

相位可控的氟钪纳米晶的合成及其上转换发光性能

丁玉洁^{*1} 金星¹ 刘倩¹ 钱桂香¹ Abdullah M. Asiri² Hadi M. Marwani²

(¹安徽工程大学生物与化学工程学院, 芜湖 241000)

(²Chemistry Department, Faculty of Science, King Abdulaziz University, Jeddah 21589, Saudi Arabia)

摘要: 控制反应条件如表面活性剂的组成、加入量或反应时间, 可以制得不同形态、相结构且具有上转换发光(UCL)的氟钪纳米晶(NCs)。改变表面活性剂油酸(OA)/油胺(OM)的比例有利于晶体结构从立方相 $\text{ScF}_3\text{:Yb,Er}$ 转变为具有上转换发光性能增强的正交相 $\text{KSc}_2\text{F}_7\text{:Yb,Er}$ 纳米晶, 而纳米晶的形态会发生从小到大的转变。改变掺杂元素的种类及含量, 在 980 nm 光激发下, KSc_2F_7 纳米晶的上转换发光可以从蓝色变到白色, 再到主要发射紫色光。

关键词: 上转换; 氟钪纳米晶; 相跃迁

中图分类号: TQ422

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)06-0947-08

DOI: 10.11862/CJIC.2019.134

Phase-Controlled Synthesis of Fluoride Scandium Nanocrystals with Properties of Upconversion Luminescence

DING Yu-Jie^{*1} JIN Xing¹ LIU Qian¹ QIAN Gui-Xiang¹ Abdullah M. Asiri² Hadi M. Marwani²

(¹College of Biochemical Engineering, Anhui Polytechnic University, Wuhu, Anhui 241000, China)

(²Chemistry Department, Faculty of Science, King Abdulaziz University, Jeddah 21589, Saudi Arabia)

Abstract: The fluorine scandium nanocrystals (NCs) with different morphologies, phase structures and properties of upconversion luminescence (UCL) were synthesized through changing the reaction conditions such as the composition, the amount of the surfactant or the reaction time. The change of the ratio of surfactant oleic acid (OA)/oleylamine (OM) made the crystal structure change from cubic $\text{ScF}_3\text{:Yb,Er}$ to orthorhombic $\text{KSc}_2\text{F}_7\text{:Yb,Er}$ NCs with the enhanced UCL, while the morphology transformed from small to bulky. The UCL of the KSc_2F_7 NCs could be tuned from blue through white, and then to dominant purple emissions by changing doped element under the excitation of 980 nm laser.

Keywords: upconversion; fluorine scandium nanocrystals; phase transition

0 引言

近年来, 由于新型发光纳米材料如镧系元素掺杂的上转换纳米晶有许多潜在的应用价值, 因此得到了越来越多的关注^[1-4]。这种镧系掺杂的发光纳米晶显示出优异的化学和光学性质, 包括窄的发射峰、

低毒性、大的反斯托克斯迁移、多色发射、高抗光漂白、闪烁和光化学降解等^[5-9]。它们被广泛应用于诸如生物标记、发光装置、平板显示器、光放大器和生物成像等众多方面^[10-12]。在镧系掺杂的各种主体材料中, 与传统使用的氧化物材料相比, 氟化物材料由于非常低的声子频率, 具有明显的优势^[13]。当镧系元素

收稿日期: 2018-12-17。收修改稿日期: 2019-04-25。

国家自然科学基金(No.21405001, 51803002)、安徽省自然科学基金(No.1508085MB27, 1508085QB40, 1708085QE93)和 2018 年度安徽省留学人员创新项目择优资助项目资助。

*通信联系人。E-mail: dyj@ahpu.edu.cn

离子掺杂到氟化物主体中时, 稀土离子的激发态的淬灭将被最小化, 这将导致其能够保持激发态的长寿命和高发光量子产率^[14]。

镧系掺杂氟化物纳米晶的可控合成已经引起了人们很大的兴趣, 成为近几十年来的研究热点^[15-18]。如, Murali 课题组^[19]合成了长径比可控、上转换荧光可调的 $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米晶; Lin 等^[20]研究了不同反应温度下对 NaLuF_4 上转换材料晶系和形貌的调控; Xu 和他的团队^[21]通过改变反应条件来控制形态和相位, 合成了发光强度增强的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换纳米颗粒; 此外, 形态和尺寸可控的 $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 掺杂的 MnF_2 纳米材料可以实现单波段红色上转换发光^[22]。

与近红外-可见上转换发光相比, 近红外-近红外上转换发光过程的激发和发射波长位于生物组织的“光传输窗”(650~1 000 nm), 因此该上转换发光成像能提供更高的穿透深度^[23]。本课题组^[23]报道了 KSc_2F_7 纳米晶的合成和强烈的红色上转换发光性能。此外, 利用镧系元素掺杂途径也能制备长径比可控的 KSc_2F_7 纳米晶^[24]。Huang 课题组^[25-26]研究了 Li^+ 诱导的 $\text{KSc}_2\text{F}_7:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米晶的形态进化和上转换荧光的增强, 同时, 改变合成条件, 发现了 $\text{KSc}_2\text{F}_7:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 和 $\text{K}_2\text{NaScF}_6:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 纳米晶的互变现象。因此, KSc_2F_7 纳米晶被认为是优异的发光基质材料。

