

文章编号: 1000-7032(2024)12-1938-18

# 高掺 Er<sup>3+</sup> 上转换纳米晶发光性质多维调控研究进展

阎 龙<sup>1</sup>, 马崇庚<sup>1\*</sup>, 周 博<sup>2\*</sup>

(1. 重庆邮电大学 光电工程学院, 重庆 400065;

2. 华南理工大学 发光材料与器件国家重点实验室, 广东 广州 510641)

**摘要:** 近年来, 高掺 Er<sup>3+</sup> 纳米晶的上转换发光研究取得了显著进展。与传统发光材料相比, 这类材料具有多波段激发、穿透能力强的激发波段、光色动态可调以及对外场刺激响应灵敏等特点, 在光信息安全、温度探针、生物成像等领域展现出巨大应用潜力。本文综述了高掺杂 Er<sup>3+</sup> 纳米晶发光性质的多维调控策略, 涵盖基质组成、结构设计以及能量传递机制的深入解析, 详细探讨了发光强度增强、光色调控、动力学过程调节和激发波段拓宽等方面的最新研究成果。此外, 本文还探究了外场激励对高掺杂 Er<sup>3+</sup> 体系发光性能的调控机制, 详细分析了温度、压力及金属表面电场等关键因素的影响, 并从提升多光子跃迁概率和减少无辐射能量损失等角度揭示发光增强机理。最后, 总结了激发模式调控高掺杂 Er<sup>3+</sup> 上转换发光的有效方法, 并对未来发展方向进行了展望。

**关键词:** 高掺 Er<sup>3+</sup>; 上转换发光; 多维调控; 纳米晶

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240230

## Advances in Multi-dimensional Control of Upconversion Emission from Er<sup>3+</sup>-riched Nanocrystals

YAN Long<sup>1</sup>, MA Chonggeng<sup>1\*</sup>, ZHOU Bo<sup>2\*</sup>

(1. School of Optoelectronic Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China;

2. State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: macg@cqupt.edu.cn; zhoubo@scut.edu.cn

**Abstract:** Over recent years, research into the upconversion luminescence properties of highly doped Er<sup>3+</sup> nanocrystals has undergone rapid advancement. Compared to traditional doping materials, these materials exhibit unique features such as multi-band excitation, strong excitation wavelength penetration, dynamic control over optical color, and highly sensitive to external field stimuli, showing great promise in various research domains including optical information security, temperature sensing, and bioimaging. This review provides a comprehensive overview of the techniques for tuning upconversion luminescence intensity, emission colors, decay characteristics, and excitation bands through ways of such as matrix composition, structural design, and energy transfer processes. Additionally, we explore the impact of external field stimuli such as temperature, pressure, and metal surface electric fields on the luminescence properties of highly Er<sup>3+</sup> doped nanocrystals. The mechanisms behind luminescence enhancement are discussed in terms of increased multiphoton transition probabilities and reduced non-radiative energy losses. Finally, we summarize the research on modulating excitation modes in highly doped Er<sup>3+</sup> nanocrystals and propose directions for future investigations.

**Key words:** heavily Er<sup>3+</sup> doping; upconversion; multi-dimensional regulation; nanocrystals

收稿日期: 2024-09-25; 修订日期: 2024-10-14

基金项目: 国家自然科学基金(52161135110, 12274048, 52272151); 中国-塞尔维亚科技合作交流项目(2024[7]/6-10)

Supported by National Natural Science Foundation of China(52161135110, 12274048, 52272151); China-Serbia Intergovernmental Science and Technology Cooperation Program(2024[7]/6-10)

## 1 引 言

稀土上转换发光材料具有典型的反斯托克斯发光性质,能够吸收两个或多个低能量光子发射一个高能量光子<sup>[1]</sup>。由于独特的 4f 电子构型,三价稀土离子的发光波段涵盖紫外、可见以及近红外区域<sup>[2-5]</sup>。相较于其他上转换发光材料,稀土上转换发光材料具有更加优良的光、化学性质,例如发光峰尖锐、较大的反斯托克斯位移、较长的发光寿命(毫秒级)、发光无频闪、较强的抗漂白性质等<sup>[6-7]</sup>。随着纳米技术的不断进步,稀土上转换发光材料实现了在微纳尺度上的精细调控和发光性能的优化,这极大地推动了该材料在信息安全<sup>[8-11]</sup>、微纳激光<sup>[12-15]</sup>、传感<sup>[16-18]</sup>、三维显示<sup>[19-20]</sup>、超分辨成像<sup>[21-24]</sup>、生物标记<sup>[25-27]</sup>及诊疗<sup>[28-31]</sup>等领域的应用。

为了提高上转换效率,通常采用基于能量传递上转换机制的敏化剂-激活剂共掺杂体系,通过合理设计敏化剂与激活剂离子相互作用提升纳米晶的发光性能<sup>[32]</sup>。在纳米晶中,提升敏化剂和激活剂的浓度,虽然理论上能够增强纳米晶的发光强度,但是浓度猝灭和复杂相互作用导致的无辐射能量损耗限制了掺杂剂浓度<sup>[33-34]</sup>。例如,在 NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er 纳米晶中,敏化剂 Yb<sup>3+</sup>和激活剂 Er<sup>3+</sup>的掺杂浓度通常为 20% 和 2%<sup>[35-36]</sup>。针对浓度猝灭机制,近期相关研究提出多维度调控高掺杂纳米晶上转换光学性质的策略,如表面钝化<sup>[37-39]</sup>、提高激发功率<sup>[40]</sup>、核壳结构设计<sup>[41-42]</sup>、染料敏化<sup>[43-45]</sup>等。其中,Er<sup>3+</sup>作为一种典型的稀土发光离子,具有丰富的能级结构,其主要发光峰位于红光和绿光区域,并且在近红外区域具有多个吸收峰(如 808 nm、980 nm、1 530 nm),无需敏化剂(Yb<sup>3+</sup>)即可实现有效的上转换发光<sup>[46-47]</sup>。然而,由于 Er<sup>3+</sup>的吸收截面相对较小<sup>[48]</sup>,其在低浓度掺杂下的发光性能并不理想。因此,如何实现并调控高浓度掺杂 Er<sup>3+</sup>的上转换发光性能,成为当前研究的焦点。

本综述回顾了近年来高掺杂 Er<sup>3+</sup>纳米晶领域的最新研究进展,重点探讨了基质晶格结构、表面化学状态、稀土离子间的相互作用、外场刺激以及激发模式等对光学性能的调控策略及其具体效果。最后,归纳了调控高掺杂 Er<sup>3+</sup>体系上转换发光性能的进展,并对高掺杂稀土上转换纳米晶的未来发展方向进行了展望。

## 2 高掺杂 Er<sup>3+</sup> 上转换纳米晶的发光性质调控

上转换纳米晶的发光性质受到许多因素的影响,包括掺杂离子种类及浓度、基质晶格、环境场干扰、尺寸效应等。随着纳米技术的蓬勃发展,纳米核壳结构设计<sup>[49]</sup>、表面等离子体共振<sup>[50-51]</sup>、光子晶体<sup>[52-53]</sup>、超透镜<sup>[54-55]</sup>等新兴技术手段也被用于调控上转换发光性能,取得了一系列创新性的研究进展。核壳结构为研究稀土离子纳米尺度上的相互作用以及调控上转换发光性能提供了一个理想的研究平台。通过精确设计能量传递途径,可以实现上转换动力学过程以及发光性质的精细调控。这些研究成果获得的一些结论已成为调控上转换纳米晶发光性能的通用方法,为指导克服高掺杂 Er<sup>3+</sup>体系中的浓度猝灭以及发光性能调控奠定了理论研究基础。

### 2.1 基质晶格

基质作为影响上转换发光性能的关键因素之一,其声子能量、晶格结构以及配位环境的差异均会对稀土离子的上转换发光性能产生显著影响<sup>[56]</sup>。低声子能量的基质可以有效降低稀土离子的非辐射弛豫概率,延长稀土离子在激发态的停留时间。稀土离子 4f 组态内的 f-f 跃迁是宇称禁戒的,理论上不能发光。然而,在非对称晶体场结构中,稀土离子的 4f 电子轨道与 5d 轨道发生部分重叠,电偶极跃迁的几率大大增加<sup>[57]</sup>。因此,低对称性的晶体场结构有利于稀土离子的上转换发光。在高掺杂的 Er<sup>3+</sup>体系中,基质的声子能量和晶格结构的影响更为显著。例如,六方相的 NaErF<sub>4</sub>@NaYF<sub>4</sub> 上转换发光性能优于立方相 NaErF<sub>4</sub>@NaYF<sub>4</sub><sup>[58]</sup>。并且 Er<sup>3+</sup>的能级与 808 nm、980 nm 以及 1.5 μm 的激发光匹配,因此具备多波长激发响应的上转换发光性质<sup>[59]</sup>,如图 1(a)。最近,Yin 等<sup>[60]</sup>发现在三斜相的 NaYS<sub>2</sub>中,Er<sup>3+</sup>离子沿 c 轴方向由 NaS<sub>6</sub>八面体层有序分布,如图 1(b)。这种特定排列方式有助于阻止 Er<sup>3+</sup>之间的交叉弛豫,大幅延长了 Er<sup>3+</sup>的激发态寿命。其中,Er<sup>3+</sup>的 <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> 和 <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 激发态寿命分别达到 9.24 ms 和 30.27 ms,远超 NaYF<sub>4</sub>:Yb/Er(20%/2%)。此外,NaYS<sub>2</sub>基质展现出较弱的电子-声子耦合效应,这有助于降低能量损耗、促进高效的上转换发光。得益于其较长的激发态寿命和低对称性的晶格结构,NaYS<sub>2</sub>:Er 表现出比商业用 NaYF<sub>4</sub>:Yb/Er 荧光

粉更优的亮度、量子效率以及光色稳定性<sup>[60]</sup>,如图 1(c)。此外,也需注意到上述硫化物样品粒径尺寸大(微米级)、形貌不规则,难以将激发能限制在较小的纳米尺度内以充分利用;进一步增加

$\text{Er}^{3+}$ 的掺杂浓度,长程能量迁移引发的激发能损耗以及离子间交叉弛豫会加剧发光猝灭。因此,避免发光效率下降、提高  $\text{Er}^{3+}$ 的最佳掺杂浓度仍然存在挑战。

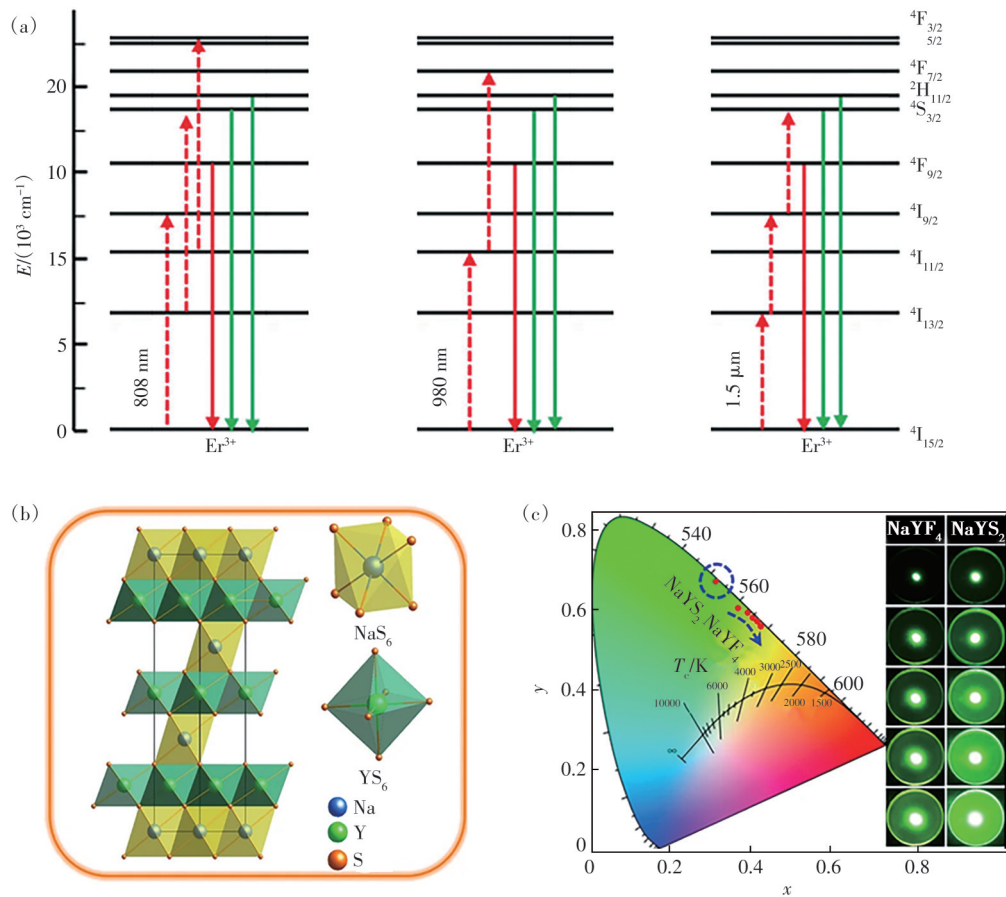


图 1 (a)  $\text{Er}^{3+}$ 典型上转换过程能级示意图<sup>[59]</sup>; (b) 三方晶系  $\text{NaYS}_2$ 晶体结构模型<sup>[60]</sup>; (c) 在 1 532 nm 激发下  $\text{NaYS}_2:\text{Er}^{3+}$ 和在 980 nm 激发下  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的 CIE 色度坐标和发光细节图像对比<sup>[60]</sup>

