

Lumineszenzsteigerung bei Lanthanoid-dotierten aufkonvertierenden Nanopartikeln

Sanyang Han, Renren Deng, Xiaoji Xie und Xiaogang Liu*

Aufkonversion · Dotierung · Lanthanoide ·
Nanopartikel · Plasmonen

Es gibt ein großes Interesse an der Erforschung von Lanthanoid-dotierten aufkonvertierenden Nanopartikeln aufgrund ihrer optischen Eigenschaften und ihrem breitgefächerten Anwendungspotential von der biologischen Bildgebung bis hin zur photodynamischen Therapie. Trotz der beachtlichen Fortschritte, die im letzten Jahrzehnt erzielt wurden, wird das Gebiet durch erhebliche experimentelle Probleme im Zusammenhang mit geringen Umwandlungswirkungsgraden der Aufkonversion behindert. Neuere experimentelle und theoretische Studien zu aufkonvertierenden Nanopartikeln führen jedoch zur Entwicklung mehrerer wirksamer Methoden zur Steigerung der Aufkonversionslumineszenz, die tiefgreifende Auswirkungen auf eine Reihe von Anwendungen haben könnten. In diesem Kurzaufsatz beschreiben wir die zugrundeliegenden Prinzipien der Steuerung der Energieübertragung über die Dotierung mit Lanthanoid, geben einen Überblick über die wesentlichen Fortschritte und die Hauptherausforderungen bei der Verbesserung der Aufkonversionslumineszenz und betrachten die voraussichtlichen Ausrichtungen der zukünftigen Forschung auf dem Gebiet.

1. Einführung

Lanthanoid-dotierte aufkonvertierende Nanopartikel (UCNPs, upconversion nanoparticles) verfügen über die außergewöhnliche Fähigkeit, durch einen Anti-Stokes-Prozess zwei oder mehr energiearme Photonen unter Erzeugung eines einzigen energiereichen Photons zu vereinigen. UCNPs sind vielversprechend für ein breites Anwendungsspektrum, das von der hochauflösenden biologischen Bildgebung bis zu modernen Photovoltaiktechnologien reicht.^[1] Im Gegensatz zu herkömmlichen Lumineszenzsonden zeigen Lanthanoid-dotierte UCNPs eine hervorragende Lichtbeständigkeit, ein konstantes Emissionsvermögen und eine scharfe Multisignal-Linienemission. Zudem wird bei Anregung im nahen Infra-

rotbereich (NIR) die Lichtstreuung durch biologische Gewebe erheblich verringert. Die Reduzierung der Lichtstreuung durch Anregung im NIR ermöglicht eine viel größere Eindringtiefe in Gewebe als bei Anregung mit ultraviolettem oder sichtbarem Licht.^[2] Insbesondere eliminiert die Anregung dieser Nanopartikel mit einer NIR-Lichtquelle die Hinter-

grundinterferenz von endogenen Fluorophoren oder von unspezifisch gebundenen Sonden und ermöglicht somit die quantitative Untersuchung der molekularen Wechselwirkung in biologischen Proben.^[3] Die UCNPs haben außerdem Lumineszenzabklingzeiten in der Größenordnung von Mikrosekunden, die viel länger als die von organischen Farbstoffen und Quantenpunkten (typischerweise 0.1–20 ns) sind. Mit einem zeitbegrenzten Intensitätsdetektor kann die von biologischen Proben emittierte kurzelbige Autofluoreszenz vollkommen von der langlebigen Lumineszenz aus den UCNPs getrennt werden.^[4]

Wichtig ist, dass die Verwendung von UCNPs auch die Minimierung von nicht-absorptiven Energieverlusten in Photovoltaikanlagen ermöglicht, indem NIR-Photonen der unteren Bandlücke in nutzbare Photonen der oberen Bandlücke überführt werden. Diese Entwicklung bietet eine erstaunliche Möglichkeit, die Shockley-Queisser-Grenze für den Wirkungsgrad zu überschreiten.^[5] UCNPs zeigen jedoch oft geringe Quantenwirkungsgrade und eine starke Lumineszenzlösung in wässrigen Lösungsmitteln, hauptsächlich wegen der relativ geringen Extinktionskoeffizienten von