本文中, 我们对 KSc_2F_7 纳米晶进行了更深入的条件控制如表面活性剂的组成、用量和反应时间等研究。发现简单调节表面活性剂 OA 和 OM 的比例, 可以实现 KSc_2F_7 相和 ScF_3 相的互相转换; 改变 OA 的量或反应时间, 发现了 KSc_2F_7 纳米晶的形态演变过程; 通过简单的镧系元素掺杂可以实现多色上转换发光。

1 实验部分

1.1 试剂

$\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%)、 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%)、 $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)、 $\text{TmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%)、 $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%)、 KOH (98%)、 NH_4F (98%)、1-十八碳烯 (90%)、油酸 (OA, 90%) 和油胺 (OM, 90%) 均购自 Sigma-Aldrich, 用作原料前没有经进一步纯化。

1.2 表征方法

红外光谱使用 Alpha-Centauri 傅里叶变换红外分光光度计 (FT-IR, 美国 Nicolet 公司), KBr 压片; 使用装有牛津仪器 EDX 系统的 JEOL-2100 TEM 在 200 kV 下进行 TEM 和 HRTEM 测试表征样品形态

和结构; 在日本 Shimadzu XRD-6000 衍射仪上进行 XRD 测量, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射 ($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$), 操作电压为 40 kV, 电流为 30 mA, 扫描速率为 $0.05^\circ \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$; 使用 980 nm 光作为激发光源, 在 ZolixScan ZLX-UPL 光谱仪上记录不同激发功率下的上转换荧光光谱。利用 Edinburgh Instruments 公司 FLSP920 型号的时间分辨光谱仪测试样品荧光寿命曲线。

1.3 样品制备

1.3.1 Yb, Er 掺杂的氟钪纳米晶的制备

氟钪纳米晶是在参考文献^[23]的基础上进行相应的改进合成的。将 0.78 mmol ScCl_3 、0.2 mmol YbCl_3 、0.02 mmol ErCl_3 加入一定量含有一定比例的 OA/OM 和 17.5 mL 1-十八碳烯的 50 mL 烧瓶中, 并将溶液加热到 160 $^\circ\text{C}$ 保持 30 min, 然后冷却至室温。此后, 将 4 mL NH_4F (1.6 mmol) 和 KOH (1.0 mmol) 的甲醇溶液加入到溶液中并搅拌 30 min。甲醇蒸发后, 将溶液在氩气保护下加热至 300 $^\circ\text{C}$ 并保持一定时间, 冷却至室温。加入乙醇沉淀后得到纳米晶颗粒, 离心收集, 用水和乙醇洗涤数次, 最后再分散在环己烷溶液中。

1.3.2 其他稀土元素掺杂的 KSc_2F_7 纳米晶的制备

15 mL 含有一定比例的 OA/OM 仅由 15 mL OA 替代, 保证 ScCl_3 、 YbCl_3 和 ErCl_3 总量为 1 mmol, 其中 YbCl_3 为 20% (n/n , 下同), 进行以下几种多元素掺杂来制备纳米晶 (其余量为 ScCl_3), 其他制备条件如 1.3.1: (1) 0.2% Tm; (2) 0.2% Tm, 1% Er; (3) 0.2% Tm, 2% Er; (4) 0.2% Tm, 2% Er, 1% Ho; (5) 0.2% Tm, 2% Er, 2% Ho

2 结果与讨论

2.1 所制备纳米晶的 FT-IR 光谱分析

用 15 mL 纯 OA 做表面活性剂反应 1 h, 对所制备的纳米晶做了 FT-IR 分析。如图 1 所示, 3 433 cm^{-1} 是水分子的吸收峰, 3 008 cm^{-1} 归属于 $=\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动。2 925 和 2 850 cm^{-1} 分别对应于 OA 长链中亚甲基的不对称和对称伸缩振动。在 1 735 cm^{-1} 的弱吸收峰来自于羧基上羰基的振动。1 570 和 1 458 cm^{-1} 分别归属为羧基的不对称和对称伸缩振动^[27-28]。1 383 cm^{-1} 的振动峰来自于 CH_3 的面内弯曲振动, 证实了 OA 分子的存在。由于纳米晶表面被 OA 覆盖, 限制了颗粒的生长并阻止了团聚, 使得这种纳米晶可以很好地分散在环己烷溶液中。

