

文章编号: 1000-7032(2024)03-0383-16

稀土激活的荧光热增强材料研究进展

陈 瑞^{1,2,3†}, 刘 瑞^{1,2,3†}, 王鹏飞², 林 航^{1,2*}, 程 遥^{1,2*}, 王元生²

(1. 福州大学 化学学院, 福建 福州 350108;

2. 中国科学院福建物质结构研究所 中国科学院功能纳米材料结构与组装重点实验室, 福建 福州 350002;

3. 中国科学院大学 福建学院, 福建 福州 350002)

摘要: 自从尺寸依赖的上转换荧光热增强现象在稀土激活的纳米荧光材料中被发现以来, 开发具有显著荧光热增强效应的稀土荧光材料俨然成为了一个研究热点。近期的探索发现荧光热增强效应在非纳米尺度稀土荧光材料体系以及非上转换发光过程中均可实现, 这进一步拓展了这一有趣光学现象的应用场景。本文总结和归纳了稀土激活荧光热增强材料的最新研究进展, 概述了所提出的几类机理以及稀土荧光热增强材料的潜在应用场景, 并展望了该类材料的研究发展方向。

关键词: 稀土激活发光材料; 荧光热增强; 纳米材料; 上转换发光

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20230317

Advances in Luminescence Thermal Enhancement of Rare Earth Activated Phosphors

CHEN Rui^{1,2,3†}, LIU Rui^{1,2,3†}, WANG Pengfei², LIN Hang^{1,2*}, CHENG Yao^{1,2*}, WANG Yuansheng²

(1. School of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. CAS Key Laboratory of Design and Assembly of Functional Nanostructures, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China;

3. Fujian College, University of Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

* Corresponding Authors, E-mail: lingsh@fjirsm.ac.cn; chengyao@fjirsm.ac.cn

Abstract: Since the size-dependent up-conversion fluorescence thermal enhancement phenomenon was found in rare earth-activated nano-fluorescent materials, the development of materials with noteworthy fluorescence thermal enhancement effect has become a research hotspot. Recent explorations have found that the fluorescence thermal enhancement effect can be achieved in non-nanoscale fluorescent material systems and non-up-conversion luminescence processes, which will further expand the application scenarios of this interesting optical phenomenon. In this review, the latest research progress of rare earth-activated fluorescent thermal enhancement materials is summarized. The proposed mechanisms and potential applications of rare earth-activated fluorescent thermal enhancement materials are overviewed, and the research directions are outlooked.

Key words: rare earth activated luminescence materials; luminescence thermal enhancement; nanomaterials; up-conversion luminescence

1 引 言

得益于镧系稀土离子具有窄的发射峰、丰富

的能级结构和长的发光寿命等独特物理性质^[1-4], 镧系掺杂的发光材料在诸多领域得到了广泛应用, 如照明、显示、太阳能电池等光电器件^[5-8]。但

收稿日期: 2023-12-15; 修订日期: 2023-12-27

基金项目: 国家自然科学基金(11974350, 12274408)

Supported by National Natural Science Foundation of China(11974350, 12274408)

†: 共同贡献作者

在实际应用过程中,温度升高导致的发光强度降低可能会严重影响镧系掺杂发光材料的发光性能和使用寿命^[9-12]。近年来,人们在研究材料的发光强度热响应时发现,某些稀土上转换荧光材料具有随温度升高荧光强度显著增加的反常荧光热行为,即荧光热增强效应^[13]。这一发现在令人惊奇的同时,也大大拓展了稀土发光材料的应用潜力,为其在荧光温度传感和防伪等领域的应用提供了新的可能^[14-17]。随着对荧光热增强效应的持续探索,研究人员在纳米颗粒、荧光粉和微晶玻璃等稀土离子激发的荧光材料中均发现了荧光热增强现象,并将荧光热增强现象的发光过程拓展到下转移发光体系,这极大地拓宽了荧光热增强现象所适用的材料体系和发光过程,也激发了广大研究人员对这一反常现象形成机理的研究热情。科研人员从不同角度提出了若干机制,试图对这种基于稀土发光的荧光热增强现象给予全面的解释,但迄今为止对于荧光热增强产生的根源仍存在较大争议。

本文简要概述了针对镧系稀土离子掺杂荧光材料的反常荧光热增强现象及其最新进展,总结了目前反常荧光热增强材料研究中所面临的问题,并对荧光热增强材料的发展前景进行了展望。

2 反常荧光热增强现象

荧光材料中最常见的温度响应现象是荧光热猝灭,即随着温度升高,光致发光强度显著降低。但在某些特殊的稀土激活荧光材料中,发现在高于室温的特定温度范围内,稀土离子上转换发光强度随温度升高而显著增强的现象。值得注意的是,这些稀土激活材料在荧光热增强的温度循环重复性方面表现出很大的差异。在稀土纳米荧光材料中,表现出荧光热增强现象的温度范围可从室温升至423 K,但是加热-冷却循环后并不一定具备较好的循环重复性。这可能是由于加热过程中,温度过高会导致纳米颗粒表面的有机部分烧结和分解,纳米颗粒之间发生团聚,最终改变纳米结构^[18]。相比之下,在稀土掺杂的块体荧光材料中,具有荧光热增强效应的温度范围可从室温升至573 K,并在加热-冷却循环后仍表现出良好的循环重复性^[19]。

在稀土激活的荧光纳米材料中发现的荧光热增强现象具有显著的尺寸依赖性。这种尺寸依赖性表现为两个方面:首先,只有当纳米材料的尺寸

小于某个临界尺寸时,荧光热增强现象才开始出现;其次,在一定的尺寸范围内,荧光热增强的幅度随着尺寸的减小而增大。一个典型的例子是邵起越课题组对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶发光强度与温度的关系研究。从25 °C升至125 °C,在975 nm激发下,只有小尺寸的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶(< 30 nm)表现出上转换发光热增强现象,而且随着尺寸的减小,荧光热增强的幅度增加;当粒径超过32 nm时,荧光热增强现象消失,纳米晶表现为正常的荧光热猝灭^[13]。王元生课题组对稀土掺杂氟化物纳米晶荧光热行为的尺寸依赖性进行了补充,他们发现纳米晶上转换荧光热增强的幅度并非随尺寸的减小而一直单调递增。当粒径小于某一特定数值时(对于 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$,这一数值约为7 nm),纳米颗粒的荧光热增强幅度随粒径进一步减小而开始逐步降低^[20]。

除了尺寸因素外,稀土激活纳米材料荧光热增强的幅度还与多个因素相关,包括表面配体、基质晶格、敏化剂的浓度、纳米结构等。例如,王锋课题组发现,油酸配体的包覆与否决定着 $\text{NaYbF}_4:\text{Er}^{3+}@/\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}$ 纳米颗粒的上转换荧光热增强现象是否发生。当温度从298 K升高至473 K,表面包裹油酸的纳米晶在523, 542, 657 nm处的发光峰均呈现荧光热增强现象,其强度分别提高了7.27倍、2.44倍和4.74倍;而表面无油酸覆盖的纳米晶却表现出正常的上转换发光热猝灭^[21]。雷磊课题组研究了基质晶格对纳米晶荧光热增强效应的影响。在980 nm激发下,当温度从303 K升至583 K时, $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶的上转换发光强度增强4.5倍。当引入高浓度的 Ca^{2+} (20%)后(纳米晶尺寸不变),基质晶格发生局部收缩,引起 Er^{3+} 所处的晶格位点对称性改变,导致 Er^{3+} 激发态f-f辐射跃迁几率增大(发光增强),但其上转换荧光出现显著的热猝灭^[22]。金大勇课题组发现 Yb^{3+} 浓度的变化在很大程度上影响了纳米晶上转换荧光热增强的幅度:在980 nm激发下,从室温升温至453 K, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 纳米颗粒的蓝光上转换荧光热增强幅度随着 Yb^{3+} 浓度的增加显著提升,当 Yb^{3+} 的掺杂浓度为49%时,实现了高达2 000倍的荧光热增强^[23]。郝树伟课题组发现纳米晶的形貌结构对其荧光热增强行为产生了重要影响。当温度从303 K升高至463 K时,980 nm激发下,球型 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}@/\text{NaYF}_4$ 核壳纳米颗

粒表现为荧光猝灭;而 $\text{KLu}_2\text{F}_7:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ @ KLu_2F_7 二维纳米片实现了304倍的上转换荧光热增强,其中 Er^{3+} 在523 nm处的荧光热增强约820倍^[24]。

一般而言,稀土离子的荧光寿命随温度升高趋于缩短。然而,对于具有荧光热增强效应的稀土激活纳米材料,某些特殊稀土能级的荧光寿命随着温度升高而延长。邵起越等发现,从25 °C升温至150 °C的过程中,在970 nm激发下, $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 纳米颗粒中 Yb^{3+} 的下转移发射强度和 Ho^{3+} 的上转换发射强度均有显著增加,不仅如此, Ho^{3+} 在($^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$)540 nm处的荧光寿命和 Yb^{3+} 的下转移荧光寿命也随温度升高发生了不同程度的延长^[25]。此外,在上文中提及的二维 $\text{KLu}_2\text{F}_7:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ @ KLu_2F_7 纳米片中, Er^{3+} 在 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 处跃迁的荧光寿命从303 K的249 μs 延长至463 K的387 μs ^[24]。

与稀土纳米材料不同,具有荧光热增强效应的稀土激活的体相材料除了不具备尺寸依赖的特性外,其荧光热增强特性通常表现出更宽的温度范围和更稳定的温度循环重复性。廖金生等合成了 $\text{ZrSc}(\text{WO}_4)_2\text{PO}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 荧光粉,发现在980 nm激发下,当温度从298 K升高至573 K,该荧光粉的上转换发光和近红外II区下转移发射实现同步热增强,分别为8倍和7倍^[26]。该荧光粉的荧光热行为显著优于纳米荧光材料。一方面,具有荧光热增强效应的温度范围(298~573 K)远超出一般纳米材料所具有荧光热增强效应的温度范围(303~423 K),另一方面,荧光粉材料在多次加热-冷却循环后,仍表现出良好的发光温度稳定性。

