

激光与光电子学进展

上转换正交发光材料的纳米结构设计、 光色调控及应用

刘松彬, 阎龙, 黄今殊, 周博*

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 稀土掺杂纳米材料具有优异的光子上转换性能, 在纳米光子学、生物成像与诊疗和生命科学等前沿领域展现出广阔的应用前景。与常规发光不同, 上转换正交发光是稀土发光纳米材料近年来发现的一种新现象, 可在不同的激发条件下实现不同的光色输出。这种正交发光特性为构建多功能纳米平台创造了条件, 对于相关前沿应用具有重要意义。主要综述了稀土离子正交发光的最新研究进展, 探讨了正交发光核壳结构设计原则及其在光谱调控中的特殊作用, 总结了其在全色显示、光学存储、防伪安全、生物成像与诊疗等方面的应用, 讨论了当前正交发光面临的局限性, 并对未来的发展方向进行了展望。

关键词 材料; 上转换; 正交发光; 光色调控; 核壳结构; 稀土离子

中图分类号 O433 **文献标志码** A

doi: 10.3788/LOP202158.1516005

Nanostructure Design, Multi-Color Manipulation and Application of Orthogonal Upconversion Materials

Liu Songbin, Yan Long, Huang Jinshu, Zhou Bo*

*State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology,
Guangzhou, Guangdong 510641, China*

Abstract Rare earth ions doped nanomaterials have excellent photon upconversion property, showing great promise in broad frontier applications like nanophotonics, bioimaging-guided therapy and life science. Unlike conventional luminescence, the orthogonal upconversion is a newly observed phenomenon in rare earth luminescent nanomaterials, which is able to yield different emission colors by altering the excitation conditions. This allows for the construction of nano-platform, which is significant for the relevant frontier applications. This review summarizes the latest research progresses of orthogonal luminescence of rare earth ions, and presents a thorough discussion on the core-shell structure design principles and its key role in spectral manipulation towards orthogonal emission as well as its various applications including full-color display, optical memory, anti-counterfeiting security and bioimaging-guided therapy. The limitations of orthogonal luminescence are commented and future development are also prospected.

Key words material; upconversion; orthogonal luminescence; color tuning; core-shell structure; rare earth ions

OCIS codes 160.4236; 160.4670; 160.5335

收稿日期: 2021-02-23; 修回日期: 2021-05-11; 录用日期: 2021-05-24

基金项目: 国家自然科学基金(51972119, 51702101)、广东省珠江人才计划本土创新科研团队项目(2017BT01X137)

通信作者: *zhoubo@scut.edu.com

1 引言

光子上转换是一种非线性的反斯托克斯(Anti-Stokes)发光现象,可以将低能量光子转化为高能量光子^[1-3]。稀土离子因其独特的4f电子构型和丰富的能级结构成为一种理想的上转换发光中心^[4-6]。在稀土掺杂上转换发光材料中,学者们已经获得涵盖紫外、可见和近红外等多个波段的高效上转换发射^[7-8]。近年来,纳米科学和纳米技术迅速发展,有力推动了上转换发光的基础研究^[9-11],并且在诸多新兴应用领域取得了一系列令人振奋的研究成果^[12-16]。与传统的发光材料相比,稀土掺杂上转换纳米粒子(UCNPs)具有许多独特的光学性质,例如较大的反斯托克斯位移、较窄的发射光谱、较长的荧光寿命、较好的光化学稳定性、优异的生物组织穿透能力、无自发荧光和光漂白等,在纳米光子学、生物成像与治疗 and 生命科学等领域展现出巨大的应用潜力^[17-22]。

上转换正交激发-发射是近年来新发现的一种发光现象^[23-24],与传统的上转换发光材料不同,它可以通过改变外部激发光来改变发光颜色^[25]。例如,在具有特定结构设计的多层核壳纳米粒子中,通过改变激发波长可产生紫外-可见-近红外范围的多波段发光^[26-27]。研究发现,借助于合理的核壳结构设

计,通过选择合适的激发条件(如激发波长、激发功率密度、脉冲宽度等)控制部分发光过程,可以巧妙地实现多色可调发光^[28-30]。利用这种正交发光特性,可以构建多功能纳米平台,故上转换正交激发-发射在防伪安全^[24, 26, 31]、全色显示^[28]、光学存储^[32]、超分辨成像^[33]、可逆分子光开关^[34-35]、生物成像与诊疗^[36-38]等领域展示出巨大的应用前景。

近年来本课题组在正交发光方面开展了系统的研究,在红绿蓝三基色上转换正交发光、动力学调控正交发光以及多模发光等方面取得积极的进展^[29, 31, 39-40]。本文将结合本课题组的工作展开评述。通过探讨正交发光的核壳结构设计原则,详细阐述其在光谱调控方面的重要研究进展以及在生物、光电等领域的应用。最后探讨了当前稀土离子正交发光存在的科学问题,并对未来的发展方向进行了展望。

2 正交发光核壳结构设计

为了实现正交发光调控,需要合理设计样品的纳米核壳结构。对于简单的双色上转换正交发光,通常需要引入两个发光纳米层,分别掺入不同的敏化剂和激活剂,同时在两个发光层之间插入一个光学惰性夹层以避免可能的层间串扰,包覆一个惰性保护层以抑制表面猝灭效应[图1(a)]。这种双发

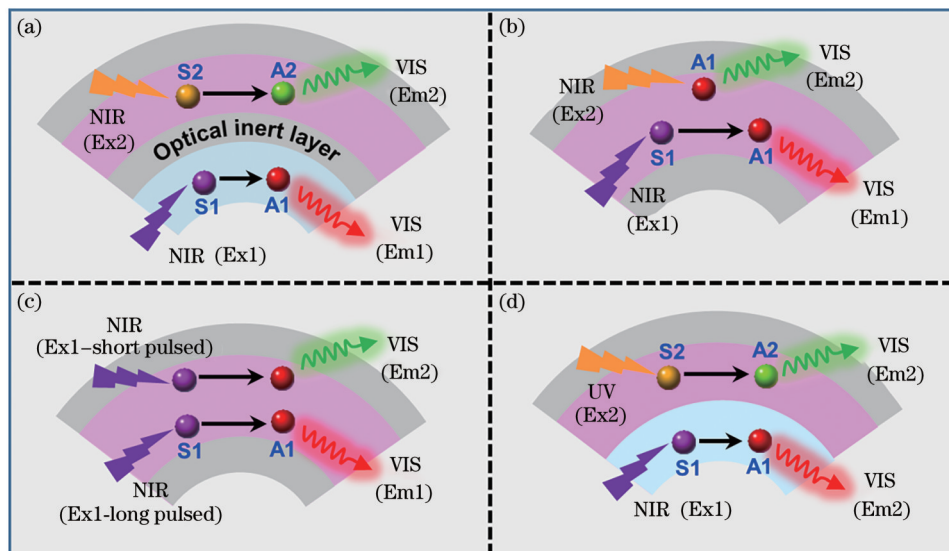


图1 正交发光核壳结构设计示意图。(a)双发光层设计的上转换正交发光;(b)单发光层设计的稳态上转换正交发光;(c)单发光层设计的非稳态上转换正交发光;(d)双发光层设计的上转换/下转移双模发光

Fig. 1 Schematic of core-shell structure for orthogonal luminescence. (a) Double-emission layer design for orthogonal upconversion; (b) single-emission layer design for steady-state orthogonal upconversion; (c) single-emission layer design for non-steady-state orthogonal upconversion; (d) double-emission layer design for upconversion/downshifting dual-modal luminescence

射层的核壳结构设计是实现正交发光的一种有效方法,目前报道的大多数正交发光均采用这种设计^[24, 26, 29-30, 32, 35-37, 41]。例如,采用 Yb³⁺ 和 Nd³⁺ 作为敏化剂分别吸收 980 nm 和 808 nm 的激发光,通过激活剂 Er³⁺ (或 Ho³⁺) 和 Tm³⁺ 分别产生红(或绿)和蓝光发射。另外,通过设计特殊的核壳结构,控制能量迁移路径,也可在单个发光层中实现上转换正交发光^[42-44] [图 1(b)]。这种正交发光类型通常选取高掺 Er³⁺ 作为发光中心,基于其多波长激发响应的特性来实现^[31, 36, 44]。以上两种正交发光类型均在稳态激发条件下产生。近期研究表明,在非稳态激发条件下某些稀土离子(如 Er³⁺、Ho³⁺)的部分上转换发光过程表现出明显的时域特性,在不同的激发脉冲宽度下产生不同的发光颜色,实现了单发射层非稳态上转换正交发光 [图 1(c)]^[28, 39]。对于全色正交上转换,理论上可以在双发光层的正交发光核壳结构基础上引入新的发光层。需要指出的是,这种设计会大幅增加实验合成的难度,故通常不采用这种方法。在普通的双发光层核壳结构中,引入其他的激