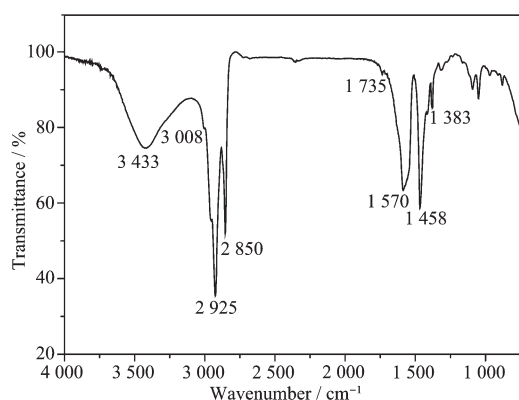


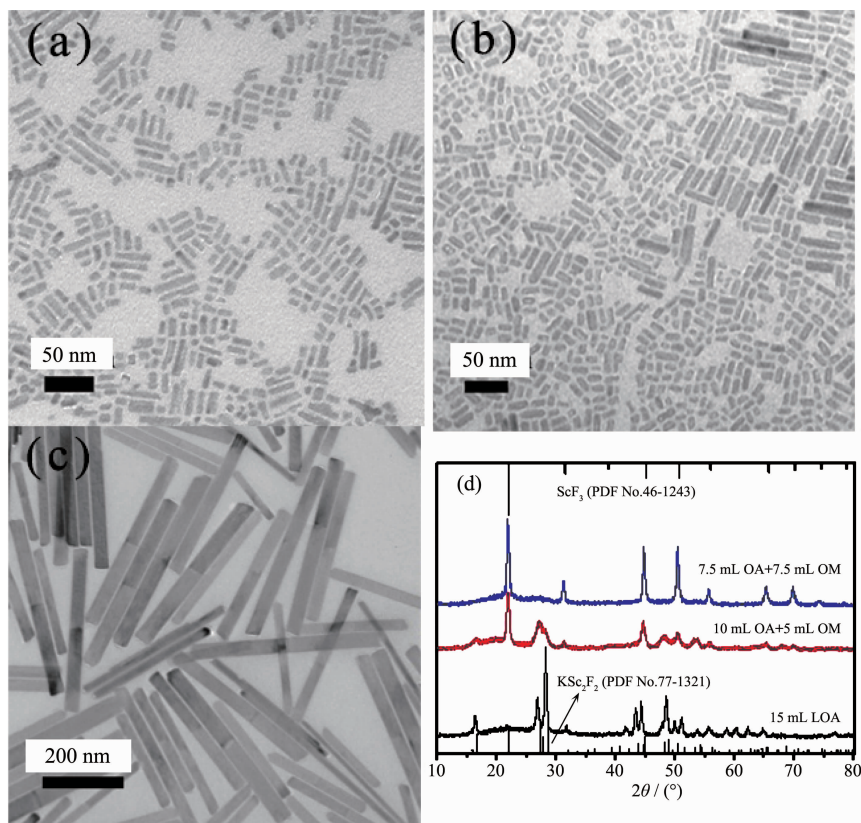
图1 所制备纳米晶的 FT-IR 光谱

Fig.1 FT-IR spectrum of the as-prepared nanocrystals

2.2 表面活性剂的组成对纳米晶的相位、尺寸及荧光的影响

为了全面了解反应条件对纳米晶结构和形态的影响, 设定反应时间为 1 h, 使用不同比例的 OA/OM 作为表面活性剂制备纳米晶。将 7.5 mL OA 和 7.5 mL OM 的混合物用作配体/溶剂时, 可以获得长度为 10 nm 的纯立方相 ScF_3 纳米晶(图 2(a,d))。用 10

mL OA 和 5 mL OM 可以合成立方 ScF_3 和正交 KSc_2F_7 混合相的 20 nm 长的纳米晶(图 2(b,d))。用 15 mL OA 可以生成纯正交 KSc_2F_7 相的 400 nm 长的纳米晶 (图 2(c,d))。图 2d 中 KSc_2F_7 的衍射峰与 XRD 标准卡片相比, 明显地向小角度偏移, 这是由于掺杂元素 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 与 Sc^{3+} 离子相比, 有较大的离子半径, 表明 $\text{KSc}_2\text{F}_7:\text{Yb,Er}$ 纳米晶的形成^[23]。由此可见, 表面活性剂 OM 的含量对纳米材料晶相的形成有重要影响, 这主要是由于 OA 和 OM 在参与反应过程中, 与金属离子的配位作用不同引起的。OA 和 OM 作为表面活性剂, 有不同的酸碱性、配位能力、粘度、表面张力和偶极矩, 这些在合成纳米材料时都是影响纳米晶生长的重要因素^[29]。在这种情况下, OA 和 OM 分子对 Sc^{3+} 不同的配位能力, 在最终产物的生成中起着决定性的作用。而且, 在该体系中, 由于 OA 带负电, 更容易与带正电 K^+ 结合, 随着 OM 的增加, 带正电的 OM 分子不能结合 K^+ , 所以 K^+ 参与反应的机会降低, 最终导致只有 ScF_3 相生成, 而不会有 KSc_2F_7 相的材料。



(a) 7.5 mL OA+7.5 mL OM, (b) 10 mL OA+5 mL OM and (c) 15 mL OA; Top and bottom in (d) show the standard patterns of pure cubic ScF_3 and pure orthorhombic KSc_2F_7 , respectively

图2 用不同量的 OA 和 OM 合成的纳米晶的 TEM 图像; (d) 相应的 XRD 图

Fig.2 TEM images of the NCs synthesized with different amounts of OA and OM; (d) Corresponding XRD patterns

图 3a 是室温下, 980 nm 光激发下, 几种纳米晶的上转换荧光光谱。它们都有 4 个主要的发射峰, 分别位于 408、522、550 和 650 nm 附近, 依次归属于 Er^{3+} 的 ${}^2\text{H}_{9/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ 、 ${}^4\text{H}_{11/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ 、 ${}^4\text{S}_{3/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{F}_{9/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁。OA 和 OM 的总量保持 15 mL, 当 $V_{\text{OA}}:V_{\text{OM}}=1:1$ 时, 由于主要发射位于绿光部分 (522 和 550 nm), 在 980 nm 光激发下, 它的环己烷溶液的照片图显示为绿色。当全部是 OA 时, 主要发射位于红光部分 (650 nm), 相应的照片图显示明亮的红色荧光 (图 3b)。可