Fig.1 (a) Schematic energy level diagrams showing the typical upconversion processes of  $\text{Er}^{3+}$ <sup>[59]</sup>. (b) Crystal structure models of trigonal  $\text{NaYS}_2$ <sup>[60]</sup>. (c) Comparison of CIE chromaticity coordinates and luminescence images of  $\text{NaYS}_2:\text{Er}^{3+}$  under 1 532 nm excitation and  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  under 980 nm excitation<sup>[60]</sup>

## 2.2 核壳结构

核壳结构设计在提高发光效率、实现特殊光学性能、增强材料稳定性以及促进基础研究等方面,极大地推动了稀土上转换发光材料的发展。其中,纳米晶表面猝灭是制约上转换发光性能的主要因素之一。在掺杂高浓度的特定情况下,稀土离子间的能量迁移过程会进一步加剧激发能损耗。在纳米晶表面生长具有相似晶格结构的惰性壳层已经成为一种普遍方法,用于抑制纳米晶的非辐射能量损耗并提高其发光性能。根据保护壳层组分及作用,可分为光学惰性保护层和活性保护层。此外,  $\text{Er}^{3+}$ 离子具备多波长激发的特性,通过构建多层核壳结构将不同组分的发光层进行

分隔,能够有效拓宽多色正交发光的激发波长范围。

### 2.2.1 惰性壳层

惰性壳层一般采用与内核晶格结构近似的光学惰性材料,壳层阳离子主要包括惰性的  $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Lu}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$ 、 $\text{Sc}^{3+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ <sup>[61-64]</sup>。此外,  $\text{SiO}_2$  (二氧化硅)<sup>[30,65]</sup>、 $\text{CaF}_2$  (氟化钙)<sup>[66-67]</sup>等材料也常用于构建惰性壳层,能够提供更佳生物相容性。

惰性保护壳层的核心功能在于隔绝核内稀土离子与纳米晶表面晶体缺陷、环境中的猝灭剂(如羟基、配体、分散溶剂等)之间的相互作用,从而减少无辐射弛豫造成的能量损耗<sup>[68]</sup>。2017年,Johnson等对掺杂不同浓度  $\text{Er}^{3+}$ 的  $\text{NaYF}_4:\text{Er}$  纳米晶进行了

NaYF<sub>4</sub> 惰性层包覆处理<sup>[69]</sup>。研究表明,在 980 nm、800 nm 以及 658 nm 不同波长的激发下,上转换和下转换的发光强度均随着掺杂浓度的提升而增强。特别是掺杂浓度达到 100% 的 NaErF<sub>4</sub>@NaYF<sub>4</sub> 样品,具有最佳发光性能,如图 2(a)。该结果与体材料中观测到的浓度猝灭现象截然不同,表明在纳米尺度下高掺杂 Er<sup>3+</sup> 纳米晶发光猝灭的关键原因是能量迁移导致的表面猝灭。多个研究团队

在惰性层充分保护的 Er 基核壳纳米材料体系中,均观察到明亮的上转换发光<sup>[61,70]</sup>。进一步研究表明,足够的惰性层厚度能够有效抑制表面猝灭的损耗,提升纳米晶发光性能。通过精确调节惰性壳层厚度,能够有效调节内核 Er<sup>3+</sup> 的去激发速率,进而改变上转换动力学过程,实现对发光颜色的调控。例如,NaErF<sub>4</sub> 惰性壳层厚度增加时,发光颜色由绿色转变为红色<sup>[69]</sup>,如图 2(b)。

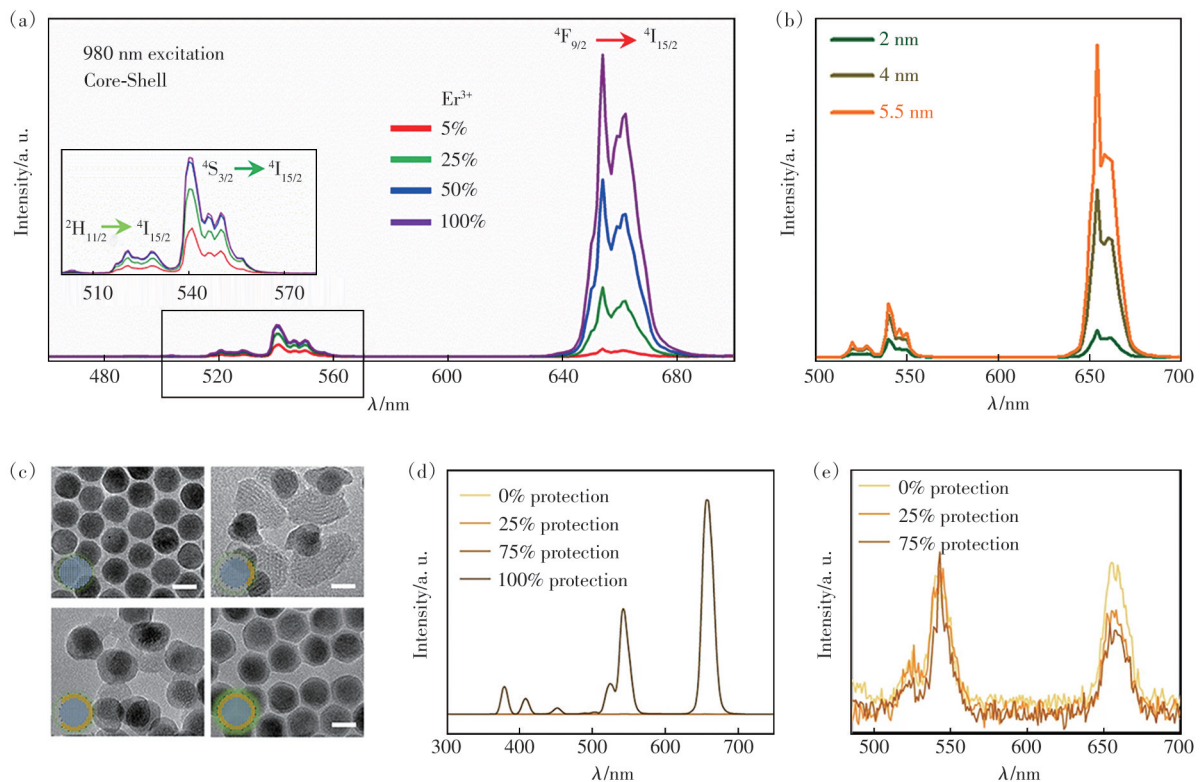


图 2 (a) 内核掺杂不同浓度 Er<sup>3+</sup> 的核壳纳米晶上转换光谱<sup>[69]</sup>; (b) 具有不同 NaYF<sub>4</sub> 壳层厚度的 NaErF<sub>4</sub>@NaYF<sub>4</sub> 纳米晶上转换光谱<sup>[61]</sup>; (c) NaErF<sub>4</sub> 纳米晶以及具有不同保护程度的 NaErF<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>@NaYF<sub>4</sub> 核壳纳米晶透射电镜图片<sup>[71]</sup>; (d) NaErF<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>@NaYF<sub>4</sub> 核壳纳米晶的上转换光谱<sup>[71]</sup>; (e) 不完全保护的 NaErF<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>@NaYF<sub>4</sub> 核壳纳米晶上转换光谱对比<sup>[71]</sup>

Fig. 2 (a) Upconversion emission spectra of the core-shell nanocrystals with variable Er<sup>3+</sup> dopant concentrations in the core<sup>[69]</sup>. (b) Upconversion emission spectra of NaErF<sub>4</sub>@NaYF<sub>4</sub> nanocrystals with different thicknesses of NaYF<sub>4</sub> shell<sup>[61]</sup>. (c) TEM images of NaErF<sub>4</sub> nanocrystals and NaErF<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>@NaYF<sub>4</sub> core-shell nanocrystals with different levels of protection<sup>[71]</sup>. (d) Upconversion emission spectra of NaErF<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>@NaYF<sub>4</sub> core-shell nanocrystals<sup>[71]</sup>. (e) Comparison of upconversion emission spectra of NaErF<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>@NaYF<sub>4</sub> core-shell nanocrystals with incomplete protection<sup>[71]</sup>

值得注意的是,各向同性生长对于表面钝化作用至关重要,壳层的均匀性能够有效隔离内核与外界环境的相互作用,减少表面猝灭效应并有助于提升纳米晶的整体发光性能。Zhang 等成功合成了具有不同壳层覆盖率的 NaErF<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 纳米晶,发现半包覆的核壳结构(即只有部分内核表面被壳层覆盖)增强发光的效果并不明显<sup>[71]</sup>,如图 2(c)。对于 NaErF<sub>4</sub> 内核,即使进一步增加壳层的覆盖率和厚度,只要内核没有被完全包覆,发光强度也不会显

著提升,如图 2(d)、(e)。各向同性生长对核壳结构中稀土离子的能量传递以及上转换发光性质具有重要的作用。

### 2.2.2 活性壳层

活性壳层是指在壳层中引入敏化剂,进一步调整发光强度或激发波长。尽管 Er<sup>3+</sup> 在近红外区域拥有多个吸收波段,但其吸收截面相较敏化剂 Yb<sup>3+</sup> (在 980 nm 处的吸收) 或 Nd<sup>3+</sup> (约在 808 nm 处的吸收) 仍明显偏低。通过活性壳层的引入,可以

增强对激发能的吸收效率,实现发光性能的优化。例如,Rashmi等制备了 $\text{NaErF}_4:\text{Tm}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}$ 纳米晶,在980 nm激发下上转换红光强度相比惰性层样品增强了近50倍<sup>[72]</sup>。Hong等制备了多层 $\text{LiErF}_4:\text{Tm}@\text{LiGdF}_4:\text{Yb}@\text{LiYF}_4:\text{Nd},\text{Yb}@\text{LiGdF}_4$ 纳米晶,在808 nm、980 nm以及1532 nm激发下均实现了红光增强<sup>[73]</sup>,如图3(a)。这表明,通过 $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ 敏化剂离子能够提升高掺 $\text{Er}^{3+}$ 体系对980 nm、808 nm波段激发光的吸收能力,从而进一步增强上转换发光强度。Zhou等基于界面能量传递上转换机制分隔 $\text{Er}^{3+}$ 与 $\text{Yb}^{3+}$ ,大幅提升了发光性能。与传统掺杂的核壳纳米晶相比, $\text{Er}^{3+}$ 的多光子发射强度增强了100倍<sup>[74]</sup>,如图3(b)。高效的界面能量传递机制结合降低无辐射弛豫机率的结

构设计,共同作用克服了浓度猝灭,并显著提高了上转换量子效率至6.34%,如图3(c)。Zhang等设计了不同核壳结构的纳米晶,包括 $\text{NaLuF}_4:\text{Er}@\text{NaLuF}_4:\text{Yb}@\text{NaLuF}_4$ 、 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}@\text{NaLuF}_4:\text{Er}@\text{NaLuF}_4$ 以及 $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}/\text{Er}@\text{NaLuF}_4$ ,分别实现了激发能量由壳层向内核传递、内核向壳层传递以及混合传递。在这些结构中, $\text{NaLuF}_4:\text{Er}@\text{NaLuF}_4:\text{Yb}@\text{NaLuF}_4$ 纳米晶在单颗粒水平上展现出最强的上转换发光强度<sup>[75]</sup>,如图3(d)。通过蒙特卡洛模拟,验证了能量传递特性与拓扑结构之间的依赖关系,为设计高效的能量传递途径提供了借鉴与参考。这些发现将促进开发出能够突破传统浓度限制的多光子上转换纳米晶,从而实现更广泛的应用范围。