即使对于同一个材料,不同光源激发下的荧光热行为也有显著差异。曹永泽研究团队发现,在不同激发光源照射下, $\text{Cs}_2\text{Bi}_2\text{Sr}(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)_2:\text{Er}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 荧光粉中 Er^{3+} 和 Nd^{3+} 的荧光热响应不一致。当温度从303 K升高至723 K,在808, 980, 1 550 nm分别激发下, Nd^{3+} 在576, 588, 608 nm处的发光强度均有显著增加。在808 nm和1 550 nm分别激发下, Er^{3+} 在522 nm、659 nm处的发光强度均增加;而980 nm激发时, Er^{3+} 在522 nm处的发光表现为热猝灭^[27]。升温时,在同一个激活剂离子中不同发光峰的强度变化也不一致,即某一发光峰的荧光热增强幅度显著,而其他发光峰的荧光热增强幅度较小或是热猝灭。邹华课题组发

现,在808 nm激发下,当温度从310 K升高至670 K时, $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 荧光粉中 Er^{3+} 在524 nm($^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$)和559 nm($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$)处的荧光热增强幅度显著不同,利用稀土离子发光峰之间显著的热行为差异可制备具有高灵敏度的温度传感材料^[28]。

荧光热增强现象并不局限于上转换发光过程,也存在于某些下转移发光过程中。杨正文研究团队制备了 $\text{Yb}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$ 荧光粉材料,在980 nm激发下,当温度从293 K升高至573 K时,除了 Er^{3+} 在525 nm、860 nm处实现了27.85倍和7.17倍的上转换荧光热增强, Er^{3+} 在1 550 nm处的下转移发光也实现了87倍的荧光热增强^[29]。杨延强课题组研究了 Ce^{3+} 在钇铝石榴石($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)中的发光特性。在527 nm激发下,当温度从297 K升高至493 K时, Ce^{3+} 的反斯托克斯(490~515 nm)和斯托克斯(550~680 nm)发射都有显著的荧光热增强^[30]。

荧光热增强效应已经在各类稀土发光过程中被发现,并受到多种因素的影响,包括材料的尺寸、表面化学、晶体结构、稀土离子的浓度和类型以及激发光源的特性等。这一系列新现象的出现为稀土发光材料的性能开发提供了新视角,也为稀土发光理论的发展提供了新的素材。

3 荧光热增强效应机理

3.1 声子辅助能量传递机理

声子是晶体原子热运动的能量量子,对于激活中心的激发态而言,声子是导致无辐射弛豫的主要原因^[31]。由于声子的数量、密度都与温度正相关,温度越高,激发态无辐射弛豫的概率增加,辐射几率随之下降,从而发生荧光猝灭^[34]。因此,为追求高的荧光效率,我们希望声子能量尽量小,以降低其对辐射几率的负面影响^[35-36]。然而,声子并非总是对荧光的输出产生消极的影响。对于不同稀土离子间的能量传递,声子可以起到弥补能量失配的作用,从而提升能量传递效率^[30]。一个典型的例子就是在 $\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 双掺体系中,尽管 Yb^{3+} 的 $^3\text{F}_{5/2}$ 能级与 Nd^{3+} 的 $^4\text{F}_{3/2}$ 能级之间存在能级差(约1 000 cm^{-1}),但仍可通过吸收基质晶格的声子能量辅助完成 $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ 的能量传递过程,从而实现单光子过程的反斯托克斯发射。当基质晶格能量较为合适时,环境温度的升高将显著促进这一过程的发生^[37]。根据这种声子辅助能量传

递机制(图 1(a)),徐旭辉和余雪团队制备了 $\text{KGaGeO}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 荧光粉,实现了 Nd^{3+} 在单光子过程中显著的反斯托克斯发射热增强。在 980 nm 激发下,环境温度升高至 653 K 时, Nd^{3+} 的 ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ (874 nm) 和 ${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ (815 nm) 跃迁的发射强度分别是 293 K 时的 4 倍和 39 倍,并且 ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ (750 nm) 跃迁的发射强度更是增加至初始室温下发射强度的 166 倍^[31]。

由于纳米晶具有极大的比表面积,其表面状态对荧光过程的影响是不可忽视的。纳米晶表面所吸附的分子有可能提供能量与基质晶格振动存在显著差异的声子,可称之为表面声子。金大勇团队提出这种表面声子可以在稀土激活的纳米材

料中起到辅助实现上转换荧光过程的重要作用。他们假设,在 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ 纳米粒子中,表面分子与敏化离子(Yb^{3+})之间形成了局部耦合的螯合物 $[\text{Yb}\cdots\text{O}]$ (图 1(b)),并借此产生特定的表面声子,这种表面声子既可以辅助敏化离子和激活离子之间的能量传递,又可以通过协助特定激发态能级间的无辐射弛豫来促进多光子上转换过程的实现。重要的是,较高的温度(高于室温)有利于该配合物及其表面声子的形成,从而激活暗区中的敏化离子和发光离子,增强荧光发射^[23]。同时,随着纳米颗粒尺寸的减小,比表面积增大,有利于形成更多的 $[\text{Yb}\cdots\text{O}]$ 螯合物参与辅助上转换发光,进而导致更显著的荧光热增强。

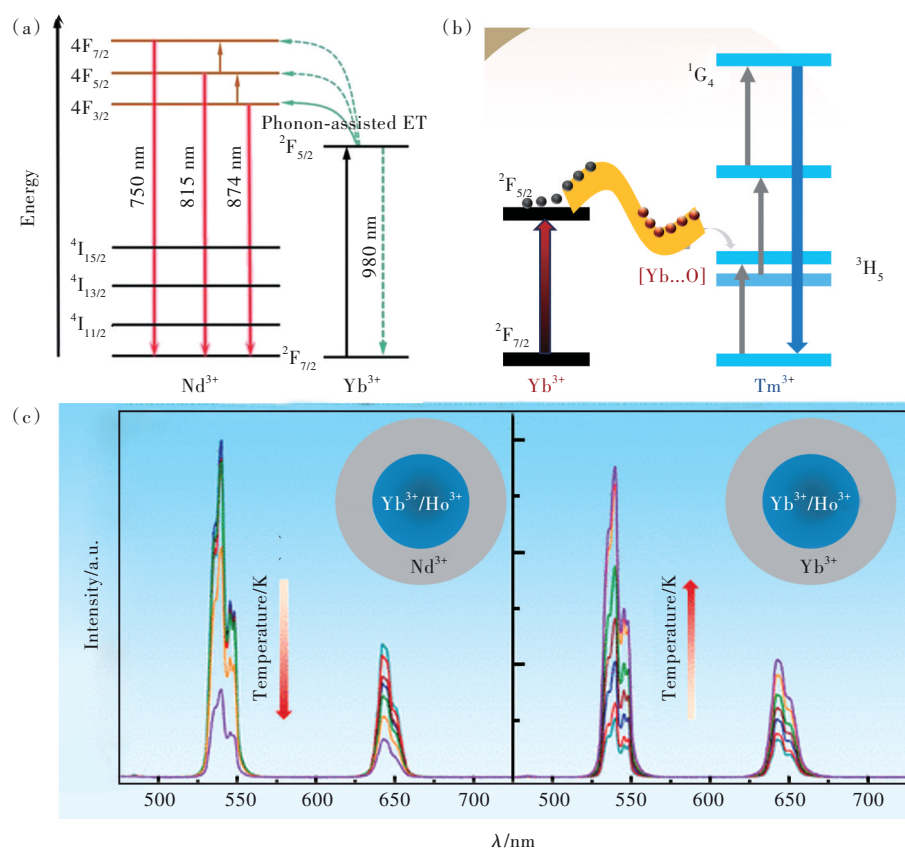


图 1 (a) $\text{KGaGeO}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 的声子辅助反斯托克斯发射原理示意图^[31]; (b) Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 在 $[\text{Yb}\cdots\text{O}]$ 配体声子辅助下的能量传递示意图^[23]; (c) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}@/\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}@/\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ 核壳纳米颗粒在升温过程中的上转换发光强度变化^[32]

Fig.1 (a) Schematic mechanism of the phonon-assisted anti-Stokes emission of $\text{KGaGeO}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$. (b) The energy transfer diagram of Yb^{3+} and Tm^{3+} assisted by $[\text{Yb}\cdots\text{O}]$ ligand phonons^[23]. (c) Upconversion luminescence intensity changes of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}@/\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ and $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}@/\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ core/shell nanoparticles during heating process^[32]

3.2 升温缓解表面猝灭机理

众所周知,纳米荧光材料的发光强度随着纳米颗粒尺寸的减小而降低,这主要与纳米颗粒的荧光表面猝灭效应有关^[38-39]。因此,如果荧光表面

猝灭能够随着温度的升高而被抑制,则可能表现出荧光热增强。由于水分子中羟基的拉伸振动能 ($3\ 200\sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$) 与 Yb^{3+} 的 ${}^2\text{F}_{5/2}$ 到 ${}^2\text{F}_{7/2}$ 能级差 ($\sim 10\ 200\ \text{cm}^{-1}$) 有很好的匹配,羟基对 Yb^{3+} 的荧光

过程具有显著的猝灭作用, 仅需 3 个水分子即可猝灭 1 个 Yb^{3+} 的激发态能量, 从而显著降低 Yb^{3+} 敏化的上转换效率^[40]。基于此, 邵起越课题组研究了一系列 Yb^{3+} 离子参与的上转换荧光热增强现象并提出有关热致表面水分子解吸附抑制表面猝灭的理论^[41]。该团队提出高浓度掺杂的 Yb^{3+} 离子可将能量从纳米颗粒内部迁移至表面, 从而被表面吸附的水分子猝灭。在升温过程中, 表面的水分子逐渐脱附, 有效抑制了纳米颗粒的表面猝灭, 进而表现出荧光热增强。并且纳米材料中的荧光热增强现象表现出显著的尺寸依赖性, 具体表现为小尺寸纳米晶的比表面积较大, 由 Yb^{3+} 敏化的小尺寸上转换发光纳米晶易被表面吸附的水分子严重猝灭而导致发光强度降低, 随着温度升高表面水分子脱附, 小尺寸纳米晶表现出更强的荧光热增强幅度。为了进一步验证该理论, 该团队对 Yb^{3+} 和 Nd^{3+} 敏化的活性核@活性壳纳米颗粒进行了对比测试。研究结果表明, 从 30 °C 升高至 200 °C 时, 由 Yb^{3+} 敏化的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ 纳米颗粒, 其发光强度呈现增强的趋势; 反之, 由于 $\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ 阻碍了由 Yb^{3+} 到表面猝灭点的能量迁移通道, 使得 Nd^{3+} 敏化的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/$