见, 上转换发光强度随着 OA 和 OM 的比例不同而变化, 随着体系中 OA 量的增加, 荧光强度不断增大。这是因为较多的 OA 能够形成具有较低表面缺陷的大纳米颗粒, 从而具有较强的上转换发光强度。

为了更好地了解不同晶粒形态对上转换发光特性的影响, 对各样品在 650 nm 处发射峰的寿命进行测试, 并运用双指数衰减函数(1)进行拟合, 求出了相应的荧光寿命, 分析结果如图 4 所示。

$$y = a + b_1 \exp(-t/t_d) - b_2 \exp(-t/t_r) \quad (1)$$

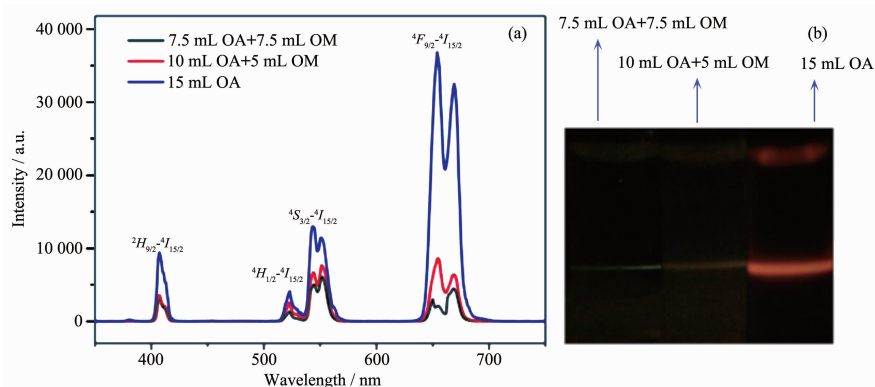
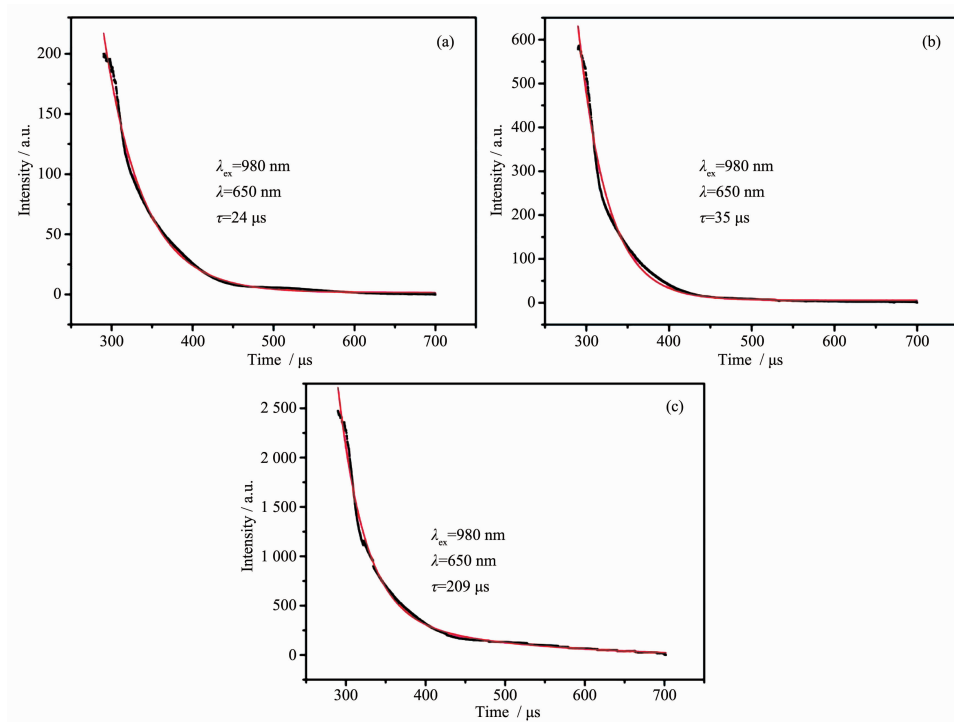


图 3 在 980 nm 激发下 (a) 使用不同量的 OA 和 OM 合成的纳米晶的 UCL 谱图和 (b) 相应样品的照片
Fig.3 (a) UCL spectra of the NCs synthesized with different amounts of OA and OM and (b) digital pictures of the according samples under 980 nm excitation