发参数,例如改变激发脉冲宽度或者功率密度等,可以在不增加结构复杂性的基础上实现全色正交上转换输出^[28-29]。另外,也有研究将两种具有独立发光特性的 UCNP 模块组装到一起实现正交发光^[38, 45]。

此外,将上转换/下转移双模发光集成在单个纳米粒子中也可实现双发光层正交发光调控 [图 1(d)]。这类正交发光体系通常需要引入 Ce³⁺ 吸收 254 nm 紫外激发光源,用于实现稀土离子(如 Eu³⁺、Tb³⁺、Dy³⁺、Sm³⁺) 高效的下转移发光^[40, 46]。上转换发光则采用常规的发光体系,两者在激发光源上不会产生干扰,因此不需要加入光学惰性夹层,这样可以在一定程度上简化发光体系的纳米结构设计。

3 正交发光光谱调控

基于上述正交发光核壳结构设计原则,选用不同的掺杂体系和核壳结构,通过控制各发光层中的掺杂离子种类以及浓度、壳层厚度和各层之间的结构顺序,近年来实现了一系列双色或多色正交发光 (表 1)。本节将重点讨论基于双发光层设计与单发

表 1 正交发光多色输出与调控类型汇总

Table 1 Summary of orthogonal luminescence of multicolor output and modulation types

Activator	Sensitizer @Excitation wavelength	Orthogonal color output	Modulation type	Reference
Er ³⁺	Yb ³⁺ @980 nm	Green (low Yb ³⁺) Red (high Yb ³⁺)	Wavelength/ concentration	[30, 35, 37]
	Yb ³⁺ @980 nm	Green (short pulse width) Red (long pulse width)	Wavelength/ pulse width	[39]
	Nd ³⁺ -Yb ³⁺ @808 nm	Green	Wavelength	[24, 26-27, 39, 42-44, 47-48]
	Er ³⁺ @980 nm	Red (high Er ³⁺)	Concentration	[29, 31, 39, 42, 44]
	Er ³⁺ @808 nm	Red (high Er ³⁺)	Concentration	[29, 36]
	Er ³⁺ @1530 nm	Green (low Er ³⁺) Red (high Er ³⁺)	Wavelength/ concentration	[29-30, 32, 36]
Ho ³⁺	Yb ³⁺ @980 nm	Green (low power) Red (high power)	Wavelength/ power density	[29]
	Yb ³⁺ @980 nm	Green (low pulse width) Red (high pulse width)	Wavelength/ pulse width	[28]
	Yb ³⁺ -Ce ³⁺ @980 nm	Green (low Ce ³⁺) Red (high Ce ³⁺)	Wavelength/ concentration	[46]
	Nd ³⁺ -Yb ³⁺ @808 nm	Green	Wavelength	[29]
Tm ³⁺	Yb ³⁺ @980 nm	UV/blue (high power) Blue (low power)	Wavelength/ power density	[24, 27, 32, 34, 47, 49-50]
	Nd ³⁺ -Yb ³⁺ @808 nm	UV/blue	Wavelength	[26, 28-30, 35, 37]
Eu ³⁺ , Tb ³⁺ , Dy ³⁺ , Sm ³⁺	Yb ³⁺ @980 nm	Red/green	Wavelength	[26, 40, 51-53]
	Yb ³⁺ -Tm ³⁺ -Gd ³⁺ @980 nm Ce ³⁺ @254 nm	Red/green/cyan/red	Wavelength	[40, 46, 51-56]

光层设计的稳态/非稳态激发上转换正交发光以及基于双发光层上转换/下转移双模发光的研究进展,进而阐明正交发光中核壳结构与光谱调控之间的依赖关系。

3.1 双发光层设计的上转换正交发光

3.1.1 双色上转换正交发光

对于双发光层稳态上转换正交发光,通常选择 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Ho^{3+} 作为激活剂,其中 Tm^{3+} 通过 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 和 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 跃迁产生上转换蓝光发射, Er^{3+} (或 Ho^{3+}) 则通过 $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁 (或 $\text{Ho}^{3+}: ^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 跃迁) 产生上转换绿光发射。在适当的激发条件和掺杂体系中, Er^{3+} (或 Ho^{3+}) 也能表现出上转换红光发射 ($\text{Er}^{3+}: ^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁或 $\text{Ho}^{3+}: ^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ 跃迁)。对于敏化剂,常采用 980 nm 激发波长响应的 Yb^{3+} ($^2\text{F}_{5/2} \leftarrow ^2\text{F}_{7/2}$ 跃迁) 和约 800 nm 的 Nd^{3+} ($^4\text{F}_{3/2} \leftarrow ^4\text{I}_{9/2}$ 跃迁)。值得强调的是,敏化剂的高掺杂通常会产​​生阻塞效应,可以消除双发射层之间对某一激发波长响应产生的激发干扰,这对纯化稀土离子的正交发光非常重要^[29, 32, 36]。

上述双发光层核壳结构设计较早用于蓝-绿双色上转换正交输出。例如,2013 年 Wen 等^[27] 在 $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}/\text{Tm}@\text{NaGdF}_4@\text{NaYbF}_4: \text{Nd}@\text{Na}(\text{Yb}, \text{Gd})\text{F}_4: \text{Ho}@\text{NaGdF}_4$ 多层核壳结构中实现了蓝-绿上转换正交发光[图 2(a)]。在 808 nm 激发下, Nd^{3+} 吸收激发光能量,通过 $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ 之间连续的能量传递过程,使 Ho^{3+} 产生绿光上转换发射。而当采用 976 nm 激发时, Tm^{3+} 则可被 Yb^{3+} 有效敏化而激活,产生蓝光发射[图 2(a)]。随后,Lai 等^[35] 也报道了具有蓝-绿上转换正交发光的双发射层纳米粒子。然而,该结构在 980 nm 激发时也能观察到相对微弱的 Tm^{3+} 发射,结果表明部分 980 nm 激发能量可以通过外发光层到达核内。由于 Tm^{3+} 的蓝光发射通常为三光子上转换过程,而 Er^{3+} 的绿光发射为双光子过程,降低 980 nm 的激发功率密度可以使 Tm^{3+} 的蓝光发射减弱,进而降低 Tm^{3+} 的发射干扰,纯化 Er^{3+} 的绿光发射^[34-35, 50]。但是,这种方法通常以牺牲发光强度为代价,导致其进一步的光谱调控和应用受限。

为了解决这一问题,Li 等^[24] 尝试在双发光层结构的基础上通过优化外部壳层的发光区域来抑制激发光进入核内发光层。结果表明,在 $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}/\text{Er}@\text{NaYF}_4: \text{Yb}@\text{NaGdF}_4: \text{Yb}/\text{Nd}@\text{NaYF}_4@\text{NaYF}_4: \text{Yb}/\text{Tm}@\text{NaYF}_4$ 核壳结构中,当最外发光层

$\text{NaGdF}_4: \text{Yb}/\text{Tm}$ 足够厚时(15 nm),可基本避免 980 nm 激发光进入核内激活 Er^{3+} ,获得纯度很高的蓝-绿上转换正交发光。类似地,Dong 等^[26] 也通过构建双发光层纳米粒子,在 980/808 nm 选择性激发下,实现基于 Tm^{3+} 和 Er^{3+} 的蓝-绿上转换正交发光[图 2(b)]。进一步在 $\text{NaGdF}_4: \text{Yb}/\text{Tm}$ 发光层包覆额外的 $\text{NaGdF}_4: \text{Tb}$ 发光层,通过能量迁移上转换(EMU)过程也可产生 Tb^{3+} 的绿光上转换发射,且 Tb^{3+} 的上转换发光寿命比 Er^{3+} 长很多,结合时间门控手段,可进一步进行时间分辨研究[图 2(c)]。

