次观察到了Yb³⁺/Er³⁺和Yb³⁺/Tm³⁺能量传递体系在可见波段的上转换发光^[6-7]。同年,Ovsyankin和Feofilov等也发现了类似的Yb³⁺敏化上转换发光^[8],这些发现开创了该领域里程碑式的工作^[9-10]。随着新型上转换发光材料和近红外激光器的发展,上转换发光效率不断提高,并吸引了太阳能电池^[11-12]、生物成像^[13]、传感检测^[14]等应用领域的关注。其中上转换发光波长、强度以及寿命的调控一直是该领域的研究热点。本文总结回顾了近年来该领域的研究进展,从稀土离子种类、浓度、基质结构等基础问题出

发,围绕纳米晶的构成、与有机染料、外场耦合等讨论了稀土纳米晶上转换发光的发光波长、强度以及寿命等调控策略和进展。

2 稀土纳米晶的上转换发光

2.1 上转换发光机理

上转换发光为反斯托克斯发光过程。通常发光中心离子连续吸收两个或多个低能光子,从基态 E_0 经过中间激发态 E_1 跃迁到高激发态 E_2 ,最后从高激发态 E_2 跃迁回到基态 E_0 的过程发射一个高能光子,实现光子的频率上转换。2000年,Capobianco等报道了Y₂O₃:Er纳米颗粒的上转换发光,开启了稀土纳米晶上转换发光研究的先河^[15],稀土上转换发光过程和机理也更丰富和完善。

(1)激发态吸收(ESA,图1(a))。在ESA过程中,稀土发光离子连续吸收多个低能光子,到达高激发态,随后跃迁回到基态,实现上转换发光。尽管ESA过程简单、直接,但是它要求激发态离子的吸收截面较大,且掺杂浓度较低,以吸收足够的泵浦光子并避免非辐射交叉弛豫。然而,稀土离子的吸收截面较小($< 10^{-21} \text{ cm}^2$),ESA上转换发光效率较低。

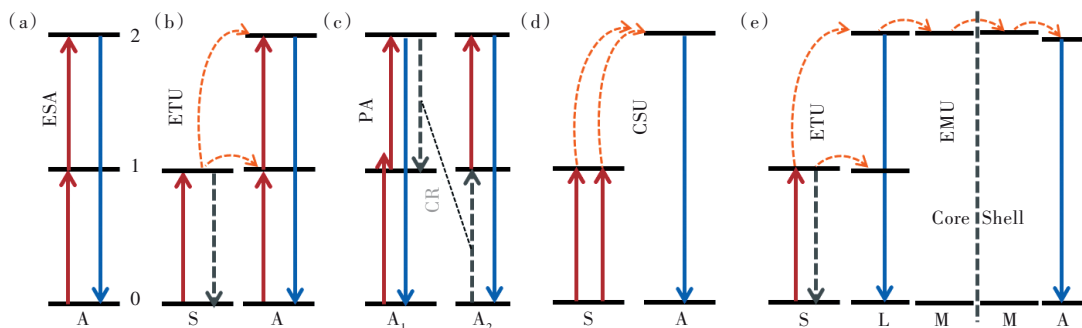


图1 稀土上转换发光过程示意图。(a)ESA;(b)ETU;(c)PA;(d)CSU;(e)EMU过程。

Fig.1 Schematic diagram of rare earth upconversion luminescence. (a)ESA. (b)ETU. (c)PA. (d)CSU. (e)EMU.

(2)能量转移上转换(ETU,图1(b))。ETU发光过程包含两种中心离子,一种具有较大的吸收截面,作为敏化剂(S)吸收激发光到达激发态后,能量通过共振能量转移(FRET)或者电子交换非辐射转移(Dexter ET)等方式传递给另一种激活剂离子(A),后者经激发态跃迁回基态,发射出光子。在ETU过程中,敏化剂离子的能级需与激活剂离子的能级匹配,且二者之间距离应较近。通过合理选择发光离子种类,调控掺杂离子浓度,可以实现高效的ETU发光。

(3)光子雪崩(PA,图1(c))。1979年,Chivian

和同事在使用Pr³⁺红外光子计数器实验时首次发现了PA过程^[16]。在该过程中,激发光的能量与基态吸收不匹配,但与激发态的激发匹配。电子通过较弱的非共振基态吸收到达中间态后,再通过共振ESA过程跃迁到更高的能级。位于高激发态能级的离子与附近处于基态的离子发生交叉弛豫(CR),得到两个处于中间态的离子。重复上述交叉弛豫和激发态吸收过程,中间态和激发态电子布居数成倍增加。当激发态的消耗速率小于基态离子时,发生光子雪崩上转换发光。需注意的是,PA过程通常需要较高的离子掺杂浓度和较大

的激发功率密度,具有非常大的非线性阈值。

(4)协同敏化上转换(CSU,图1(d))。和ETU相似的是,CSU也需要两种类型的发光中心离子:敏化剂和激活剂。与ETU上转换发光过程的区别是,CSU过程中的激活剂离子缺乏合适的中间态能级,因此需要两个敏化剂离子同时向一个激活剂离子传递能量才能实现上转换发光。通常,CSU的效率比ETU低约3个数量级。

(5)能量转移介导上转换(EMU,图1(e))。2011年,Liu课题组利用核壳结构中的能量传递提出该机理^[17]。典型的EMU过程包括分布在不同壳层中的四种发光中心离子:敏化剂离子、积累剂离子(L)、迁移剂离子(M)和激活剂离子。在近红外光激发下,电子通过ETU过程布居到积累剂的高激发态,而后经核壳界面的迁移剂离子辅助迁移至相邻壳层的激活剂离子。激活剂离子获得能量到达激发态,再跃迁回基态,实现上转换发光。该过程中,积累剂离子直接从激发态跃迁回基态也会产生上转换发光。

2.2 上转换发光波长调控

无论是从发光颜色、寿命、波导、偏振等光学性质的角度,还是从超分辨成像、微纳激光、防伪显示、生物诊疗等应用探索的角度,稀土上转换发光材料都具有极大的吸引力。稀土离子的种类决定了上转换发光的波长,但稀土离子的多个能级可能同时参与发光过程,上转换发光波长的选择性面临挑战。

2.2.1 稀土离子掺杂浓度对发光波长的影响

纳米晶中稀土离子之间的距离与能量传递密切相关,影响了能量传递效率和能量传递路径。当掺杂浓度较高时,稀土离子之间的交叉弛豫改

变了相关能级上电子的布居,进而影响发光过程。对于典型的Yb³⁺-Er³⁺离子对,Er³⁺上转换发光的红绿比会随着Yb³⁺或Er³⁺掺杂浓度的增加而增大。Yan等^[18]发现,当Er³⁺和Yb³⁺浓度增加后,会导致Er³⁺之间的交叉弛豫(⁴F_{7/2} + ⁴I_{11/2} → ⁴F_{9/2} + ⁴F_{9/2}),以及Er³⁺与Yb³⁺之间的交叉弛豫(⁴S_{3/2}(Er³⁺) + ²F_{7/2}(Yb³⁺) → ⁴I_{13/2}(Er³⁺) + ²F_{5/2}(Yb³⁺))。这两个过程使Er³⁺的红光发射能级⁴F_{9/2}以及中间能级⁴I_{13/2}的电子布居数增加,使红绿比增大。Tan等发现当Er³⁺掺杂比例从1%增加到50%时,Er³⁺发光的红绿比逐渐增加,上转换发光的颜色也从绿色逐步变为红色。类似地,当Tm³⁺掺杂比例从1%增加到10%时,Tm³⁺之间的交叉弛豫(¹G₄ + ³F₄ → ³H₄ + ³F₂)提高了³H₄和³F₂能级的电子布居,双光子上转换发光比例逐渐增加^[19]。Yb³⁺的比例同样可选择性调节Tm³⁺多光子发光过程。Prasad等发现,当Yb³⁺掺杂比例提高、Tm³⁺掺杂比例降低时,Tm³⁺多光子上转换发光过程比例增加^[20],上转换发光中蓝色和紫外光发射明显增加。

2.2.2 掺杂离子的种类

由于能级结构的差异,当两种以上稀土离子进入同一种纳米晶中时,稀土离子间的能量传递或交叉弛豫可能会影响其激发态电子布居,进而影响上转换发光。Xu等通过在NaYF₄中同时掺杂Er³⁺、Tm³⁺和Ho³⁺中的两种发光离子,获得了橙、黄、绿、蓝绿、蓝和粉色等多色发光^[21]。值得注意的是,在纳米晶中掺杂不同的稀土离子,也可以合理地通过稀土离子间的交叉弛豫,影响发光的选择性。Zhang等研究了Yb³⁺-Ho³⁺体系中引入Ce³⁺离子后,Ho³⁺发光的红绿比会产生巨大变化。在980 nm激光激发下,随着Ce³⁺加入量增多,发光逐

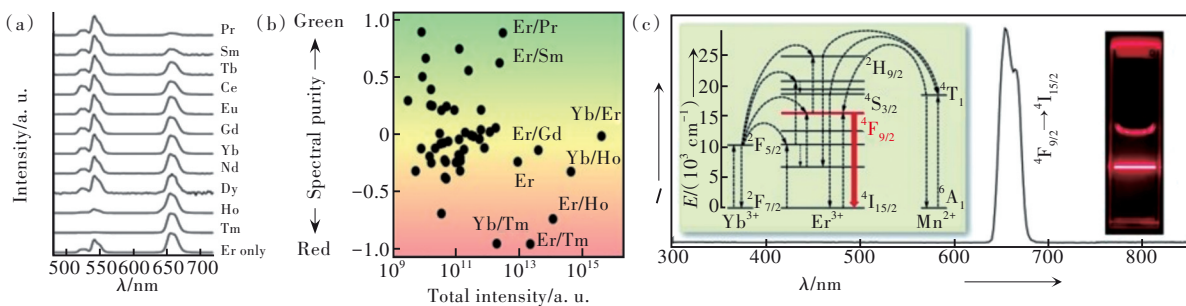


图2 共激活离子对Er³⁺上转换发光的影响。(a)双掺杂NaYF₄纳米晶体的上转换发光光谱;(b)上转换发光的颜色纯度与总强度的关系^[23];(c)KMnF₃:Yb,Er纳米晶的纯红色Er³⁺发光^[24]。

Fig.2 Effect of coactivated ions on upconversion luminescence of Er³⁺. (a) Combinatorial spectral screening of doubly doped NaYF₄ nanocrystals. (b) Color purity vs total intensity for samples with combinations of lanthanide dopants^[23]. (c) Upconversion emission spectra of KMnF₃:Yb,Er nanocrystals^[24]

渐从绿色变成红色^[22]。Chan等系统地研究了双激活剂离子掺杂(Er^{3+} 与其他稀土发光离子)的上转换发光(图2(a)),其中 Er^{3+} - Sm^{3+} 共掺体系发光以绿光为主, Er^{3+} 的红光跃迁经 Sm^{3+} 离子的能级猝灭^[23]。而在 Er^{3+} - Tm^{3+} 和 Er^{3+} - Ho^{3+} 共掺体系,其发光以红光为主,稀土离子间的交叉弛豫增强了 Er^{3+} 红光发射。此外,他们还研究了三种激活剂离子共掺杂的上转换发光(图2(b))。除稀土离子间能级匹配的能量传递外,过渡金属离子也被引入纳米晶中调控稀土离子的发光。 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1$ 能级可作为 Yb^{3+} 与其他 Ln^{3+} 能量传递的桥梁,是常用的过渡金属掺杂离子。Liu等在 $\text{KMnF}_3:\text{Yb},\text{Er}$ 纳米晶中观察到了纯红光发射,这是由于 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1$ 能级与 Er^{3+} 的 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能级接近,其间的交叉弛豫减少了 ${}^2\text{H}_{11/2}$ 和 ${}^4\text{S}_{3/2}$ 能级上的电子,选择性地提高了 ${}^4\text{F}_{9/2}$ 能级上电子布居数,产生了 ${}^4\text{F}_{9/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$ 的纯红光发射(图2(c))^[24]。