(a) 7.5 mL OA + 7.5 mL OM, (b) 10 mL OA + 5 mL OM and (c) 15 mL OA

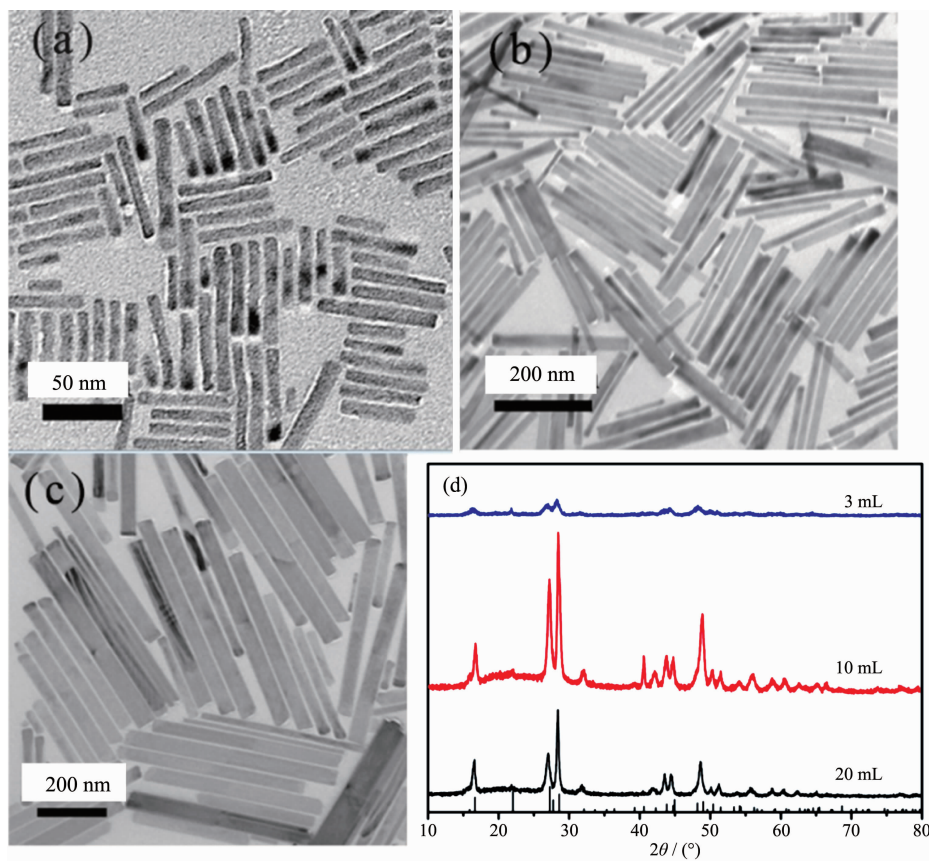
图 4 在 980 nm 激发下不同量的 OA 和 OM 合成的氟钪纳米晶的 $\text{Er}^{3+}:{}^4\text{F}_{9/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ 能级跃迁的衰减曲线
Fig.4 Luminescence decay curves of $\text{Er}^{3+}:{}^4\text{F}_{9/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$ transition in fluoride scandium nanocrystals synthesized with different amounts of OA and OM under 980 nm excitation

式(1)中 a, b_1, b_2, t_d, t_r 为拟合常数,在激发光源的激发下,图4为不同纳米晶的发光中心 Er^{3+} 离子 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 能级跃迁的荧光衰减曲线。结果表明,采用 7.5 mL OA 和 7.5 mL OM 做表面活性剂时,得到的纯立方相 ScF_3 纳米晶的荧光寿命最小,为 24 μs ;采用 15 mL 纯 OA 时得到的纯正交 KSc_2F_7 相纳米晶的荧光寿命最大,为 209 μs 。荧光寿命的这种变化,归结为不同表面活性剂种类和比例影响纳米晶的晶型结构,晶型结构又影响激发态中心能级,从而影响荧光寿命。可见,上转换发光强度增大能有效延长荧光寿命,这与图3中荧光强度的对比结果相一致。

2.3 表面活性剂 OA 加入量对纳米晶形貌的影响

图5是反应时间为 1 h,不含 OM 但 OA 含量分别为 3、10 和 20 mL 时合成纳米晶的 TEM 和 XRD

图。当使用 3 mL OA 时,形成了 40 nm 长的纳米棒。当 OA 含量从 3 mL 增加到 10 mL,其他参数保持不变时,制备的纳米棒的长度为 200 nm。随着 OA 含量从 10 mL 变化到 20 mL,可以合成 450 nm 长的更大的纳米棒,这可能是由于配体在特定晶面的选择性吸附导致在该面的增长速度增大。因为 OA 主要是附着在纳米棒的表面,所以随着 OA 的增加,会使得纳米材料向异性增长的速度加快,纳米棒不断长大。图5d 是不同条件下的 XRD 图,所有衍射峰都和正交相 KSc_2F_7 的标准数据一致,说明只有 OA 一种表面活性剂时,OA 量的变化不会改变纳米晶的晶体结构,而且随着 OA 量的增大,图5d 中衍射峰的宽度减小,说明纳米棒在逐渐长大,这与透射电镜的分析结果一致。



(a) 3, (b) 10 and (c) 20 mL OA; Bottom in (d) shows the pure orthorhombic KSc_2F_7 , PDF No.77-1321