[*] S. Han, Dr. R. Deng, Dr. X. Xie, Prof. X. Liu
Department of Chemistry, National University of Singapore
Science Drive 3, Singapore 117543 (Singapur)
E-Mail: chmlx@nus.edu.sg
Prof. X. Liu
Institute of Materials Research and Engineering
Research Link, Singapore 117602 (Singapur)

Lanthanoid-Dotanten. Es wurden innovative Verfahren entwickelt, um biologisch verträgliche UCNPs von hoher Qualität zu synthetisieren, die verbesserte optische Eigenschaften aufweisen. Trotz erheblicher Fortschritte ist die Steuerung der Energieübertragung im Nanobereich über Dotierung mit Lanthanoid weniger gut verstanden. In diesem Kurzaufsatzt versuchen wir, einen Überblick über verschiedene Methoden zu geben, die zur Steigerung der Aufkonversionslumineszenz in Lanthanoid-dotierten Nanokristallen genutzt werden können (Abbildung 1). Diese umfassen die Modifizierung von Wirtsgittern, die Modulation der Energieübertragung, die Oberflächenpassivierung, die Kopplung von Oberflächenplasmonen, die Breitbandsensibilisierung und Kristall-Engineering.

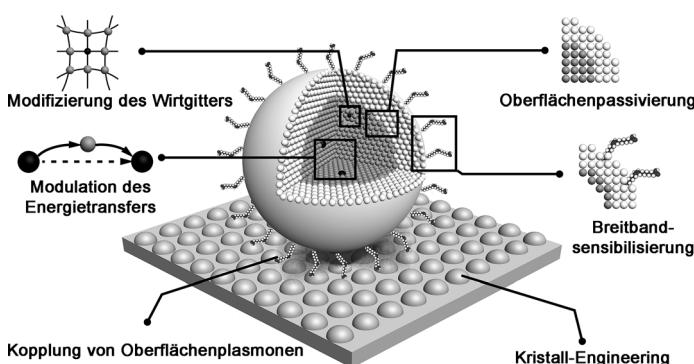


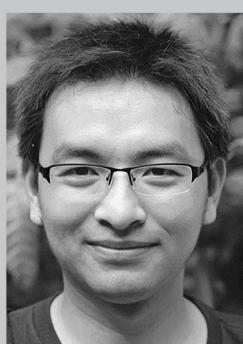
Abbildung 1. Hauptmethoden zur Lumineszenzsteigerung bei Lanthanoid-dotierten UCNPs. In vielen Fällen resultiert die Steigerung der Aufkonversionslumineszenz aus Synergieeffekten verschiedener Methoden.

2. Methoden zur Steigerung der Aufkonversionslumineszenz

2.1. Modifizierung von Wirtsgittern

Die Lanthanoide, die normalerweise in der stabilsten Oxidationsstufe in Form dreiwertiger Ionen (Ln^{3+}) vorliegen, werden derzeit intensiv auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Die Lanthanoidionen besitzen die Elektronenkonfiguration $4f^n$ ($0 < n < 14$), wobei sich die Elektronenanordnungen innerhalb dieser Konfiguration erheblich unterscheiden (Abbildung 2a). Die Energieniveaus innerhalb der $4f$ -Orbitale freier Ln^{3+} -Ionen werden durch die Coulomb-Wechselwirkung und die Spin-Bahn-Kopplung zwischen den f-Elektronen bestimmt. Die Coulomb-Wechselwirkung, die die gegenseitige Abstoßung der Elektronen repräsentiert, erzeugt den Gesamtbahndrehimpuls (L) und den Gesamtspindrehimpuls (S). Die Spin-Bahn-Kopplung ergibt den Gesamtdrehimpuls (J) der f-Elektronen. Jeder Satz von L , S und J entspricht einer spezifischen Elektronenverteilung in der $4f$ -Schale und definiert ein bestimmtes Energieniveau. Das Energieniveau der freien Ionen kann unter Verwendung der Termsymbole $^{2S+1}\text{L}_J$ nach Russell-Saunders abgeleitet werden, wobei $2S+1$ für die Gesamtspinmultiplizität steht.^[6]