2.3 纳米晶结构对上转换发光强度的影响

稀土纳米晶的上转换发光效率较低,虽然可以在高强度激发下,提高稀土离子的猝灭浓度和发光强度^[25],但更便捷、易行的提高上转换发光强度方法是应用中更加关注的问题。稀土纳米晶的表面缺陷和表面配体伸缩振动都会影响纳米晶的

发光强度,纳米尺度下的核壳结构设计及基质晶体结构都与上转换发光建立了密切的联系。

2.3.1 核壳结构

由于相对较大的比表面积,稀土纳米晶的上转换发光与体相相比猝灭较严重。更小尺寸的纳米颗粒表面发光中心占比更大,受到表面缺陷、配体或者溶剂分子的振动猝灭更加显著。在纳米晶表面构筑壳层可在一定程度上减少表面缺陷、隔离稀土发光离子与配体和溶剂分子的作用,减少非辐射弛豫损耗,提高稀土离子的发光强度。人们尝试了非外延生长的方法进行壳层包覆,如二氧化硅^[26]等,并观察到了上转换发光增强(图3(a))。而外延生长的壳层与基质组成相近、结构相同,既可以提供强晶体场^[27],又可以防止表面猝灭,有效增强了发光。Yi等在 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Tm}$ 纳米颗粒表面包覆1.5 nm厚的 NaYF_4 壳层,得到了30倍增强的上转换发光^[26]。Liu课题组在10 nm的 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}/\text{Tm}$ 表面包覆2.5 nm厚的 NaGdF_4 壳层,观察到了450倍的发光增强(图3(b)),并且证明核壳结构的存在不会影响正常的共振能量转移(FRET)过程^[28]。Van Veggel等通过多次外延生长,在 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ 纳米晶外层包覆0.7~2.1 nm的 NaYF_4 壳层,观察到Er的发光强度随着壳层厚度

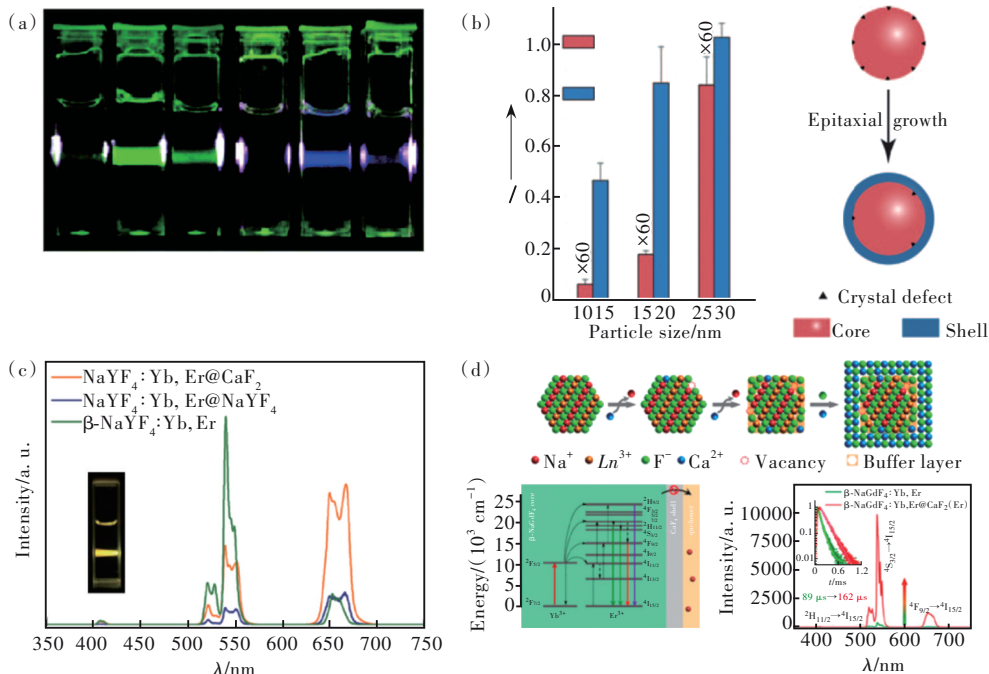


图3 稀土纳米晶核壳结构对上转换发光的影响。无定型核壳结构^[26](a)、同质核壳结构^[28](b)增强上转换发光;异质核壳结构^[31](c)及离子交换构筑的异质核壳结构^[32](d)对上转换发光的影响。

Fig.3 Core/shell structured rare earth nanocrystals with enhanced upconversion emission. (a) Amorphous shell^[26]. (b) Homogeneous shell^[28]. Heterogeneous shell^[31](c) and heterogeneous shell via ion exchange^[32](d).

增加而增强^[29]。Zhang 等合成了 NaYF₄:Yb,Er@NaGdF₄核壳结构纳米晶,发现随着壳层厚度增加,Er³⁺上转换发光逐渐增强,荧光寿命也逐渐变长^[30]。Yan 等研究发现,随着壳层厚度的增加,同时Er³⁺的红色发光与绿色发光的比值减小,发光颜色由黄色转变为黄绿色^[18]。该现象与消除表面缺陷、配体和溶剂分子对Er³⁺非辐射过程的影响有关。

除同质核壳结构外,异质壳层在提高发光强度的同时,有望改善纳米颗粒的热稳定性和生物相容性。Yan 等合成了 α -NaYF₄:Yb/Er@CaF₂异质同构型核壳结构,所得的纳米颗粒发光强度有近300倍的增强(图3(c))^[31]。此外,CaF₂壳层可以有效避免稀土离子的释放,提高稀土掺杂纳米颗粒的生物安全性,更宜于生物成像的应用。随后,他们又通过离子交换方法,获得了 β -NaLnF₄:Yb/Er@CaF₂异质异构型核壳结构。实验结果表明,通过离子交换得到的异质核壳结构由于核壳界面局域对称性较低,量子产率高于同质核壳结构^[32](图3(d))。

2.3.2 晶体结构

从基质选择的角度,理想的上转换发光基质需要满足化学稳定性好、声子能量低、易于稀土离子掺杂等要求。稀土氧化物在各类稀土化合物中具有更好的化学稳定性,氟化物次之,但氟化物具有更低的声子能量,是上转换发光更适宜的基质。非辐射弛豫也是一把双刃剑,一方面会影响发光效率,另一方面也可以改变电子在不同能级上的布居,影响各跃迁的比例。如Yb³⁺/Er³⁺离子的组合在不同的基质中发光颜色也不同^[33],在低声子能的氟化物复盐(如NaREF₄)中其发光的红绿比较低,在高声子能的氧化物中则较高;在立方相(α -)NaREF₄中较高,而在六方相(β -)NaREF₄中较低。Yb³⁺/Tm³⁺体系在立方相NaREF₄中以双光子近红外发射为主^[34],而在六方相NaREF₄中多光子的蓝紫光发射则明显增强^[35]。

基质不仅通过晶体场强度影响稀土离子的宇称混合和能级劈裂程度,还影响着掺杂稀土离子之间的能量迁移途径。不同晶体结构中,稀土离子间的能量传递可能沿着一维链、二维面内或三维空间的各方向,也可能局域在团簇内(图4)。在增强稀土上转换发光强度的研究

中,增加敏化剂Yb³⁺的浓度可望提高吸收近红外光子的数量。但Yb³⁺的浓度超过20%通常会增加能量迁移到晶格缺陷或者表面缺陷的几率,引起明显的发光猝灭。因此,如何有效地保持并提高激发态能级上电子的辐射跃迁几率是改善能量转移效率、提高上转换发光强度的重要问题。Liu 等在正交相的KYb₂F₇:Er纳米结构中发现,高浓度的Yb³⁺形成立方体团簇,有效避免了激发能量的远程迁移、减小了能量损耗,并显著提高了Er³⁺离子410 nm(²H_{9/2}→⁴I_{15/2})三光子发光的比例^[36]。

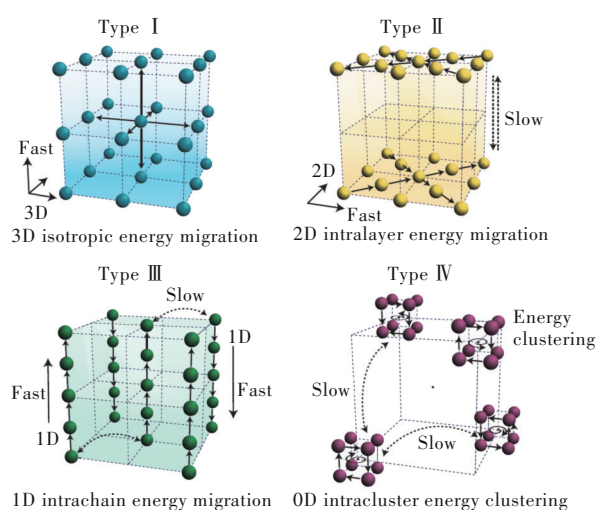


图4 不同亚晶格结构中的能量迁移过程^[36]

Fig.4 Energy transfer routes in different sublattices^[36]

基于基质结构对发光影响的认识,引入不同半径的离子掺杂可以改变稀土离子的配位环境和晶体场劈裂效应,从而调控上转换发光过程。Chen 等将Li⁺掺杂到Y₂O₃:Yb/Er纳米颗粒中,观察到绿光和紫光分别增强了25倍和60倍^[37]。Fan 等利用Li⁺-Na⁺离子交换,在NaYF₄:Yb/Er微米棒中实现了40%的发光增强^[38]。由于d轨道相比于稀土离子的f轨道在空间上更延展,过渡金属离子的掺杂可以提高体系中电子-声子耦合作用,提高对晶体场的敏感性,进而影响上转换发光。已有研究工作表明,通过在氧化物、氟化物中引入Zn²⁺、Bi³⁺、Fe³⁺、Sc³⁺等离子均可增强稀土离子的上转换发光^[39-42]。

引入金属阳离子也可以通过离子扩散的方式进行。这种方法主要借鉴于半导体纳米材料中的阳离子交换技术,是改变纳米晶组成和结构的有效方法^[43-45]。在主体纳米晶与客体阳离子的离子交换反应中,根据反应动力学和热力学等的差异,

可产生不同类型的中间产物,如合金化结构、Janus型或核壳型异质结构等^[46]。经完全离子交换后,主体纳米晶可由一种晶体结构转变为另一种晶体结构,必将对上转换发光产生影响。