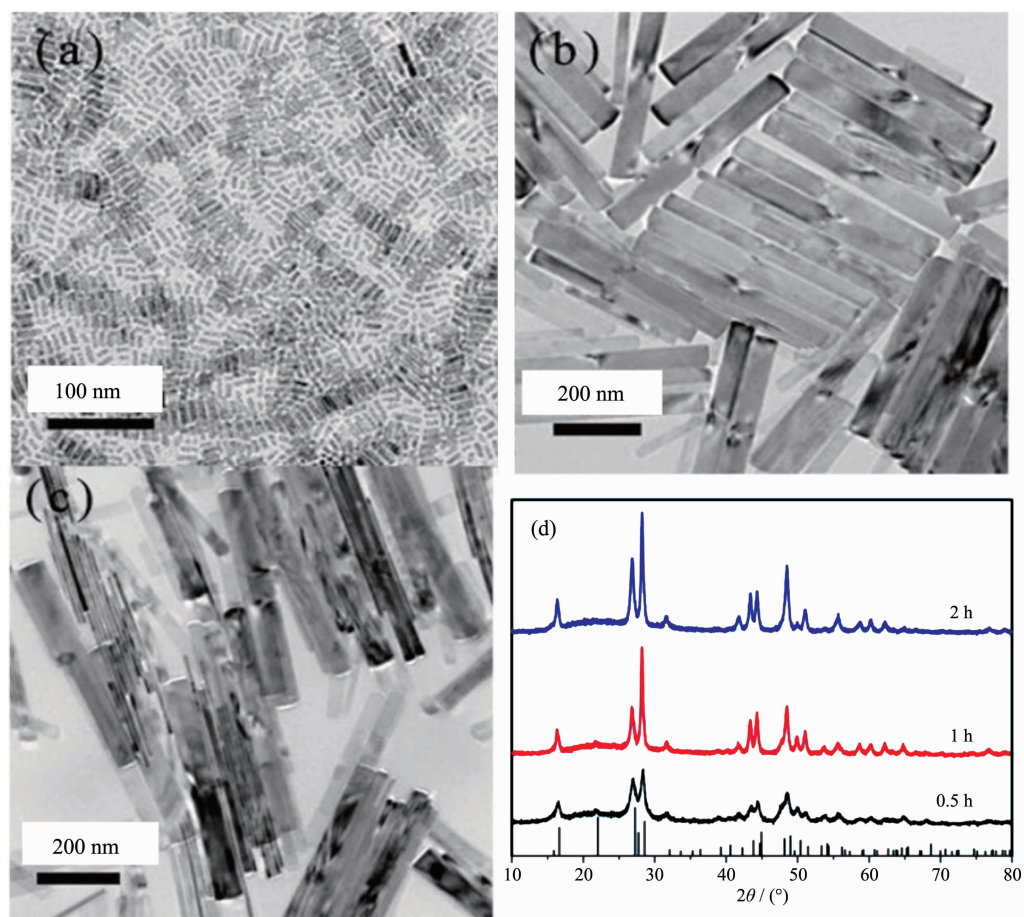
图5 用不同量的 OA 合成的纳米晶的(a~c) TEM 图和(d) 相应的 XRD 图

Fig.5 (a~c) TEM images of the NCs synthesized with different amounts of OA and (d) corresponding XRD patterns

2.4 反应时间对纳米晶形貌的影响

当设定表面活性剂 OA 为 15 mL,反应时间为 0.5 h 时,能形成 15 nm 长的短纳米棒。在反应时间达到 1 h 时,长度增加到近 450 nm,且形状分布均

匀(图6(a~c))。这表明较长的反应时间有利于形成较大的均匀的纳米棒,该变化可以用 Ostwald 熟化模型来解释^[30]。随着反应时间增加到 2 h,部分纳米棒发生劈裂,变成较细的纳米棒。随着时间的变化,纳



(a) 0.5, (b) 1.0 and (c) 2 h; Bottom in (d) shows the pure orthorhombic KSc_2F_7 , PDF No.77-1321

图 6 不同反应时间合成的纳米晶的(a~c) TEM 图像和(d) 相应的 XRD 图

Fig.6 (a~c) TEM images of the NCs synthesized in different reaction times and (d) corresponding XRD patterns

米棒的形成经历了熟化-劈裂的过程。图 6d 是不同反应时间下的 XRD 图,图中所有衍射峰都和正交相 KSc_2F_7 的标准数据一致,说明反应时间的变化不会改变纳米晶的晶体结构。从图中还可以看出,当反应时间增大时,衍射峰的宽度变小,说明纳米棒的晶化程度增加,这与透射电镜的分析结果一致。

2.5 KSc_2F_7 纳米晶的多色可调性

为了全面研究 KSc_2F_7 纳米棒作为上转换基质材料的发光性能,除了掺杂常规的 20%的 Yb^{3+} 外,依次进行了其它稀土离子掺杂时的上转换荧光光谱测试。具体掺杂元素、掺杂比例以及它们对应的光谱如图 7a 所示(每个发射峰所对应的电子跃迁已经标注在相应波长处),对应光谱的荧光照片如图 7b 所示。从图中可以看出,0.2% Tm^{3+} 掺杂的发光强度最大,主要发射集中在蓝光区,在照片图上显示强烈的蓝色发光,这主要是由 Tm^{3+} 位于 475 nm 处的 $^1\text{G}_4\text{-}^3\text{H}_6$ 跃迁导致的。随着 Er^{3+} 掺杂剂的加入,最强发射分别来