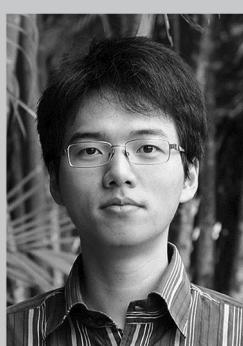
Die Lumineszenz der Lanthanoide röhrt hauptsächlich vom Elektronenübergang in der $4f^n$ -Konfiguration her, die infolge der Spin-Bahn-Kopplung und der Kristalfeldwechselwirkung aus sehr komplexen Energieniveaus besteht. Prinzipiell sind die f-f-Übergänge paritätsverboten. Das Mischen von Konfigurationen entgegengesetzter Parität kann jedoch zur Aufhebung der Auswahlregel führen, sodass elektronische Dipolübergänge schwach erlaubt sind. Als



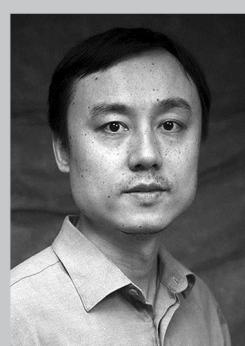
Sanyang Han wurde in Hubei, China, geboren. Er studierte Chemie an der Soochow University (BS 2007, MS 2010) und promovierte gegenwärtig bei Professor Xiaogang Liu an der National University of Singapore. Seine Forschungsinteressen gelten der Entwicklung von Lanthanoid-dotierten lumineszierenden Nanomaterialien für Anwendungen in der biologischen Bildgebung und in der Therapie.



Xiaoji Xie wurde in Jiangsu, China, geboren. Er studierte Chemie an der Nanjing University (BS 2009) und promovierte 2014 bei Professor Xiaogang Liu an der National University of Singapore über die Entwicklung und Anwendung von Metallnanopartikeln für die biologische Bildgebung. Derzeit absolviert er ein Postdoktorat in der gleichen Arbeitsgruppe. Seine aktuelle Forschung befasst sich mit der Untersuchung von aufkonvertierenden Nanopartikeln, die bei abstimmbaren Wellenlängen angeregt werden können.



Renren Deng wurde in Sichuan, China, geboren. Er studierte Chemie an der Zhejiang University (BS 2009) und promovierte 2014 bei Professor Xiaogang Liu an der National University of Singapore über Multiphotonen-Aufkonversion. Derzeit absolviert er ein Postdoktorat in der gleichen Arbeitsgruppe. Seine Forschungsinteressen gelten der Entwicklung neuer Materialien für 3D-Displays und dem Verständnis der Energieübertragung durch Lanthanoid-dotierte Nanopartikel.



Xiaogang Liu wurde in Jiangxi, China, geboren. Er promovierte 2004 bei Professor Chad Mirkin an der Northwestern University und war danach Postdoktorand bei Professor Francesco Stellacci am MIT. 2006 wurde er Assistant Professor an der National University of Singapore. Daneben ist er seit 2011 am Institute of Materials Research and Engineering, Agency for Science, Technology and Research (A*STAR) tätig. Seine Forschungen gelten Lanthanoid-dotierten optischen Nanomaterialien für die Katalyse, Bildgebung und biomedizinische Anwendungen.