2.4 上转换发光的敏化

随着稀土纳米晶合成和学科交叉的发展,开发了多种敏化稀土离子发光的方法,包括染料敏化、稀土离子的敏化,力图探究较为通用的敏化稀土纳米晶上转换发光的策略和方案。

2.4.1 染料敏化

近些年,基于共振能量传递(FRET)的染料敏化稀土纳米颗粒发光得到了人们的关注。染料敏化通常是将有机染料负载于纳米颗粒表面,其作为天线分子吸收能量并通过与稀土离子的能量传递增强发光^[47]。染料分子的选择需要满足吸收谱带宽、发射谱带与稀土离子的能级匹配,以及在可见光范围内无强吸收等要求。研究较多的染料分子有IR系列染料^[48-49]、吲哚菁绿(ICG)^[50-51]和Cyto840^[52]等,它们的吸收波长在780~810 nm之间,发射波长在750~1150 nm范围内,与Yb³⁺、Nd³⁺离子的能级匹配较好。

Hummelen等首次报道了利用IR-806近红外染料作为天线分子敏化稀土纳米颗粒上转换发光

的研究(图5)。由于染料分子的吸收系数大,位于纳米颗粒表面的IR-806作为天线分子,使纳米颗粒的上转换发光提高了约1100倍^[53]。Wu等通过除去上转换纳米晶表面配体,使纳米晶可以与一系列近红外染料复合,实现对稀土纳米颗粒上转换发光激发带的选择^[54]。通过进一步在核壳结构纳米晶表面壳层中掺杂Yb³⁺,实现了纳米晶表面染料协同敏化近红外发光^[55]。Yin等采用不同染料分子使上转换发光得到了增强^[56]。Prasad等通过设计多级串联能量传递^[57]和Nd³⁺-Yb³⁺共掺杂体系实现了多途径的染料敏化过程^[58],并通过ICG染料敏化将稀土发光中心(Nd³⁺)的发光猝灭浓度提高了10倍,发光强度也随之提升了10倍。另外,ICG敏化后核壳结构稀土纳米晶的近红外发光增强,拓宽了激发光谱^[59]。Garfield等^[60]提高上转换纳米晶中稀土离子的含量,通过与表面染料能态的混杂,吸收的能量从染料单重态转移到其三重态(图6)。对于30% Gd³⁺含量的纳米晶,即使在较低的激发功率下,也可通过肉眼观察到上转换发光,上转换发光强度可提高33000倍。研究认为,染料三重态到稀土离子能量传递是近红外染料天线分子能够显著提高稀土上转换发光的关键^[61]。

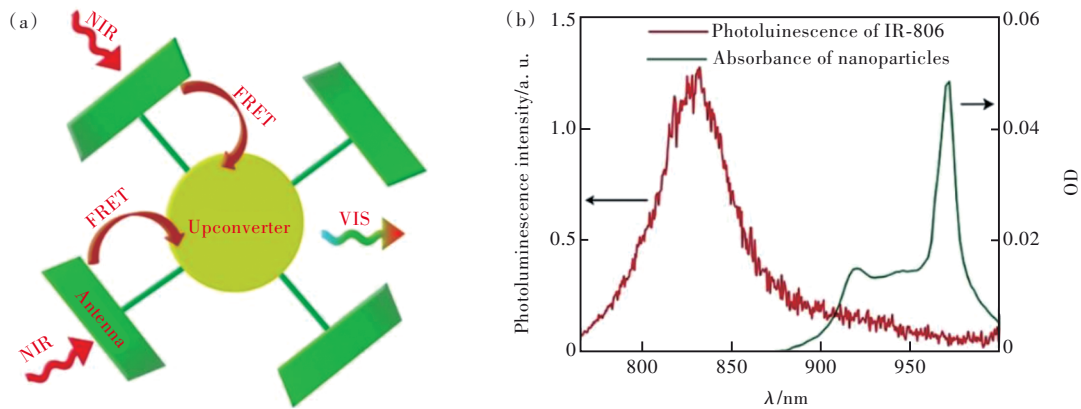


图5 染料敏化示意图。(a)染料分子(绿色)吸收近红外光(红色波浪箭头)后将能量传递给纳米颗粒,产生上转换发光;(b)IR-806的发射光谱(红色)和 β -NaYF₄:Yb,Er的吸收光谱(绿色)^[53]。

Fig.5 Diagram of dye sensitization. (a)The dye molecules(green) absorb near-infrared light(red wavy arrow) and then transfer the energy to the nanoparticles, producing up-conversion luminescence. (b)Emission spectra of IR-806(red) and absorption spectra of β -NaYF₄:Yb,Er(green)^[53].

除有机染料外,可见光至近红外光发射的半导体量子点也受到了研究者的广泛关注^[62]。借助于半导体量子点的宽带吸收以及半导体量子点与稀土离子之间的能量传递,有望提高稀土上转换发光的量子产率,但该领域的进展缓慢。Mei-

jerink等研究了CdSe:Yb纳米晶的发光^[63],发现当可见光激发CdSe量子点时,观察到了Yb³⁺离子在980 nm附近的近红外发光。随后,该团队在ZnS量子点中掺杂Sm³⁺、Eu³⁺、Tb³⁺、Dy³⁺离子实现了在可见区的上转换发光^[64]。

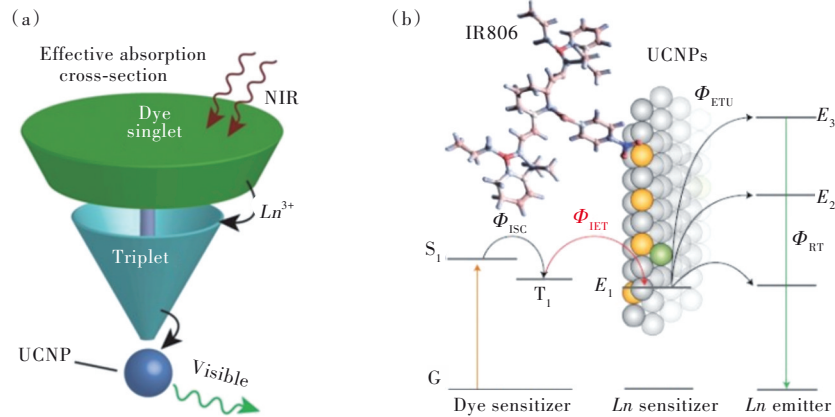


图 6 (a)具有更大吸收截面的染料敏化稀土纳米晶上转换发光示意图^[60]; (b)IR806 染料分子敏化稀土上转换发光的关键因素^[61]。

Fig.6 (a)Dyes, with a larger absorption cross section, sensitized rare earth upconversion emissions^[60]. (b)Critical factors for efficient energy transfer from organic dye to rare earth upconversion nanoparticles^[61].

2. 4. 2 稀土离子敏化剂

在能量传递上转换发光中,敏化剂离子需具备较大的吸收截面且能级与激活剂离子匹配,激活剂离子需具备较长寿命的中间激发态能级和简单的能级结构。在稀土离子中, Yb³⁺具有 $9.11 \times 10^{-21} \text{ cm}^{-2}$ (976 nm, $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$) 较大的吸收截面,能级结构简单、仅有一个激发态能级 ($^2F_{5/2}$), 且与 Ho³⁺、Er³⁺ 和 Tm³⁺ 等离子能级匹配,是常用的敏化剂离子。此外, Yb³⁺ 离子还可以通过协同敏化的方式激活 Tb³⁺、Eu³⁺ 等离子,产生其上转换发光^[65]。为了推动上转换发光在活体成像中的应用,减弱 980 nm 近红外光对生物体的热损伤,改变激发波长是一个需要面对的问题。Prasad 等利

用 Er³⁺ 离子自身的多光子过程实现了 1 490 nm 激发的上转换发光^[66]。随后的工作中利用 Yb³⁺ 在 915 nm 处吸收的激发实现了上转换发光^[67]。Yan 等提出了不同思路,在敏化剂中引入除 Yb³⁺ 外的第二种稀土离子敏化剂 Nd³⁺ 离子(图 7(a))。Nd³⁺ 在近红外区间有若干较强的吸收峰,且在波长范围内水的吸收较弱,组织及其他吸收体的吸收也较弱。将 Nd³⁺ 和 Yb³⁺ 引入同一壳层内并与 Er³⁺ 离子隔离, Nd³⁺ → Yb³⁺ 的能量传递效率可达 70% 以上,在 808 nm 激光激发下的上转换发光与传统的 Yb³⁺ 离子敏化的上转换发光具有相近的发光强度(图 7(b))^[68]。基于这种模式的敏化和多重敏化也成为正交激发上转换发光的设计范式(图 8)^[69-71]。

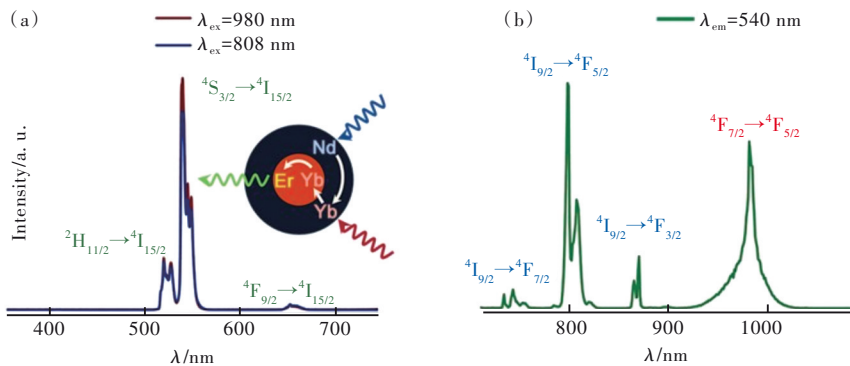


图 7 (a) 808 nm 与 980 nm 激光激发下 NaGdF₄: Yb, Er@NaGdF₄: Nd, Yb 的上转换发射光谱; (b) 激发光谱, 监测波长为 540 nm^[68]。

Fig.7 (a) Upconversion emission spectra of NaGdF₄: Yb, Er@NaGdF₄: Nd, Yb NPs under 980 nm and 808 nm excitation, respectively. (b) Excitation spectrum of the upconversion nanoparticles ($\lambda_{em} = 540 \text{ nm}$)^[68].

除上述 Nd³⁺ → Yb³⁺ 能量传递模式外, 利用匹配的稀土能级可能提供更多的上转换发光激发波长选择。Er³⁺ 离子的 $^2H_{11/2}$ 能级 (19 256 cm⁻¹)、 $^4S_{3/2}$

能级 (18 462 cm⁻¹)、 $^4F_{9/2}$ 能级 (15 245 cm⁻¹) 与 Ho³⁺ 离子的 5F_3 能级 (20 673 cm⁻¹)、 $^5F_4/{}^5S_2$ 能级 (18 612 cm⁻¹/18 354 cm⁻¹) 以及 5F_5 能级 (15 519 cm⁻¹) 完美

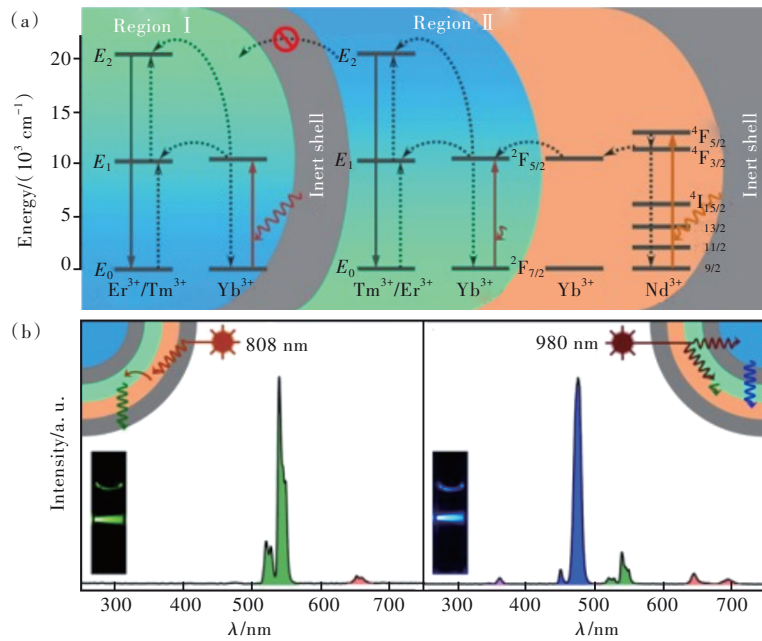


图 8 (a)激发正交多色上转换发光示意图;(b)NaGdF₄: Yb, Tm@NaYF₄@NaYF₄: Yb, Er@NaYbF₄: Nd@NaYF₄在 808 nm 和 980 nm 激发下的上转换发射光谱^[71]。

Fig.8 (a)Schematic illustration for the lanthanide nanoplatform with excitation orthogonalized multicolor upconversion luminescence for spectral multiplexing. (b)Upconversion emission spectra of NaGdF₄: Yb, Tm@NaYF₄@NaYF₄: Yb, Er@NaYbF₄: Nd@NaYF₄ nanoparticles under 808 nm and 980 nm excitations, respectively^[71].