自于 Er^{3+} 离子 550 nm 处 (绿光) 的 $^4\text{S}_{3/2}\text{-}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁和 650 nm 处(红光)的 $^4\text{F}_{9/2}\text{-}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁,加上来自于 Tm^{3+} 的蓝光,使照片图上显示白光(根据红绿蓝三基色原理,红光、绿光和蓝光的混合光是白光)。随着 Ho^{3+} 掺杂剂的进一步加入,主要发射来自于 Ho^{3+} 离子($^5\text{F}_5\text{-}^5\text{I}_8$ 跃迁)和 Er^{3+} 离子($^4\text{F}_{9/2}\text{-}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁)的红光发射和 Tm^{3+} 离子($^1\text{G}_4\text{-}^3\text{H}_6$ 跃迁)的蓝光发射,荧光强度大大减弱,这种减弱主要是由于发光剂之间的能量转移随着掺杂量的增加而逐渐增大,最终导致发光效率降低。由于红光和蓝光的混合光是紫光,所以照片图上以紫色为主。由此可见,调整掺杂元素的种类和掺杂比例,可以调整材料的发射颜色,达到多色可调的目的,从而可以满足实际应用中发射色的特殊要求。

为了研究掺杂元素对上转换发射机制的影响,分别考查了 $\text{KSc}_2\text{F}_7\text{:}20\% \text{Yb}, 2\% \text{Er}, 0.2\% \text{Tm}$ 和 $\text{KSc}_2\text{F}_7\text{:}20\% \text{Yb}, 2\% \text{Er}$ 纳米晶的上转换发射强度的功率依赖性。上转换发射是一个非线性过程,但它不会

一直处于非线性状态。激发光源密度较高时,发光强度的功率依赖性将变成线性,出现荧光强度的“饱和”态^[31]。对于一个“未饱和”的上转换过程,发射强度正比于激发光源功率的 n 次幂, n 是吸收的红外光子数。测定这 2 种纳米晶不同激发功率下的上转换发射曲线,计算 $\text{KSc}_2\text{F}_7:20\%\text{Yb},2\%\text{Er},0.2\%\text{Tm}$ 和 $\text{KSc}_2\text{F}_7:20\%\text{Yb},2\%\text{Er}$ 纳米晶来自于 Er^{3+} 的 $^4\text{S}_{3/2}-^4\text{I}_{15/2}$

和 $^4\text{F}_{9/2}-^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁的 n 值分别是 1.48 和 1.39、1.34 和 1.44(图 8),这意味着两者的激发态均来自于双光子的上转换过程^[31-33]。该结果表明, Tm^{3+} 和 Er^{3+} 的共同掺杂并没有改变 Er^{3+} 的上转换发光机制,但却导致了来自于 550 和 650 nm 附近绿光和红光的相对强度的变化。

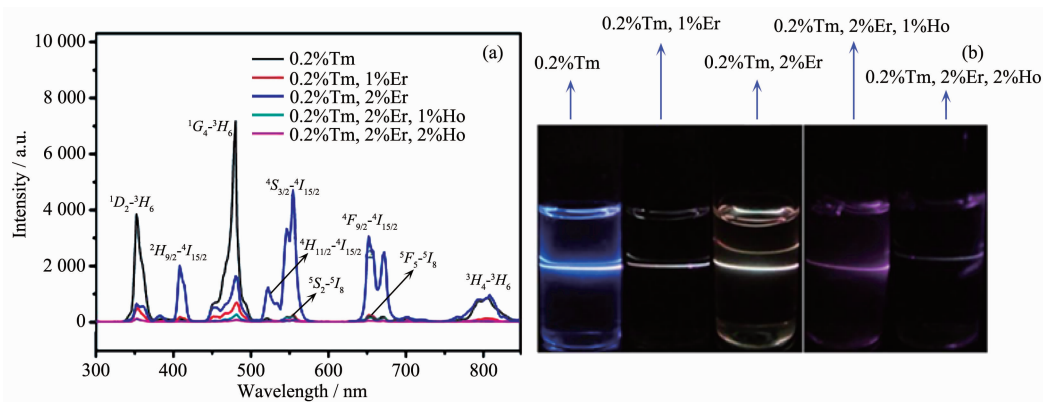
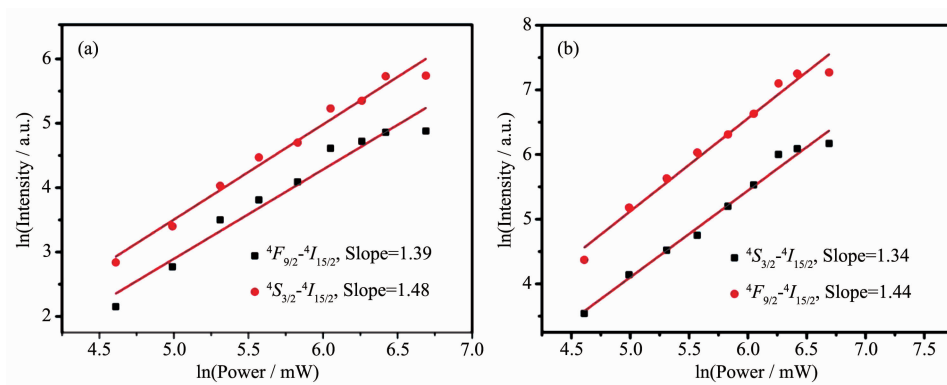