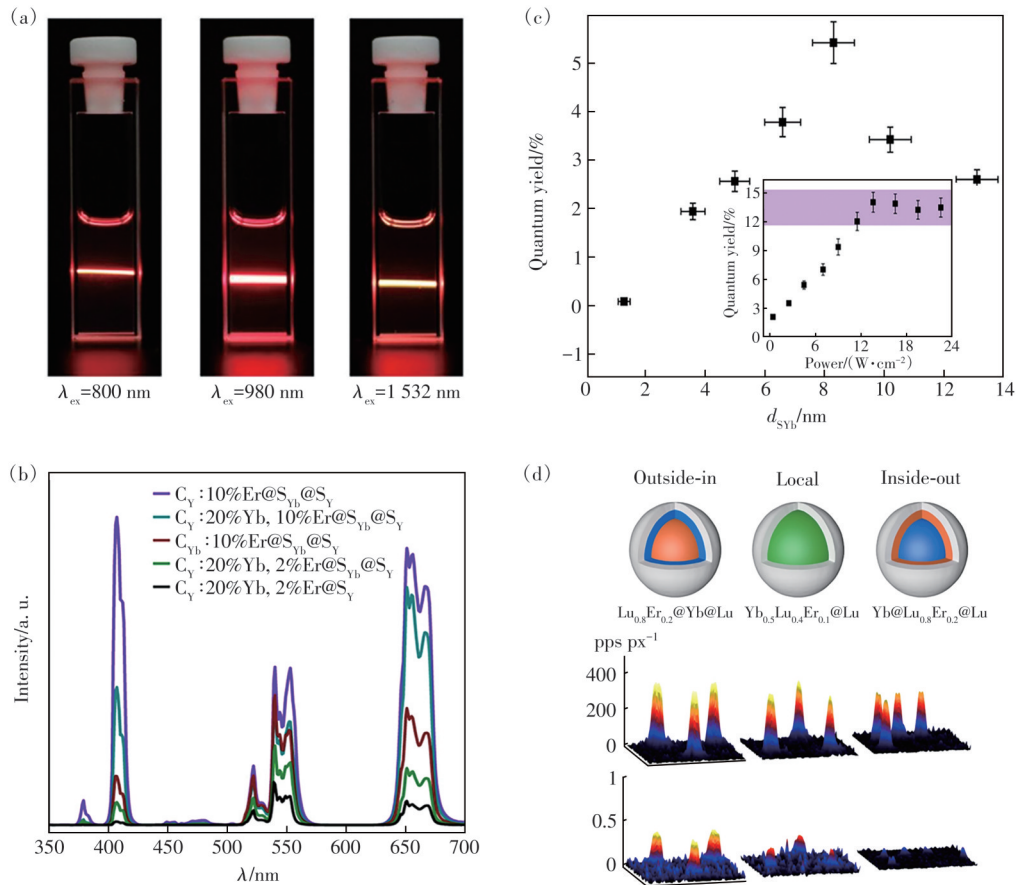


图3 活性壳层对高掺杂 $\text{Er}^{3+}$ 纳米晶上转换光学性能的影响。(a) $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ 掺杂活性壳层样品不同波长激发的发光照片<sup>[73]</sup>;(b) $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$ 界面能量传递增强多光子上转换<sup>[74]</sup>;(c)活性壳层厚度与上转换量子效率的对应关系<sup>[74]</sup>;(d)不同结构设计样品的宽场上转换图像三维展示<sup>[75]</sup>

Fig.3 The impact of active shell on the upconversion properties of heavily  $\text{Er}^{3+}$  doped nanocrystals. (a)The photographs of sample with  $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$ -doped active shell under different wavelengths excitation<sup>[73]</sup>. (b)Enhanced multiphoton upconversion via interfacial energy transfer from  $\text{Yb}^{3+}$  to  $\text{Er}^{3+}$ <sup>[74]</sup>. (c)The correlation between the thickness of the active shell layer and the upconversion quantum efficiency<sup>[74]</sup>. (d) Three-dimensional display of wide field upconversion images for samples with different structural designs<sup>[75]</sup>

### 2.2.3 多层核壳结构设计

高掺杂 Er<sup>3+</sup> 的上转换发光纳米晶作为一类多波长响应的红光材料, 能与其他上转换发光体系结合, 并且可通过惰性壳层与其他发光层分隔避免串扰, 从而实现不同波长激发的正交发光。Wu 等基于 NaErF<sub>4</sub> 红光基内核提出了一种通过选择性光子阻塞效应精细调控发光颜色的方法, 成功设计了四种红蓝和红绿可切换发射的双色正交上转换纳米晶<sup>[76]</sup>。Zuo 等将不同发光层分隔, 设计制备多层核壳结构的 NaErF<sub>4</sub>@NaYF<sub>4</sub>@NaYbF<sub>4</sub>:Tm@NaYF<sub>4</sub> 纳米晶, 实现了近红外光激发下紫外-红光发射的光开关功能<sup>[77]</sup>。该纳米光开关材料在生物医学成像引导的光动力治疗中展现出潜力, 通过 800 nm 和 980 nm 的近红外光交替激发, 可以实现对肿瘤的实时成像和治疗过程的监控。

全色输出的单颗粒发光是科研工作者的研究兴趣之一, 高掺杂 Er<sup>3+</sup> 材料提供了额外的激发波段, 为全色显示的上转换纳米晶提供了新的设计途径<sup>[78-79]</sup>。Zhou 等将高掺杂 Er<sup>3+</sup>、Ho<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup>、Yb<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup> 三个体系耦合在同一个纳米晶中, 获得了三重非相干的红光、绿光和蓝光响应, 实现了全色输出<sup>[80]</sup>, 如图 4(a)。Huang 等从敏化剂吸收波

段、能级布居速率等方面出发, 设计了含有 Yb<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup>、Er<sup>3+</sup>、Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup>-Nd<sup>3+</sup> 发光层的核壳纳米晶, 在稳态 915 nm、1 530 nm 激光以及脉冲 808 nm 激光激发下获得了蓝、红、绿正交发光<sup>[81]</sup>。Jia 等通过设计特定的多层核壳结构的上转换纳米晶, 在单颗粒上实现了正交红-绿-蓝发射, 具有高色纯度<sup>[82]</sup>。通过调整 980 nm、808 nm 和 1 560 nm 激光的激发波长和功率密度, 可以动态调节全彩色发光的激发波长和功率密度, 可以动态调节全彩色发光, 包括红、橙、黄、绿、蓝、靛、紫和白色上转换发光, 为 3D 体积全彩色显示技术提供了高亮度、纳米级显示分辨率和多视角显示的可能性, 如图 4(b)。目前, 基于高掺杂 Er<sup>3+</sup> 的多色上转换纳米晶已经得到了迅速发展, 但是如何在简单结构纳米晶中研发光色纯净、强度相近的多色上转换发光仍然是一个挑战性课题。

### 2.3 能量传递途径

稀土离子的能量传递过程对上转换发光有显著的影响, 高掺杂 Er<sup>3+</sup> 体系中的上转换发光机制更为复杂, 涉及激发态吸收、能量传递、能量迁移、交叉弛豫等多种过程。通过合理构建能量传递路径, 可以精细调控 Er<sup>3+</sup> 的上转换动力学过程, 进而影响纳米晶的上转换发光颜色、强度和寿命等光学特性。

#### 2.3.1 能量迁移

在高掺杂 Er<sup>3+</sup> 体系中, 稀土离子之间的平均距离较短(通常为几个埃), 导致 Er<sup>3+</sup> 间的相互作用显著增强, 能量迁移是该体系中一个不可忽视的现象。尽管通过惰性壳层或活性壳层可以大幅降低表面猝灭效应的影响, 但核内能量迁移过程导致的激发能损耗仍然无法避免。针对这一问题, Chen 等提出了以 Tm<sup>3+</sup> 介导的瞬态能量捕获陷阱限制 Er<sup>3+</sup> 敏化上转换纳米晶中能量迁移的方法<sup>[83]</sup>。在 NaErF<sub>4</sub>:Tm@NaYF<sub>4</sub> 中, Tm<sup>3+</sup> 捕获 Er<sup>3+</sup> 传递的能量, 并将其储存于较低的能级(<sup>3</sup>H<sub>5</sub>)。处于激发态的 Tm<sup>3+</sup> 同样能够激活周围的 Er<sup>3+</sup>, 从而减少在长程能量迁移过程中由晶体缺陷引起的能量损耗。同时该过程促进了 Er<sup>3+</sup> 的<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 能级布居, 增强了红光上转换途径, 如图 5(a)。瞬态能量捕获与释放机制显著增强了 Er<sup>3+</sup> 敏化上转换纳米晶的发光效率, 已成为增强 Er 基上转换红光的通用方法。Yan 等进一步研究发现, 选择能量捕获陷阱离子的关键在于构建能量循环(Er<sup>3+</sup>→A<sup>3+</sup>→Er<sup>3+</sup>)<sup>[84]</sup>。稀土离子 Tm<sup>3+</sup>、Ho<sup>3+</sup>、Yb<sup>3+</sup> 均能有效调控

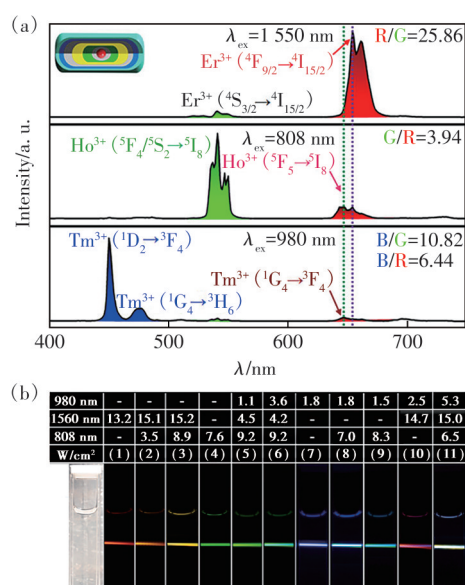


图 4 Er 基纳米晶正交上转换发光。(a) 1 550/808/980 nm 激发下的上转换光谱<sup>[80]</sup>; (b) 多波长调制的全色上转换发光照片<sup>[82]</sup>

Fig. 4 Orthogonal upconversion luminescence of Er-based nanocrystals. (a) Upconversion emission spectra under 1 550/808/980 nm excitation individually<sup>[80]</sup>. (b) Photos of full-color upconversion luminescence modulated by multi-wavelengths<sup>[82]</sup>

高掺杂  $\text{Er}^{3+}$  体系中的能量迁移过程, 从而提升  $\text{NaErF}_4$  的上转换发光性能。然而, 其他稀土离子包括  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$  等, 由于引入了新的交叉弛豫过程会导致严重发光猝灭, 如图 5(b)。

此外, 不同掺杂浓度下  $\text{Er}^{3+}$  的自发辐射机率与能量迁移过程存在竞争关系, 设计双活性壳层调节  $\text{Er}^{3+}$  的空间分布能进一步增强发光, 如  $\text{NaErF}_4:\text{Y}@\text{NaErF}_4@\text{NaYF}_4$  核壳纳米晶<sup>[84]</sup>。

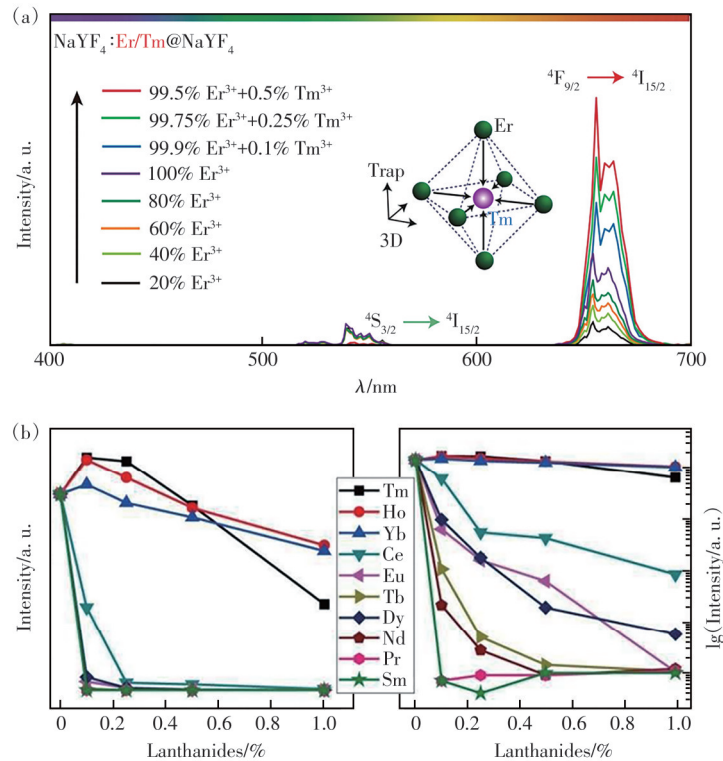


图 5 抑制  $\text{Er}^{3+}$  之间的能量迁移。(a) 能量捕获陷阱  $\text{Tm}^{3+}$  增强上转换红光<sup>[83]</sup>; (b) 不同稀土离子对  $\text{NaErF}_4$  纳米晶上转换发光强度的调控效果<sup>[84]</sup>