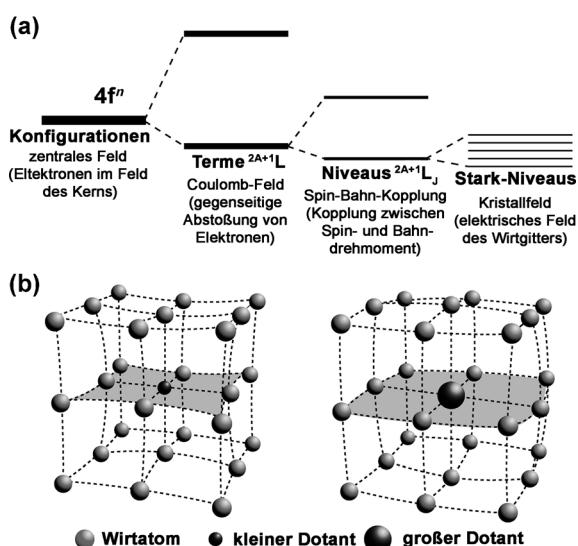


Abbildung 2. a) Vereinfachte Darstellung der Auswirkungen des Coulomb-Feldes, der Spin-Bahn-Kopplung und der Kristallfeldwechselwirkung auf die $[Xe]4f^n$ -Konfiguration. b) Kontraktion des Metallgitters (links) und Extraktion des Metallgitters (rechts) als Folge der Substitution eines Wirt-Atoms durch ein Dotant-Atom anderer Größe.

Reaktion auf ein asymmetrisches Kristallfeld ist die Wahrscheinlichkeit der elektrischen Dipolübergänge stark erhöht. Deshalb kann die Verringerung der Symmetrie um die Lanthanoidzentren (durch das Verändern der Kristallstruktur) die Intensität der Lumineszenzemission erhöhen.

Die Kristallgitter von Lanthanoid-dotierten Nanokristallen können durch Ionendotierung zur Erzielung einer gesteigerten Aufkonversionslumineszenz modifiziert werden, da Ionen unterschiedlicher Größe die Koordinationsumgebung und die Kristallfeldaufspaltung von Lanthanoiden stark beeinflussen können (Abbildung 2b).^[7] Mit einem Ionenradius von 0.9 Å ist das Lithiumion das kleinste Metallion im Periodensystem. Daher können Li^+ -Ionen leicht in die Wirtgitter eingebaut werden. Frühe Beispiele für die Dotierung mit Lithium wurden in oxidischen Wirtgittern demonstriert. So berichteten Chen et al. über eine 25- bzw. 60-fache Erhöhung der grünen und violetten Emission von $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb/Er}$ -Nanophosphoren durch Dotierung mit Lithium.^[8] Die Vielseitigkeit der Lithiumdotierungsmethode zur Steigerung der Aufkonversionslumineszenz wurde später durch eine Reihe von Forschungsgruppen in anderen oxidischen Wirtmatrices wie TiO_2 ,^[9] BaTiO_3 ,^[10] ZrO_2 ,^[11] ZnO ,^[12] ZnWO_4 ,^[13] $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$,^[14] CaMoO_4 ,^[15] und GdVO_4 ^[16] bestätigt.

Alternativ können Li^+ -Ionen in fluoridische Wirtgitter eingebaut werden, um eine gesteigerte Aufkonversionslumineszenz zu erreichen. Im Vergleich zu Oxiden weisen Fluoride gewöhnlich geringe Phononenenergien und eine hohe chemische Beständigkeit auf. 2009 beschrieben Nann und Wang eine 30-fache Erhöhung der Emissionsintensität von Er^{3+} bei Verwendung von Li^+ -dotierten NaYF_4 -Wirtmaterialien.^[17] In einer gesonderten Studie beobachteten Zhang und Mitarbeiter eine achtfache Erhöhung der Emission von Tm^{3+} in Li^+ -dotierten NaYF_4 -Nanopartikeln.^[18] Außerdem wurden auch Materialien auf Gadoliniumbasis auf Lumines-

zenzsteigerung durch Dotierung mit Lithium untersucht.^[19] Die Li^+ -Ionen wurden in die GdF_3 -Nanopartikel (oder NaGdF_4 -Nanopartikel) eingebracht, indem sie mit den für die Herstellung der Nanophosphore formulierten Gadolinium-Vorstufen gemischt wurden. Die Kombination von aufkonvertierter Emission und faszinierenden magnetischen Eigenschaften macht diese Nanopartikel besonders nützlich als bimodale Sonden für biomedizinische Anwendungen.