$\text{Ho}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{Nd}^{3+}$ 纳米颗粒表现出正常的荧光热猝灭(图 1(c))^[32]。

张家骅课题组分别研究了空气气氛和真空环境下, 纳米晶在加热-冷却循环过程中发光强度的变化^[42]。在加热阶段(300~450 K), 空气和真空中的纳米晶都有荧光热增强现象。在冷却阶段(450~300 K), 由于空气中存在大量水分子, 这些水分子被纳米颗粒表面再次吸收, 导致发光强度减弱(图 2(a))。然而, 在升温时, 表面猝灭被有效抑制而导致的荧光热增强和升温无辐射弛豫加剧导致的荧光热猝灭是共同存在的过程。由于真空中存在的水分子极少, 停止加热后, 表面无法再次吸收水分子, 不再发生水分子主导的荧光表面猝灭。并且随着温度的降低, 缓解了升温导致的热猝灭作用, 所以在真空中冷却时荧光强度持续增强(图 2(b))^[43]。但是, 在 Ln^{3+} 与水分子之间相互作用的理论上, 该团队与邵起越团队持有不同的观点。邵起越团队提出, 长寿命能量状态的 Yb^{3+} 可以通过能量迁移, 将激发态能量传递至纳米晶表面猝灭点, 发生水分子主导的荧光表面猝灭; 而张家骅团队认为, 由于 Ho^{3+} 的 $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$ 电子跃迁与水的一OH 振动之间会发生共振耦合, 发生

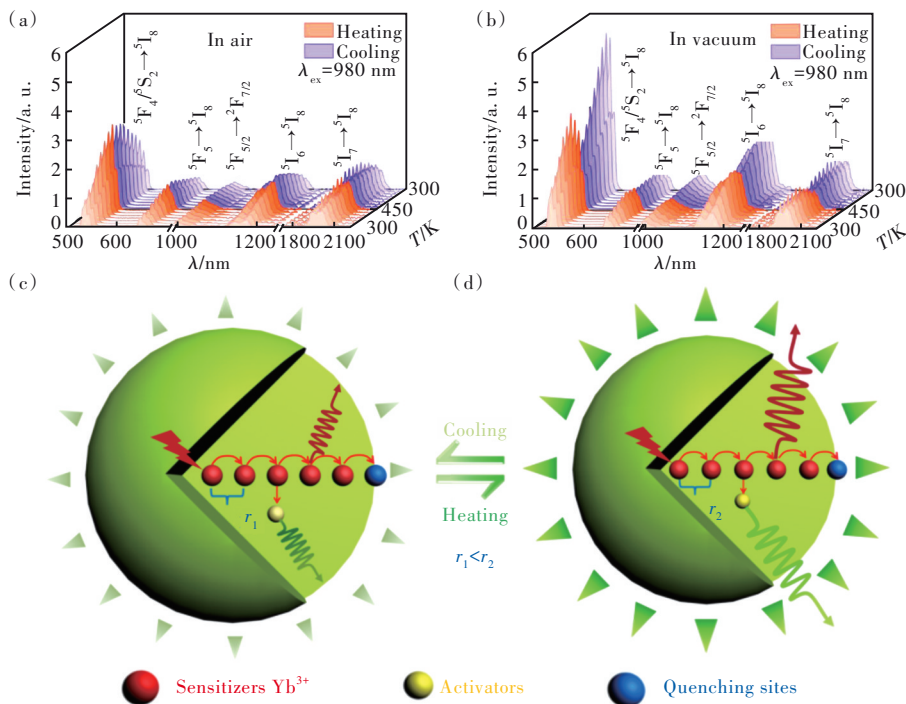


图 2 (a)~(b)980 nm 激发下 $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ 纳米晶在温度循环中的上转换发光温度依赖光谱^[42]; (c)~(d) 纳米晶在晶格热膨胀作用下荧光增强的能量传递过程图示^[44]

Fig.2 (a)~(b)980 nm excitation of $\text{NaYF}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ nanocrystals upconversion luminescence temperature-dependent spectra in a temperature cycle^[42]. (c)~(d) Nanocrystals under the action of lattice thermal expansion fluorescence enhanced energy transfer process diagram^[44]

Förster共振能量传递。 Ho^{3+} 的激发态能量可以直接通过长程能量转移到纳米晶表面,被水分子猝灭,导致发光强度降低。在热场中,表面水分子发生解吸附,抑制了表面猝灭,从而增强了 Ho^{3+} 的发光。并且,两个团队的研究均表明 Yb^{3+} 在 $^3\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ 能级跃迁的荧光寿命随温度升高而延长,张家骅团队还发现 Ho^{3+} 在 $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 能级跃迁的荧光寿命也随温度升高而延长。由此可以得出—OH对纳米颗粒的表面猝灭效应既可以作用于敏化剂又可以作用于激活剂。

纳米材料由于小尺寸效应易受到表面因素的影响,通过精细调控纳米颗粒的表面特性可以显著影响其荧光热增强行为^[45]。周博课题组研究了不同厚度的惰性壳层对纳米颗粒的表面产生的作用。他们在具有荧光热增强性能的 LiErF_4 核纳米晶上分别包裹了厚度为1.7, 2.8, 5.4, 7.1 nm的 LiYF_4 壳层。在1530 nm激发下,从室温升高至573 K,红光发射的热增强幅度随壳层厚度的增加而逐渐降低,当壳层厚度达到7.1 nm时,只能观察到荧光热猝灭的现象。这是由于壳层厚度的增加有助于抑制表面荧光猝灭,从而减缓了温度升高抑制表面猝灭而带来的荧光增强^[46]。Martínez等通过控制表面涂层的亲水性来设计不同纳米颗粒的发光热行为。该团队在尺寸为21 nm的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 核纳米晶上成功包覆了厚度为9 nm的 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 活性壳层、PVP、PAA和OA四种不同化学性质的表面涂层,并进行了一系列加热和冷却循环实验,期间用976 nm连续激发,从室温(298~303 K)升至最高温度(373~393 K)的过程中实时监测了荧光发射强度的变化^[47]。结果表明,当纳米颗粒表面的涂层越亲水,水分子的猝灭作用就会越显著,进而导致纳米颗粒的荧光热增强幅度越高。

三价稀土离子f-f跃迁的字称禁戒性决定了其具有较长的中间激发态寿命,这使得敏化离子吸收的激发能可在多个三价稀土离子之间进行迁移^[48]。对于能量传递上转换发光纳米晶而言,由于敏化剂(Yb^{3+})的掺杂浓度较高(约20%), Yb^{3+} 离子间间距较短,多个 Yb^{3+} - Yb^{3+} 之间可以发生连续高效的能量传递, Yb^{3+} 吸收的激发能可以在 Yb^{3+} 离子之间进行一定距离的长程迁移^[49]。而纳米晶的小尺寸又使得纳米晶内部敏化中心吸收的激发能可以通过这条能量迁移通道高效地迁移到纳米

晶表面。一般而言,纳米晶较大的比表面特性使其表面猝灭中心的数量远大于内部缺陷数目,故荧光表面猝灭是降低纳米晶荧光效率的主要因素^[50]。另一方面,相邻稀土离子之间一般通过电偶极相互作用实现能量传递,能量传递效率对离子间距高度敏感(能量传递效率反比于间距的六次方),见图2(c)~(d),而纳米晶内部到表面的能量迁移过程叠加了多个相邻稀土离子间的能量传递,以及由其导致的表面猝灭,该过程对间距更加敏感^[44]。因此,对特定浓度稀土掺杂的纳米晶而言,晶格热胀冷缩效应引起的相邻稀土离子间距变化可能对稀土离子间的能量迁移效率产生重要影响,进而影响基于能量迁移导致的荧光表面猝灭效果。基于此,笔者所在课题组提出了基于构筑 Ln^{3+} 到表面猝灭中心的能量迁移通道的表面猝灭热缓解机制:在升温过程中,晶格发生热膨胀,稀土离子间距增加,从而降低了能量迁移效率,缓解了由能量迁移引起的荧光表面猝灭效应,最终实现荧光热增强^[51-52]。随后,通过设计不同核尺寸的 $\text{NaGdF}_4@\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ (惰性核@活性壳结构)上转换纳米晶(9@3 nm, 17@3 nm, 27@3 nm, 43@3 nm),获得了惰性核尺寸依赖的反常热增强荧光效应,对上述假说进行了验证^[51]。

3.3 晶格负热膨胀机理

随着温度的升高,原子的振动幅度增大,热能增加,非谐振子体系中平均原子间距通常会增大。在沿键长方向的热膨胀现象中,声子频率通常会随着温度的升高而显著降低。然而,对于涉及非谐波效应的横向(弯曲)和旋转(振动)运动的低频模式,声子频率对温度和压力的变化表现出更为复杂的依赖关系。在某些情况下,随着温度的升高,原子间的垂直距离可能会减小,导致固体体积收缩,从而出现负热膨胀现象^[53-54]。2019年,王锋课题组提出基于负热膨胀基质晶格实现高温下上转换发光增强的新机理。随着温度升高,在可逆的晶格收缩和扭曲过程中,敏化剂离子与激活剂离子之间的间距缩短,有利于提高敏化剂离子与激活剂离子之间的能量传递效率,进而实现上转换荧光热增强。例如,在具有负热膨胀性能的 $\text{Yb}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$ (6%)晶体中,由于基质晶格受热收缩, Yb^{3+} 到 Er^{3+} 的能量传递效率增加,导致 Yb^{3+} 的下转移发光在高温下为明显热猝灭(图3(b));而 Er^{3+} 的绿色上转换发光强度在高温下实现了29倍

的热增强,如图3(c)~(d)所示^[55]。如图3(a)所示,在掺杂高浓度惰性 Y^{3+} (90%)的 $Yb_2W_3O_{12}$ 晶体中, Yb^{3+} 在高温下的下转移发光比室温增强约5倍。这可归因于当基质晶格受热收缩和扭曲时,晶格由高对称性转变至低对称性,从而有利于解除