Fig.5 Inhibition of energy migration among  $\text{Er}^{3+}$ . (a) Enhancing red upconversion emission by energy trapping of  $\text{Tm}^{3+}$ <sup>[83]</sup>. (b) Tuning upconversion intensity of  $\text{NaErF}_4$  nanocrystals with doping different rare earth ions<sup>[84]</sup>

### 2.3.2 $\text{Er}^{3+}$ 敏化的上转换发光

$\text{Er}^{3+}$  离子因其独特的电子结构和丰富的能级跃迁特性, 常被用作激活剂。研究表明, 通过与部分其他稀土离子的低浓度共掺, 可以观察到  $\text{Er}^{3+}$  敏化上转换发光现象。Cheng 等基于  $\text{Er}^{3+}$  与  $\text{Ho}^{3+}$  能级结构近似、部分重叠的特性, 通过共掺的方式实现了  $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$  高效的能量传递, 发光强度提高了 41 倍, 包覆惰性壳层后发光强度进一步提升了 149 倍<sup>[85]</sup>。Liu 等在  $\text{NaErF}_4$  中引入  $\text{Ho}^{3+}$ , 设计并合成了  $\text{Er}^{3+}$  敏化  $\text{Ho}^{3+}$  的近红外上转换纳米晶, 其发光性能在不同波段激发下均优于  $\text{Yb}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$  共掺杂体系<sup>[86]</sup>, 如图 6(a)。由于部分稀土离子与  $\text{Er}^{3+}$  相互作用强烈, 共掺会导致严重的发光猝灭。通过构建界面能量传递机制, 能够有效地抑制有害相互作用引起的发光猝灭, 并成功实现  $\text{Er}^{3+}$  敏化的  $\text{Nd}^{3+}$  上转换发光<sup>[86]</sup>, 如图 6(b)。这类材料的激发波段 (1 530 nm) 与发射波段 (1 130 nm) 均位于近红外

第二窗口, 大幅提升了生物体深层组织成像分辨率, 展现出近红外二区成像的应用潜力。

$\text{Er}^{3+}$  的发射 ( $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  跃迁) 与  $\text{Yb}^{3+}$  的吸收 ( $^2\text{F}_{5/2} \leftarrow ^2\text{F}_{7/2}$  跃迁) 在光谱上表现出良好的重叠, 高浓度掺杂  $\text{Er}^{3+}$  有助于促进  $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  的高效共振能量传递。同时,  $\text{Er}^{3+}$  在 ~1 490~1 550 nm 波长范围内展现了良好的光谱响应, 与近红外二区的商用激光器波长高度匹配。这些特性使得  $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  的能量传递途径有潜力构建近红外二区响应的上转换发光体系。Zhou 等提出了一种基于  $\text{Yb}^{3+}$  能量迁移的  $\text{Er}^{3+}$  敏化上转换发光机制<sup>[87]</sup>, 设计制备了多层结构的  $\text{NaErF}_4:\text{Yb}/\text{Y}@\text{NaYbF}_4@\text{NaGdF}_4:\text{Yb}/\text{Tm}@\text{NaYF}_4:A$  ( $A = \text{Tm}/\text{Gd}/\text{Eu}/\text{Tb}$ ) 纳米晶。其中,  $\text{Er}^{3+}$  作为敏化剂吸收激发光, 通过  $\text{Yb}^{3+}$  晶格将能量迁移到发光中心, 从而实现多种稀土离子近红外二区响应的上转换发光, 包括  $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  等, 如图 6(c)、(d)。值得注意的是,  $\text{Gd}^{3+}$

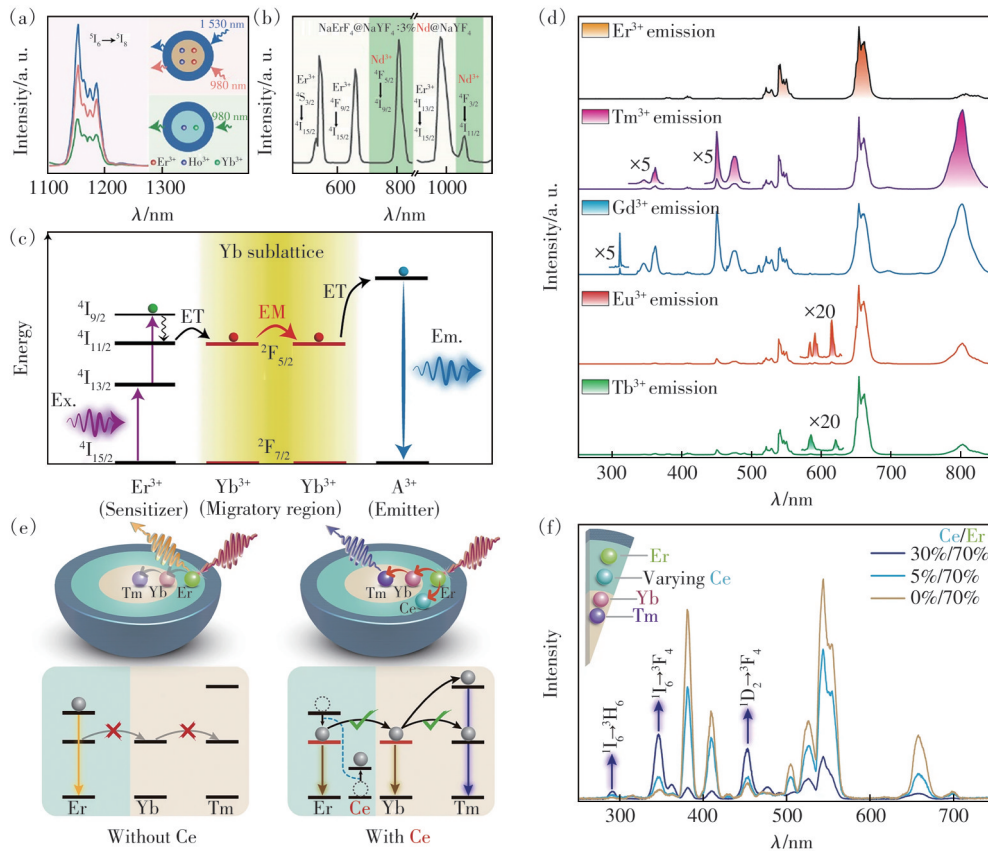


图 6 Er<sup>3+</sup>敏化上转换发光。(a)共掺杂 Er<sup>3+</sup>敏化 Ho<sup>3+</sup>上转换<sup>[86]</sup>;(b)基于界面能量传递的 Nd<sup>3+</sup>上转换<sup>[86]</sup>;(c)构建具备能量迁移性质的 Yb<sup>3+</sup>子晶格实现 Er<sup>3+</sup>敏化上转换示意图<sup>[87]</sup>;(d)Er<sup>3+</sup>敏化的上转换发光光谱<sup>[87]</sup>;(e)Ce<sup>3+</sup>调制的能量传递示意图<sup>[88]</sup>;(f)具有不同 Ce<sup>3+</sup>掺杂浓度的 NaYF<sub>4</sub>:Yb/Tm@NaYF<sub>4</sub>:Ce/Er@NaYF<sub>4</sub> 纳米晶上转换光谱对比<sup>[88]</sup>

Fig.6 The upconversion *via* Er<sup>3+</sup> sensitization. (a) Ho<sup>3+</sup> upconversion sensitized by codoping Er<sup>3+</sup><sup>[86]</sup>. (b) Nd<sup>3+</sup> upconversion based on interfacial energy transfer<sup>[86]</sup>. (c) The schematic of the conceptual Er<sup>3+</sup> sensitization model by constructing a migratory Yb<sup>3+</sup> sublattice<sup>[87]</sup>. (d) Upconversion luminescence spectra *via* Er<sup>3+</sup> sensitization<sup>[87]</sup>. (e) Schematic of energy transfer pathways by Ce<sup>3+</sup><sup>[88]</sup>. (f) Upconversion emission spectra of NaYF<sub>4</sub>:Yb/Tm@NaYF<sub>4</sub>:Ce/Er@NaYF<sub>4</sub> nanocrystals with different doping concentrations of Ce<sup>3+</sup><sup>[88]</sup>

发射(311 nm)的反斯托克斯位移高达 1 219 nm,这一数值在 980 nm 和 808 nm 激发的上转换体系中是无法实现的。Sun 等设计了 NaYF<sub>4</sub>:Yb/Tm@NaErF<sub>4</sub>:Ce@NaYF<sub>4</sub> 核壳壳纳米晶,通过将纳米颗粒嵌入微环谐振腔中,能够实现 1 550 nm 激发的单模深紫外激光发射(289.2 nm)<sup>[88]</sup>。其中 Ce<sup>3+</sup>抑制了 Er<sup>3+</sup>的多光子上转换过程,有利于低激发态的能量传递,如图 6(e)、(f)。该设计方案简化了核壳结构层数,但需要谐振腔提升激发功率密度以克服 Tm<sup>3+</sup>与 Er<sup>3+</sup>、Ce<sup>3+</sup>的非辐射过程。此外,Er<sup>3+</sup>→Yb<sup>3+</sup>敏化体系中 Yb<sup>3+</sup>的反向能量传递对发光性能的影响具有不可忽视的作用。通过精细调节 Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>相互作用,少量掺杂 Yb<sup>3+</sup>具有增强上转换发光性能的作用<sup>[84]</sup>,而大量掺杂 Yb<sup>3+</sup>则会促进 Er<sup>3+</sup>的下转移发光性能。如 Wang 等制备了 NaErF<sub>4</sub>:

Yb@NaYbF<sub>4</sub>:Er@NaYF<sub>4</sub>核壳壳纳米晶,利用反向能量传递机制显著增强了 Er<sup>3+</sup>位于 1 530 nm 的发光强度<sup>[89]</sup>。借助 Er<sup>3+</sup>敏化多波段响应特性,实现了在 808 nm 和 980 nm 激发下的比率荧光成像并增强了生物成像能力。

### 2.3.3 纳米尺度能量传递调控

稀土离子的上转换发光与能量传递过程密切相关,通过掺杂浓度调控稀土离子的平均距离是一种传统的方法。然而,在高浓度掺杂条件下,稀土离子的间距难以通过传统掺杂方法进行大范围调控。Zhou 等设计了通过光学惰性层厚度调控稀土离子纳米尺度下相互作用的方案,并实现了对 Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>、Nd<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>、Gd<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup>等离子对间距及其光学性能的精细调节<sup>[90]</sup>。基于该模型思路,An 等设计制备了不同 NaYF<sub>4</sub>夹层厚度



的  $\text{NaErF}_4:\text{Tm}@/\text{NaYF}_4@/\text{NaYbF}_4@/\text{NaYF}_4$  纳米晶,研究了高浓度下  $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$  之间的相互作用<sup>[91]</sup>。结果表明,随着  $\text{NaYF}_4$  隔离层厚度的增加,980 nm 激光激发下发光颜色经历了从红色到绿色再到红色的转变,并且红色发光的强度有所减弱。相比之下,在 808 nm 和 1 530 nm 激光激发下,样品发光颜色稳定为红色。不同波长下光学性质的差异归因于  $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$  离子间作用间距的变化,进而影响了能量传递上转换(ETU)与交叉弛豫(CR)之间的竞争关系。通过精确调节隔离层的厚度,可以优化 ETU 与 CR 的相对速率,实现对发光颜色的有效控制。Mun 等在类似的结构设计中也观察到相同的现象<sup>[92]</sup>。他们认为  $\text{NaYF}_4$  夹层较薄时,  $\text{Yb}^{3+}$  直接与内核的  $\text{Er}^{3+}$  进行能量传递,在交叉弛豫的作用下发光为红色;随着  $\text{NaYF}_4$  夹层厚度增加,迁移到夹层的  $\text{Er}^{3+}$  能够更有效地接收来自  $\text{Yb}^{3+}$  的能量,导致绿色发光增强。总的来说,纳米尺度调控稀土相互作用提供了一种调控光色的方法,深化了对复杂能量传递过程的理解。

## 2.4 外场环境的影响

高掺杂  $\text{Er}^{3+}$  纳米晶的上转换发光特性同样受到各种外部环境因素的影响,包括温度场、电场和压力等。通过合理调节这些外场条件,可以优化并提升上转换发光性能,以满足不同领域应用的需求。