Auch die Dotierung von Lanthanoid-Nanokristallen mit Übergangsmetallionen kann zu einer gesteigerten Aufkonversionslumineszenz führen. Diese Steigerung ist auf die Verstärkung der Elektron-Phonon-Kopplung und eine erheblich verbesserte Empfindlichkeit gegen Kristallfeld- und Austauschstörungen zurückzuführen, weil die d-Orbitale von Übergangsmetallen eine größere radiale Ausdehnung als die f-Orbitale von Lanthanoiden aufweisen. Beispiele für die erfolgreiche Steigerung der Aufkonversionsemission durch Übergangsmetalldotierung umfassen Zn^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} und Sc^{3+} in oxidischen und fluoridischen Wirtgittern von Lanthanoid-Aktivatoren.^[20] Ein wichtiger Aspekt für das Verständnis der Aufkonversionsdynamik betrifft die statistische Verteilung der Dotant-Ionen in einem Nanokristall.

Im Gegensatz zu herkömmlichen Methoden der chemischen Dotierung ermöglicht die Modifizierung des Kristallgitters durch ein physikalisches Verfahren eine Echtzeitmodulation der Aufkonversionsemission *in situ*. Kürzlich realisierten Hao et al. eine durch ein elektrisches Feld induzierte Steigerung der Aufkonversionslumineszenz.^[21] In dieser Studie wurde ein ferroelektrisches Wirtmaterial (BaTiO_3) mit Yb^{3+} und Er^{3+} dotiert, wodurch sich eine $\text{BaTiO}_3:\text{Yb/Er}$ -Schicht bildete. Danach wurde die strukturelle Symmetrie des BaTiO_3 -Wirts durch Anlegen einer Vorspannung (Gleichspannung) verändert (Abbildung 3a). Eine 2.7-fache Steige-

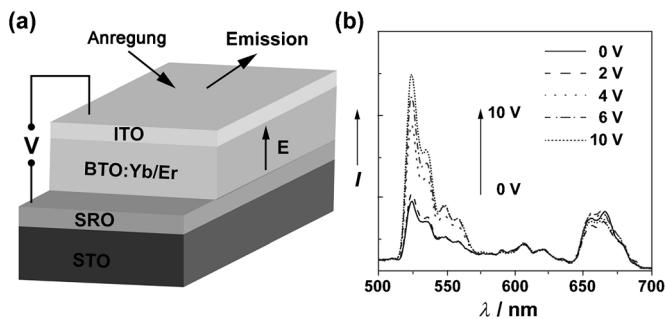


Abbildung 3. a) Aufbau zur Messung der Aufkonversionsemission einer BTO:Yb/Er-Schicht unter Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes. ITO = Indiumzinnoxid, BTO = BaTiO_3 , SRO = SrRuO_3 , STO = Sr-TiO_3 . b) Aufkonversionsspektralne der BTO:Yb/Er-Schicht bei Vorspannungen zwischen 0 und 10 V. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [21].

nung der grünen Aufkonversionsemission wurde beobachtet, wenn die Vorspannung auf 10 V erhöht wurde (Abbildung 3b). Die rote Emission der Schicht wurde durch die Veränderung der Vorspannung jedoch nicht gesteigert, was auf eine wellenlängenabhängige Emissionssteigerung hindeutet. Die Steigerung und Modulation der Aufkonversionslumineszenz im elektrischen Feld kann zurückgeführt werden

auf die zunehmende Verzerrung der Lagesymmetrie für Er^{3+} als Folge der Kopplung des äußeren elektrischen Feldes mit der ferroelektrischen BaTiO_3 -Schicht.