双发光层结构设计也可用于红-蓝(或绿)双色上转换正交发光。近期发现,在 980 nm、808 nm 或 1530 nm 的激发下,钬晶格(NaErF_4)能产生明亮的红光上转换发射,且可以通过引入微量的能量陷阱中心(如 Tm^{3+})进一步纯化红光发射,为正交红光输出提供新的发光途径^[57-60]。Zuo 等^[36] 报道了 $\text{NaErF}_4@\text{NaYF}_4@\text{NaYbF}_4: \text{Tm}@\text{NaYF}_4$ 多层核壳结构,在 980 nm 激发下产生 Tm^{3+} 的蓝光发射和 800 nm 激发下产生 Er^{3+} 的红光发射如图 2(d)所示。最近,本课题组基于多层核壳纳米结构设计,通过利用光子阻塞效应,选用特定激发波长,对基于红光的双色上转换正交发光开展了系统性研究^[29]。本核壳结构包含用于纯红光发射的 $\text{NaErF}_4: 0.5\% \text{Tm}$ (百分数指掺杂离子的摩尔分数,下同) 发光核、蓝光(Tm -体系)或绿光(Ho -体系)发射的光子阻塞层、用于消除层间串扰的 NaYF_4 惰性夹层以及抑制表面猝灭效应的 NaYF_4 保护层[图 2(e)]。基于上述设计,实现了 4 种掺杂类型(Type I~IV) 的红-蓝(或红-绿)双色上转换正交发光。由于 $\text{NaErF}_4: \text{Tm}$ 发光核对 980 nm、808 nm 和 1550 nm 激发均具有红光发射响应,因此 $\text{NaYbF}_4: \text{Tm}$ 或 $\text{NaYF}_4: \text{Yb}/\text{Ho}$ 发光层同时充当了光子阻塞层,可以抑制 980 nm 激发核内的 Er^{3+} (Type I 和 III 型)。类似地,引入 $\text{NaYF}_4: \text{Nd}/\text{Yb}$ 层也可抑制 808 nm 激发可能带来的层间串扰(Type II 和 IV)。上述 4 种结构设计展示出良好的红-蓝和红-绿双色正交发光[图 2(f)]。

3.1.2 三基色上转换正交发光

对于红绿蓝(RGB)三基色上转换正交发光,一般不采用在双发光层的正交核壳结构中额外增加一个新的发光层的方法,因为这种方法会大幅增加实验难度^[61]。相比较而言,在原有的双发光层核壳结构中,引入新的调控手段(例如非稳态激发、改变

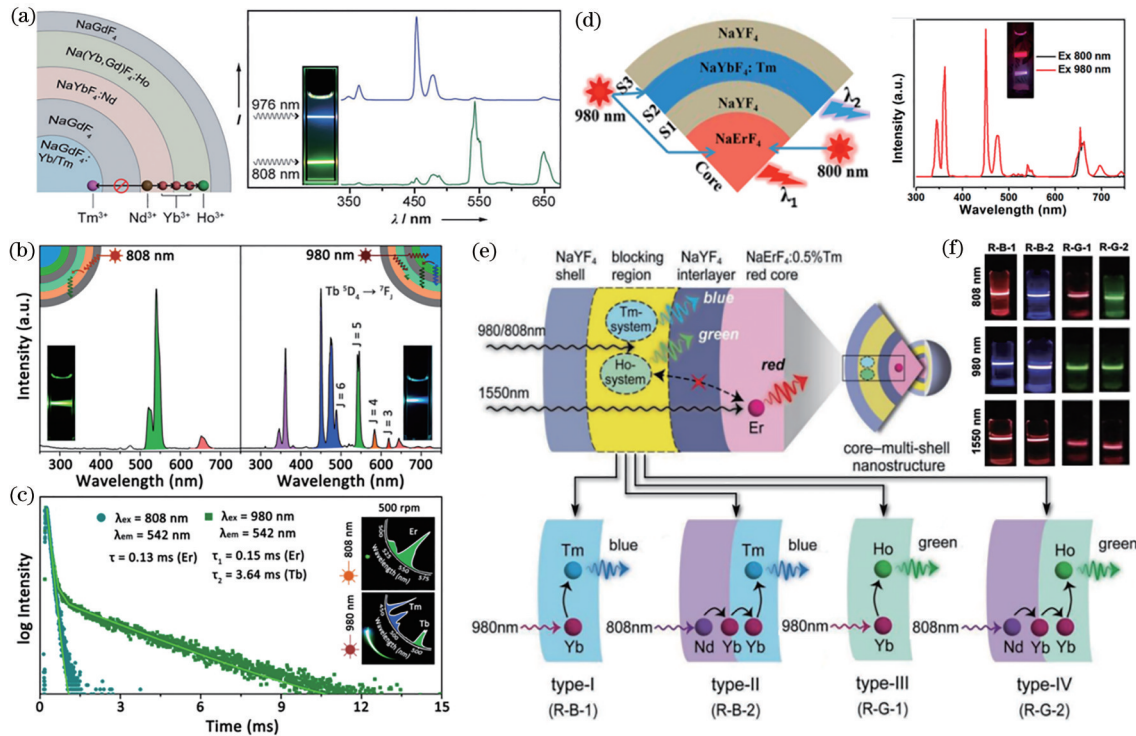


图 2 双发光层设计的双色上转换正交发光。(a) 蓝-绿双色正交上转换核壳结构 $\text{NaGdF}_4: \text{Yb/Tm}@ \text{NaGdF}_4@ \text{NaYbF}_4: \text{Nd}@ \text{Na}(\text{Yb}, \text{Gd})\text{F}_4: \text{Ho}@ \text{NaGdF}_4$ 示意图和在 980/808 nm 双波长激发条件下的上转换发射光谱及其发光照片^[27]; (b) $\text{NaGdF}_4: \text{Yb/Er}@ \text{NaYF}_4: \text{Yb}@ \text{NaGdF}_4: \text{Yb/Nd}@ \text{NaYF}_4@ \text{NaYF}_4: \text{Yb/Tm}@ \text{NaYF}_4$ 核壳样品在 980/808 nm 双波长激发条件下实现的上转换发射光谱及其发光照片^[24]; (c) $\text{NaGdF}_4: \text{Yb/Tm}$ 发光层包覆额外的 $\text{NaGdF}_4: \text{Tb}$ 发光层后 Er/Tb 的上转换荧光寿命^[26]; (d) 蓝-红双色正交上转换核壳结构 ($\text{NaErF}_4@ \text{NaYF}_4@ \text{NaYbF}_4: \text{Tm}@ \text{NaYF}_4$) 示意图和在 980/800 nm 双波长激发条件下的上转换发射光谱及其发光照片^[36]; (e) 不同掺杂组合实现红-绿/红-蓝双色正交上转换核壳结构示意图^[29]; (f) 基于 NaErF_4 的多层正交核壳结构在 808/980/1550 nm 激发条件下的上转换发光照片^[29]

Fig. 2 Double-emission layer design for dual-color orthogonal upconversion. (a) Schematic of $\text{NaGdF}_4: \text{Yb/Tm}@ \text{NaGdF}_4@ \text{NaYbF}_4: \text{Nd}@ \text{Na}(\text{Yb}, \text{Gd})\text{F}_4: \text{Ho}@ \text{NaGdF}_4$ core-shell structure for blue-green dual-color orthogonal upconversion and its upconversion emission spectra and photograph under 980/808 nm excitation^[27]; (b) upconversion emission spectra and photograph of $\text{NaGdF}_4: \text{Yb/Er}@ \text{NaYF}_4: \text{Yb}@ \text{NaGdF}_4: \text{Yb/Nd}@ \text{NaYF}_4@ \text{NaYF}_4: \text{Yb/Tm}@ \text{NaYF}_4$ core-shell sample^[24]; (c) upconversion decay curves of Er^{3+} and Tb^{3+} after $\text{NaGdF}_4: \text{Yb/Tm}$ coating with additional $\text{NaGdF}_4: \text{Tb}$ ^[26]; (d) schematic of $\text{NaErF}_4@ \text{NaYF}_4@ \text{NaYbF}_4: \text{Tm}@ \text{NaYF}_4$ core-shell structure for blue-red dual-color orthogonal upconversion and its upconversion emission spectra and photograph under 980/800 nm excitation^[36]; (e) schematic of core-shell structure by combining various dopants for red-green/red-blue dual-color orthogonal upconversion^[29]; (f) upconversion emission photographs of NaErF_4 -based multilayer orthogonal core-shell samples under 808/980/1550 nm excitation^[29]

激发功率密度等), 是一种更为可行的策略^[28-29]。2015年, Deng 等^[28]报道了一种基于非稳态激发的双发光层设计方案。他们设计合成了 $\text{NaYF}_4: \text{Nd/Yb}@ \text{NaYF}_4: \text{Yb/Tm}@ \text{NaYF}_4@ \text{NaYF}_4: \text{Yb/Ho/Ce}@ \text{NaYF}_4$ 多层结构纳米粒子, 实现了三基色上转换正交发光[图 3(a)], 这主要是利用 $\text{NaYF}_4: \text{Yb/Ho/Ce}$ 发光层里面 Ho^{3+} 的上转换发光颜色强烈依赖于 980 nm 激发的脉冲宽度。在长脉宽或连续 980 nm 激光激发下, $\text{Ce}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ 之间的交叉弛豫过程可以有效促进 Ho^{3+} 的 $^5\text{I}_7$ 能级粒子数布居, 进而加

快 $^5\text{F}_5$ 能级的红光发射; 相反, 在足够窄的脉冲宽度下不足以支持该交叉弛豫过程, $^5\text{I}_6$ 能级的大部分电子都跃迁到 ($^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2$) 能级, 产生绿光发射[图 3(b)]。结合 808 nm 连续稳态激发产生的 Tm^{3+} 蓝光发射, 双激发系统能够实现全色上转换正交发光[图 3(c)]。