### 2.4.1 压力

外部压力对上转换发光的影响是多方面的,涵盖了结构相变、晶格对称性破坏以及能量传递效率改变等。这些机制共同作用于稀土掺杂材料,导致其在高压环境下展现出独特的上转换发光特性,包括发光强度和发光颜色的改变<sup>[93-95]</sup>。近期,Zhang 等通过高压调控局部结构<sup>[96]</sup>,成功实现了对  $\text{LiErF}_4:\text{Tm}@/\text{LiYF}_4$  纳米晶发光性能的精确调制,在 6 GPa 的压力下上转换发光强度增强了 2.6 倍。研究表明,高压作用下纳米晶的晶格常数及对称性发生变化,提升了能量传递的概率。密度泛函理论计算结果表明,6 GPa 压力下  $\text{LiErF}_4$  纳米晶晶格畸变程度达到最大,并且新出现的 Er-4f 态极大降低了带隙(由 8.3 eV 降低至 5.7 eV),两者共同作用增强了上转换发光。Wen 等通过高压处理成功增强了稀土氧氟化物  $\text{ErOF}$  的可逆上转换发光性能<sup>[97]</sup>,使得发光强度提升至原始状态的两倍以上。此外,通过在 100 °C 的温度下进行热处理,可

以消除由高压引起的晶格位错等缺陷,发光强度进一步提高至原来的 5.1 倍。研究揭示了晶格对称性破坏和晶体相变是增强上转换发光的内在机制,为优化上转换性能提供了新策略。

### 2.4.2 温度

温度是影响发光的重要因素之一。温度升高通常会加剧无辐射弛豫,从而产生温度猝灭。特别是高掺杂  $\text{Er}^{3+}$  体系,高温促进交叉弛豫发生,导致高能态辐射跃迁速率降低和整体发射强度减弱。Wu 等通过理论分析与实验相结合的方法,对不同交叉弛豫通道对  $\text{Er}^{3+}$  能量损失的影响进行了定量分析<sup>[98]</sup>。研究表明,低温下能量失配度较低(约 100~250  $\text{cm}^{-1}$ )的交叉弛豫过程被大幅抑制,是导致发光强度增强的主要原因,如图 7(a)。Li 等提出基于低温抑制交叉弛豫的策略以促进多光子上转换的能量传输通道,显著增强了绿色发光强度(2 150 倍)<sup>[99]</sup>,如图 7(b)。研究指出,低温下基质晶格振动减弱抑制了声子辅助的交叉弛豫过程,使得  $\text{Er}^{3+}$  激发态布居增加。Wang 等分析了温度场环境下活性壳层对高掺杂  $\text{Er}^{3+}$  上转换发光的作用机制<sup>[100]</sup>,在 40~300 K 宽温度范围内实现了 8.3~73 倍的上转换发光增强,如图 7(c)。研究表明,  $\text{Yb}^{3+}$  向  $\text{Er}^{3+}$  的能量传递效率降低以及  $\text{Er}^{3+}$  发光饱和是低温条件下增强效果下降的原因。强度增强因子在不同温度下的差异化特征为信息加密等领域的应用提供了更多可能性。

在某些特定条件下,如负热膨胀基质材料或共掺杂纳米材料体系中,可能会出现温度猝灭的减弱或消失,甚至观察到温度诱导发光增强现象。在上转换纳米晶中可以普遍观察到热增强的发光性质,基于不同研究体系热增强发光机理主要包括晶格膨胀/收缩、表面猝灭因子减少、声子辅助能量传递等<sup>[101-106]</sup>。然而,不同材料的热增强发光性质仍缺乏连续可调的方案。Yan 等提出一种调节  $\text{Er}^{3+}$  基质与纳米晶表面羟基相互作用的方法<sup>[107]</sup>,随温度升高显著增强了上转换红光强度并展现出明显的热致变色特性,如图 7(d)。该方案适用于一系列稀土掺杂的纳米材料,可实现上转换纳米晶热增强-热猝灭发光性质可控调节,为非接触式光学测温、信息安全和防伪等领域的发展提供了新的思路。

### 2.4.3 表面等离子共振

表面等离子体共振是指当入射光子的频率与

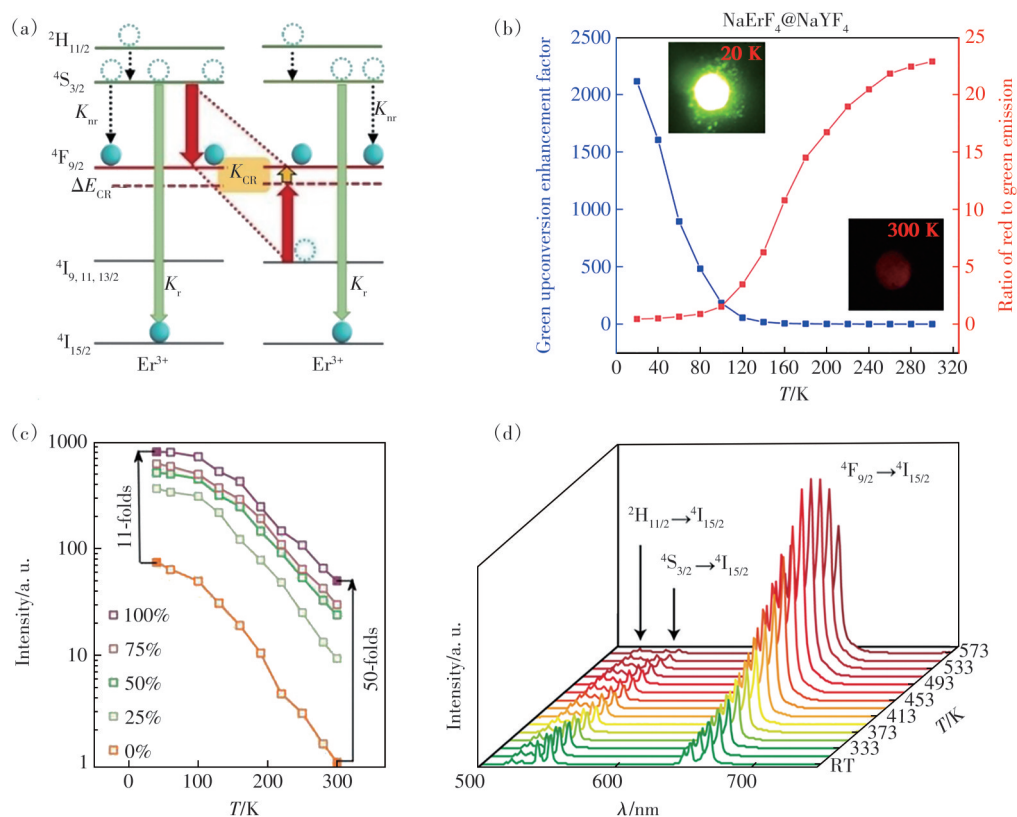


图 7 温度对高掺杂  $\text{Er}^{3+}$  上转换的调控。(a)简化的  $\text{Er}^{3+}$  去布居过程<sup>[98]</sup>; (b)  $\text{NaErF}_4@NaYF_4$  纳米晶强度及红绿比随温度变化曲线<sup>[99]</sup>; (c)  $\text{Yb}^{3+}$  掺杂浓度不同的  $\text{NaErF}_4@NaYF_4:x\%Yb@NaYF_4$  纳米晶总发光强度与温度的依赖关系<sup>[100]</sup>; (d)  $\text{LiErF}_4@LiYF_4$  纳米晶的热增强发光<sup>[107]</sup>

Fig.7 Temperature-dependent upconversion of heavily doped  $\text{Er}^{3+}$ . (a)Simplified depopulation process of  $\text{Er}^{3+}$ <sup>[98]</sup>. (b)Upconversion intensity and red-to-green ratio of  $\text{NaErF}_4@NaYF_4$  nanocrystals as a function of temperature<sup>[99]</sup>. (c) Dependence of the total luminescence intensity on temperature for  $\text{NaErF}_4@NaYF_4:x\%Yb@NaYF_4$  nanocrystals with different  $\text{Yb}^{3+}$  doping concentrations<sup>[100]</sup>. (d)Thermally enhanced upconversion of  $\text{LiErF}_4@LiYF_4$  nanocrystals<sup>[107]</sup>

金属纳米晶表面自由电荷的集体振荡频率相匹配时,金属纳米粒子显示出局部电磁场的显著增强,促使更多的电子跃迁至稀土离子的激发态,从而辐射出更多的光子。此外,当发射的光与局部表面等离子体共振耦合时,金属纳米粒子对发射光的散射作用会进一步加快电子辐射跃迁速率。这两种机制共同作用,最终导致发光强度的显著提升<sup>[50,108-109]</sup>。高浓度掺杂  $\text{Er}^{3+}$  纳米晶上转换发光特性也可以通过这种方法进行调控。La 等通过精确调控金纳米颗粒与上转换纳米晶之间的间距、尺寸及数量,大幅增强了对 1 550 nm 激发光的吸收效率<sup>[110]</sup>。时间分辨光谱分析揭示  $\text{Er}^{3+}$  的辐射速率同样得到了明显提升。结合聚合物超透镜薄膜后,上转换发光强度得到了进一步增强。应用于光电探测领域时,新开发的器件在相同的光源辐照条件下,其光生电流提升了两个数量级。Gao 等利用电子束光刻和纳米压印技术制备了由铝

纳米阵列构成的二维晶格结构,成功实现了与 1 550 nm 波长入射光相匹配的晶格共振效应<sup>[111]</sup>。相较于置于玻璃基底上的  $\text{NaErF}_4@NaYF_4$  纳米晶,样品在铝等离子体晶格上的五光子上转换发光强度提升了超过 800 倍。非贵金属的运用降低了制备成本,然而构建金属纳米阵列仍然需要较高的技术要求。

## 2.5 激发条件的影响

激发条件对  $\text{Er}^{3+}$  上转换发光性能的影响是多方面的,包括激发波长的选择、功率密度的调节、脉宽/频率、光斑形状以及结合其他光学器件如谐振腔、超透镜等。通过合理调节这些激发条件,可以调控高掺杂  $\text{Er}^{3+}$  的光学性质。

### 2.5.1 激发波长

由于交叉弛豫的作用,高浓度掺杂  $\text{Er}^{3+}$  的  $^4F_{9/2}$  能级布居数快速增加,不同波长(808 nm、980 nm、1 550 nm)激发下的发光颜色以红光为主。然而,

在某些特定的结构设计中,不同波长激发下的发光颜色有所区别。Mei等制备了哑铃结构的 $\text{NaErF}_4:\text{Yb/Tm}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}@\text{NaNdF}_4:\text{Yb}$ 纳米晶,在808 nm激发下 $\text{Nd}^{3+}$ 吸收能量,通过 $\text{Yb}^{3+}$ 传递给 $\text{Er}^{3+}$ ,由于能量迁移路径长且交叉弛豫被抑制,产生了绿光发射<sup>[112]</sup>,如图8(a)、(b)。这种哑铃结构中的 $\text{Er}^{3+}$ 正交发光与各项同性生长的纳米晶不同<sup>[113]</sup>,可能是半包覆结构使不同波长激发下上转换动力学过程产生了差异。Huang等设计制备了 $\text{NaErF}_4:\text{Tm}(0.5\%)\text{@NaYbF}_4$ 核壳纳米晶,通过

$\text{Yb}^{3+}$ 亚晶格能量迁移作用实现了 $\text{Er}^{3+}$ 的正交发光<sup>[114]</sup>,如图8(c)、(d)。研究表明,在 $\text{Er}^{3+}$ 上转换发光过程中,中间态能级 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 的布居状态是光色转变的关键因素。在980 nm的激发下, $({}^4\text{F}_{7/2})+({}^4\text{I}_{11/2})\rightarrow({}^4\text{F}_{9/2})+({}^4\text{F}_{9/2})$ 交叉弛豫过程使得红色发光为主导。然而,在808 nm激发下,由于缺乏包覆的惰性层来阻隔能量损耗, $\text{Yb}^{3+}$ 的能量迁移导致 ${}^4\text{I}_{11/2}$ 能级的布居减少,进而削弱了上转换红光通道。利用能量损耗来实现 $\text{Er}^{3+}$ 正交发光是一种切实可行的策略,但发光效率降低的问题仍然存在。