匹配^[23]。Huang 等报道了 LiYF₄: Er/Ho@LiYF₄ 纳米晶的离子敏化发光^[72]。通过在 1 530 nm 处激发 Er³⁺离子或在 1 150 nm 处激发 Ho³⁺离子实现上转换发光。

2.5 外场对上转换发光的调控

2.5.1 上转换发光与贵金属表面局域场的结合

近年来,人们研究了贵金属表面的荧光增强。源于贵金属表面局域电场与发光过程的耦合,加快了辐射跃迁速率,在有机荧光染料、量子点以及上转换纳米颗粒与贵金属的复合体系中均观察到了发光增强。早在 1969 年 Drexhage 等就观察到金和银等金属表面的荧光物种发射强度大大增加^[73]。Artemyev 等研究了 Au 对 CdSe 量子点的发光增强,并获得了二者间距离与发光增强因子间的关联^[74]。

贵金属纳米颗粒(金、银、铜等)具有强的光-物质相互作用,纳米结构表面电子的集体振荡频率与入射光子频率匹配时会发生局域表面等离子体共振现象。此时,在纳米结构表面产生的强电磁场和高浓度载流子可以对发光、光催化等过程进行调控^[75]。表面等离激元可以通过电场耦合增强敏化剂的吸收、加快激活剂离子的辐射跃迁以及提高敏化剂到激活剂的能量传递效率等对上转

换发光产生影响。

表面等离激元诱导的电场可以增强激发光的通量,其正比于诱导电场的平方,即 $\phi \propto E^2$ 。因此,当上转换纳米颗粒位于贵金属纳米颗粒附近时,等离激元电场和上转换发光纳米颗粒的跃迁偶极耦合,敏化剂对光的吸收能力可显著提高,进而得到更强的上转换发光^[76]。在贵金属表面电场增强稀土上转换发光的研究中,发现稀土纳米晶与贵金属之间的距离是影响发光的重要因素。金属纳米颗粒中的电子-声子耦合可以调节上转换纳米颗粒中激活剂离子的辐射衰减过程,并改变上转换发光的光子态密度。当上转换发光纳米颗粒与金属纳米颗粒的距离小于 5 nm 时,二者之间可能发生直接电子转移或者共振能量转移,使发光被猝灭^[77]。从降低非辐射跃迁几率、增强辐射跃迁过程的角度,稀土纳米晶与金属纳米颗粒的距离应综合考虑。

Kagan 等在上转换纳米颗粒(UCNPs)-Al₂O₃-Au/Ag 复合结构中,通过改变 Al₂O₃ 的厚度在 2~15 nm 范围变化,控制 UCNPs 和 Au/Ag 之间的距离^[78]。结果表明,Au 和稀土纳米晶的距离为 5 nm 时,Er³⁺和 Tm³⁺的发光均达到最强(图 9(a)),而 Ag 与纳米晶之间的最优距离为 10 nm。Schietinger 等

通过 AFM 针尖将约 60 nm 的 Au 纳米颗粒移动靠近稀土纳米颗粒, 观察到单颗粒尺度上的上转换发光增强, 红光和绿光发光强度分别增强 4.8 倍和 2.7 倍(图 9(b))^[79], 激发与发射过程均有所加快。Fujii 等发现在 Er³⁺ 掺杂的 Al₂O₃ 薄膜中, 表面的 Ag 岛处检测到更强的上转换发光^[80]。Yan 等

通过将 Ag 纳米线与 NaYF₄:Yb,Er 纳米晶组装(图 9(c)), 发现位于 Ag 纳米线处的稀土纳米晶上转换发光显著增强^[81], 且 Er³⁺ 的红光发射增强更加明显。但该工作中没有对发光寿命进行研究, 推测 Ag 纳米线增加了上转换发光的辐射跃迁速率。

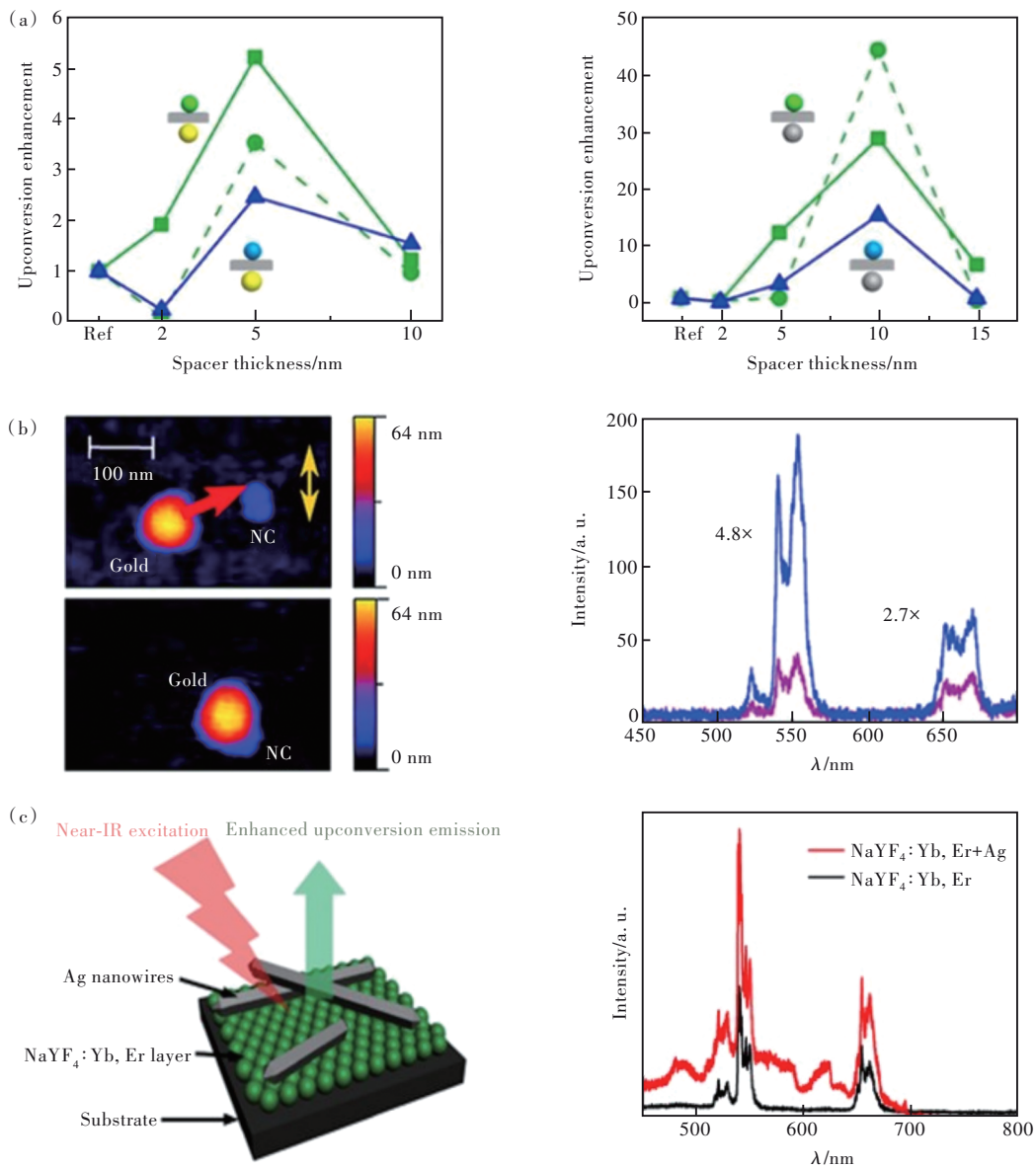


图 9 贵金属表面电场增强上转换发光。(a)UCNPs-Al₂O₃-Au/Ag 复合结构中改变 Al₂O₃ 层的厚度 Au(左图)和 Ag(右图)对 Er³⁺(绿实线和虚线)和 Tm³⁺(蓝线)上转换发光的影响^[78];(b)改变 Au 和稀土纳米颗粒之间的距离对上转换发光的影响^[79];(c)Ag 纳米线对 NaYF₄:Yb,Er 纳米晶上转换发光增强^[81]。

Fig.9 Upconversion emission enhanced by electric field on the surface of noble metals. (a) The effect of distance between UC-NPs and Au/Ag in UCNPs-Al₂O₃-Au/Ag on the upconversion emission of Er³⁺(green curves) and Tm³⁺(blue curve)^[78]. (b) AFM image showing the nanoassembly approach of 60 nm gold nanosphere attached to the NC with the help of the AFM tip. The yellow arrow indicates the polarization axis of the excitation light, and UC spectra of the UCNPs with (blue curve) and without (violet curve) the gold nanosphere in close vicinity^[79]. (c) Assembly of silver nanowires and UCNPs, and UC spectra of the UCNPs with (red curve) and without (black curve) the silver nanowires^[81].