Ln^{3+} 的4f-4f的禁戒跃迁,实现辐射跃迁增强^[56]。在该策略指导下设计的荧光热增强材料不仅没有受到纳米材料尺寸依赖特性的限制,还将荧光热增强现象扩展到纳米材料体系之外的微晶材料体系,拓宽了上转换荧光热增强材料的选择范围。

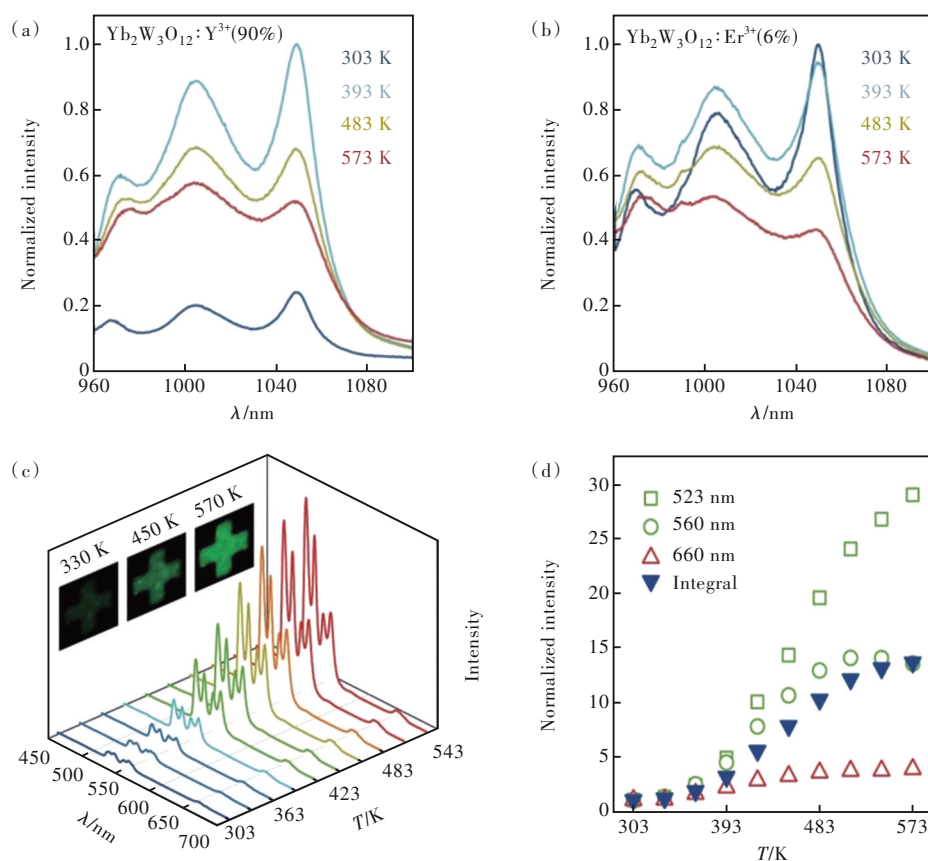


图3 $Yb_2W_3O_{12}:Y^{3+}$ (90%) (a)和 $Yb_2W_3O_{12}:Er^{3+}$ (6%) (b)晶体在940 nm激发下发射光谱与温度的函数关系;(c)在980 nm激发下, $Yb_2W_3O_{12}:Er^{3+}$ (6%)晶体的上转换发射光谱,插图为样品在不同温度下的上转换图片;(d) $Yb_2W_3O_{12}:Er^{3+}$ (6%)晶体随温度变化的归一化发射强度^[55]

Fig.3 (a) Emission spectra of $Yb_2W_3O_{12}:Y^{3+}$ (90%). (b) $Yb_2W_3O_{12}:Er^{3+}$ (6%) crystals as a function of temperature under 940 nm excitation. (c) Upconversion (UC) emission spectra of the $Yb_2W_3O_{12}:Er^{3+}$ (6%) crystals as a function of temperature under 980 nm excitation. Inset: photographs of upconversion from the sample at various temperatures. (d) Normalized emission intensity of $Yb_2W_3O_{12}:Er^{3+}$ (6%) crystals as a function of temperature^[55]

研究人员利用具有负热膨胀特性的基质构建出多个上转换发光热增强材料^[57]。例如,徐时清课题组在 $Yb_2W_3O_{12}:Ln^{3+}$ ($Ln=Nd^{3+},Tm^{3+},Er^{3+}$)体系中实现了显著的上转换发光热增强,不同离子(Nd^{3+},Tm^{3+},Er^{3+})在最佳掺杂浓度下实现的最高热增强倍数分别约为42.4倍、283.6倍和52.2倍^[58]。而陈学元课题组设计了二维 $Sc_2(MoO_4)_3:Yb^{3+}/Er^{3+}$ 负热膨胀荧光粉,在298~773 K范围内,同时观测到 Er^{3+} 离子45倍的上转换发光和450倍的下转移(NIR-II区)发光热增强^[59]。由此可知,负热膨胀理论在下转移荧光热增强现象中得到了验证。

3.4 Frenkel缺陷调制抗热猝灭发光机理

由于热运动,晶体部分原子脱离初始位置形成热缺陷^[60]。随着温度升高,热缺陷的数量增多,晶体缺陷可作为电子捕获中心,储存一部分能量^[61]。黄岭团队认为,晶体缺陷在加热过程中释放所储存的能量,可以实现荧光热增强。该团队系统地研究了 $Sc_2(WO_4)_3:Ln^{3+}$ (SWO: Ln^{3+} , $Ln^{3+}=Yb^{3+},Er^{3+},Eu^{3+},Tb^{3+},Sm^{3+}$)体系,在SWO: Yb^{3+}/Er^{3+} 材料中实现了415倍下转移和405倍上转换发光热增强^[62]。通过理论计算,负热膨胀导致 $Yb^{3+}-Er^{3+}$ 距离从1.146 nm缩短到1.142 nm。同时, Er^{3+} 位

点的畸变指数仅从 0.019 增加到 0.034。因此,该团队认为,相应的晶格变化所带来的荧光效率提升不足以支持数百倍的荧光增强效果。但是,通过控制退火过程,可以形成跨越整个晶体结构的 Frenkel 缺陷。这些缺陷作为一个巨大的储能器,在加热过程中,将储存的激发能反向传递给 Ln^{3+} , 不仅能对抗热猝灭,还能实现高倍数的发光热增强。由此该团队提出了 Frenkel 缺陷调制抗热猝灭发光机理,认为只要形成 Frenkel 缺陷就能实现发光热增强。由于位于结构内位点 WO_4^{2-} 的单重态 ${}^1\text{T}_2-1$ 和三重态 ${}^3\text{T}_2-1$ 能级与位于结构外位点 WO_4^{2-} 的单重态 ${}^1\text{T}_2-2$ 和三重态 ${}^3\text{T}_2-2$ 能级之间部分重叠,形成了 ${}^1\text{T}_2-1/{}^1\text{T}_2-2$ (5.1 ~ 3.8 eV) 和 ${}^3\text{T}_2-1/{}^3\text{T}_2-$

$2(2.6 \sim 2.3 \text{ eV})$ 的单重态和三重态能量库(图 4(b))。基于三重态能量库与 Yb^{3+} 之间有良好的能级匹配,两者存在有效的能量传递(图 4(a))。在 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3: \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$) 体系中, Yb^{3+} 与 $\text{Er}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 共掺杂样品热增强性能明显优于 $\text{Er}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ 单独掺杂的样品(图 4(c)~(i))。所以基于该理论设计发光热增强材料时,为了获得更高的荧光热增强性能,还必须依赖于 Yb^{3+} 掺杂。不过相比较之前所提出的上转换荧光热增强机制而言,该机制不仅可以解释上转换发光热增强,还能指导下转移的发光热增强设计,为寻找更优异荧光热增强性能的稀土激活体相材料提供了一个更广泛的选择范围。

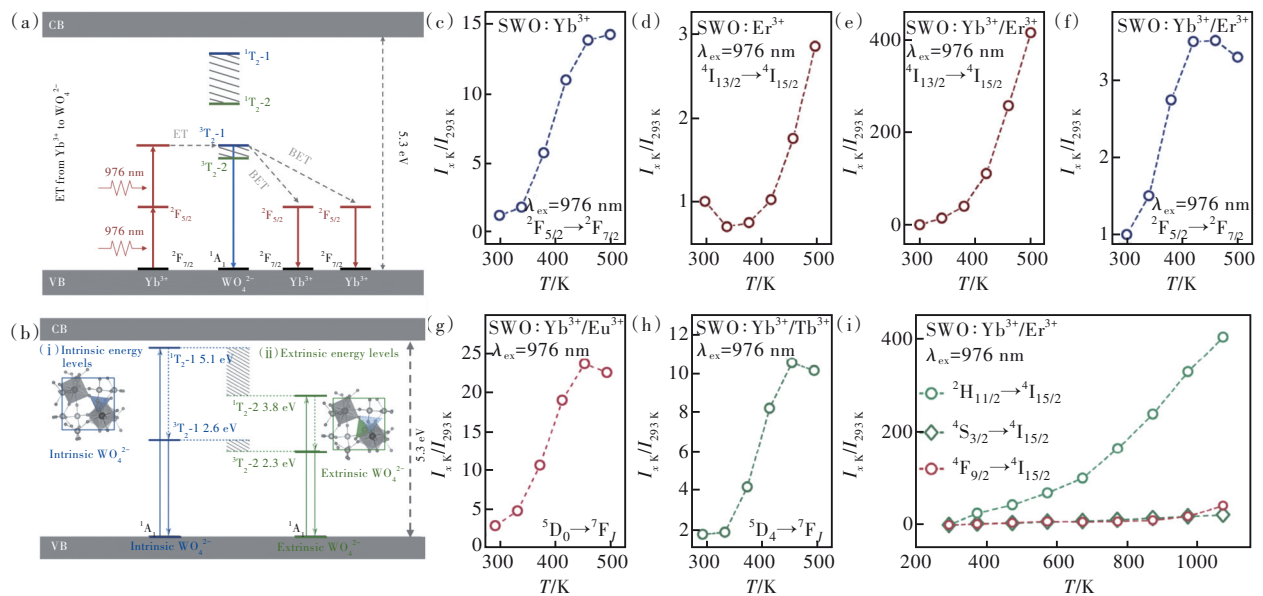


图 4 SWO:Yb³⁺/Ln³⁺ 中的能量传递途径和发光热增强。(a) Yb³⁺ 向三重态能量库的能量传递和三重态能量库向 Yb³⁺ 的反能量传递;(b) SWO 的带隙结构显示四分之一晶胞及 e 本征 (i) 和 e 外源 (ii) WO_4^{2-} 的能量结构; SWO:Yb³⁺ 中的 Yb³⁺ (c)、SWO:Er³⁺ 中的 Er³⁺ (d)、SWO:Yb³⁺/Er³⁺ 中的 Er³⁺ (e) 和 SWO:Yb³⁺/Er³⁺ 中的 Yb³⁺ (f) 的温度依赖下转移发光; SWO:Yb³⁺/Eu³⁺ 中的 Eu³⁺ (g)、SWO:Yb³⁺/Tb³⁺ 中的 Tb³⁺ (h) 及 SWO:Yb³⁺/Er³⁺ 中的 Er³⁺ (i) 的温度依赖上转换发光^[62]