2018年, Yin 等^[30]报道了基于双发射层核壳结构的三波长(980/808/1550 nm)响应稳态三基色上转换正交发光体系, 即 $\text{NaYF}_4: \text{Nd/Yb/Tm}@ \text{NaYF}_4: \text{Nd}@ \text{NaYF}_4@ \text{NaYbF}_4: \text{Er}@ \text{NaYF}_4$ 。在 808 nm 激发下

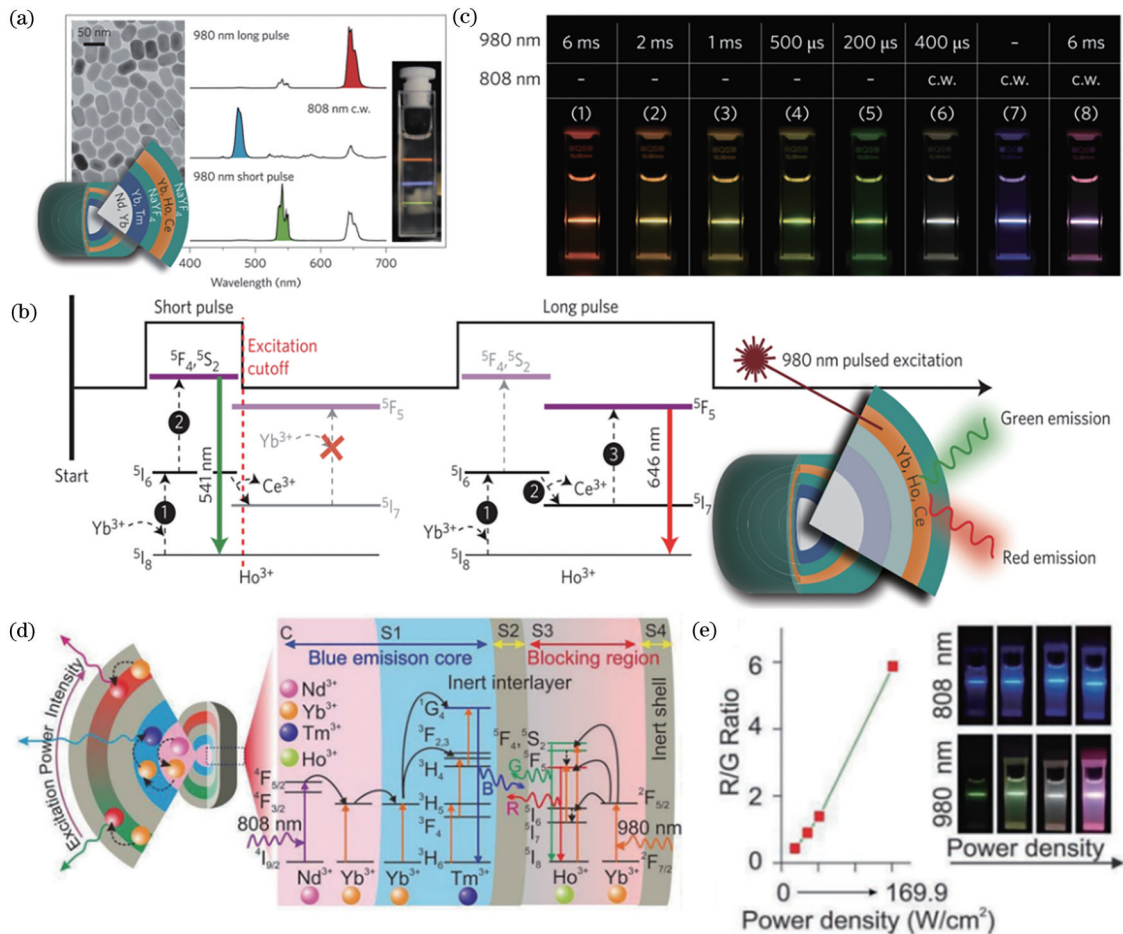


图 3 双发光层设计的三基色上转换正交发光。(a) $\text{NaYF}_4:\text{Nd}/\text{Yb}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Tm}@\text{NaYF}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Ho}/\text{Ce}@\text{NaYF}_4$ 核壳样品的透射电镜(TEM)形貌图和在不同 808/980 nm 激发条件下的上转换发射光谱及发光照片^[28]; (b) 980 nm 脉冲激发的上转换能量过程示意图^[28]; (c) 808/980 nm 不同激发条件的多色上转换发光照片^[28]; (d) $\text{NaYF}_4:\text{Nd}/\text{Yb}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Tm}@\text{NaYF}_4@\text{NaYF}_4:\text{Ho}@\text{NaYF}_4$ 核壳结构实现全色正交上转换的能量传递过程示意图^[29]; (e) 不同 808/980 nm 激发功率密度的上转换红/绿光发射强度比(R/G)变化及其发光照片^[29]

Fig. 3 Double-emission layer design for RGB orthogonal upconversion. (a) TEM image, upconversion emission spectra and photographs of $\text{NaYF}_4:\text{Nd}/\text{Yb}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Tm}@\text{NaYF}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Ho}/\text{Ce}@\text{NaYF}_4$ core-shell the above sample under various 808/980 nm excitation conditions^[28]; (b) schematic of upconversion energy transfer mechanisms of the above sample under 980 nm pulsed laser excitation^[28]; (c) multicolor upconversion emission photographs of the above sample under various 808/980 nm excitation conditions^[28]; (d) schematic of energy transfer processes for realizing full-color orthogonal upconversion in $\text{NaYF}_4:\text{Nd}/\text{Yb}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Tm}@\text{NaYF}_4@\text{NaYF}_4:\text{Ho}@\text{NaYF}_4$ core-shell structure^[29]; (e) upconversion emission intensity ratio of red and green (R/G) and photographs under 808/980 nm excitations with various pump power densities^[29]

产生蓝光发射,在 980 nm 和 1550 nm 激发下分别产生红光和绿光主导的上转换发射。为了进一步简化激发体系,本课题组最近通过设计 $\text{NaYF}_4:\text{Nd}/\text{Yb}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Tm}@\text{NaYF}_4@\text{NaYF}_4:\text{Ho}@\text{NaYF}_4$ 双发光层核壳结构实现了基于 980/808 nm 双激发波长响应的稳态三基色上转换正交发光[图 3(d)]^[29]。在 980 nm 低功率密度稳态激发时,结构中的 $\text{NaYF}_4:\text{Ho}$ 发光层显示出 Ho^{3+} 的绿光发射,当提高

激发功率密度时则转变成红光发射,而 Nd^{3+} 敏化的 Tm^{3+} 发光层在 808 nm 激发下只产生蓝光发射[图 3(e)]。需要指出的是,在 $\text{NaYF}_4:\text{Ho}$ 发光层中的高浓度 Yb^{3+} 可以抑制 980 nm 激发光激活内层中的 Tm^{3+} 产生蓝光干扰,进而保证较高的正交发光纯度。这些工作提供了一个简单而有效的方法,可以在双发光层设计的基础上利用简单的双波长稳态激发实现三基色的上转换正交发光。

3.2 单发光层设计的上转换正交发光

3.2.1 稳态激发上转换正交发光

双发光层设计可以很好地实现正交发光,但是具有非常复杂的结构,实验合成难度较大。因此需要探索新的思路,在更简洁的核壳结构中实现正交发光。最近,Mei等^[42]基于非辐射复合途径(交叉弛豫),通过调节 980 nm 和 808 nm 稳态激发控制单发光层中同一激活剂 Er^{3+} 的能量迁移过程,在具有哑铃状形貌的 $\text{NaYbF}_4:\text{Er}/\text{Tm}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}$ 纳米粒子中实现了红-绿上转换正交发光[图 4(a)]。利用 Yb^{3+} 和 Nd^{3+} 两种敏化剂在核壳结构中的不同空间分布控制能量迁移过程,实现了 Er^{3+} 在 980/808 nm 激发下的正交发光特性[图 4(b)]。通过分别改变 980/808 nm 激发功率可呈现更加丰富的发光颜色。随后,他们课题组引入过渡金属 Mn^{2+} ,通过调控

$\text{Mn}^{2+}-\text{Er}^{3+}$ 之间的能量传递过程也可在 980 nm 激发条件下实现低掺 Er^{3+} 的红光发射,结合 808 nm 激发产生的绿光发射,也可实现红-绿双色上转换正交发光^[43]。