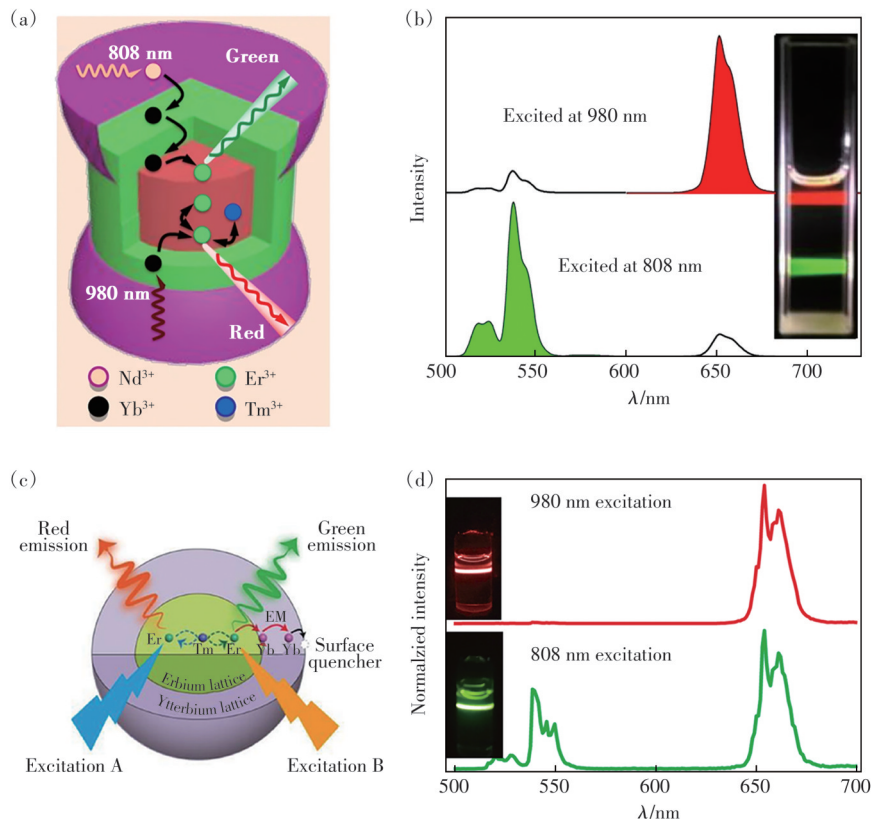


图8 单发光中心 $\text{Er}^{3+}$ 的正交发光。(a) $\text{Nd}^{3+}$ 敏化能量迁移过程示意图<sup>[112]</sup>;(b)980 nm和808 nm分别激发下的上转换光谱<sup>[112]</sup>;(c) $\text{Yb}^{3+}$ 能量迁移诱导 $\text{Er}^{3+}$ 正交发光示意图<sup>[114]</sup>;(d) $\text{Er}^{3+}$ 正交发光光谱<sup>[114]</sup>

Fig.8 Orthogonal upconversion of singly luminescent center  $\text{Er}^{3+}$ <sup>[114]</sup>. (a)Schematic diagram of the  $\text{Nd}^{3+}$ -sensitized energy transfer process<sup>[112]</sup>. (b)Upconversion spectra excited by 980 nm and 808 nm, respectively<sup>[112]</sup>. (c)Schematic diagram of  $\text{Yb}^{3+}$  energy transfer-induced orthogonal upconversion of  $\text{Er}^{3+}$ <sup>[114]</sup>. (d)Orthogonal upconversion emission spectra of  $\text{Er}^{3+}$ <sup>[114]</sup>

### 2.5.2 激发脉宽/频率

稀土离子能级的布居过程具有时域性质,通过调节脉宽/频率能够实现上转换动态光色转变。如 $\text{NaYF}_4:\text{Yb/Er/Tm}@\text{NaYF}_4$ 具有红光-近红外动态调节的发光性质<sup>[115]</sup>,可应用于生物体成像与智能光动力治疗,但是其发光强度由于掺杂浓度限制难以进一步提升。对于单发光中心而言,通过共掺杂其他稀土离子可以有效调控其布居速率,

实现光色的动态调节。值得注意的是,不同稀土离子间交叉弛豫对原有的发光强度会造成不利影响,如 $\text{Yb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}\text{-Ce}^{3+}$ 共掺杂体系<sup>[19,116]</sup>。因此,不降低发光效率,实现单一发光中心的光色动态调节仍然存在困难。Yan等提出了一种新的设计模型,通过界面能量传递机制增强了原有材料的发光强度及效率,并实现了对 $\text{Er}^{3+}$ 上转换动力学和光致变色的动态调控<sup>[117]</sup>。研究发现,在制备的多

层核壳结构 NaErF<sub>4</sub>:Ho@NaYF<sub>4</sub>:Yb@NaYF<sub>4</sub> 纳米晶中, 内核掺杂少量的 Ho<sup>3+</sup> 有助于促进红光发射, 并且能够降低 <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> 能级的布居速率。在壳层中, Yb<sup>3+</sup> 的掺杂能够有效地敏化内核中的 Er<sup>3+</sup>, 进一步提升发光强度及上转换效率。由于多声子弛豫和多步能量传递过程的作用, Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> 之间的能量传递过程在布居 <sup>3</sup>H<sub>11/2</sub>、<sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>、<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> 能级时表现出差异性。通过调节激发光脉宽, 实现了光色(从红光到

绿光) 的动态调控, 如图 9(a)。另外, 变脉宽激发条件并没有改变不同能级发光寿命的相对关系, 由于红光能级寿命较长, 时间光谱反映出发光颜色将由绿变红, 如图 9(b)。该研究结果证明界面能量传递是一种有效的稀土光学性质调控策略, 可以在时间和空间上控制 Er<sup>3+</sup> 的上转换动力学过程, 为开发高效、动态光色转变的智能发光材料提供了参考。

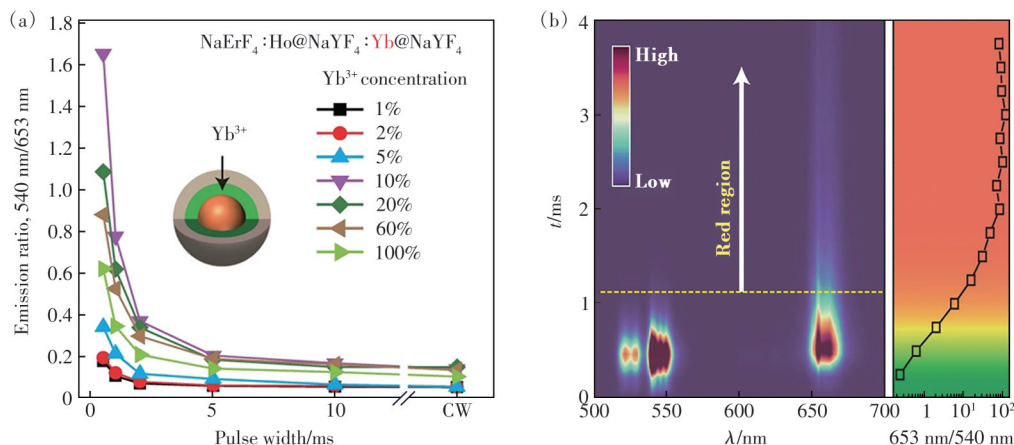


图 9 高掺杂 Er<sup>3+</sup> 纳米晶中动态调控的光致变色上转换。(a) 在 980 nm 激发下, NaErF<sub>4</sub>:Ho(0.5%)@NaYF<sub>4</sub>:Yb(0~100%)@NaYF<sub>4</sub> 核壳壳纳米晶上转换红绿比随脉冲宽度的变化关系<sup>[117]</sup>; (b) 980 nm 激发下, NaErF<sub>4</sub>(0.5%)@NaYF<sub>4</sub>:Yb(20%)@NaYF<sub>4</sub> 核壳壳纳米晶的二维时间分辨光谱<sup>[117]</sup>

Fig.9 Dynamically controlled photochromic upconversion in Er<sup>3+</sup> heavily-doped nanocrystals. (a) Dependence of green-to-red upconversion emission intensity ratio on the pulse width of 980 nm excitation for the NaErF<sub>4</sub>:Ho(0.5%)@NaYF<sub>4</sub>:Yb(0-100%)@NaYF<sub>4</sub> core-shell-shell nanoparticles<sup>[117]</sup>. (b) Two-dimensional time-resolved photoluminescence spectra of NaErF<sub>4</sub>(0.5%)@NaYF<sub>4</sub>:Yb(20%)@NaYF<sub>4</sub> core-shell-shell nanoparticles under 980 nm excitation<sup>[117]</sup>

### 2.5.3 激发功率

耦合纳米光子器件提高激发功率密度, 已成为克服交叉弛豫过程的有效方法<sup>[118-119]</sup>。Sun 等通过使用光学微环谐振器激发平台实现了 NaErF<sub>4</sub>@NaYF<sub>4</sub> 纳米晶的光学性质增强<sup>[120]</sup>。使用窄线宽连续可调激光器控制谐振器的激发条件, 使其处于共振或非共振状态。在共振状态下, 输入信号在谐振器内相位循环, 产生比直波导更强的电场。微环谐振器在共振状态下大幅增强了上转换发光, 特别是短波长区域的发射, 发射峰以紫外为主, 并且能量转换效率从 1.1% 增加到了 5.0%。Zhu 等通过构建类似光学振荡器的系统, 显著增强了 NaErF<sub>4</sub>@NaYF<sub>4</sub> 纳米晶的吸收效率和发光亮度, 增强幅度超过两个数量级<sup>[121]</sup>。研究发现, 光学系统中激光功率的提升和对纳米晶多次激发是发光增强的主要原因。这些研究成果有力推动了稀土纳米晶上转换发光技术的发展, 并极大地拓展了其应用范围。

## 3 总结与展望

近年来, 关于高浓度稀土掺杂上转换纳米晶的发光机制及其光学特性调控的研究取得了显著进展。本文回顾了高浓度掺杂 Er<sup>3+</sup> 纳米晶的研究进展, 并总结了在不同维度调控光学性质的方法。

目前, 核壳结构设计和能量传递途径的调控已经成为研究 Er 基上转换纳米晶光学性质的主流方法。Er 基纳米晶的发光猝灭主要归因于能量迁移引起的表面猝灭效应, 而采用惰性壳层保护策略可以有效控制其发光颜色和强度; 活性壳层以及多层核壳结构则为材料提供了更多样化的光色和强度调节手段。在纳米尺度上调控 Er 与其他稀土离子的相互作用, 可以实现 Er 敏化的上转换发光以及 Er 的动态发光调控。值得注意的是, 目前的研究成果仍然基于对纳米晶中稀土离子相互作用综合分析的基础上。在核壳结构中, 阳离子扩散、各向异性生长以及不均匀掺杂等问

题,仍然是深入研究稀土离子间相互作用的主要挑战。

此外,外场刺激能够显著改变 Er 基上转换纳米晶的光学性能。低温下的 Er 基纳米晶表现出远超普通材料的发光增强以及光色转变性质,然而激光热效应与低功率密度激发响应的对立关系仍然需要在实际应用中充分考虑。Er 基纳米晶热增强发光现象也得到了充分研究,其增强机制主要由表面因素决定,因此重复性、稳定性与环境以及表面配体的状态联系紧密。压力、金属局域电场、微纳谐振器等耦合 Er 基纳米晶能够显著增强发光强度,但在微纳尺度上的高压、金属阵列的构建、谐振器与纳米晶的强耦合等需要特殊仪

器条件,限制了材料适用范围。

多维度调控 Er 基纳米晶光学性能的研究表明,高浓度掺杂 Er<sup>3+</sup>上转换发光材料在光信息安全、温度探针、生物标记和成像等领域具有广阔的应用潜力。尽管如此,固有的低发光效率和高激发功率阈值等问题仍制约实际应用的发展。因此,开发能够显著提高发光效率的通用技术,以调制上转换发光性能,是满足实际应用需求的关键。