Fig.4 Energy transfer pathways and thermally enhanced luminescence in SWO:Yb³⁺/Ln³⁺. (a) Energy transfer from Yb³⁺ to triplet energy reservoir and back energy transfer to Yb³⁺. (b) Band gap structure of SWO showing a quarter of crystallographic cell and energy structure of e intrinsic (i) and e extrinsic (ii) WO_4^{2-} . Temperature-dependent downshift luminescence of Yb³⁺ in SWO:Yb³⁺ (c), Er³⁺ in SWO:Er³⁺ (d), Er³⁺ (e) and Yb³⁺ (f) in SWO:Yb³⁺/Er³⁺. Temperature-dependent up-conversion luminescence of Eu³⁺ in SWO:Yb³⁺/Eu³⁺ (g), Tb³⁺ in SWO:Yb³⁺/Tb³⁺ (h), and Er³⁺ in SWO:Yb³⁺/Er³⁺ (i)^[62]

4 稀土掺杂荧光热增强材料的潜在应用

在传统应用场景中,稀土激活荧光材料的发光强度不可避免地随温度升高而呈现发光热猝灭。由加热引起的显著发光增强可能为某些特定应用的镧系活化荧光粉的功能设计增加了一个新

的维度,尤其在光学测温 and 防伪领域具有明显的应用潜力^[63]。

4.1 荧光温度计

在非接触式测温中,依靠发射波段之间强度比(FIR)的变化来测量温度的比率荧光测温技术,因其不受信号损失和激发强度波动的影响^[64-65],测量过程也不需要额外校准发射强度而显

示出巨大的应用前景^[66]。早期基于荧光强度比温度传感的光学材料会发生严重的热猝灭效应, 严重阻碍了高温区域温度传感的实现。反常热增强上转换发光材料因其在高温区域有巨大的温度传感潜力而得到了广泛研究。若将具有热增强效应和热猝灭效应的两种荧光材料通过物理混合, 在温度变化时, 则会获得较大的 FIR 变化率, 有利于提高高温材料的灵敏度。徐时清课题组将具有热猝灭行为的 NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺@NaYF₄ (活性核@惰性壳) 纳米颗粒和具有热增强行为的 Yb₂W₃O₁₂:Ln³⁺ (Ln³⁺=Nd³⁺/Tm³⁺) 两种材料整合到水凝胶中, 基于 Tm³⁺ (796 nm) 和 Er³⁺ (540 nm) 的发射峰强度比, 成功构建了具有超高相对灵敏度的比率荧光温度计, 相对灵敏度 (S_r) 最高达 23.84%·K⁻¹^[58]。借助于核壳结构可将具有不同热响应的发光中心分离开, 在避免离子间能量交叉传递的同时可获得显著的 FIR 变化率, 提高空间分辨率。如王中阳课

题组将超低温敏感的 Tm³⁺ 离子和室温敏感的 Er³⁺ 离子分隔在不同的壳层中, 合成了超小尺寸的 α-NaYbF₄:Tm³⁺@CaF₂@NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺@CaF₂ 多层核壳纳米颗粒 (约 15 nm), 实现了 10~295 K 的宽范围温度检测, 最大相对灵敏度可达到 3.06%·K⁻¹^[67]。在 Sc_{1.42}W₃O₁₂:Yb³⁺/Er³⁺ 体系中, 牟中飞课题组利用不同发射峰荧光热增强幅度差异设计了比率型温度探针^[68]。如图 5(a)~(b) 所示, 当温度从 303 K 上升到 753 K 时, 虽然 521, 547, 653 nm 三个典型发射峰均呈现增强趋势, 但发光峰增强幅度随温度的升高存在差异。通过选择具有显著温度依赖差异的两个发射峰 (²H_{11/2}、⁴F_{9/2}) 构建荧光强度比 (I₅₂₁/I₆₅₃), 在 403~753 K 范围内, 实现绝对灵敏度 (S_a) 为恒定值 0.018 K⁻¹, 如图 5(c)~(d) 所示。值得一提的是, S_a 在测试范围内不随温度变化而改变, 更有利于荧光温度计在实际中的应用。

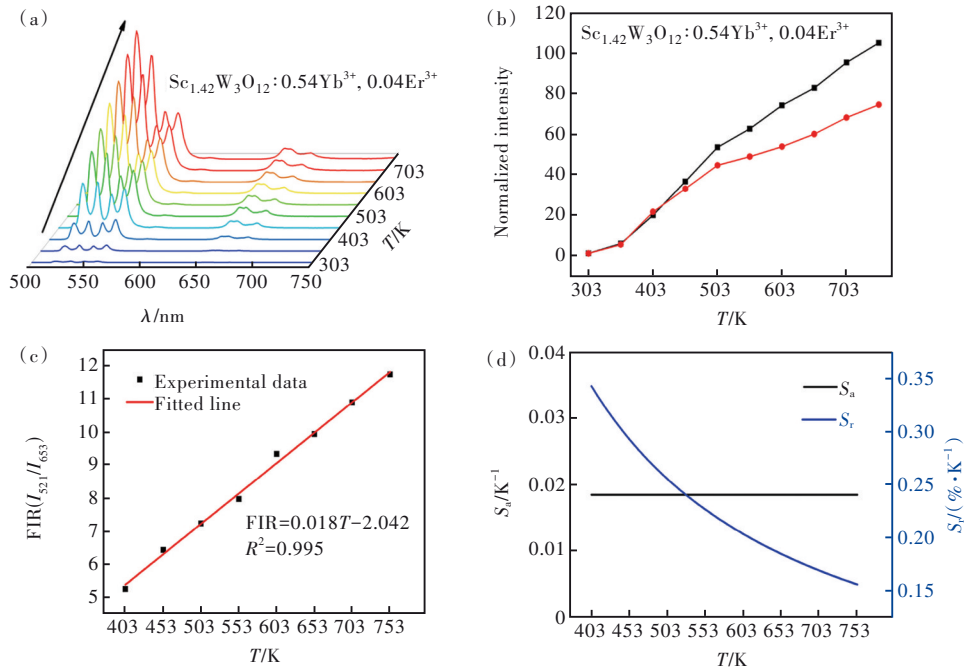


图 5 (a)样品的温度依赖性发射光谱;(b)样品的归一化积分强度和 521 nm 处发光强度与温度的关系;(c)~(d)拟合温度感应方程及所对应的 S_a 和 S_r^[68]

Fig.5 (a) Temperature-dependence spectra of sample. (b) The normalized integral intensity and 521 nm versus temperature of sample. (c)~(d) The fitting temperature sensing equation and the corresponding S_a and S_r^[68]

除了利用具有荧光热增强材料的发光强度变化外, 荧光寿命随温度的变化也可用于设计荧光温度计。在具有热猝灭效应的发光过程中, 荧光寿命通常也会表现出随温度的升高而显著降低^[69]。但在纳米材料反常荧光热增强效应的研究中, 某些稀土能级的荧光寿命也会随着温度的升

高表现出单调的增加^[20,24-25,32,42]。这是由于稀土离子 4f 电子的禁戒跃迁特性导致辐射率较低, 这一现象使得稀土元素的激发态寿命显著延长, 通常可维持在毫秒级的时间尺度。由于纳米材料中较大的比表面积, 受到表面猝灭效应的显著影响, 在较大程度上降低了某些稀土元素激发态的寿命,

使其表现为微秒级的时间尺度。然而,温度的升高能够有效抑制这种表面猝灭现象,使寿命得到恢复^[70]。例如,笔者所在课题组发现 NaGdF₄:Yb³⁺/Nd³⁺纳米晶在 808 nm 激发下,随着温度升高 Yb³⁺ (²F_{5/2}→²F_{7/2}) 的荧光寿命值从 303 K 时的 107.15 μs 增加到 343 K 时的 167.66 μs。在生物温度区内可实现高达 2.68 μs·K⁻¹(S_a)/1.59%·K⁻¹(S_f) 的温度灵敏度,表明该纳米材料在生物领域具有优异的应用潜力^[71]。在具有热增强效应的 Sc₂Mo₃O₁₂:Eu³⁺/Tb³⁺ 荧光粉中,毛园兵课题组观测到 Eu³⁺ (⁵D₀→⁷F₂) 的荧光寿命随温度升高呈现延长趋势,而 Tb³⁺ (⁵D₄→⁷F₅) 的荧光寿命随温度升高表现出下降趋势。基于上述变化,该团队设计了一种基于荧光寿命变化的温度计,其相对灵敏度最高可达 3.35%·K⁻¹^[72]。

4.2 防伪

随着科技的迅猛发展,造假者可以借助人工智能等设备制造高水平的假冒产品,这使得造假成本更低廉。因此,防伪技术需要不断更新,以保护消费者和创作者的权益。稀土发光材料的发射波长横跨紫外光、可见光、近红外区^[73],具有优异的物理化学稳定性,被广泛应用于先进防伪技