Liu 等利用 Ag 纳米立方体与 Au 薄膜组装构成等离子微腔(图 10(a)),处于微腔内的纳米晶与贵金属构成 Ag 纳米立方体-NaYF₄:Yb, Er-Au 膜的“三明治”结构^[82]。微腔内 NaYF₄:Yb, Er 纳米晶的上转换发光增强了 10 000 倍(图 10(b)),即 Purcell 增强效应。作者优化了

Ag 纳米立方体尺寸和 Ag-Au 间距分别为 90 nm 和 20 nm,其间的电场可增加 40 倍(图 10(c))。时间分辨光谱研究发现激发光通量增加, Yb³⁺ 离子 $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 布居加快,上转换发光的上升沿变短;同时,上转换发光寿命中的快过程部分缩短到 1.4 μs (图 10(d))。

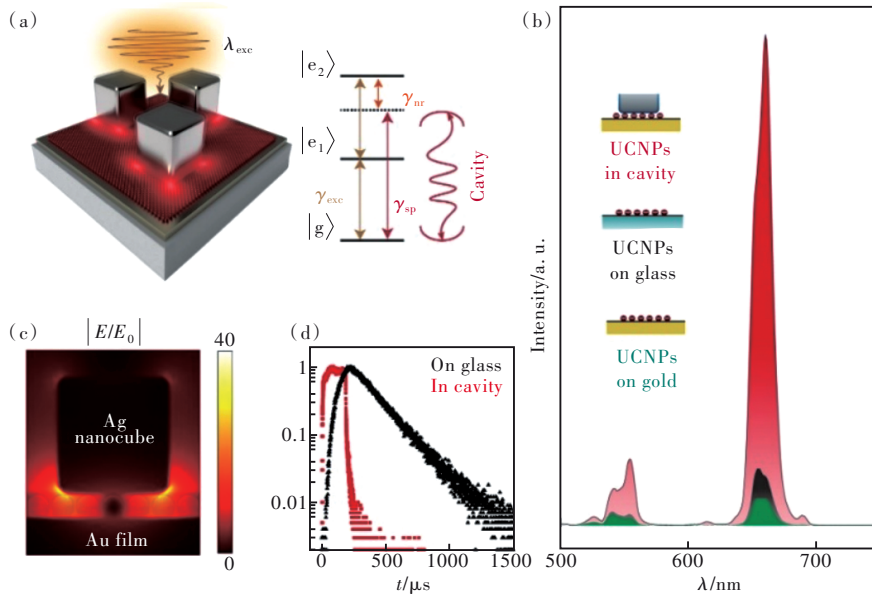


图 10 贵金属微腔增强上转换发光。Ag 纳米立方体-NaYF₄:Yb, Er-Au 膜“三明治”结构示意图(a)及其与 NaYF₄:Yb, Er、NaYF₄:Yb, Er-Au 膜的上转换发光对比(b);(c)微腔内的电场增强模拟;(d)“三明治”结构与玻璃基底上 NaYF₄:Yb, Er 的红色发光上升与衰减曲线^[82]。

Fig.10 Upconversion emission enhanced *via* coupled noble metal cavity. (a) Plasmonic cavity composed of a gold thin film, a silver nanocube and a sandwiched monolayer of NaYF₄:Yb, Er nanoparticles. (b) Photoluminescence spectra of a NaYF₄:Yb, Er monolayer deposited on the glass substrate (black) and gold film (green) or in the nanocavity (red). (c) Simulated plasmonic gap mode with a maximum electric field enhancement of ~ 40 . (d) Time-resolved photoluminescence of NaYF₄:Yb, Er nanoparticles deposited on a glass substrate (black), in the nanocavity (green) at an emission wavelength of 660 nm^[82].

2.5.2 温度对上转换发光的调控

除上述研究外,温度也可以对纳米晶的上转换发光进行调控。通常情况下,温度对发光的影响主要表现为发光的热猝灭,即温度升高后,晶格振动加强,非辐射跃迁损耗增加,导致发光强度减弱^[83-84]。Richardson 等测试了六方相 NaYF₄:Yb/Er 绿光发射能级的 H 带($^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)和 S 带($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$)发光随温度的变化,发现随温度升高,发光寿命缩短,非辐射跃迁速率增大,发光效率降低^[85]。然而,近期一些研究表明,温度对小尺寸纳米晶的上转换发光存在热增强和热猝灭之间的竞争。Jin 等研究了不同粒径的 β -NaYF₄:Yb, Er 纳米晶发光强度随温度的变化^[86]。对于尺寸小于 7 nm 的纳米晶,声子振动模式受到颗粒尺寸的限制,

升高温度有利于声子振动模式的增加,在一定升温范围内总体发光强度增加;温度升高还有利于 $^2H_{11/2}/^4S_{3/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ 和 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ 弛豫过程的发生,上转换发光的红绿比增加。Jin 等发现 NaYF₄:Yb/Ln 纳米颗粒表面存在 Yb-O 配位物种,可以产生表面声子参与的能量传递过程,实现更高的传能效率。在此基础上,作者发现小尺寸 (< 50 nm) 纳米颗粒的发光强度随着温度升高而增强^[86]。Qiu 课题组也观察到了上转换发光的热增强现象,他们的研究表明,随着环境温度升高,纳米颗粒表面吸附的水分子挥发,羟基振动的猝灭被削弱,纳米颗粒的发光增强^[87]。热增强的上转换发光也在更刚性的基质或具有负热膨胀的材料中存在^[88]。

2.6 稀土纳米晶的上转换发光寿命调控

不同于发光强度与发光波长等特征, 发光寿命是从时间维度对稀土离子发光过程的一种描述, 在能量传递过程研究、信息存储、防伪编码、时间门成像和多通道检测等领域具有应用潜力^[89-91]。稀土离子的发光寿命长, 可达微秒至毫秒。近年研究发现, 通过改变材料组成、控制能量传递途径、改变温度与压力等可调控稀土纳米晶的上转换发光寿命。

2.6.1 改变组成

不同组成及结构的基质材料具有不同的声子振动能和局域对称性, 稀土纳米晶的上转换发光寿命也不同。Li 等发现, NaYF₄:Yb,Er 纳

晶绿光 (⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}) 发射寿命为 55.6 μs^[92], 而在 NaLuF₄ 做基质时, 发光寿命延长至 264.3 μs。类似的现象还在 Yb³⁺-Er³⁺ 体系的红光 (⁴F_{9/2}→²I_{15/2}) 发射、Yb³⁺-Tm³⁺ 体系的蓝光 (¹G₄→³H₆) 与近红外光 (³H₄→³H₆) 发射中观察到。稀土纳米晶的相态也影响其发光寿命, Jin 等发现六方相 NaYF₄:20%Yb, 0.5%Tm 的蓝光发射寿命显著长于其在立方相中的发光寿命^[93]。减少离子掺杂浓度将增加纳米晶中稀土离子间的平均距离, 发光寿命也增加 (图 11(a))^[94]。Ji 等在 KYb₂F₇:Ho 纳米晶中^[95], 通过改变激活剂 Ho³⁺ 离子的掺杂浓度, 其红光发射寿命可在 75.8~1944.5 μs 范围内变化 (图 11(b))。

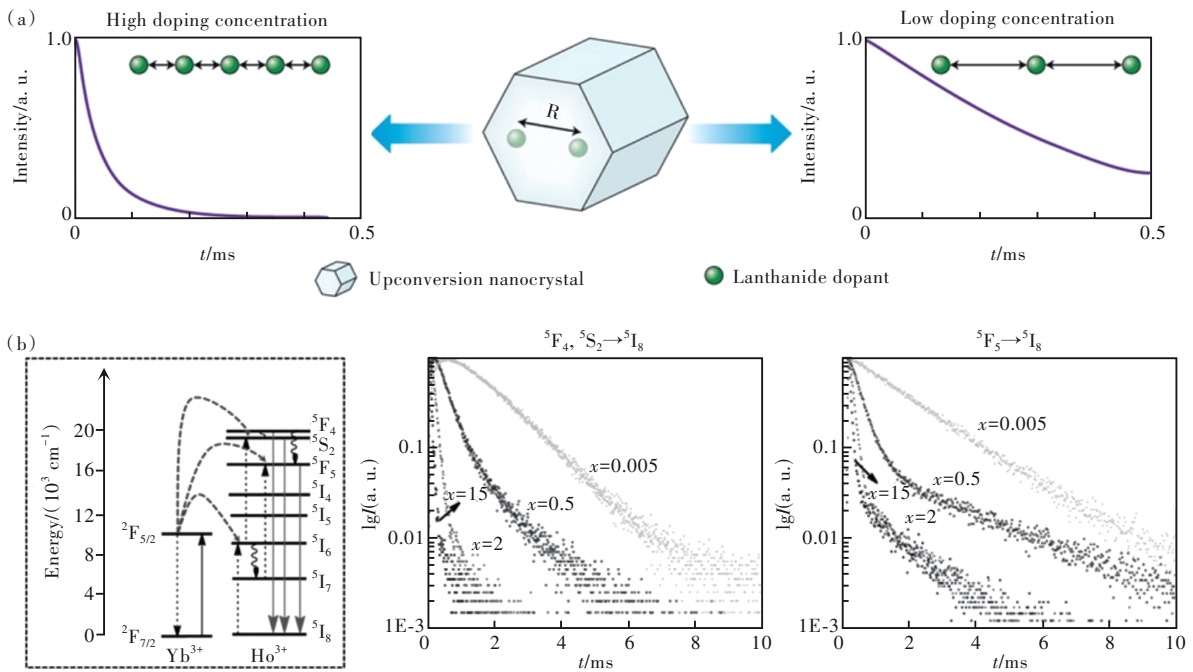


图 11 改变掺杂离子浓度以调控稀土纳米晶的上转换发光寿命。(a) 调控稀土离子间距离对发光寿命的影响示意图^[94]; (b) 改变 Ho³⁺ 离子浓度, 调控其上转换发光寿命^[95]。

Fig.11 Lifetime of upconversion rare earth nanocrystals is regulated by changing doping ion concentration. (a) Schematic diagram of interionic distance on luminescence lifetime^[94]. (b) Change the concentration of Ho³⁺ ion and regulate its upconversion luminescence lifetime^[95].

2.6.2 能量传递途径

利用或抑制激发态稀土离子向稀土纳米晶表面缺陷、溶剂和配体等的能量传递, 可以改变其发光寿命。Jin 等研究了不同尺寸的 NaYF₄:Yb, Er 纳米晶发光寿命^[96], 发现随着尺寸增加、表面缺陷比例降低, 激发态离子向表面缺陷的能量传递减弱, 发光寿命延长 (图 12(a))。激发态稀土离子向表面的能量传递也可用于对稀土掺杂纳米晶发光寿命的调控。如图 12(b) 所

示, Li 等合成了 NaYF₄:Tm@IR-820 复合结构^[97], 在 785 nm 激光激发下, 处于激发态的 Tm³⁺ 离子 ³H₄ 能级与 IR-820 分子发生共振能量传递, Tm³⁺ 离子上转换发光寿命缩短。而当体系中存在 HClO 时, IR-820 分子结构被氧化破坏, 发光寿命恢复。构建核壳结构纳米晶, 包覆惰性壳层, 可消除表面缺陷、有效抑制向表面的能量传递。Qiu 等研究了包覆不同厚度的 NaYF₄ 壳层的 NaYF₄:Yb, Er 纳米晶上转换发光^[98], 发现随

着壳层厚度的增加,绿光和红光的发光寿命均明显延长(图 12(c))。

通过构建多层壳的核壳结构,可控制纳米晶中稀土离子的能量传递路径,进而调控其发光寿命。Zhang 等合成了以 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb,Tm}$ 为核, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$ 、 $\text{NaNdF}_4:\text{Yb}$ 、 NaYF_4 依次为壳层的核壳结构纳米晶(图 13)^[99]。如图所示,通过增加

$\text{NaYF}_4:\text{Yb}$ 能量传递层的厚度,增加了通过 Yb-Yb 网络传递能量的时间,使发光寿命延长;而减少中间层的 Yb³⁺ 离子的掺杂浓度,可增加 Yb-Yb 之间的平均距离,降低 Yb-Yb 之间的能量传递速率,延长光吸收到发射的平均时间,也延长了上转换发光寿命。该调控方法不会损失纳米晶的发光强度,但合成控制相对复杂。