最近,本课题组在更为简单的核壳结构($\text{NaErF}_4@\text{NaYbF}_4$)中也实现了基于 980/1530 nm 响应的单发光层稳态上转换正交发光[图 4(c)]^[31]。该核壳结构样品在 980 nm 激发时表现为 Er^{3+} 的红光发射,而在 1530 nm 激发时,由于 NaYbF_4 能量迁移层的存在, Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{11/2}$ 中间能级的粒子布居数降低,通过额外的能量输运通道抑制 Er^{3+} 的红光发射,从而显现出上转换绿光发射。此后,本课题组进一步优化了这种核壳结构,在 $\text{NaErF}_4:\text{Yb}/\text{Tm}@\text{NaYbF}_4$ 纳米粒子中也实现了基于 980/808 nm 双激发波长响应的单发射层稳态红-绿上转换正交发光^[39]。

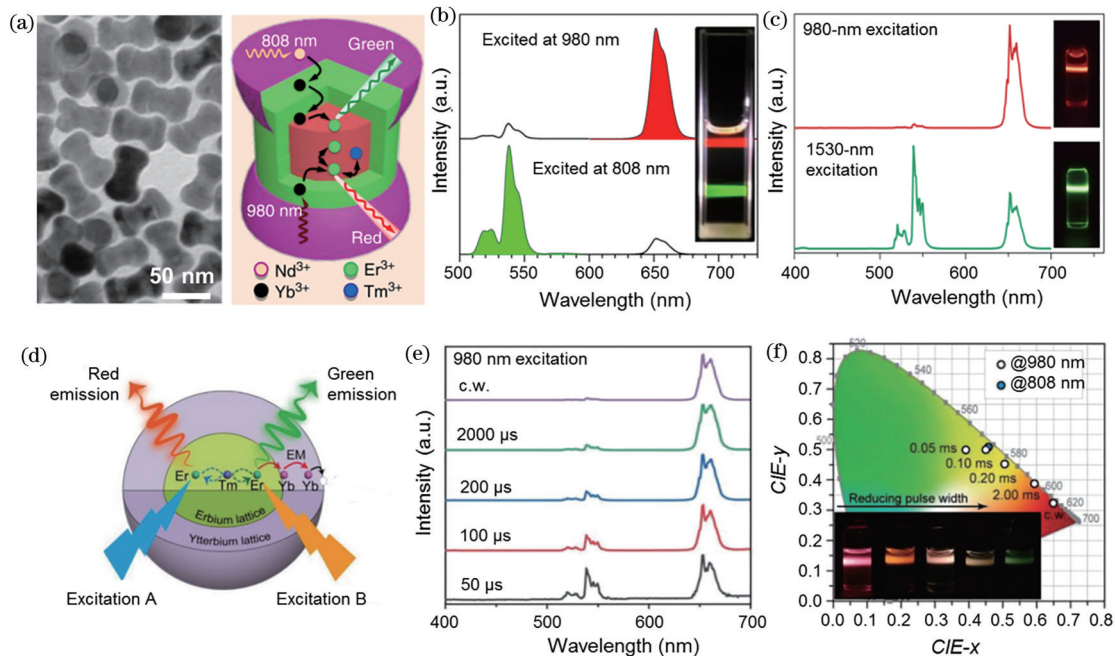


图 4 单发光层设计的上转换正交发光。(a) $\text{NaYbF}_4:\text{Er}/\text{Tm}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}$ 核壳纳米粒子的 TEM 形貌图和能量迁移示意图^[42]; (b) 808/980 nm 激发的上转换发射光谱和发光照片^[42]; (c) $\text{NaErF}_4@\text{NaYbF}_4$ 核壳纳米粒子在 980/1530 nm 激发下的上转换发射光谱及发光照片^[31]; (d) $\text{NaErF}_4:\text{Yb}/\text{Tm}@\text{NaYbF}_4$ 核壳纳米粒子实现红-绿正交上转换的结构设计示意图^[39]; (e) 980 nm 不同脉冲宽度激发的上转换发射光谱^[39]; (f) 980 nm 不同脉冲宽度激发的 CIE 色坐标及发光照片^[39]

Fig. 4 Single-emission layer design for orthogonal upconversion. (a) TEM morphology image of $\text{NaYbF}_4:\text{Er}/\text{Tm}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}$ core-shell sample and schematic of proposed energy migration processes^[42]; (b) upconversion emission spectra and photographs of the above sample under 808/980 nm excitation^[42]; (c) upconversion emission spectra and photographs of $\text{NaErF}_4@\text{NaYbF}_4$ core-shell sample under 980/1530 nm excitation^[31]; (d) schematic of structure design to realize red-green orthogonal upconversion in $\text{NaErF}_4:\text{Yb}/\text{Tm}@\text{NaYbF}_4$ core-shell sample^[39]; (e) upconversion emission spectra of the sample in Fig. 4(d) under 980 nm excitation at different pulse widths^[39]; (f) CIE chromatic coordinates and photographs of the sample in Fig. 4(d) under 980 nm excitation at different pulse widths^[39]

3.2.2 非稳态激发上转换正交发光

在上转换过程中,不同的能量过程如果表现出

明显不同的时间尺度,则有可能通过非稳态脉冲激发实现上转换发光颜色的调制^[62-63]。最近,本课题组

利用 Er^{3+} - Yb^{3+} 之间相互作用的时域特性实现了非稳态激发调控的红-绿上转换正交发光[图 4(d)]^[39]。在简单的 $\text{NaErF}_4:\text{Yb}/\text{Tm}@/\text{NaYbF}_4$ 核壳结构中, 将 980 nm 激发脉宽从连续(CW)减少到 50 μs 时, 观察到绿光发射强度相对于红光不断增加的趋势[图 4(e)], 并且获得了从红色到黄色再到绿色的光色变化[图 4(f)]。对照实验结果表明 NaYbF_4 能量迁移层在上转换动力学的调制过程中起着关键作用, 非稳态激发下 Er^{3+} - Yb^{3+} 之间的相互作用导致发光颜色出现显著改变。这一结果为实现正交发光提供了简易的核壳结构模型, 为钇晶格核壳结构上转换发光颜色的可控调节提供了新的思路。

3.3 上转换/下转移双模发光

除了上转换正交发光之外, 运用核壳结构设计, 也可在上转换体系中引入紫外响应的下转移发

光, 使得这些材料能够同时具有上转换和下转移双模发光特性, 该方法为多色发光提供了更加丰富的调控手段^[56]。例如 Liu 等^[54]制备了 $\text{LiLuF}_4:\text{Yb}/\text{A}$ ($\text{A}=\text{Er}, \text{Ho}, \text{Tm}$) $@/\text{LiYF}_4:\text{Ce}/\text{B}$ ($\text{B}=\text{Eu}, \text{Tb}$) 纳米晶, 通过 $\text{Yb}-\text{A}$ 和 $\text{Ce}-\text{B}$ 两个高效的能量传递过程, 使其同时具有上转换和下转移发射。最近, Ding 等^[46]设计了 $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}/\text{Ho}/\text{Ce}@/\text{NaYF}_4:\text{X}$ ($\text{X}=\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}, \text{Dy}$) 核壳结构, 将 Gd^{3+} 调制的界面能量传递(IET)和 Ce^{3+} 辅助的交叉弛豫相结合, 实现了多色可调谐的上转换/下转移双模发光输出[图 5(a)]。在本结构中, 核内引入 Ce^{3+} , 不仅可以利用 Ce^{3+} - Ho^{3+} 之间的交叉弛豫过程调节上转换发光颜色[图 5(b)], 还有利于紫外光子的捕获和随后的 IET 过程激活最外层产生下转移发光[图 5(c)]。需要注意的是, 上述双模发光均基于两个发光中