术^[74-75]。目前,大部分防伪材料在固定激发下表现出几乎不变的发光,因此使用它们构建的防伪产品仍有可能被其他相似发光的产品所模仿。利用荧光热增强效应实现温度对发光颜色的调制,可以进一步提高上转换发光材料防伪应用的安全水平^[76]。傅佳骏团队制备了多层核壳纳米材料 NaErF₄:Tm³⁺@NaYF₄@NaYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺@NaYF₄:Yb³⁺(CSSS),并利用双峰温度依赖发光(热增强和热猝灭)和双波长激发下的正交上转换发射特性对光学防伪材料的应用展开了研究^[77]。在日光照射下,肉眼看不到图案。随着温度从 303 K 升高至 423 K,在 980 nm 照射下,CSSS 上转换纳米晶中 Ho³⁺ 的绿光发射显著增强(图 6(a)1~2),这主要是由于油酸配体热振动衰减,导致表面能量耗散减少。而在 1550 nm 照射下,由于核心 Er³⁺ 的上转换发光被多个外壳层屏蔽,不受表面猝灭的影响,因此随温度升高,多声子非辐射弛豫加剧,消耗了更多光能,导致 Er³⁺ 的红光热猝灭(图 6(a)3~4)。最终在 980 nm 和 1550 nm 共同激发下,随温度升高,图案由红色变为绿色(图 6(a)5~6)。邵起越课题组报道了不同荧光热响应的光学防伪材料。在 975 nm 激光照射下,由于水分子猝灭了 Yb³⁺ 的

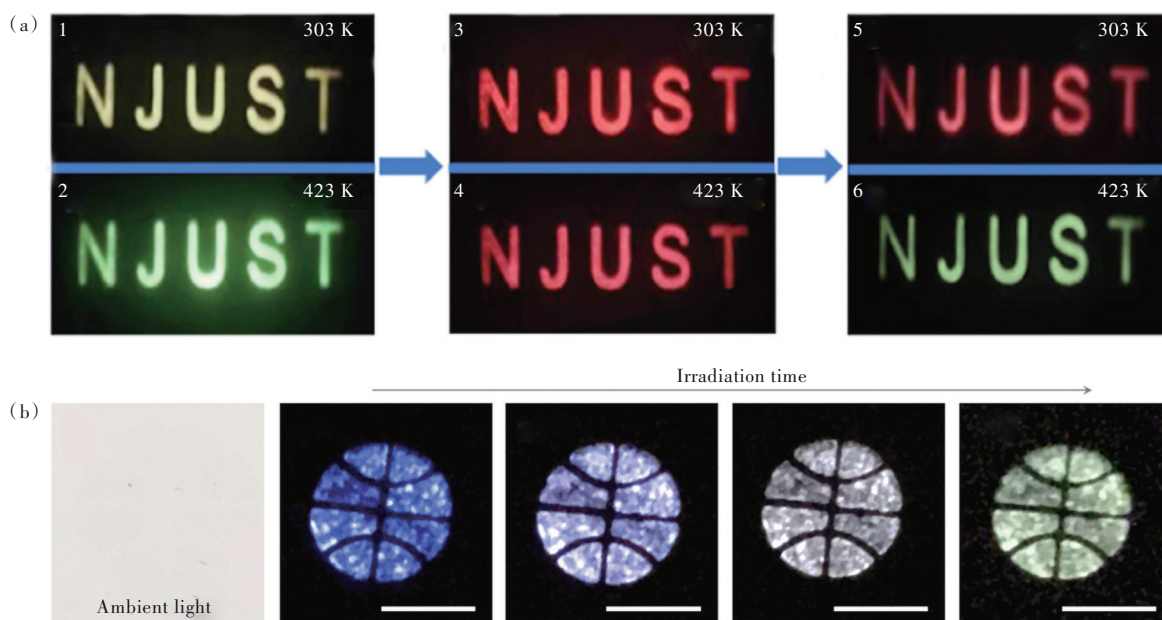


图 6 (a)基于激发/温度双敏感的 CSSS 上转换发光纳米颗粒的温度响应动态防伪,在 980 nm 和 1550 nm (5 W/cm²) 激发下,打印图案在 303 K (上) 和 423 K (下) 的数码照片^[77]; (b) 混合核壳型纳米颗粒油墨印刷的篮球图案在不同光照时间下的颜色变化(功率密度: 5 W/cm², 标尺: 5 mm)^[78]

Fig.6 (a) Temperature-responsive dynamic anti-counterfeiting of CSSS upconversion luminescence nanoparticles based on excitation/temperature dual sensitivity, under 980 nm and 1550 nm (5 W/cm²) excitation, digital photos of print patterns at 303 K (top) and 423 K (bottom) were printed^[77]. (b) The color change of the basketball pattern printed by the mixed shell nanoparticle ink under different illumination time (power density: 5 W/cm², ruler: 5 mm)^[78]

激发能,由 Yb^{3+} 敏化的纳米颗粒发生表面猝灭,并且随温度升高纳米颗粒表面水分子发生脱附,表面猝灭效应受到抑制,最终实现荧光热增强。因此, $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}@\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}$ 纳米材料中 Ho^{3+} 的绿光发射强度随温度升高(30~150 °C)而显著增加;而 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@\text{NaGdF}_4$ 纳米晶的 NaGdF_4 惰性壳层阻断了 Yb^{3+} 与水的相互作用,所以蓝光的发光强度随温度升高而降低。将 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@\text{NaGdF}_4$ 与 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}@\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}$ 核壳纳米晶混合设计成篮球图案,在日光照射下无法观察到图案。基于纳米颗粒优异的光热转换能力,在975 nm激发下,延长照射时间(2 s→30 s)可直接实现由蓝色到绿色的转变(图6(b))^[78]。由此可以得出,颜色可调的混合物具有高安全性

和简单的认证方法,是防伪应用的绝佳选择。陈宝玖研究团队制备了一种结合了 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 纳米颗粒和 CsPbBr_3 钙钛矿量子点的新型纳米复合材料,在温度从303 K升高至483 K的过程中,当使用980 nm光源激发时, Tm^{3+} 的发光强度显著增强, CsPbBr_3 的发光强度降低,图案由绿色变为粉红色。而在365 nm激发下,纳米复合材料的发光强度逐渐降低,图案的颜色从绿色逐渐褪色到完全消失。该团队基于上转换纳米颗粒到钙钛矿量子点之间的能量传递和相反的温度响应,构建了双模热致变色防伪体系^[79]。周博研究团队将不同壳层厚度的 $\text{LiErF}_4@\text{LiYF}_4$ 核壳纳米颗粒适当混合,利用室温和高温下不同的热行为制备了具有快速响应的非热猝灭红色二维码(图7(a))^[46]。

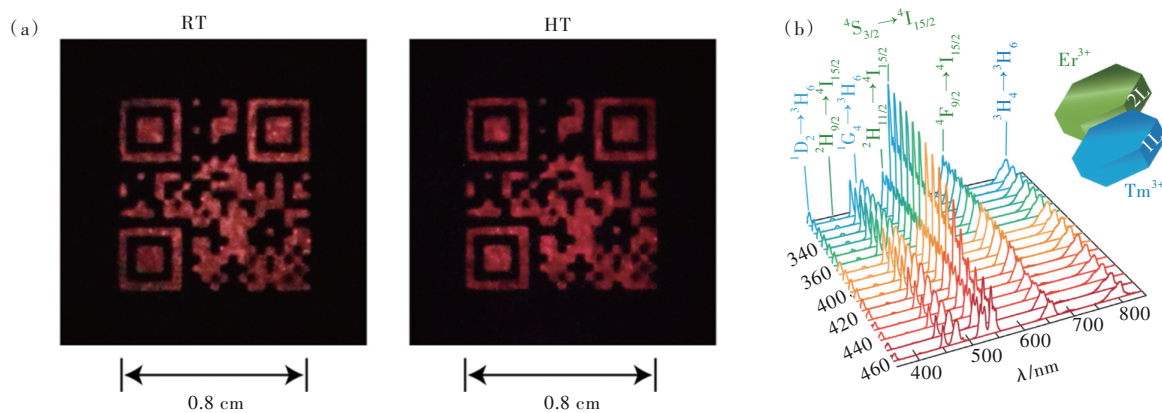


图7 (a)由上转换热致变色纳米晶制备的防伪二维码^[46]; (b)小尺寸和大尺寸纳米颗粒的热响应^[80]

Fig.7 (a) The anti-counterfeiting QR code prepared by upconversion thermochromic nanocrystals^[46]. (b) Response of small-sized and large-sized nanoparticles to heat^[80]

4.3 其他潜在应用

上转换发光纳米材料在不同尺寸下的温度响应为研究光电纳米材料提供了新的视角。例如, Martínez及其团队巧妙地利用小尺寸和大尺寸上转换发光纳米颗粒在热响应上的差异,设计了一种基于PMMA的 AgNW 透明导电纳米复合薄膜的电子器件,实现了色彩的调控(图7(b))^[80]。然而,在照明、显示、太阳能电池等光电器件的实际应用过程中,温度升高导致的发光强度降低仍会严重影响镧系掺杂发光材料的发光性能和使用寿命^[9]。荧光热增强材料的发现有助于人们开发出抗热猝灭的稀土激活材料,应用于LED照明器件^[81]。

5 总结与展望

本文重点介绍了荧光热增强材料的最新研究

进展和多种机理假说及其在温度传感和光学防伪方面的潜在应用。尽管荧光热增强材料的研究已经取得了显著的进展,然而对于荧光热增强产生的根源仍未有定论。在应用探索中,虽然已设计出很多具有优异性能的温敏材料和防伪材料,但仍有很大的突破空间。我们认为以下研究内容值得进一步探索:

(1)对于稀土掺杂荧光纳米材料而言,纳米晶吸收的激发能通过敏化离子能量迁移通道迁移至表面,造成表面猝灭,其效率随温度升高而降低,这是上转换荧光热增强产生的主要原因之一。由此可以进一步得出以下推论:一旦通过构筑有效的敏化离子能量迁移通道实现激发能从纳米晶内部迁移至表面的高效猝灭,晶格热膨胀所引起的能量迁移效率的降低就会带来荧光热增强效应,这将不限于 Yb^{3+} 离子参与的荧光过

程,同样也不限于能量传递上转换过程。也就是说,稀土掺杂纳米晶荧光热增强效应将可能被推广到非 Yb³⁺ 稀土离子参与的荧光过程,以及非能量传递上转换过程(如更为普遍的下转移发光过程)。如果这一推论能够被证实,则可产生纳米晶反常荧光热增强效应的材料体系和发光过程将被极大地拓展,其潜在应用场景将覆盖更加广泛的领域。

(2)对于纳米颗粒表面化学的研究应与纳米晶的尺寸依赖性相结合,探究不同表面性质下的荧光热增强是否仍受到尺寸变化的影响,这对于更深入理解纳米材料荧光热增强的本质具有重要意义。