图 7 980 nm 光激发下(a) 不同掺杂类型纳米晶的上转换发射光谱和(b) 相应样品环己烷溶液的照片图

Fig.7 (a) UCL spectra of the NCs synthesized with different doping types and (b) digital pictures of the according samples in cyclohexane solution under 980 nm excitation



(a) $\text{KSc}_2\text{F}_7:20\%\text{Yb}, 2\%\text{Er}, 0.2\%\text{Tm}$ and (b) $\text{KSc}_2\text{F}_7:20\%\text{Yb}, 2\%\text{Er}$

图 8 980 nm 激发下纳米晶的上转换发射强度与激发功率的自然对数关系图

Fig.8 Napierian logarithm plots of UCL intensity versus excitation power under 980 nm excitation

3 结 论

综上所述,表面活性剂的类型、OA 的量和反应时间对材料的晶相、形态及上转换荧光强度有重要的影响。调节 OA/OM 的比例,能使纳米晶由纯的立方 ScF_3 材料转变成纯的正交晶系的 KSc_2F_7 材料。而且,增加反应时间或在一定范围内增加 OA 的量,不会改变纳米晶的结构和晶相,但会对纳米晶的形貌产生重要影响。此外,改变掺杂元素的种类和掺杂比例,可以实现 KSc_2F_7 纳米晶的多色可调性,扩大了实际应用。由于该类材料拥有 Y/Ln 纳米粒子不具有的

独特性能,该研究拓展了基于 Sc 纳米材料的探索。

参考文献:

- [1] Qiu Z L, Shu J, Tang D P. *Anal. Chem.*, **2018**,**90**(1):1021-1028
- [2] Wu X, Zhang Y W, Takle K, et al. *ACS Nano*, **2016**,**10**(1): 1060-1066
- [3] Chen Q S, Xie X J, Huang B L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**,**56**(26):7605-7609
- [4] Chen S, Weitemier A Z, Zeng X, et al. *Science*, **2018**,**359**

- (6376):679-683
- [5] Yu H, Kim D, Lee J, et al. *Nat. Photonics*, **2016**,**10**(2):129-135
- [6] Marciniak L, Prorok K, Bednarkiewicz A. *J. Mater. Chem. C*, **2017**,**5**(31):7890-7897
- [7] Geitenbeek R G, Prins P T, Albrecht W, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2017**,**121**(6):3503-3510
- [8] Lin X D, Chen X, Zhang W C, et al. *Nano Lett.*, **2018**,**18**(2):948-956
- [9] Homann C, Krukewitt L, Frenzel F, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**,**57**(28):8765-8769
- [10] Wang X D, Valiev R R, Ohulchanskyy T Y, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2017**,**46**(14):4150-4167
- [11] Gulzar A, Xu J T, Yang P P, et al. *Nanoscale*, **2017**,**9**(34):12248-12282
- [12] Wen S H, Zhou J J, Zheng K Z, et al. *Nat. Commun.*, **2018**,**9**:2415-2427
- [13] Wang Z L, Quan Z W, Jia P Y, et al. *Chem. Mater.*, **2006**,**18**(8):2030-2037
- [14] Liu C H, Wang H, Zhang X R, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2009**,**19**(4):489-496
- [15] Du P, Luo L H, Huang X Y, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2018**,**514**:172-181
- [16] Du P, Yu J S. *Microchim. Acta*, **2018**,**185**(4):237-244
- [17] Murali G, Mishra R K, Lee J M, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2017**,**17**(6):3055-3061
- [18] Li H, Hao S W, Yang C H, et al. *Nanomaterials*, **2017**,**7**(2):34-44
- [19] Murali G, Mishra R K, Lee J M, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2017**,**17**(6):3055-3061
- [20] Lin H, Xu D K, Li A M, et al. *Sci. Rep.*, **2017**,**7**:13762-13772
- [21] Lin M, Zhao Y, Liu M, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2014**,**2**(19):3671-3676
- [22] Bai Z H, Lin H, Johnson J, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2014**,**2**(9):1736-1741
- [23] Ding Y J, Teng X, Zhu H, et al. *Nanoscale*, **2013**,**5**(23):11928-11932
- [24] Ding Y J, Zhang X X, Zhu H, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2014**,**2**(5):946-952
- [25] Wang Y B, Wei T, Cheng X W, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2017**,**5**(14):3503-3508
- [26] Wang Y B, Yang B X, Chen K, et al. *Dalton Trans.*, **2018**,**47**(14):4950-4958
- [27] Ding Y J, Zhu H, Zhang X X, et al. *Nanoscale*, **2014**,**6**(24):14792-14798
- [28] Ding Y J, Zhu H, Zhang X X, et al. *Chem. Commun.*, **2013**,**49**(71):7797-7799
- [29] Quan Z W, Yang P P, Li C X, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**(10):4018-4025
- [30] Zhang Y J, Du Y P, Xu H R, et al. *CrystEngComm*, **2010**,**12**(11):3658-3663
- [31] Pollnau M, Gamelin D R, Luthi S R, et al. *Phys. Rev. B*, **2000**,**61**(5):3337-3346
- [32] Wang G F, Peng Q, Li Y D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**(40):14200-14201
- [33] Chen G Y, Liu Y, Zhang Z G, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2007**,**448**(1/2/3):127-131