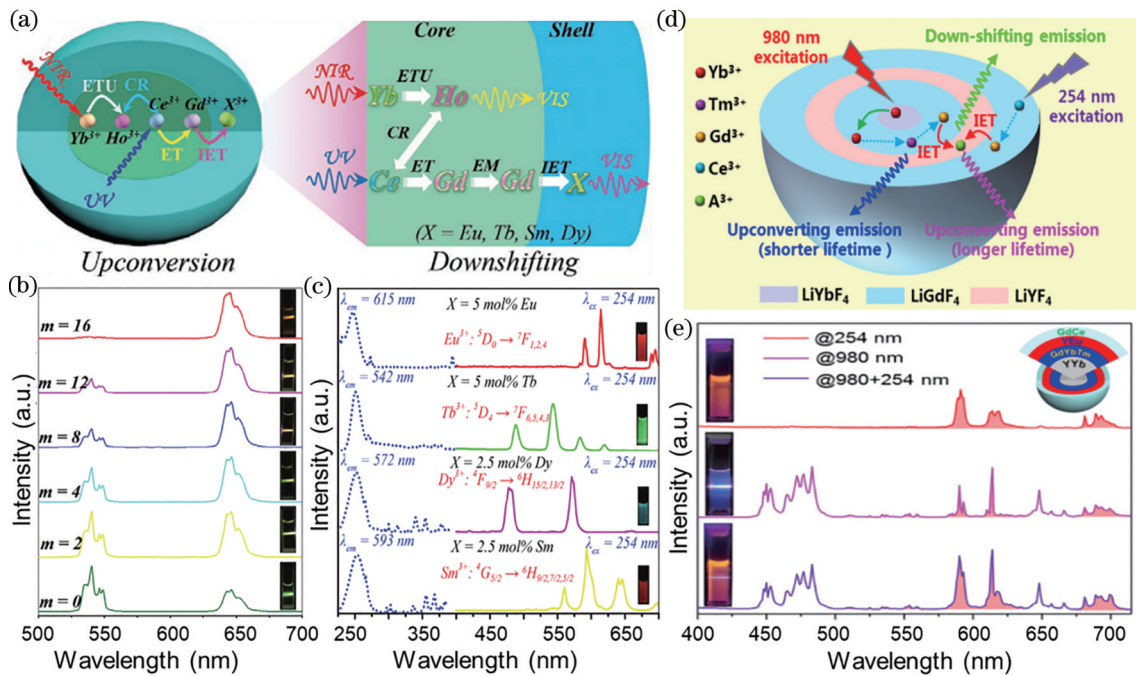


图 5 双发光层设计的上转换/下转移双模发光。(a)核壳结构设计实现双模发光示意图^[46];(b) 980 nm 激发下 $\text{NaGdF}_4: 20\% \text{Yb}/2\% \text{Ho}/12\% \text{Ce}@/\text{NaYF}_4:\text{Eu}$ 核壳纳米粒子的上转换发射光谱^[46];(c) $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}/\text{Ho}/\text{Ce}@/\text{NaYF}_4:\text{A}$ ($\text{A}=\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Nd}$) 核壳纳米粒子的下转移激发和发射光谱及发光照片^[46];(d) 980/254 nm 激发时 $\text{LiYbF}_4:\text{Y}@/\text{LiGdF}_4:\text{Yb}/\text{Tm}@/\text{LiYF}_4:\text{A}@/\text{LiGdF}_4:\text{Ce}$ 核壳结构的双模发光示意图^[40];(e) 分别在 980 nm、254 nm 单激发和双激发条件下三通道发射光谱及其发光颜色照片^[40]

Fig. 5 Double-emission layer design for upconversion/downshifting dual-modal luminescence. (a) Schematic of core-shell structure design for dual-modal luminescence^[46]; (b) upconversion emission spectra of $\text{NaGdF}_4: 20\% \text{Yb}/2\% \text{Ho}/12\% \text{Ce}@/\text{NaYF}_4:\text{Eu}$ core-shell sample under 980 nm excitation^[46]; (c) downshifting excitation and emission spectra as well as photographs of $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}/\text{Ho}/\text{Ce}@/\text{NaYF}_4:\text{A}$ ($\text{A}=\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Nd}$) core-shell sample^[46]; (d) schematic of dual-modal luminescence in $\text{LiYbF}_4:\text{Y}@/\text{LiGdF}_4:\text{Yb}/\text{Tm}@/\text{LiYF}_4:\text{A}@/\text{LiGdF}_4:\text{Ce}$ core-shell structure under 980/254 nm excitation^[40]; (e) tri-channel emission spectra and corresponding emission color photographs under single-excitation of 980, 254 nm, and dual-excitation of them, respectively^[40]

心,两者之间可能存在复杂的相互作用而影响各自的发光性能。

近年来,借助于 Gd^{3+} 调制的 EMU 和 IET 机制,一些不具备长寿命中间态能级的稀土离子(如 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Nd^{3+})也可实现其上转换发光^[14, 64-65]。结合 Ce^{3+} 响应的 254 nm 紫外激发,也可实现上述稀土离子的高效下转移发光,进而为在单颗粒中实现单一发光中心的上转换/下转移双模发光提供了可能。最近,本课题组设计了 $LiYbF_4: Y@LiGdF_4: Yb/Tm@LiYF_4: A@LiGdF_4: Ce$ ($A=Eu, Tb, Dy, Sm, Nd$)多层核壳结构,利用 980 nm 激发时 $Yb/Tm \rightarrow Gd \rightarrow A$ 之间的 IET 路径实现了激活离子的上转换发光,而在 254 nm 激发时,利用 $Ce \rightarrow Gd \rightarrow A$ 之间的 IET 路径实现了其下转移发光,进而实现了 IET 调控的单颗粒双模发光[图 5(d)]^[40]。此外,在 980 nm 和 254 nm 的双波长激发下, Tm^{3+} 的蓝光发射强度呈现轻微的下降,而 Eu^{3+} 的红光发射强度($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁)与 980 nm 单激发相比呈现快速增加的趋势,双激发发射光谱并不是单一激发发射光谱的简单叠加[图 5(e)],由此表明可以通过改变外界的激发条件来控制单颗粒样品多重发射峰的相对强度,进而实现发光颜色的精确调

控,为多功能纳米粒子的设计开发提供更加特殊的光谱特性。

4 正交发光的应用

光色精确调控一直是发光领域的研究重点,特别是借助于核壳结构设计,可以在单颗纳米粒子上轻易实现发光特性的有效集成^[66-67]。正交发光是近年来纳米材料光色调控的一个研究热点,在很多前沿领域均具有巨大的应用潜力,包括全息立体显示^[28]、光存储^[32]、防伪^[24, 31]、超分辨显微成像^[33]、分子检测^[43]、可逆分子光开关^[34-35]和生物成像与诊疗等^[36-38]。本节简要探讨正交发光在上述领域的研究进展。

4.1 全息立体显示

全息正交发光为三维立体显示提供了一种较为理想的设计方案。以非稳态激发红绿蓝三色正交上转换发光为例[图 3(a)]^[28],将它们掺入到聚二甲基硅氧烷(PDMS)中,通过改变不同的激发条件(如激发脉冲宽度与激发波长),可实现具有宽色域和高空间分辨率的三维立体全息显示[图 6(a)上]。值得注意的是,在溶液或固态衬底中通过均匀混合适量的纳米粒子来平衡单色的 RGB 发射,只能叠加产生白光输出[图 6(a)下]。

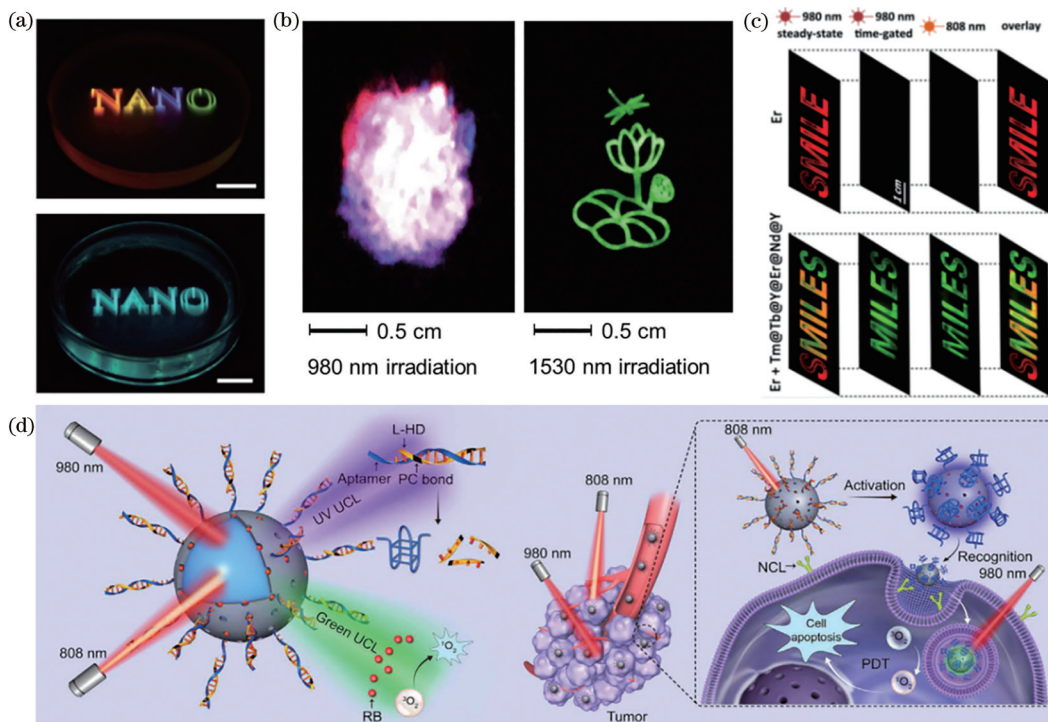


图 6 正交发光的应用。(a)三维立体全息显示^[28]; (b)信息安全^[31]; (c)防伪^[26]; (d)程序化肿瘤细胞识别和治疗的 DNA 纳米器件^[37]

Fig. 6 Typical applications of orthogonal upconversion. (a) Three-dimensional volumetric full-color display^[28]; (b) information security^[31]; (c) anti-counterfeiting^[26]; (d) DNA nano-device for programmed tumor cell recognition and treatment^[37]