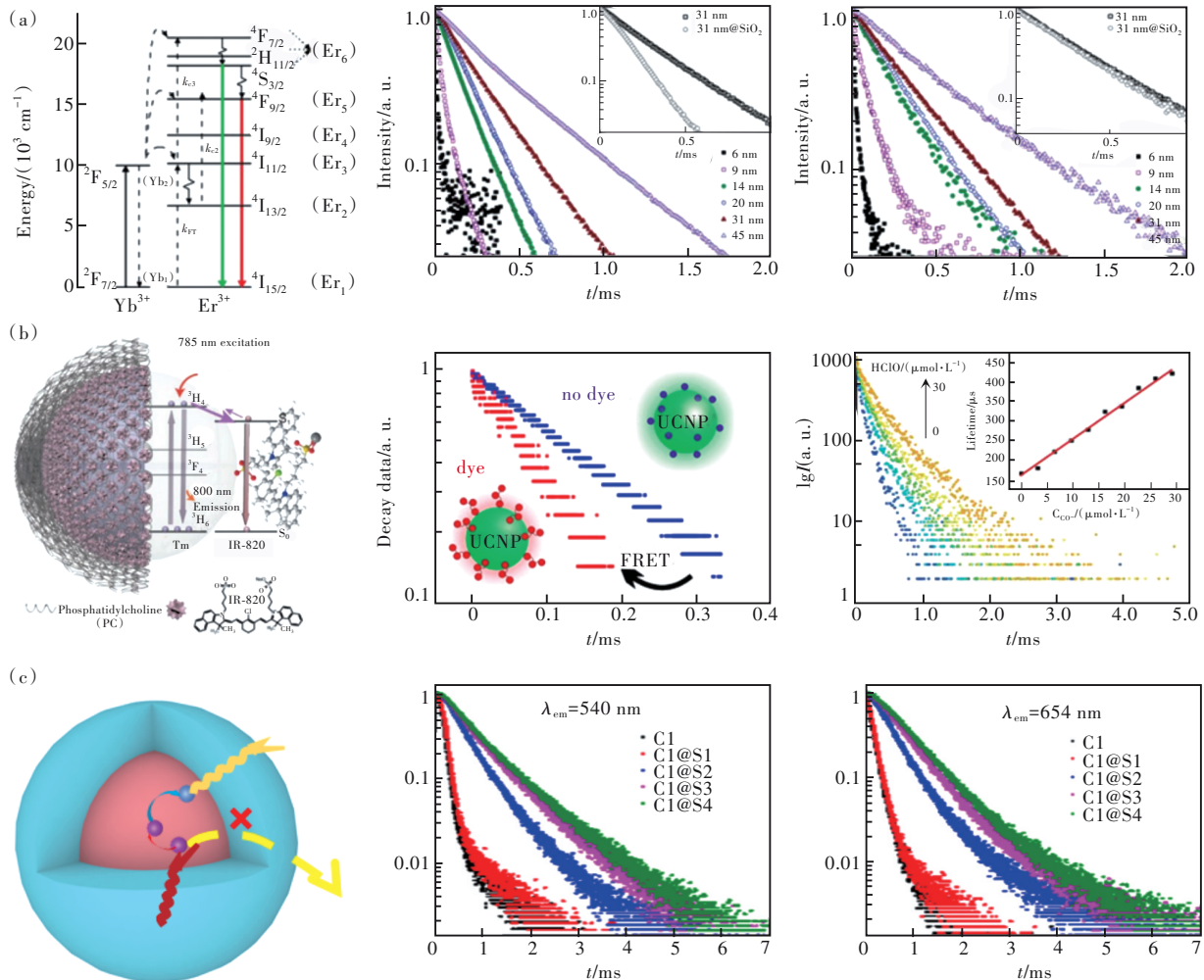


图 12 (a) $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 稀土纳米晶尺寸对绿光(中)、红光发射寿命(右)的影响^[96]; (b) $\text{NaYF}_4:\text{Tm}@$ IR-820 复合结构中(左),利用荧光共振转移过程调控稀土纳米晶发光寿命示意图(中)^[97],检测生物体系中 HClO 含量(右); (c) 壳层厚度对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 纳米晶绿光发光寿命(中)和红光发光寿命(右)的影响^[98]。

Fig. 12 (a) Influence of size on the emission lifetime of green (middle) and red emission (right)^[96] of $\text{YF}_4:\text{Yb,Er}$ nanocrystals. (b) $\text{NaYF}_4:\text{Tm}@$ IR-820 composite structure (left), schematic diagram of luminescence lifetime regulating by fluorescence resonance transfer (middle)^[97], and detection of HClO content in biological system (right). (c) Effect of shell thickness on green (middle) and red (right) emission lifetime of $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ nanocrystals^[98].

2. 6. 3 改变压力

与上转换发光类似,通过压力改变纳米晶中稀土离子之间的平均距离,进而影响其发光寿命。Lis 等将立方相 $\text{SrF}_2:\text{Yb,Er}$ 的体系压力由 0.03 GPa 增加至 5.29 GPa^[100],未发现晶体结构及对称性的变化,但

稀土离子间的平均距离缩短,红光发射寿命从 220 μs 缩减至 130 μs 。撤去压力后,发光寿命恢复(图 14(a))。在该过程中,发光寿命与外加压力成线性变化(图 14(b)),并具有很好的加压-降压循环特性。该研究表明,发光寿命也与体系的压力密切关联。

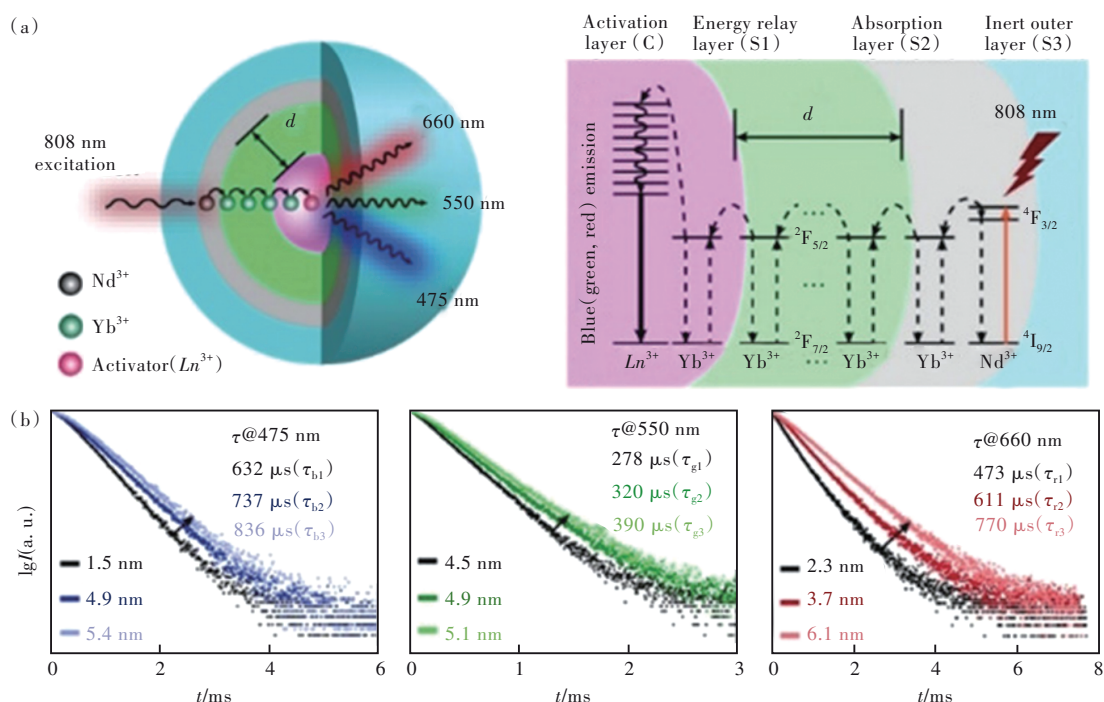


图 13 (a)多层核壳结构 NaGdF₄:Yb,Tm@NaYF₄:Yb@NaNdF₄:Yb@NaYF₄的能量传递示意图;(b)改变 NaYF₄:Yb 层的厚度对 475,550,660 nm 发光的寿命调控^[99]。

Fig.13 (a) A schematic design and simplified energy transfer mechanisms of the NaGdF₄:Yb, Tm@NaYF₄:Yb@NaNdF₄:Yb@NaYF₄ nanoparticles for photon upconversion. (b) NaYF₄:Yb thickness dependent decay curves of the blue, green, red upconversion emissions^[99].

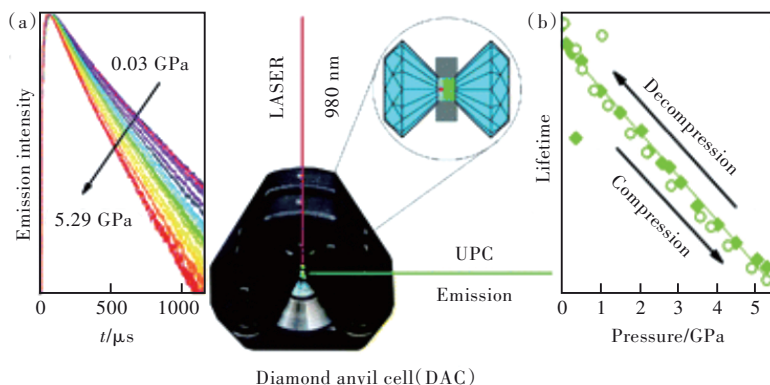


图 14 (a)压力下 SrF₂:Yb,Er 纳米晶上转换发光寿命变化;(b)加压-降压循环过程中寿命随压力的变化^[100]。

Fig.14 (a)The variation of upconversion emission lifetime of SrF₂:Yb,Er nanocrystals under pressure. (b)The relationship between the lifetime of applied pressure under compression and depression cycle^[100].

3 总结与展望

在过去的十几年里,人们对稀土纳米晶上转换发光机理和调控研究取得了较大的进展。稀土上转换发光除与激发光强度关联外,发光离子的种类和浓度对上转换发光强度、发光波长都有影响。敏化剂 Yb³⁺ 离子不仅对于近红光的吸收很重要,其间的能量传递及其与分散介质的化学键振动耦合也影响上转换发光的强度。Yb³⁺ 离子的浓度还影响其与激活剂的能量传递,改变上转换发

光的波长和各波长发光的比例;激活剂离子及其与其他离子的能量传递、交叉弛豫等过程都影响了上转换发光的强度与波长。现行的通过基质组成和结构、稀土离子的种类和浓度选择是获得适宜上转换发光的通用策略。

针对稀土上转换发光强度较弱、效率低的问题,核壳结构纳米晶可减少无辐射弛豫能量损失,提高上转换发光强度。现有工作中多报道了壳层可增强上转换发光,但壳层的厚度与发光强度的

定量关联还需要更清晰的图像和深入的理解。其他的发光增强方式,如贵金属表面局域电场或贵金属耦合的微腔,可显著增强上转换发光,但在微纳尺度上合成特定的复合结构、实现微腔与纳米晶的强耦合仍是具有挑战的问题。

与常见的发光猝灭不同,提高环境温度可以在一定程度上增强上转换发光,但其机理或途径仍有待商榷。有机染料分子或量子点与稀土纳米晶复合后的表面能态杂化,将诱导更多激发态的电子到达三重态,提高其对稀土纳米晶发光的敏化效率,或可更大范围实现激发波长调节、激发效率提高。尽管有机染料的稳定性、三态猝灭和浓度猝灭等问题仍有待克服,但无机-有机界面上的能量转移及其与稀土上转换发光过程的耦合设计仍有很大的空间。

稀土离子较长的发光寿命也引起了人们在时域维度对上转换发光研究的关注。除纳米晶的尺寸、结构和组成外,核壳结构的设计在其中发挥了重要作用。稀土离子的浓度及壳层中稀土离子能量传递路径等都直接或间接影响了稀土上转换发光的寿命。基于对稀土上转换发光机制的理解,除利用纳米晶进行波长和寿命多重编码的生物标记检测研究外,稀土上转换发光纳米晶在微纳激光^[101-103]、超分辨成像^[104-107]等领域已展现出更广的研究和应用空间,将会引起不同领域研究者的更多关注。

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.20230131>.