(3)虽然利用多壳层材料中正负荧光热增强效应的防伪策略实现了鲜明的色彩变化,但该策略在较大的变温范围才能实现。因此,如何在窄的变温范围内实现显著的颜色变化是今后面临的一个挑战。

(4)在比率型温度传感领域,已有多种策略被证实能够实现较高的荧光强度比(FIR)变化率,从而开发出灵敏度较高的温度探针。然而,这些策略各自存在局限性,例如,核壳结构纳米材料的合成工艺复杂,限制了它们的广泛应用。因此,继续探索更易于实现且高效的策略是必要的。基于

对这些策略的机理分析,我们可以将荧光热增强现象理解为激发功率(能量)利用率的增强过程。发光强度与激发功率之间的关系呈指数增长($I \propto P^n$),其中 I 表示发光强度, P 表示激发功率, n 为荧光过程中所需的光子数。在不同光子数的发光过程中,发光强度随着激发功率的增加而呈指数上升。对于同一发光中心,随着温度的升高,其对激发功率的利用率也会增加。根据 $I \propto P^n$ 的指数关系,不同光子数的荧光过程在强度上对温度变化的响应会有显著差异。因此,通过合理选择发射峰并构建比率型温度探针,可以实现较大的 FIR 变化率,从而提高温度探针的灵敏度。因此,构建具有不同光子数的荧光过程,并深入研究相应的荧光热行为,是未来提高温度探针性能的重要研究方向之一。

我们相信,对荧光热增强机理的深入研究有利于灵活设计稀土激活发光热增强材料及探索其在照明显示、生物成像等领域的潜在应用,并推动光电材料在生产应用方向的发展。

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.20230317>.

参 考 文 献:

- [1] ZHANG Z M, SHIKHA S, LIU J L, *et al.* Upconversion nanoprobe: recent advances in sensing applications [J]. *Anal. Chem.*, 2018, 91(1): 548-568.
- [2] 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.
- [3] MANURUNG R V, WIRANTO G, HERMIDA I D P. Synthesis and characterization of monodisperse core-shell lanthanide upconversion nanoparticles NaYF₄:Yb, Tm/SiO₂ [J]. *IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng.*, 2018, 367(1): 012043.
- [4] MENG J J, CUI Y Y, WANG Y L. Rare earth-doped nanocrystals for bioimaging in the near-infrared region [J]. *J. Mater. Chem. B*, 2022, 10(42): 8596-8615.
- [5] GAO C, HAN Y D, ZHANG K, *et al.* Templated-construction of hollow MoS₂ architectures with improved photoresponses [J]. *Adv. Sci.*, 2020, 7(22): 2002444.
- [6] DUN S P, ZHANG S Q, GUO X G, *et al.* Upconversion photoluminescence enhancement by Gd-doped NaYF₄:Yb, Er@SiO₂ nanoparticles and their application in dye-sensitized solar cells [J]. *J. Lumin.*, 2022, 249: 119052.
- [7] DING Y L, ZHANG X D, ZHAO Y. Improving upconversion efficiency of NaLuF₄:Yb, Er by doping Gd³⁺ and application for perovskite solar cells [J]. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 2022, 33(31): 23880-23887.
- [8] DU J H, CHEN X F, YU H H, *et al.* High-power continuous-wave self-frequency-doubled monolithic laser [J]. *Opt. Lett.*, 2022, 47(24): 6393-6396.
- [9] LEI L, CHEN D Q, LI C, *et al.* Inverse thermal quenching effect in lanthanide-doped upconversion nanocrystals for anti-counterfeiting [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(20): 5427-5433.
- [10] STRUCK C W, FONGER W H. Unified model of the temperature quenching of narrow-line and broad-band emissions

- [J]. *J. Lumin.*, 1975, 10(1): 1-30.
- [11] JIA Y C, PONCÉ S, MIGLIO A, *et al.* Beyond the one-dimensional configuration coordinate model of photoluminescence [J]. *Phys. Rev. B*, 2019, 100(15): 155109.
- [12] JIA Y C, MIGLIO A, MIKAMI M, *et al.* *Ab initio* study of luminescence in Ce-doped Lu₂SiO₅: the role of oxygen vacancies on emission color and thermal quenching behavior [J]. *Phys. Rev. Mater.*, 2018, 2(12): 125202.
- [13] LI D, SHAO Q Y, DONG Y, *et al.* Anomalous temperature-dependent upconversion luminescence of small-sized NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ nanoparticles [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(39): 22807-22813.
- [14] 陈雪桥, 王小卉, 于印霄, 等. 一种金纳米球复合稀土 Eu³⁺功能纳米材料的制备及光热监测应用 [J]. *发光学报*, 2019, 40(11): 1380-1385.
CHEN X Q, WANG X H, YU Y X, *et al.* Preparation of gold nanospheres-attached Eu(TTA)₃(TPPO)₂-loaded functional nanomaterials for photothermal monitoring [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(11): 1380-1385. (in Chinese)
- [15] 张娜, 李阳, 尹延如, 等. Dy³⁺掺杂 Lu₂O₃和 Y₂O₃单晶光纤下转换荧光测温性能 [J]. *发光学报*, 2022, 43(2): 182-191.
ZHANG N, LI Y, YIN Y R, *et al.* Down-conversion luminescence performance of Dy³⁺ doped Lu₂O₃ and Y₂O₃ single crystal fibers for temperature sensing [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(2): 182-191. (in Chinese)
- [16] CUI H Q, CAO Y Z, ZHANG Y H, *et al.* Thermal enhancing effect of upconversion luminescence in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped Cs₃BiSr(P₂O₇)₂ phosphors [J]. *Dalton Trans.*, 2022, 51(32): 12352-12361.
- [17] 程倩, 于佳璐, 霍薪竹, 等. 稀土氟化物上转换荧光增强及应用 [J]. *化学进展*, 2019, 31(12): 1681-1695.
CHENG Q, YU J M, HUO X Z, *et al.* Enhancement luminescence and applications of rare earth fluoride [J]. *Prog. Chem.*, 2019, 31(12): 1681-1695. (in Chinese)
- [18] 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.
- [19] XU W, ZHAO H, ZHANG Z G, *et al.* Highly sensitive optical thermometry through thermally enhanced near infrared emissions from Nd³⁺/Yb³⁺ codoped oxyfluoride glass ceramic [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2013, 178: 520-524.
- [20] XU J, CHENG Y, XU J, *et al.* Inflection in size-dependence of thermally enhanced up-conversion luminescence of UC-NPs [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2022, 9(5): 987-993.
- [21] CHEN B, KONG W, WANG N, *et al.* Oleylamine-mediated synthesis of small NaYbF₄ nanoparticles with tunable size [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(13): 4779-4786.
- [22] YANG H L, ZHANG A S, GUO H, *et al.* Enhancing upconversion *via* constructing local energy clusters in lanthanide-doped fluoride nanoparticles [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2023, 11(38): 12915-12921.
- [23] 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.
- [24] SUN Z J, SHANG Y F, CHEN T, *et al.* Huge thermal enhancement of surface-dominant quasi-2D upconversion nanoflakes [J]. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2023, 11(24): 8727-8735.
- [25] SHAO Q Y, ZHANG G T, OUYANG L L, *et al.* Emission color tuning of core/shell upconversion nanoparticles through modulation of laser power or temperature [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(33): 12132-12141.
- [26] LIAO J S, HAN Z, LIN F L, *et al.* Simultaneous thermal enhancement of upconversion and downshifting luminescence by negative thermal expansion in nonhygroscopic ZrSc(WO₄)₂PO₄: Yb/Er phosphors [J]. *Inorg. Chem.*, 2023, 62(24): 9518-9527.
- [27] LI L, CAO Y, CUI H, *et al.* Upconversion luminescence thermal enhancement from visible to near infrared and improving temperature sensitivity under high temperature using a second-harmonic generation response [J]. *Mater. Today Chem.*, 2023, 29: 101487.
- [28] LU Y, LIN D F, LI Y H, *et al.* Thermal enhancement of upconversion luminescence in Sc₂Mo₃O₁₂: Nd/Yb/Er crystals for optical temperature sensing [J]. *Ceram. Int.*, 2023, 49(17): 29370-29374.
- [29] CHEN Z H, CUN Y K, YAN S L, *et al.* Negative and positive thermal expansion effects regulate the upconversion and near-infrared downshift luminescence for multiparametric temperature sensing [J]. *Sci. China Mater.*, 2023, 66(12): 4742-4748.
- [30] YAN L, LI B, SONG Y F, *et al.* Phonon-assisted anti-Stokes excitation: mechanism for the unusual temperature dependence