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.20240230>

#### 参 考 文 献:

- [ 1 ] AUZEL F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids [J]. *Chem. Rev.*, 2004, 104(1): 139-174.
- [ 2 ] ZHOU B, SHI B, JIN D, *et al.* Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2015, 10(11): 924-936.
- [ 3 ] CHENG X, ZHOU J, YUE J, *et al.* Recent development in sensitizers for lanthanide-doped upconversion luminescence [J]. *Chem. Rev.*, 2022, 122(21): 15998-16050.
- [ 4 ] CHEN X, PENG D, JU Q, *et al.* Photon upconversion in core-shell nanoparticles [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44(6): 1318-1330.
- [ 5 ] 张格, 杨向飞, 王晓勇, 等. 稀土纳米晶的上转换发光调控研究进展 [J]. *发光学报*, 2023, 44(7): 1149-1166.  
ZHANG G, YANG X F, WANG X Y, *et al.* Research progress on upconversion emission modulation of rare earth nanocrystals [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(7): 1149-1166. (in Chinese)
- [ 6 ] LIU S, YAN L, HUANG J, *et al.* Controlling upconversion in emerging multilayer core-shell nanostructures: From fundamentals to frontier applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2022, 51(5): 1729-1765.
- [ 7 ] ZHU X, SU Q, FENG W, *et al.* Anti-Stokes shift luminescent materials for bio-applications [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46(4): 1025-1039.
- [ 8 ] LIU X, WANG Y, LI X, *et al.* Binary temporal upconversion codes of Mn<sup>2+</sup>-activated nanoparticles for multilevel anti-counterfeiting [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8(1): 899.
- [ 9 ] XIE Y, SONG Y, SUN G, *et al.* Lanthanide-doped heterostructured nanocomposites toward advanced optical anti-counterfeiting and information storage [J]. *Light Sci. Appl.*, 2022, 11(1): 150.
- [ 10 ] HAN X, SONG E, 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.
- [ 11 ] DING M, DONG B, LU Y, *et al.* Energy manipulation in lanthanide-doped core-shell nanoparticles for tunable dual-mode luminescence toward advanced anti-counterfeiting [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32(45): 2002121.
- [ 12 ] B-SMOON, LEE T K, JEON W C, *et al.* Continuous-wave upconversion lasing with a sub-10 W cm<sup>-2</sup> threshold enabled by atomic disorder in the host matrix [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 4437.
- [ 13 ] DU Y, WANG Y, DENG Z, *et al.* Blue-pumped deep ultraviolet lasing from lanthanide-doped Lu<sub>6</sub>O<sub>5</sub>F<sub>8</sub> upconversion nanocrystals [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 8(2): 1900968.
- [ 14 ] SHANG Y, ZHOU J, CAI Y, *et al.* Low threshold lasing emissions from a single upconversion nanocrystal [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 6156.
- [ 15 ] 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.
- [ 16 ] LIANG H, GUO X, GUO L, *et al.* A plant-inspired light transducer for high-performance near-infrared light mediated gas sensing [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(21): 2215099.
- [ 17 ] PINI F, FRANCO-SORIANO L, ANDRIGO V, *et al.* Optimizing upconversion nanoparticles for FRET biosensing [J]. *ACS Nano*, 2023, 17(5): 4971-4984.
- [ 18 ] HUANG H, WANG S, CHEN R, *et al.* Engineering upconverting core-shell nano-probe for spectral responsive fluid velocimetry [J]. *Nano Res.*, 2022, 16(1): 1212-1219.
- [ 19 ] DENG R, QIN F, CHEN R, *et al.* Temporal full-colour tuning through non-steady-state upconversion [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2015, 10(3): 237-242.
- [ 20 ] VINÍCIUS-ARAÚJO M, SHRIVASTAVA N, SILVA LOURES G, *et al.* Integration of 3d fluorescence imaging and luminescent thermometry with core-shell engineered NaYF<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> nanoparticles [J]. *Inorg. Chem.*, 2024, 63(4): 1840-1852.
- [ 21 ] PU R, ZHAN Q, PENG X, *et al.* Super-resolution microscopy enabled by high-efficiency surface-migration emission depletion [J]. *Nat. Commun.*, 2022, 13(1): 6636.
- [ 22 ] ZHAN Q, LIU H, WANG B, *et al.* Achieving high-efficiency emission depletion nanoscopy by employing cross relaxation in upconversion nanoparticles [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8(1): 1058.
- [ 23 ] LIANG L, FENG Z, ZHANG Q, *et al.* Continuous-wave near-infrared stimulated-emission depletion microscopy using downshifting lanthanide nanoparticles [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2021, 16(9): 975-980.
- [ 24 ] 李雅珍, 王喜龙, 田跃, 等. 多光子成像用上转换纳米粒子的单颗粒研究与应用进展 [J]. *发光学报*, 2023, 44(11): 2041-2056.
- LI Y Z, WANG X L, TIAN Y, *et al.* Current research and application development of single upconverting nanoparticles as multiphoton probes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2023, 44(11): 2041-2056. (in Chinese)
- [ 25 ] LIU M, SHU M, XU W, *et al.* BMP-2-loaded HAp:Ln<sup>3+</sup> (Ln=Yb, Er, Gd) nanorods with dual-mode imaging for efficient MC3t3-E1 cell differentiation regulation [J]. *Langmuir*, 2019, 35(47): 15287-15294.
- [ 26 ] XU J, HE F, CHENG Z, *et al.* Yolk-structured upconversion nanoparticles with biodegradable silica shell for FRET sensing of drug release and imaging-guided chemotherapy [J]. *Chem. Mater.*, 2017, 29(17): 7615-7628.
- [ 27 ] LUO Z, HU D, GAO D, *et al.* High-specificity *in vivo* tumor imaging using bioorthogonal NIR-IIb nanoparticles [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 33(49): 2102950.
- [ 28 ] ZHU X, LI J, QIU X, *et al.* Upconversion nanocomposite for programming combination cancer therapy by precise control of microscopic temperature [J]. *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 2176.
- [ 29 ] WANG Q, YANG Y, YANG X, *et al.* Upconverted/downshifted NaLnF<sub>4</sub> and metal-organic framework heterostructures boosting NIR-II imaging-guided photodynamic immunotherapy toward tumors [J]. *Nano Today*, 2022, 43: 101439.
- [ 30 ] FENG M, LV R, XIAO L, *et al.* Highly erbium-doped nanoplatform with enhanced red emission for dual-modal optical-imaging-guided photodynamic therapy [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, 57(23): 14594-14602.
- [ 31 ] 陈飞翔, 刘艳颜, 步文博. 稀土发光纳米材料在神经科学领域的应用 [J]. *中国稀土学报*, 2023, 41(1): 1-24.
- CHEN F X, LIU Y Y, BU W B. Application of rare earth luminescent nanomaterials in neuroscience field [J]. *J. Chin. Soc. Rare Earths*, 2023, 41(1): 1-24. (in Chinese)
- [ 32 ] LIANG L, QIN X, ZHENG K, *et al.* Energy flux manipulation in upconversion nanosystems [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2018, 52(1): 228-236.
- [ 33 ] WANG Z, MEIJERINK A. Concentration quenching in upconversion nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, 122(45): 26298-26306.
- [ 34 ] CHEN B, WANG F. Combating concentration quenching in upconversion nanoparticles [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2019, 53(2): 358-367.
- [ 35 ] DREES C, RÜHL P, CZERNY J, *et al.* Diffraction-unlimited photomanipulation at the plasma membrane *via* specifically targeted upconversion nanoparticles [J]. *Nano Lett.*, 2021, 21(19): 8025-8034.
- [ 36 ] YANG R Q, WANG P Y, LOU K L, *et al.* Biodegradable nanoprobe for NIR-II fluorescence image-guided surgery and enhanced breast cancer radiotherapy efficacy [J]. *Adv. Sci.*, 2022, 9(12): 2104728.
- [ 37 ] WÜRTH C, FISCHER S, GRAUEL B, *et al.* Quantum yields, surface quenching, and passivation efficiency for

- ultrasmall core/shell upconverting nanoparticles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(14): 4922-4928.
- [ 38 ] XIE X, LI Q, CHEN H, *et al.* Manipulating the injected energy flux *via* host-sensitized nanostructure for improving multi-photon upconversion luminescence of Tm<sup>3+</sup> [J]. *Nano Lett.*, 2022, 22(13): 5339-5347.
- [ 39 ] ZHU X, ZHANG H, ZHANG F. Ligand-based surface engineering of lanthanide nanoparticles for bioapplications [J]. *ACS Mater. Lett.*, 2022, 4(9): 1815-1830.
- [ 40 ] WÜRTH C, MANLEY P, VOIGT R, *et al.* Metasurface enhanced sensitized photon upconversion: Toward highly efficient low power upconversion applications and nanoscale e-field sensors [J]. *Nano Lett.*, 2020, 20(9): 6682-6689.
- [ 41 ] NIU Y, BAO Z, GAO Y, *et al.* Brightening heavily doped upconversion nanoparticles by tuning characteristics of core-shell structures [J]. *J. Rare Earths*, 2024, 42(5): 947-954.
- [ 42 ] SU Q, WEI H-L, LIU Y, *et al.* Six-photon upconverted excitation energy lock-in for ultraviolet-c enhancement [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 4367.
- [ 43 ] LU S, KE J, LI X, *et al.* Luminescent nano-bioprobes based on NIR dye/lanthanide nanoparticle composites [J]. *Aggregate*, 2021, 2(5): e59.
- [ 44 ] ZHAO F, HU J, GUAN D, *et al.* Boosting dye-sensitized luminescence by enhanced short-range triplet energy transfer [J]. *Adv. Mater.*, 2023, 35(51): 2304907.
- [ 45 ] ZHANG P, KE J, TU D, *et al.* Enhancing dye-triplet-sensitized upconversion emission through the heavy-atom effect in CsLu<sub>2</sub>F<sub>7</sub>:Yb/Er nanoprobes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, 61(1): e202112125.
- [ 46 ] LIU L, LI X, FAN Y, *et al.* Elemental migration in core/shell structured lanthanide doped nanoparticles [J]. *Chem. Mater.*, 2019, 31(15): 5608-5615.
- [ 47 ] WANG X, YAKOVLEV A, OHULCHANSKY T Y, *et al.* Efficient erbium-sensitized core/shell nanocrystals for short wave infrared bioimaging [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2018, 6(20): 1800690.
- [ 48 ] GULZAR A, XU J, YANG P, *et al.* Upconversion processes: Versatile biological applications and biosafety [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(34): 12248-12282.
- [ 49 ] ZHAO X, LU Y, LI B, *et al.* Self-ratiometric fluorescent platform based on upconversion nanoparticles for on-site detection of chlorpyrifos [J]. *Food Chem.*, 2024, 439: 138100.
- [ 50 ] HINAMOTO T, TAKASHINA H, SUGIMOTO H, *et al.* Controlling surface plasmon resonance of metal nanocap for upconversion enhancement [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(14): 8077-8083.
- [ 51 ] PENG H, LI S, XING J, *et al.* Surface plasmon resonance of Au/Ag metals for the photoluminescence enhancement of lanthanide ion Ln<sup>3+</sup> doped upconversion nanoparticles in bioimaging [J]. *J. Mater. Chem. B*, 2023, 11(24): 5238-5250.
- [ 52 ] CHEN X, JI Y, WANG J, *et al.* Efficient frequency upconversion photodetection in heterojunction of InSe and silicon photonic crystal cavity [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 12(3): 2301468.
- [ 53 ] MAO C, MIN K, BAE K, *et al.* Enhanced upconversion luminescence by two-dimensional photonic crystal structure [J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(8): 1882-1888.
- [ 54 ] LIANG L, TEH D B L, N-DDINH, *et al.* Upconversion amplification through dielectric superlensing modulation [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 1391.
- [ 55 ] LIU Q, LIU H, LI D, *et al.* Microlens array enhanced upconversion luminescence at low excitation irradiance [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(29): 14070-14078.
- [ 56 ] FISCHER S, MEHLENBACHER R D, LAY A, *et al.* Small alkaline-earth-based core/shell nanoparticles for efficient upconversion [J]. *Nano Lett.*, 2019, 19(6): 3878-3885.
- [ 57 ] ZHOU J, LIU Q, FENG W, *et al.* Upconversion luminescent materials: Advances and applications [J]. *Chem. Rev.*, 2014, 115(1): 395-465.
- [ 58 ] LI H, WANG X, LI X, *et al.* Clearable shortwave-infrared-emitting NaErF<sub>4</sub> nanoparticles for noninvasive dynamic vascular imaging [J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(8): 3365-3375.
- [ 59 ] CHEN C, LI C, SHI Z. Current advances in lanthanide-doped upconversion nanostructures for detection and bioapplication [J]. *Adv. Sci.*, 2016, 3(10): 1600029.
- [ 60 ] YIN X, XU W, ZHU G, *et al.* Towards highly efficient NIR II response up-conversion phosphor enabled by long lifetimes of Er<sup>3+</sup> [J]. *Nat. Commun.*, 2022, 13(1): 6549.