4.2 光存储

正交发光在信息存储方面也展现出应用潜力。采用双通道正交泵浦方案,在单颗粒水平上选择性地实现紫外和绿光上转换发光,通过对不同激活剂进行精确激发来提高发光颜色的光谱纯度,进而通过近红外(NIR)光实现可逆光化学反应的远程控制,用于可重写的光学存储。这种正交发光特性允许在同一基板上连续写入、擦除和重写光学图形数据模式,具有较好的可行性和可重复性^[32]。

4.3 多重防伪

正交发光的核壳结构设计和外部激发条件有助于精确操纵多色光输出,也有助于连续调节发光寿命。正交发光灵活的光谱调控性质为设计实用、大容量的荧光防伪图案和图形编码提供了一个很好的途径,在防伪安全领域具有潜在的应用前景。例如 Li 等^[24]利用蓝-绿双色正交上转换发光材料印刷防伪图案,该图案在可见光下是不可见的,而在 796 nm 和 980 nm 激光下分别呈现出绿色和蓝色。本课题组将双色正交上转换材料与普通的材料混合制成防伪图案,借助材料的正交发光特性用于信息安全的编码与解码[图 6(b)]^[31, 39]。除了正交激发和发光颜色作为解码模式外,结合时间门控技术也可在防伪安全领域增加更丰富的防伪维度[图 6(c)]^[26]。

4.4 超分辨显微成像

上转换发光具有较高的穿透深度、无光漂白和无光闪烁等优点,在超分辨率显微成像领域具有一定的应用潜力。与 Liu 等^[68]报道的受激发射损耗(STED)超分辨率显微成像不同, Huang 等^[33]将蓝-绿双色正交上转换 UCNPs($\text{NaYF}_4:\text{Er}@\text{NaYF}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Tm}$)用于单扫描荧光发射差分显微成像(FED),该体系在 808 nm 激光照射下发出绿光,而在 940 nm 激光照射下发出蓝光,用以实现 FED 超分辨成像。在 $1\sim 100\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的激发功率水平上,用两束同步近红外激光(940 nm 和 808 nm)激发,获得了具有 54 nm 光学分辨率的超分辨显微成像。

4.5 生物成像与诊疗

与常规的上转换发光相比,正交上转换发光可以赋予材料更多的功能用途,在生物成像与诊疗领域展现出巨大的优势。Wang 等^[41, 49]通过将正交上转换发光 UCNPs 和手性分子光开关掺杂到液晶主体中实现了自组织螺旋超结构的可逆调控。随后,通过合成具有蓝-绿双色正交上转换发光的纳米粒

子,运用不同激发波长刺激下的正交发光特性用于触发分子光开关的可逆光环化反应。这种正交发光特性也可在生物诊疗领域发挥光开关的作用,用于生物成像引导的“关-开”活体光动力治疗(PDT)^[44]。最近, Di 等^[37]基于正交上转换发光特性提出了一种近红外光控 DNA 纳米器件的概念,提高了生物细胞识别和肿瘤治疗的时空选择性[图 6(d)],也充分展现了正交发光与 DNA 纳米技术结合用于精密 PDT 的强大潜力。

5 结束语

简要综述了稀土离子正交发光的核壳结构设计及其在多功能光谱调控方面的研究进展。重点介绍了正交发光中核壳纳米结构的设计原则及应用。选用不同的掺杂体系和核壳结构设计,通过控制各发光层中掺杂离子的种类以及浓度、壳层厚度和各层之间的结构顺序,即可实现基于不同激发波长、激发功率密度和激发脉宽的双色或多色正交发光输出。运用正交发光特性构建多功能纳米平台,在全色立体显示、光存储、防伪、生物成像与诊疗等前沿领域具有极大的应用前景。尽管正交发光取得了积极进展,但仍然存在一些局限性。包括:1)上转换发光效率仍需提高,尤其是在低激发功率密度下需要提供足够的亮度;2)优化化学合成方法,精确控制核壳纳米结构中稀土离子的空间掺杂分布,最大限度地降低核壳界面区域发生离子扩散的可能,改善正交发射光谱纯度;3)进一步简化正交发光所需的多层核壳结构,降低实验合成难度;4)开发更多的表面改性方法,提高物化稳定性和生物相容性,强化正交发光特性在生物方面的针对性应用;5)探索新的策略和激发调控手段,实现正交发光。相信随着研究的不断深入,正交发光在光学基础研究和前沿应用开发中将会发挥更大的作用。

参 考 文 献

- [1] Auzel F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids[J]. Chemical Reviews, 2004, 104(1): 139-173.
- [2] Liu X, Yan C H, Capobianco J A. Photon upconversion nanomaterials[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(6): 1299-1301.
- [3] Liu S B, Huang J S, Yan L, et al. Multiphoton ultraviolet upconversion through selectively controllable energy transfer in confined sensitizing sublattices

- towards improved solar photocatalysis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(7): 4007-4017.
- [4] Wilhelm S. Perspectives for upconverting nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(11): 10644-10653.
- [5] Zheng W, Huang P, Tu D T, et al. Lanthanide-doped upconversion nano-bioprobes: electronic structures, optical properties, and biodetection[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(6): 1379-1415.
- [6] Zheng K Z, Loh K Y, Wang Y, et al. Recent advances in upconversion nanocrystals: expanding the kaleidoscopic toolbox for emerging applications[J]. *Nano Today*, 2019, 29: 100797.
- [7] Gai S L, Li C X, Yang P P, et al. Recent progress in rare earth micro/nanocrystals: soft chemical synthesis, luminescent properties, and biomedical applications[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(4): 2343-2389.
- [8] Bünzli J C G, Piguet C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions[J]. *Chemical Society Reviews*, 2005, 34(12): 1048-1077.
- [9] Chen X, Peng D F, Ju Q, et al. Photon upconversion in core-shell nanoparticles[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(6): 1318-1330.
- [10] Chen G Y, Ågren H, Ohulchanskyy T Y, et al. Light upconverting core-shell nanostructures: nanophotonic control for emerging applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(6): 1680-1713.
- [11] Fan Y, Liu L, Zhang F. Exploiting lanthanide-doped upconversion nanoparticles with core/shell structures[J]. *Nano Today*, 2019, 25: 68-84.
- [12] Zhou J, Liu Q, Feng W, et al. Upconversion luminescent materials: advances and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(1): 395-465.
- [13] Zhou B, Shi B Y, Jin D Y, et al. Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(11): 924-936.
- [14] Wang F, Deng R R, Wang J, et al. Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(12): 968-973.
- [15] Zhou B, Yang W F, Han S Y, et al. Photon upconversion through Tb³⁺-mediated interfacial energy transfer[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(40): 6208-6212.
- [16] Wang F, Han Y, Lim C S, et al. Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping[J]. *Nature*, 2010, 463(7284): 1061-1065.
- [17] Chen B, Wang F. Combating concentration quenching in upconversion nanoparticles[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(2): 358-367.
- [18] Liu Y S, Tu D T, Zhu H M, et al. Lanthanide-doped luminescent nanoprobe: controlled synthesis, optical spectroscopy, and bioapplications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(16): 6924-6958.
- [19] All A H, Zeng X, Teh D B L, et al. Expanding the toolbox of upconversion nanoparticles for *in vivo* optogenetics and neuromodulation[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(41): 1803474.
- [20] Chen S, Weitemier A Z, Zeng X, et al. Near-infrared deep brain stimulation via upconversion nanoparticle-mediated optogenetics[J]. *Science*, 2018, 359(6376): 679-684.
- [21] Xie Y L, Shen B, Zhou B S, et al. Progress in research on rare-earth upconversion luminescent nanomaterials and bio-sensing[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(2): 0207017.
谢炎玲, 沈博, 周兵帅, 等. 稀土上转换发光纳米材料及生物传感研究进展[J]. *中国激光*, 2020, 47(2): 0207017.
- [22] Li H, Cui Z Z, Chen W Q, et al. Research progress on rare earth doped fluoride multiband upconversion laser[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(7): 071601.
黎浩, 崔珍珍, 陈卫清, 等. 稀土掺杂氟化物多波段上转换激光研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(7): 071601.
- [23] Zhang Z M, Shikha S, Liu J L, et al. Upconversion nanoprobe: recent advances in sensing applications[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(1): 548-568.
- [24] Li X M, Guo Z Z, Zhao T C, et al. Filtration shell mediated power density independent orthogonal excitations-emissions upconversion luminescence[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(7): 2464-2469.
- [25] Zhang Z, Zhang Y. Orthogonal emissive upconversion nanoparticles: material design and applications[J]. *Small*, 2021, 17(11): 2004552.
- [26] Dong H, Sun L D, Feng W, et al. Versatile spectral and lifetime multiplexing nanoplatfrom with excitation orthogonalized upconversion luminescence[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(3): 3289-3297.
- [27] Wen H L, Zhu H, Chen X, et al. Upconverting near-infrared light through energy management in core-shell-shell nanoparticles[J]. *Angewandte Chemie*