参 考 文 献:

- [1] DIEKE G H. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* [M]. New York: John Wiley & Sons, 1968.
- [2] KAMINSKII A A. Achievements in the field of physics and spectroscopy of activated laser crystals [J]. *Phys. Status Solidi (A)*, 1985, 87(1): 11-57.
- [3] BÜNZLI J C G. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging [J]. *Chem. Rev.*, 2010, 110(5): 2729-2755.
- [4] AUZEL F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids [J]. *Chem. Rev.*, 2004, 104(1): 139-174.
- [5] BLOEMBERGEN N. Solid state infrared quantum counters [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1959, 2(3): 84-85.
- [6] AUZEL F. Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre [J]. *C. R. Acad. Sci. Paris B*, 1966, 262: 1016-1019.
- [7] AUZEL F. History of upconversion discovery and its evolution [J]. *J. Lumin.*, 2020, 223: 116900-1-7.
- [8] OVSYANKIN V V, FEOFILOV P P. Mechanism of summation of electronic excitations in activated crystals [J]. *J. Exp. Theor. Phys. Lett.*, 1966, 3: 322.
- [9] AUZEL F, PECILE D. Comparison and efficiency of materials for summation of photons assisted by energy transfer [J]. *J. Lumin.*, 1973, 8(1): 32-43.
- [10] AUZEL F, PECILE D, MORIN D. Rare earth doped vitroceraamics: new, efficient, blue and green emitting materials for infrared up-conversion [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1975, 122(1): 101-107.
- [11] WANG H Q, BARENTSCHUK M, OSVET A, *et al.* Rare-earth ion doped up-conversion materials for photovoltaic applications [J]. *Adv. Mater.*, 2011, 23(22-23): 2675-2680.
- [12] HUANG X Y, HAN S Y, HUANG W, *et al.* Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42(1): 173-201.
- [13] ZHOU J, LIU Z, LI F Y. Upconversion nanophosphors for small-animal imaging [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41(3): 1323-1349.
- [14] WANG F, BANERJEE D, LIU Y S, *et al.* Upconversion nanoparticles in biological labeling, imaging, and therapy [J]. *Analyst*, 2010, 135(8): 1839-1854.
- [15] CAPOBIANCO J A, VETRONE F, D'ALELIO T, *et al.* Optical spectroscopy of nanocrystalline cubic Y₂O₃:Er³⁺ obtained by combustion synthesis [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, 2(14): 3203-2307.
- [16] CHIVIAN J S, CASE W E, EDEN D D. The photon avalanche: a new phenomenon in Pr³⁺-based infrared quantum counters [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1979, 35(2): 124-125.
- [17] WANG F, DENG R R, WANG J, *et al.* Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles [J]. *Nat. Mater.*, 2011, 10(12): 968-973.
- [18] MAI H X, ZHANG Y W, SUN L D, *et al.* Highly efficient multicolor up-conversion emissions and their mechanisms of

- monodisperse $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er}$ core and core/shell-structured nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111(37): 13721-13729.
- [19] WEI W, ZHANG Y, CHEN R, *et al.* Cross relaxation induced pure red upconversion in activator-and sensitizer-rich lanthanide nanoparticles [J]. *Chem. Mater.*, 2014, 26(18): 5183-5186.
- [20] QIU H L, CHEN G Y, FAN R W, *et al.* Intense ultraviolet upconversion emission from water-dispersed colloidal $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ rhombic nanodisks [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(2): 753-757.
- [21] WANG M, MI C C, ZHANG Y X, *et al.* NIR-responsive silica-coated $\text{NaYbF}_4:\text{Er/Tm/Ho}$ upconversion fluorescent nanoparticles with tunable emission colors and their applications in immunolabeling and fluorescent imaging of cancer cells [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(44): 19021-19027.
- [22] CHEN G Y, LIU H C, SOMESFALEAN G, *et al.* Upconversion emission tuning from green to red in $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -codoped NaYF_4 nanocrystals by tridoping with Ce^{3+} ions [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(38): 385704-1-6.
- [23] CHAN E M, HAN G, GOLDBERG J D, *et al.* Combinatorial discovery of lanthanide-doped nanocrystals with spectrally pure upconverted emission [J]. *Nano Lett.*, 2012, 12(7): 3839-3845.
- [24] WANG J, WANG F, WANG C, *et al.* Single-band upconversion emission in lanthanide-doped KMnF_3 nanocrystals [J]. *Angew. Chem. Intl. Ed.*, 2011, 50(44): 10369-10372.
- [25] 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.
- [26] YI G S, CHOW G M. Water-soluble $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er(Tm)}/\text{NaYF}_4/\text{polymer}$ core/shell/shell nanoparticles with significant enhancement of upconversion fluorescence [J]. *Chem. Mater.*, 2007, 19(3): 341-343.
- [27] HAN S Y, DENG R R, XIE X J, *et al.* Enhancing luminescence in lanthanide-doped upconversion nanoparticles [J]. *Angew. Chem. Intl. Ed.*, 2014, 53(44): 11702-11715.
- [28] WANG F, WANG J, LIU X G. Direct evidence of a surface quenching effect on size-dependent luminescence of upconversion nanoparticles [J]. *Angew. Chem. Intl. Ed.*, 2010, 49(41): 7456-7460.
- [29] JOHNSON N J J, KORINEK A, DONG C H, *et al.* Self-focusing by ostwald ripening: a strategy for layer-by-layer epitaxial growth on upconverting nanocrystals [J]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2012, 134(27): 11068-11071.
- [30] ZHANG F, CHE R C, LI X M, *et al.* Direct imaging the upconversion nanocrystal core/shell structure at the subnanometer level: shell thickness dependence in upconverting optical properties [J]. *Nano Lett.*, 2012, 12(6): 2852-2858.
- [31] WANG Y F, SUN L D, XIAO J W, *et al.* Rare-earth nanoparticles with enhanced upconversion emission and suppressed rare-earth-ion leakage [J]. *Chem. Eur. J.*, 2012, 18(18): 5558-5564.
- [32] DONG H, SUN L D, LI L D, *et al.* Selective cation exchange enabled growth of lanthanide core/shell nanoparticles with dissimilar structure [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(51): 18492-18495.
- [33] WANG F, LIU X G. Upconversion multicolor fine-tuning: visible to near-infrared emission from lanthanide-doped NaYF_4 nanoparticles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(17): 5642-5643.
- [34] CHEN G Y, SHEN F, OHULCHANSKY T Y, *et al.* ($\alpha\text{-NaYbF}_4:\text{Tm}^{3+}$)/ CaF_2 core/shell nanoparticles with efficient near-infrared to near-infrared upconversion for high-contrast deep tissue bioimaging [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(9): 8280-8287.
- [35] YIN A X, ZHANG Y W, SUN L D, *et al.* Colloidal synthesis and blue based multicolor upconversion emissions of size and composition controlled monodisperse hexagonal $\text{NaYF}_4:\text{Yb, Tm}$ nanocrystals [J]. *Nanoscale*, 2010, 2(6): 953-959.
- [36] WANG J, DENG R R, MACDONALD M A, *et al.* Enhancing multiphoton upconversion through energy clustering at sub-lattice level [J]. *Nat. Mater.*, 2014, 13(2): 157-162.
- [37] CHEN G Y, LIU H C, LIANG H J, *et al.* Upconversion emission enhancement in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -codoped Y_2O_3 nanocrystals by tridoping with Li^+ ions [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(31): 12030-12036.
- [38] FAN S H, GAO G J, SUN S Y, *et al.* Absolute up-conversion quantum efficiency reaching 4% in $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ micro-cylinders achieved by Li^+/Na^+ ion-exchange [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(20): 5453-5461.
- [39] LIANG H J, ZHENG Y D, CHEN G Y, *et al.* Enhancement of upconversion luminescence of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ nanocrystals by codoping $\text{Li}^+-\text{Zn}^{2+}$ [J]. *J. Alloys Compd.*, 2011, 509(2): 409-413.
- [40] JIANG L, XIAO S, YANG X, *et al.* Enhancement of up-conversion luminescence in $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ by co-doping with Li^+ or Bi^{3+} [J]. *Appl. Phys. B*, 2012, 107(2): 477-481.
- [41] NIU N, HE F, GAI S L, *et al.* Rapid microwave reflux process for the synthesis of pure hexagonal $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Ln}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$) and its enhanced UC luminescence [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(40): 21613-21623.

- [42] RAMASAMY P, CHANDRA P, RHEE S W, *et al.* Enhanced upconversion luminescence in NaGdF₄:Yb, Er nanocrystals by Fe³⁺ doping and their application in bioimaging [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(18): 8711-8717.
- [43] SON D H, HUGHES S M, YIN Y D, *et al.* Cation exchange reactions in ionic nanocrystals [J]. *Science*, 2004, 306(55698): 1009-1012.
- [44] POWELL A E, HODGES J M, SCHAAK R E. Preserving both anion and cation sublattice features during a nanocrystal cation-exchange reaction: synthesis of metastable wurtzite-type CoS and MnS [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(2): 471-474.
- [45] CHAKRABORTY P, JIN Y, BARROWS C J, *et al.* Kinetics of isoivalent (Cd²⁺) and alioivalent (In³⁺) cation exchange in Cd_{1-x}Mn_xSe nanocrystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(39): 12885-12893.
- [46] DE TRIZIO L, MANNA L. Forging colloidal nanostructures *via* cation exchange reactions [J]. *Chem. Rev.*, 2016, 116(18): 10852-10887.
- [47] ZHOU Z G, YU M X, YANG H, *et al.* FRET-based sensor for imaging chromium (Ⅲ) in living cells [J]. *Chem. Commun.*, 2008(29): 3387-3389.
- [48] ANDREWS D L. A unified theory of radiative and radiationless molecular energy transfer [J]. *Chem. Phys.*, 1989, 135(2): 195-201.
- [49] SELVIN P R, HEARST J E. Luminescence energy transfer using a terbium chelate: improvements on fluorescence energy transfer [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1994, 91(21): 10024-10028.
- [50] JARES-ERIJMAN E A, JOVIN T M. FRET imaging [J]. *Nat. Biotechnol.*, 2003, 21(11): 1387-1395.
- [51] ARON A T, LOEHR M O, BOGENA J, *et al.* An endoperoxide reactivity-based FRET probe for ratiometric fluorescence imaging of labile iron pools in living cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(43): 14338-14346.
- [52] DAY R N, TAO W, DUNN K W. A simple approach for measuring FRET in fluorescent biosensors using two-photon microscopy [J]. *Nat. Protocols*, 2016, 11(11): 2066-2080.
- [53] ZOU W Q, VISSER C, MADURO J A, *et al.* Broadband dye-sensitized upconversion of near-infrared light [J]. *Nat. Photonics*, 2012, 6(8): 560-564.
- [54] WU X, LEE H, BILSEL O, *et al.* Tailoring dye-sensitized upconversion nanoparticle excitation bands towards excitation wavelength selective imaging [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(44): 18424-18428.
- [55] WU X, ZHANG Y W, TAKLE K, *et al.* Dye-sensitized core/active shell upconversion nanoparticles for optogenetics and bioimaging applications [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 1060-1066.
- [56] YIN D G, LIU Y M, TANG J X, *et al.* Huge enhancement of upconversion luminescence by broadband dye sensitization of core/shell nanocrystals [J]. *Dalton Trans.*, 2016, 45(34): 13392-13398.
- [57] CHEN G Y, OHULCHANSKY T Y, KUMAR R, *et al.* Ultrasmall monodisperse NaYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺ nanocrystals with enhanced near-infrared to near-infrared upconversion photoluminescence [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(6): 3163-3168.
- [58] WEI W, CHEN G Y, BAEV A, *et al.* Alleviating luminescence concentration quenching in upconversion nanoparticles through organic dye sensitization [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(46): 15130-15133.
- [59] SHAO W, CHEN G Y, KUZMIN A, *et al.* Tunable narrow band emissions from dye-sensitized core/shell/shell nanocrystals in the second near-infrared biological window [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(50): 16192-16195.
- [60] GARFIELD D J, BORYS N J, HAMED S M, *et al.* Enrichment of molecular antenna triplets amplifies upconverting nanoparticle emission [J]. *Nat. Photonics*, 2018, 12(7): 402-407.
- [61] WEN S H, ZHOU J J, SCHUCK P J, *et al.* Future and challenges for hybrid upconversion nanosystems [J]. *Nat. Photonics*, 2019, 13(12): 828-838.
- [62] HENS Z. Economical routes to colloidal nanocrystals [J]. *Science*, 2015, 348(6240): 1211-1212.
- [63] MARTÍN-RODRÍGUEZ R, GEITENBEEK R, MEIJERINK A. Incorporation and luminescence of Yb³⁺ in CdSe nanocrystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135(37): 13668-13671.
- [64] CHAKRABORTY A, DEBNATH G H, AHIR M, *et al.* Towards the realization of luminescence from visible emitting trivalent lanthanides (Sm, Eu, Tb, Dy) in polar zinc sulfide nanoparticles: evaluation of *in vitro* cytotoxicity [J]. *RSC Adv.*, 2016, 6(49): 43304-43315.
- [65] DONG H, SUN L D, WANG Y F, *et al.* Photon upconversion in Yb³⁺-Tb³⁺ and Yb³⁺-Eu³⁺ activated core/shell nanoparticles with dual-band excitation [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(19): 4186-4192.
- [66] CHEN G Y, OHULCHANSKY T Y, KACHYNSKI A, *et al.* Intense visible and near-infrared upconversion photoluminescence in colloidal LiYF₄:Er³⁺ nanocrystals under excitation at 1 490 nm [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(6): 4981-4986.