- [ 61 ] ZUO J, WANG W, ZHANG D, *et al.* Ultra-sensitive water detection based on NaErF<sub>4</sub>@NaYF<sub>4</sub> high-level-doping upconversion nanoparticles [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2022, 575: 151701.
- [ 62 ] JIN L M, CHEN X, SIU C K, *et al.* Enhancing multiphoton upconversion from NaYF<sub>4</sub>: Yb/Tm@NaYF<sub>4</sub> core-shell nanoparticles *via* the use of laser cavity [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(1): 843-849.
- [ 63 ] HUANG F, BAGHERI N, WANG L, *et al.* Suppression of cation intermixing highly boosts the performance of core-shell lanthanide upconversion nanoparticles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, 145(32): 17621-17631.
- [ 64 ] SIEFE C, MEHLENBACHER R D, PENG C S, *et al.* Sub-20 nm core-shell-shell nanoparticles for bright upconversion and enhanced Förster resonant energy transfer [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(42): 16997-17005.
- [ 65 ] LIU Y, CHENG S, ZHAN S, *et al.* Manipulating energy transfer in UCNPs@SiO<sub>2</sub>@Ag nanoparticles for efficient infrared photocatalysis [J]. *Inorg. Chem.*, 2021, 60(8): 5704-5710.
- [ 66 ] LI Z, LIU H, WANG R, *et al.* Bioactive core-shell CaF<sub>2</sub> upconversion nanostructure for promotion and visualization of engineered bone reconstruction [J]. *ACS Nano*, 2020, 14(11): 16085-16095.
- [ 67 ] MILLER F, WINTZHEIMER S, REUTER T, *et al.* Luminescent supraparticles based on CaF<sub>2</sub>-nanoparticle building blocks as code objects with unique ids [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2019, 3(1): 734-741.
- [ 68 ] RABOUW F T, PRINS P T, VILLANUEVA-DELGADO P, *et al.* Quenching pathways in NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> upconversion nanocrystals [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(5): 4812-4823.
- [ 69 ] 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.
- [ 70 ] LI Q, LI X, ZHANG L, *et al.* An 800 nm driven NaErF<sub>4</sub>@NaLuF<sub>4</sub> upconversion platform for multimodality imaging and photodynamic therapy [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(26): 12356-12363.
- [ 71 ] ZHANG Y, LEI P, ZHU X, *et al.* Full shell coating or cation exchange enhances luminescence [J]. *Nat. Commun.*, 2021, 12(1): 6178.
- [ 72 ] JOSHI R, PERALA R S, SHELAR S B, *et al.* Super bright red upconversion in NaErF<sub>4</sub>: 0.5%Tm@NaYF<sub>4</sub>: 20%Yb nanoparticles for anti-counterfeit and bioimaging applications [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 13(2): 3481-3490.
- [ 73 ] HONG A R, BYUN J Y, LEE K, *et al.* Sub-20 nm LiErF<sub>4</sub>-based upconversion nanophosphors for simultaneous imaging and photothermal therapeutics [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, 3(9): 8662-8671.
- [ 74 ] ZHOU B, TANG B, ZHANG C, *et al.* Enhancing multiphoton upconversion through interfacial energy transfer in multi-layered nanoparticles [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11(1): 1174.
- [ 75 ] ZHANG Y, WEN R, HU J, *et al.* Enhancement of single upconversion nanoparticle imaging by topologically segregated core-shell structure with inward energy migration [J]. *Nat. Commun.*, 2022, 13(1): 5927.
- [ 76 ] WU M, YAN L, WANG T, *et al.* Controlling red color-based multicolor upconversion through selective photon blocking [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(25): 1804160.
- [ 77 ] ZUO J, TU L, LI Q, *et al.* Near infrared light sensitive ultraviolet-blue nanophotoswitch for imaging-guided "off-on" therapy [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(4): 3217-3225.
- [ 78 ] FAROOQ F, SHIN S, LEE J Y, *et al.* Strategy to achieve a pure red/green/blue-emitting upconversion luminescence for full-color displays [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, 16(29): 38221-38230.
- [ 79 ] HONG A R, J-HKYHM, KANG G, *et al.* Orthogonal R/G/B upconversion luminescence-based full-color tunable upconversion nanophosphors for transparent displays [J]. *Nano Lett.*, 2021, 21(11): 4838-4844.
- [ 80 ] ZHOU S, WANG Y, HU P, *et al.* Cascaded photon confinement-mediated orthogonal rgb-switchable NaErF<sub>4</sub>-cored upconversion nanoarchitectures for logicalized information encryption and multimodal luminescent anti-counterfeiting [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2022, 17(2): 2200531.
- [ 81 ] HUANG J, AN Z, YAN L, *et al.* Engineering orthogonal upconversion through selective excitation in a single nanoparticle [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2023, 33(18): 2212037.
- [ 82 ] JIA H, ZHAO J, HUO Z, *et al.* Full-color upconversion luminescence nanoplatfor for real three-dimensional volumetric color displays [J]. *Chem. Eng. J.*, 2024, 488: 150790.
- [ 83 ] CHEN Q, XIE X, HUANG B, *et al.* Confining excitation energy in Er<sup>3+</sup>-sensitized upconversion nanocrystals through Tm<sup>3+</sup>-mediated transient energy trapping [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56(26): 7605-7609.



- [ 84 ] YAN L, ZHOU B, SONG N, *et al.* Self-sensitization induced upconversion of  $\text{Er}^{3+}$  in core-shell nanoparticles [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(37): 17949-17957.
- [ 85 ] CHENG X, 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.
- [ 86 ] LIU L, WANG S, ZHAO B, *et al.*  $\text{Er}^{3+}$  sensitized 1 530 nm to 1 180 nm second near-infrared window upconversion nanocrystals for *in vivo* biosensing [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57(25): 7518-7522.
- [ 87 ] ZHOU B, YAN L, HUANG J, *et al.* NIR II-responsive photon upconversion through energy migration in an ytterbium sublattice [J]. *Nat. Photonics*, 2020, 14(12): 760-766.
- [ 88 ] SUN T, CHEN B, GUO Y, *et al.* Ultralarge anti-Stokes lasing through tandem upconversion [J]. *Nat. Commun.*, 2022, 13(1): 1032.
- [ 89 ] WANG W, YANG J, MA B, *et al.* Ytterbium as the energy regulator to enhance the NIR-IIb luminescence of  $\text{Er}^{3+}$ -rich sub-20 nm nanocrystals for ratiometric fluorescence imaging [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2024, DOI: 10.1002/lpor.202400786.
- [ 90 ] ZHOU B, YAN L, TAO L, *et al.* Enabling photon upconversion and precise control of donor-acceptor interaction through interfacial energy transfer [J]. *Adv. Sci.*, 2017, 5(3): 1700667.
- [ 91 ] AN Z, LI Q, HUANG J, *et al.* Selectively manipulating interactions between lanthanide sublattices in nanostructure toward orthogonal upconversion [J]. *Nano Lett.*, 2023, 23(13): 6241-6248.
- [ 92 ] MUN K R, KYHM J, LEE J Y, *et al.* Elemental-migration-assisted full-color-tunable upconversion nanoparticles for video-rate three-dimensional volumetric displays [J]. *Nano Lett.*, 2023, 23(7): 3014-3022.
- [ 93 ] LAY A, WANG D S, WISSER M D, *et al.* Upconverting nanoparticles as optical sensors of nano- to micro-newton forces [J]. *Nano Lett.*, 2017, 17(7): 4172-4177.
- [ 94 ] ZHANG K, GAO C, JIANG Z, *et al.* Design of layer-structured  $\text{KAlF}_4:\text{Yb/Er}$  for pressure-enhanced upconversion luminescence [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2019, 8(2): 1901031.
- [ 95 ] MARCINIAK L, WOŹNY P, SZYMCZAK M, *et al.* Optical pressure sensors for luminescence manometry: Classification, development status, and challenges [J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2024, 507: 215770.
- [ 96 ] ZHANG L, LANG Z, LU Y, *et al.* Excitation wavelength-dependent upconversion luminescence enhancement in  $\text{Tm}^{3+}$ -doped  $\text{LiErF}_4/\text{LiYF}_4$  system under high pressure [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 11(10): 2202884.
- [ 97 ] WEN T, WANG Y, PENG S, *et al.* Pressure-induced symmetry breaking enables retainable upconversion photoluminescence enhancement in lanthanide oxyfluoride [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 12(18): 2400162.
- [ 98 ] WU K, WANG E, YUAN J, *et al.* Cross relaxation channel tailored temperature response in  $\text{Er}^{3+}$ -rich upconversion nanophosphor [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, 62(33): e202306585.
- [ 99 ] LI Q, XIE X, WU H, *et al.* Superenhancement photon upconversion nanoparticles for photoactivated nanocryometer [J]. *Nano Lett.*, 2023, 23(8): 3444-3450.
- [ 100 ] WANG E, WANG W, NIU L, *et al.* Significantly boosted upconversion emission in cryogenic  $\text{Er@Yb@Y}$  core-shell-shell nanostructures [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2023, 12(5): 2301827.
- [ 101 ] ZOU H, YANG X, 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.
- [ 102 ] LIAO J, WANG M, LIN F, *et al.* Thermally boosted upconversion and downshifting luminescence in  $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Yb/Er}$  with two-dimensional negative thermal expansion [J]. *Nat. Commun.*, 2022, 13(1): 2090.
- [ 103 ] ZHOU J, WEN S, LIAO J, *et al.* Activation of the surface dark-layer to enhance upconversion in a thermal field [J]. *Nat. Photonics*, 2018, 12(3): 154-158.
- [ 104 ] MI C, ZHOU J, WANG F, *et al.* Thermally enhanced NIR-NIR anti-Stokes emission in rare earth doped nanocrystals [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(26): 12547-12552.
- [ 105 ] WANG Z, CHRISTIANSEN J, WEZENDONK D, *et al.* Thermal enhancement and quenching of upconversion emission in nanocrystals [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(25): 12188-12197.
- [ 106 ] 阎龙, 刘惠明, 蔡致远, 等.  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  纳米粒子近红外热增强发光及温感研究 [J]. *稀土*, 2023, 44(1): 140-147.
- YAN L, LIU H M, CAI Z Y, *et al.* Thermal enhancement of near-infrared luminescence and temperature sensing of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  nanoparticles [J]. *Chin. Rare Earths*, 2023, 44(1): 140-147. (in Chinese)

- [ 107 ] YAN L, HUANG J, AN Z, *et al.* Activating ultrahigh thermoresponsive upconversion in an erbium sublattice for nano-thermometry and information security [J]. *Nano Lett.*, 2022, 22(17): 7042-7048.
- [ 108 ] GAO Y, LIU L, MURAI S, *et al.* Enhancing up-conversion luminescence using dielectric metasurfaces: Role of the quality factor of resonance at a pumping wavelength [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(39): 45960-45969.
- [ 109 ] GONG C, LIU W, HE N, *et al.* Upconversion enhancement by a dual-resonance all-dielectric metasurface [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(4): 1856-1862.
- [ 110 ] LA J A, LEE S, HONG A R, *et al.* A super-boosted hybrid plasmonic upconversion process for photodetection at 1 550 nm wavelength [J]. *Adv. Mater.*, 2021, 34(5): 2106225.
- [ 111 ] GAO Y, MURAI S, SHINOZAKI K, *et al.* Up-to-five-photon upconversion from near-infrared to ultraviolet luminescence coupled to aluminum plasmonic lattices [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(7): 9533-9541.
- [ 112 ] MEI Q, BANSAL A, JAYAKUMAR M K G, *et al.* Manipulating energy migration within single lanthanide activator for switchable upconversion emissions towards bidirectional photoactivation [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 4416.
- [ 113 ] TANG M, ZHU X, ZHANG Y, *et al.* Near-infrared excited orthogonal emissive upconversion nanoparticles for imaging-guided on-demand therapy [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(9): 10405-10418.
- [ 114 ] HUANG J, YAN L, LIU S, *et al.* Dynamic control of orthogonal upconversion in migratory core-shell nanostructure toward information security [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(14): 2009796.
- [ 115 ] YANG Y, HUANG J, WEI W, *et al.* Switching the NIR upconversion of nanoparticles for the orthogonal activation of photoacoustic imaging and phototherapy [J]. *Nat. Commun.*, 2022, 13(1): 3149.
- [ 116 ] FU X, FU S, LU Q, *et al.* Excitation energy mediated cross-relaxation for tunable upconversion luminescence from a single lanthanide ion [J]. *Nat. Commun.*, 2022, 13(1): 4741.
- [ 117 ] YAN L, HUANG J, AN Z, *et al.* Spatiotemporal control of photochromic upconversion through interfacial energy transfer [J]. *Nat. Commun.*, 2024, 15(1): 1923.
- [ 118 ] YAN Y, HE J, WANG M, *et al.* Microsphere photonic superlens for a highly emissive flexible upconversion-nanoparticle-embedded film [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(21): 24636-24647.
- [ 119 ] MENG Y, HUANG D, LI H, *et al.* Bright single-nanocrystal upconversion at sub 0.5 W cm<sup>-2</sup> irradiance *via* coupling to single nanocavity mode [J]. *Nat. Photonics*, 2022, 17(1): 73-81.
- [ 120 ] SUN T, LI Y, HO W L, *et al.* Integrating temporal and spatial control of electronic transitions for bright multiphoton up-conversion [J]. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1): 1811.
- [ 121 ] ZHU X, YANG M, ZHANG H. Over 104-fold amplified upconversion luminescence of lanthanide nanocrystals through optical oscillator-like system [J]. *Luminescence*, 2023, 39(1): 1-8.



阎龙(1991-),男,甘肃兰州人,博士,副教授,2020年于华南理工大学获得博士学位,主要从事稀土光转换材料的研究。

E-mail: yanlong@cqupt.edu.cn



周博(1982-),男,山东临沂人,博士,教授,博士生导师,2011年于中国香港城市大学获得博士学位,主要从事发光机理、稀土发光材料及光电器件领域的研究。

E-mail: zhoubo@scut.edu.cn



马崇庚(1980-),男,山东枣庄人,博士,教授,博士生导师,2008年于中国科学技术大学获得博士学位,主要从事稀土/过渡金属光谱理论研究以及光学材料的第一性原理设计。

E-mail: macg@cqupt.edu.cn