- International Edition, 2013, 52(50): 13419-13423.
- [28] Deng R R, Qin F, Chen R F, et al. Temporal full-colour tuning through non-steady-state upconversion [J]. Nature Nanotechnology, 2015, 10(3): 237-242.
- [29] Wu M, Yan L, Wang T, et al. Controlling red color-based multicolor upconversion through selective photon blocking[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(25): 1804160.
- [30] Yin X M, Wang H, Tian Y, et al. Three primary color emissions from single multilayered nanocrystals [J]. Nanoscale, 2018, 10(20): 9673-9678.
- [31] Zhou B, Yan L, Huang J S, et al. NIR II-responsive photon upconversion through energy migration in an ytterbium sublattice[J]. Nature Photonics, 2020, 14(12): 760-766.
- [32] Zheng K Z, Han S Y, Zeng X, et al. Rewritable optical memory through high-registry orthogonal upconversion[J]. Advanced Materials, 2018, 30(30): 1801726.
- [33] Huang B R, Wu Q S, Peng X Y, et al. One-scan fluorescence emission difference nanoscopy developed with excitation orthogonalized upconversion nanoparticles [J]. Nanoscale, 2018, 10(45): 21025-21030.
- [34] Li W, Chen Z W, Zhou L, et al. Noninvasive and reversible cell adhesion and detachment via single-wavelength near-infrared laser mediated photoisomerization[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(25): 8199-8205.
- [35] Lai J P, Zhang Y X, Pasquale N, et al. An upconversion nanoparticle with orthogonal emissions using dual NIR excitations for controlled two-way photoswitching[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(52): 14419-14423.
- [36] Zuo J, Tu L P, Li Q Q, et al. Near infrared light sensitive ultraviolet-blue nanophotoswitch for imaging-guided "off-on" therapy[J]. ACS Nano, 2018, 12(4): 3217-3225.
- [37] Di Z H, Liu B, Zhao J, et al. An orthogonally regulatable DNA nanodevice for spatiotemporally controlled biorecognition and tumor treatment[J]. Science Advances, 2020, 6(25): eaba9381.
- [38] Zhang Z, Jayakumar M K G, Zheng X, et al. Upconversion superballs for programmable photoactivation of therapeutics[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 4586.
- [39] Huang J S, Yan L, Liu S B, et al. Core-shell nanostructures: dynamic control of orthogonal upconversion in migratory core-shell nanostructure toward information security[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(14): 2170096.
- [40] Liu S B, Yan L, Li Q Q, et al. Tri-channel photon emission of lanthanides in lithium-sublattice core-shell nanostructures for multiple anti-counterfeiting [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 397: 125451.
- [41] Wang L, Dong H, Li Y N, et al. Luminescence-driven reversible handedness inversion of self-organized helical superstructures enabled by a novel near-infrared light nanotransducer[J]. Advanced Materials, 2015, 27(12): 2065-2069.
- [42] 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]. Nature Communications, 2019, 10(1): 4416.
- [43] Lei Z D, Ling X, Mei Q S, et al. An excitation navigating energy migration of lanthanide ions in upconversion nanoparticles[J]. Advanced Materials, 2020, 32(9): 1906225.
- [44] Tang M, Zhu X H, Zhang Y H, et al. Near-infrared excited orthogonal emissive upconversion nanoparticles for imaging-guided on-demand therapy[J]. ACS Nano, 2019, 13(9): 10405-10418.
- [45] Zhang Z, Jayakumar M K G, Shikha S, et al. Modularly assembled upconversion nanoparticles for orthogonally controlled cell imaging and drug delivery [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(11): 12549-12556.
- [46] Ding M Y, Dong B, Lu Y, et al. Energy manipulation in lanthanide-doped core-shell nanoparticles for tunable dual-mode luminescence toward advanced anti-counterfeiting[J]. Advanced Materials, 2020, 32(45): 2002121.
- [47] Wang P Y, Li X M, Yao C, et al. Orthogonal near-infrared upconversion co-regulated site-specific O₂ delivery and photodynamic therapy for hypoxia tumor by using red blood cell microcarriers[J]. Biomaterials, 2017, 125: 90-100.
- [48] Li X M, Wang R, Zhang F, et al. Nd³⁺ sensitized up/down converting dual-mode nanomaterials for efficient *in-vitro* and *in-vivo* bioimaging excited at 800 nm[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 3536.
- [49] Wang L, Dong H, Li Y N, et al. Reversible near-infrared light directed reflection in a self-organized helical superstructure loaded with upconversion nanoparticles[J]. Journal of the American Chemical

- Society, 2014, 136(12): 4480-4483.
- [50] Boyer J C, Carling C J, Gates B D, et al. Two-way photoswitching using one type of near-infrared light, upconverting nanoparticles, and changing only the light intensity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(44): 15766-15772.
- [51] Huang H, Chen J K, Liu Y T, et al. Lanthanide-doped core@multishell nanoarchitectures: multimodal excitable upconverting/downshifting luminescence and high-level anti-counterfeiting[J]. *Small*, 2020, 16(19): 2000708.
- [52] Leng Z H, Li L P, Zhang D, et al. Tunable green/red dual-mode luminescence via energy management in core-multishell nanoparticles[J]. *Materials & Design*, 2018, 152: 119-128.
- [53] Ding M Y, Chen D Q, Wan Z Y, et al. Achieving efficient Tb³⁺ dual-mode luminescence via Gd-sublattice-mediated energy migration in a NaGdF₄ core-shell nanoarchitecture[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(21): 5372-5376.
- [54] Liu J, Rijckaert H, Zeng M, et al. Simultaneously excited downshifting/upconversion luminescence from lanthanide-doped core/shell fluoride nanoparticles for multimode anticounterfeiting[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(17): 1707365.
- [55] Huang X Y. Realizing efficient upconversion and down-shifting dual-mode luminescence in lanthanide-doped NaGdF₄ core-shell-shell nanoparticles through gadolinium sublattice-mediated energy migration[J]. *Dyes and Pigments*, 2016, 130: 99-105.
- [56] Ju D D, Song F, Khan A, et al. Simultaneous dual-mode emission and tunable multicolor in the time domain from lanthanide-doped core-shell microcrystals [J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(12): 1023.
- [57] Cheng X W, Pan Y, Yuan Z, et al. Er³⁺ sensitized photon upconversion nanocrystals[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(22): 1800208.
- [58] Chen Q S, Xie X J, Huang B L, et al. Confining excitation energy in Er³⁺-sensitized upconversion nanocrystals through Tm³⁺-mediated transient energy trapping[J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 56(26): 7605-7609.
- [59] Yan L, Zhou B, Song N, et al. Self-sensitization induced upconversion of Er³⁺ in core-shell nanoparticles[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(37): 17949-17957.
- [60] Chen Y J, Lin Y F, Huang J H, et al. Research progress in 1550-nm all-solid-state lasers based on Er³⁺-doped crystals[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(5): 0500018.
陈雨金, 林炎富, 黄建华, 等. 基于掺 Er³⁺ 晶体的 1550 nm 波段全固态激光研究进展[J]. *中国激光*, 2020, 47(5): 0500018.
- [61] Li X M, Shen D K, Yang J P, et al. Successive layer-by-layer strategy for multi-shell epitaxial growth: shell thickness and doping position dependence in upconverting optical properties[J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(1): 106-112.
- [62] Wang Y, Zheng K Z, Song S Y, et al. Remote manipulation of upconversion luminescence[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(17): 6473-6485.
- [63] Wu Y M, Ang M J Y, Sun M Z, et al. Expanding the toolbox for lanthanide-doped upconversion nanocrystals[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2019, 52(38): 383002.
- [64] Zhou B, Tao L L, Chai Y, et al. Constructing interfacial energy transfer for photon up- and down-conversion from lanthanides in a core-shell nanostructure[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(40): 12356-12360.
- [65] Zhou B, Li Q Q, Yan L, et al. Controlling upconversion through interfacial energy transfer (IET): fundamentals and applications[J]. *Journal of Rare Earths*, 2020, 38(5): 474-482.
- [66] Wen S H, Zhou J J, Zheng K Z, et al. Advances in highly doped upconversion nanoparticles[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2415.
- [67] Chen B, Wang F. Emerging frontiers of upconversion nanoparticles[J]. *Trends in Chemistry*, 2020, 2(5): 427-439.
- [68] Liu Y J, Lu Y Q, Yang X S, et al. Amplified stimulated emission in upconversion nanoparticles for super-resolution nanoscopy[J]. *Nature*, 2017, 543(7644): 229-233.