- [67] ZHAN Q Q, QIAN J, LIANG H J, *et al.* Using 915 nm laser excited $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -doped NaYbF_4 upconversion nanoparticles for *in vitro* and deeper *in vivo* bioimaging without overheating irradiation [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(5): 3744-3757.
- [68] WANG Y F, LIU G Y, SUN L D, *et al.* Nd^{3+} -sensitized upconversion nanophosphors: efficient *in vivo* bioimaging probes with minimized heating effect [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(8): 7200-7206.
- [69] LAI J P, ZHANG Y X, PASQUALE N, *et al.* An upconversion nanoparticle with orthogonal emissions using dual NIR excitations for controlled two-way photoswitching [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53(52): 14419-14423.
- [70] LI X M, GUO Z Z, ZHAO T C, *et al.* Filtration shell mediated power density independent orthogonal excitations-emissions upconversion luminescence [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55(7): 2464-2469.
- [71] DONG H, SUN L D, FENG W, *et al.* Versatile spectral and lifetime multiplexing nanoplatform with excitation orthogonalized upconversion luminescence [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(3): 3289-3297.
- [72] CHENG X W, GE H, WEI Y, *et al.* Design for brighter photon upconversion emissions *via* energy level overlap of lanthanide ions [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(11): 10992-10999.
- [73] DREXHAGE K H. Influence of a dielectric interface on fluorescence decay time [J]. *J. Lumin.*, 1970, 102: 693-701.
- [74] KULAKOVICH O, STREKAL N, YAROSHEVICH A, *et al.* Enhanced luminescence of CdSe quantum dots on gold colloids [J]. *Nano Lett.*, 2002, 2(12): 1449-1452.
- [75] ASLAN K, GEDDES C D. Metal-enhanced fluorescence: progress towards a unified plasmon-fluorophore description [M]. GEDDES C D. *Metal-enhanced Fluorescence*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2010.
- [76] DENG W, XIE F, BALTAR H T M C M, *et al.* Metal-enhanced fluorescence in the life sciences: here, now and beyond [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15(38): 15695-15708.
- [77] ASLAN K, GRZYNSKI I, MALICKA J, *et al.* Metal-enhanced fluorescence: an emerging tool in biotechnology [J]. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2005, 16(1): 55-62.
- [78] SABOKTAKIN M, YE X C, OH S J, *et al.* Metal-enhanced upconversion luminescence tunable through metal nanoparticle-nanophosphor separation [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(10): 8758-8766.
- [79] SCHIETINGER S, AICHELE T, WANG H Q, *et al.* Plasmon-enhanced upconversion in single $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped nanocrystals [J]. *Nano Lett.*, 2010, 10(1): 134-138.
- [80] AISAKA T, FUJII M, HAYASHI S. Enhancement of upconversion luminescence of Er doped Al_2O_3 films by Ag island films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(13): 132105-1-3.
- [81] FENG W, SUN L D, YAN C H. Ag nanowires enhanced upconversion emission of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ nanocrystals *via* a direct assembly method [J]. *Chem. Commun.*, 2009(29): 4393-4395.
- [82] WU Y M, XU J H, POH E T, *et al.* Upconversion superburst with sub-2 μs lifetime [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2019, 14(12): 1110-1115.
- [83] KIM Y H, ARUNKUMAR P, KIM B Y, *et al.* A zero-thermal-quenching phosphor [J]. *Nat. Mater.*, 2017, 16(5): 543-550.
- [84] ZHENG K Z, LIU Z Y, LV C J, *et al.* Temperature sensor based on the UV upconversion luminescence of Gd^{3+} in Yb^{3+} - Tm^{3+} - Gd^{3+} codoped NaLuF_4 microcrystals [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1(35): 5502-5507.
- [85] RAFIEI MIANDASHTI A, KORDESCH M E, RICHARDSON H H. Effect of temperature and gold nanoparticle interaction on the lifetime and luminescence of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ upconverting nanoparticles [J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(7): 1864-1869.
- [86] 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.
- [87] LI D H, WANG W R, LIU X F, *et al.* Discovery of non-reversible thermally enhanced upconversion luminescence behavior in rare-earth doped nanoparticles [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(15): 4336-4343.
- [88] 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.
- [89] KING S M, CLAIRE S, TEIXEIRA R I, *et al.* Iridium nanoparticles for multichannel luminescence lifetime imaging, mapping localization in live cancer cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(32): 10242-10249.
- [90] DATTA R, HEASTER T M, SHARICK J T, *et al.* Fluorescence lifetime imaging microscopy: fundamentals and advances in instrumentation, analysis, and applications [J]. *J. Biomed. Opt.*, 2020, 25(7): 071203-1-44.
- [91] HAN X X, SONG E H, ZHOU B, *et al.* Color tunable upconversion luminescent perovskite fluoride with long-/short-lived emissions toward multiple anti-counterfeiting [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(27): 8226-8235.

- [92] YANG T S, SUN Y, LIU Q, *et al.* Cubic sub-20 nm NaLuF₄-based upconversion nanophosphors for high-contrast bioimaging in different animal species [J]. *Biomaterials*, 2012, 33(14): 3733-3742.
- [93] LU Y Q, ZHAO J B, ZHANG R, *et al.* Tunable lifetime multiplexing using luminescent nanocrystals [J]. *Nat. Photonics*, 2014, 8(1): 32-36.
- [94] DENG R R, LIU X G. Tunable lifetime nanocrystals [J]. *Nat. Photonics*, 2014, 8(1): 10-12.
- [95] DING M Y, CHEN D Q, MA D Y, *et al.* Tuning the upconversion luminescence lifetimes of KYb₂F₇:Ho³⁺ nanocrystals for optical multiplexing [J]. *ChemPhysChem*, 2015, 16(18): 3784-3789.
- [96] ZHAO J B, LU Z D, YIN Y D, *et al.* Upconversion luminescence with tunable lifetime in NaYF₄:Yb, Er nanocrystals: role of nanocrystal size [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(3): 944-952.
- [97] KONG M Y, GU Y Y, LIU Y L, *et al.* Luminescence lifetime-based *in vivo* detection with responsive rare earth-dye nanocomposite [J]. *Small*, 2019, 15(46): 1904487-1-7.
- [98] YANG Y, ZHU Y B, ZHOU J J, *et al.* Integrated strategy for high luminescence intensity of upconversion nanocrystals [J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(8): 1930-1936.
- [99] ZHOU L, FAN Y, WANG R, *et al.* High-capacity upconversion wavelength and lifetime binary encoding for multiplexed biodetection [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(39): 12824-12829.
- [100] 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.
- [101] FERNANDEZ-BRAVO A, YAO K Y, BARNARD E S, *et al.* Continuous-wave upconverting nanoparticle microlasers [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2018, 13(7): 572-577.
- [102] SHANG Y F, ZHOU J J, CAI Y J, *et al.* Low threshold lasing emissions from a single upconversion nanocrystal [J] *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 6156-1-7.
- [103] YANG X F, LYU Z Y, DONG H, *et al.* Lanthanide upconverted microlasing: microlasing spanning full visible spectrum to near-infrared under low power, CW pumping [J]. *Small*, 2021, 17(41): 2103140-1-7.
- [104] MEIJERINK A, RABOUW F T. Giant photon avalanches observed in nanoparticles [J]. *Nature*, 2021, 589(7841): 204-205.
- [105] LEE C, XU E Z, LIU Y W, *et al.* Giant nonlinear optical responses from photon-avalanching nanoparticles [J]. *Nature*, 2021, 589(7841): 230-235.
- [106] LIANG Y S, ZHU Z M, QIAO S Q, *et al.* Migrating photon avalanche in different emitters at the nanoscale enables 46th-order optical nonlinearity [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2022, 17(5): 524-530.
- [107] DONG H, SUN L D, YAN C H. Lanthanide-doped upconversion nanoparticles for super-resolution microscopy [J]. *Front. Chem.*, 2021, 8: 619377-1-8.



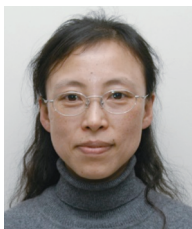
张格(1991-),女,河南焦作人,博士,2019年于北京大学获得博士学位,主要从事稀土纳米材料的发光敏化途径的研究。

E-mail: gezhang@pku.edu.cn



严纯华(1961-),男,江苏如皋人,博士,教授,1988年于北京大学获得博士学位,2011年遴选为中国科学院院士,2012年遴选为发展中国家科学院院士,主要从事稀土功能材料化学、稀土分离及产业化研究。

E-mail: yan@lzu.edu.cn



孙聆东(1969-),女,黑龙江齐齐哈尔人,博士,教授,1996年于中国科学院长春物理研究所获得博士学位,主要从事稀土材料化学、等离激元纳米结构及其在生物检测与成像中的应用研究。

E-mail: sun@pku.edu.cn