- of the Ce³⁺ luminescence in yttrium aluminum garnet [J]. *J. Appl. Phys.*, 2018, 124(3): 033103.
- [31] WANG C, ZHANG H, CAI Y Y, *et al.* Phonon-assisted negative thermal quenching in a one-photon up-conversion phosphor for thermometry [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2023, 17(12): 2300499.
- [32] NIE J C, SHAO Q Y, YU S J, *et al.* Distinct luminescent thermal behaviors of Yb³⁺- and Nd³⁺-sensitized core/shell upconversion nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2023, 127(15): 7552-7559.
- [33] SUN T Y, LI Y H, HO W L, *et al.* Integrating temporal and spatial control of electronic transitions for bright multiphoton upconversion [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 1811.
- [34] 赵皎印, 索浩, 李磊朋, 等. 荧光热增强型稀土掺杂上转换发光材料研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(11): 1673-1685.
- ZHAO J Y, SUO H, LI L P, *et al.* Recent advances in rare-earth doped upconversion materials with thermally-enhanced emissions [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(11): 1673-1685. (in Chinese)
- [35] SHI R, MUDRING A V. Phonon-mediated nonradiative relaxation in Ln³⁺-doped luminescent nanocrystals [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2022, 4(10): 1882-1903.
- [36] YE X Y, LUO Y, LIU S B, *et al.* Intense and color-tunable upconversion luminescence of Er³⁺ doped and Er³⁺/Yb³⁺ co-doped Ba₃Lu₄O₉ phosphors [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 701: 806-815.
- [37] SUO H, ZHAO X Q, ZHANG Z Y, *et al.* Ultra-sensitive optical nano-thermometer LaPO₄:Yb³⁺/Nd³⁺ based on thermo-enhanced NIR-to-NIR emissions [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 389: 124506.
- [38] WANG F, WANG J, LIU X G. Direct evidence of a surface quenching effect on size-dependent luminescence of upconversion nanoparticles [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49(41): 7456-7460.
- [39] YUAN D, TAN M C, RIMAN R E, *et al.* Comprehensive study on the size effects of the optical properties of NaYF₄:Yb, Er nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117(25): 13297-13304.
- [40] ARPPE R, HYPPIÄNEN I, PERÄLÄ N, *et al.* Quenching of the upconversion luminescence of NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ and NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ nanophosphors by water: the role of the sensitizer Yb³⁺ in non-radiative relaxation [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(27): 11746-11757.
- [41] HU Y Q, SHAO Q Y, ZHANG P G, *et al.* Mechanistic investigations on the dramatic thermally induced luminescence enhancement in upconversion nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122(45): 26142-26152.
- [42] YANG L, WU H, PAN G H, *et al.* Vacuum-assisted strong luminescence thermal enhancement in NaYF₄:Ho³⁺/Yb³⁺ up-converting nanocrystals: a conclusive evidence for the effect of water desorption [J]. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2022, 10(50): 16862-16870.
- [43] DABROWSKI A. Adsorption: from theory to practice [J]. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2001, 93(1-3): 135-224.
- [44] CUI X S, CHENG Y, LIN H, *et al.* Size-dependent abnormal thermo-enhanced luminescence of ytterbium-doped nanoparticles [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(36): 13794-13799.
- [45] WANG Y Z, CHEN B, WANG F. Overcoming thermal quenching in upconversion nanoparticles [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(6): 3454-3462.
- [46] YAN L, HUANG J S, AN Z C, *et al.* Activating ultrahigh thermoresponsive upconversion in an erbium sublattice for nanothermometry and information security [J]. *Nano Lett.*, 2022, 22(17): 7042-7048.
- [47] MARTÍNEZ E D, GARCÍA-FLORES A F, CARNEIRO NETO A N, *et al.* Controlling the thermal switching in upconverting nanoparticles through surface chemistry [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(38): 16267-16276.
- [48] TU L P, LIU X M, WU F, *et al.* Excitation energy migration dynamics in upconversion nanomaterials [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44(6): 1331-1345.
- [49] SU Q Q, HAN S Y, XIE X J, *et al.* The effect of surface coating on energy migration-mediated upconversion [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(51): 20849-20857.
- [50] JOHNSON N J J, HE S, DIAO S, *et al.* Direct evidence for coupled surface and concentration quenching dynamics in lanthanide-doped nanocrystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(8): 3275-3282.
- [51] 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.
- [52] CUI X S, CHENG Y, LIN H, *et al.* Towards ultra-high sensitive colorimetric nanothermometry: constructing thermal coupling channel for electronically independent levels [J]. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2018, 256: 498-503.

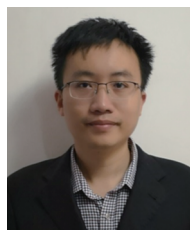
- [53] LIANG E J, SUN Q, YUAN H L, *et al.* Negative thermal expansion: mechanisms and materials [J]. *Front. Phys.*, 2021, 16(5): 53302.
- [54] BARRERA G D, BRUNO J A O, BARRON T H K, *et al.* Negative thermal expansion [J]. *J. Phys. : Condens. Matter*, 2005, 17(4): R217-R252.
- [55] ZOU H, YANG X 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.
- [56] 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.
- [57] ZOU H, CHEN B, HU Y F, *et al.* Simultaneous enhancement and modulation of upconversion by thermal stimulation in $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ crystals [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, 11(8): 3020-3024.
- [58] WANG Y B, LEI L, YE R G, *et al.* Integrating positive and negative thermal quenching effect for ultrasensitive ratiometric temperature sensing and anti-counterfeiting [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, 13(20): 23951-23959.
- [59] LIAO J S, WANG M H, LIN F L, *et al.* Thermally boosted upconversion and downshifting luminescence in $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$: Yb/Er with two-dimensional negative thermal expansion [J]. *Nat. Commun.*, 2022, 13(1): 2090.
- [60] 邢耀华. 对热缺陷数目统计计算的讨论 [J]. 西北师范学院学报(自然科学版), 1985(3): 16-19.
XING Y H. Discussion on the stastical caculation of the number of thermal defects [J]. *J. Northwest Normal Univ. (Nat. Sci.)*, 1985(3): 16-19. (in Chinese)
- [61] 邢修三. 晶体中热缺陷的产生动力学 [J]. 物理学报, 1988, 37(4): 694-697.
XING X S. The production kinetics of thermal defects in crystals [J]. *Acta Phys. Sinica*, 1988, 37(4): 694-697. (in Chinese)
- [62] WEI Y, PAN Y, ZHOU E L, *et al.* Frenkel defect-modulated anti-thermal quenching luminescence in lanthanide-doped $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(27): e202303482.
- [63] SHI R, MARTINEZ E D, BRITES C D S, *et al.* Thermal enhancement of upconversion emission in nanocrystals: a comprehensive summary [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, 23(1): 20-42.
- [64] NEXHA A, CARVAJAL J J, PUJOL M C, *et al.* Lanthanide doped luminescence nanothermometers in the biological windows: strategies and applications [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(17): 7913-7987.
- [65] WANG C L, JIN Y H, ZHANG R T, *et al.* A review and outlook of ratiometric optical thermometer based on thermally coupled levels and non-thermally coupled levels [J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 894: 162494.
- [66] KACZMAREK A M, JENA H S, KRISHNARAJ C, *et al.* Luminescent ratiometric thermometers based on a 4f-3d grafted covalent organic framework to locally measure temperature gradients during catalytic reactions [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 60(7): 3727-3736.
- [67] MATULIONYTE M, SKRIPKA A, RAMOS-GUERRA A, *et al.* The coming of age of neodymium: redefining its role in rare earth doped nanoparticles [J]. *Chem. Rev.*, 2023, 123(1): 515-554.
- [68] WANG Q, WEN J, ZHENG J Y, *et al.* Exploration of up-conversion thermal enhancement mechanism and application on temperature sensing of $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ materials [J]. *J. Lumin.*, 2022, 252: 119306.
- [69] STEFANSKI M, MARCINIAK L, HRENIAK D, *et al.* Size and temperature dependence of optical properties of $\text{Eu}^{3+}:\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ nanocrystals for their application in luminescence thermometry [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2016, 76: 133-139.
- [70] ZHOU Y H, CHENG Y, HUANG Q G, *et al.* Abnormal thermally enhanced upconversion luminescence of lanthanide-doped phosphors: proposed mechanisms and potential applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2021, 9(7): 2220-2230.
- [71] JI Z L, CHENG Y, CUI X S, *et al.* Heating-induced abnormal increase in Yb^{3+} excited state lifetime and its potential application in lifetime luminescence nanothermometry [J]. *Inorg. Chem. Front.*, 2019, 6(1): 110-116.
- [72] JAHANBAZI F, DIMAKIS N, MAO Y B. Interplay of consecutive energy transfer and negative thermal expansion property for achieving superior anti-thermal quenching luminescence [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(1): 2301219.
- [73] YOON B, LEE J, PARK I S, *et al.* Recent functional material based approaches to prevent and detect counterfeiting [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1(13): 2388-2403.
- [74] YU L, SHEN L F, AN J M, *et al.* Superhigh-luminance amorphous red phosphors for laser illumination and information recognition [J]. *J. Lumin.*, 2023, 263: 120028.
- [75] MARDANI H, BAYRAK E, ÖZÇELİK Ş, *et al.* Anti-counterfeiting ink based on polymer nanoparticles containing

- spiropyran and Aza-BODIPY for artificial industries [J]. *React. Funct. Polym.*, 2023, 187: 105593.
- [76] HU Y Q, SHAO Q Y, DENG X Y, *et al.* Thermal-responsive multicolor emission of single NaGdF₄:Yb/Ce/Ho upconversion nanocrystals for anticounterfeiting application [J]. *Nanophotonics*, 2020, 9(9): 2879-2885.
- [77] WANG Y, ZHOU S, HU P, *et al.* Temperature-sensitive lanthanide-doped core-multishell nanocrystals with excitation-wavelength-dependent bimodal luminescence thermo-behaviors and their application in dynamic anticounterfeiting [J]. *J. Alloys Compd.*, 2023, 938: 168442.
- [78] HU Y Q, YU S J, DENG X Y, *et al.* Opposite luminescence thermal behavior of upconversion core/shell nanocrystals for anticounterfeiting [J]. *Nanoscale*, 2023, 15(38): 15552-15557.
- [79] ZHANG Q, GAO Y F, CHENG L H, *et al.* The combination of upconversion nanoparticles and perovskite quantum dots with temperature-dependent emission colors for dual-mode anti-counterfeiting applications [J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(24): 3102.
- [80] MARTÍNEZ E D, BRITES C D S, CARLOS L D, *et al.* Electrochromic switch devices mixing small- and large-sized up-converting nanocrystals [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(8): 1807758.
- [81] 张曦月, 张乐, 孙炳恒, 等. 高功率密度激发荧光材料的反常热猝灭效应 [J]. *发光学报*, 2021, 42(10): 1458-1481.
- ZHANG X Y, ZHANG L, SUN B H, *et al.* Abnormal thermal quenching effect of high power density excited fluorescent materials [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(10): 1458-1481. (in Chinese)



陈瑞(1999-),女,浙江嘉兴人,硕士研究生,2021年于景德镇陶瓷大学获得学士学位,主要从事稀土纳米材料的研究。

E-mail: chenrui@fjirsm.ac.cn



林航(1983-),男,福建福州人,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,主要从事光功能玻璃陶瓷研究。

E-mail: lingshang@fjirsm.ac.cn



刘瑞(2000-),女,贵州遵义人,硕士研究生,2022年于福建师范大学获得学士学位,主要从事稀土纳米材料研究。

E-mail: liurui@fjirsm.ac.cn



程遥(1979-),男,福建福州人,博士,副研究员,硕士生导师,2007年于中国科学院福建物质结构研究所获得博士学位,主要从事光学传感材料研究。

E-mail: chengyao@fjirsm.ac.cn