2.2. Modulation der Energieübertragung

Damit eine Aufkonversion effizient abläuft, ist gewöhnlich ein Wirtgitter mit geringer Phononenenergie erforderlich, um den nichtstrahlenden Energieverlust zu minimieren und die Strahlungsemision zu maximieren. Lanthanoid-dotierte oxidische Materialien mit hohen Phononenenergien haben aufgrund ihrer geringen Umwandlungswirkungsgrade begrenzte Anwendungen. Es ist gut nachgewiesen, dass die Übergangsmetalle mit d-d-Übergängen in der Lage sind, den angeregten Zustand von Lanthanoidionen zu modifizieren, und daher das Potenzial haben, den Effekt der Phononen-Lösung zu überwinden, wodurch eine verbesserte Energieübertragungseffizienz erzielt wird. Somit bietet der Einbau von Übergangsmetallen in die Wirtgitter einen aussichtsreichen Weg zu verstärkter Aufkonversionslumineszenz. Vor kurzem wurde beispielsweise von Dong et al. aufgezeigt, dass eine Emissionssteigerung von mehreren Zehnerpotenzen durch Dotierung mit Molybdän (Mo^{3+}) in oxidischen Wirtmaterialien wie $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Al_2O_3 , TiO_2 , Gd_2O_3 und $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ erreicht werden kann.^[22] Sie führten diese erhebliche Lumineszenzsteigerung auf die effiziente Energieübertragung vom angeregten Zustand des zu $\text{Yb}^{3+}\text{-MoO}_4^{2-}$ dimerisierten Sensibilisators auf den Er^{3+} -Aktivator zurück. Ebenso hat sich die Dotierung mit Mangan (Mn^{2+}) in oxidischen Wirtgittern als wirksam bei der Steigerung der Aufkonversionslumineszenz, insbesondere der grünen Emission, durch Sensibilisierung des $\text{Yb}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$ -Dimers erwiesen.^[23]

Grundsätzlich werden in UCNPs hohe Dotierungsgrade von als Lumineszenzzentren wirkenden Aktivator-Ionen (Tm^{3+} , Er^{3+} oder Ho^{3+}) verwendet, um die Übertragung der von den Yb^{3+} -Sensibilisatoren absorbierten Anregungsenergie zu maximieren. Hohe Konzentrationen an Dotanten führen jedoch wegen Kreuzrelaxation typischerweise zur Lösung der Lumineszenz. Um dieses Problem zu adressieren, entwickelten Jin und Mitarbeiter einen faszinierenden Ansatz, um energiereiche Laserstrahlungsflüsse an UCNPs mit hohem Tm^{3+} -Gehalt anzulegen.^[24] Unter Verwendung einer mikrostrukturierten optischen Faser mit strukturiertem Kern, der die Laseranregung auf ein Mikrometerareal begrenzt, erreichten sie eine 70-fache Steigerung der aufkonvertierten Tm^{3+} -Emission (Abbildung 4 a). Wichtig ist, dass durch die hohe Pumpleistung (bis zu $2.5 \times 10^6 \text{ W cm}^{-2}$) der Effekt der Konzentrationslösung wirksam verringert werden konnte — ein optisches Phänomen, das bei energieärmer Anregung häufig beobachtet wird. Das Tm^{3+} -Ion hat bei optischen Übergängen vier wichtige Energiezustände, bezeichnet als $^3\text{H}_6$, $^3\text{H}_5$, $^3\text{H}_4$ und $^1\text{G}_4$ (Abbildung 4 b). Bei Anstrahlen mit einem Laser geringer Leistung bewirkt wahrscheinlich die Kreuzrelaxation zwischen den optischen Übergängen $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4$ und $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$ die Konzentrationslösung der Tm^{3+} -Emission aus ihrem Zustand $^1\text{G}_4$.^[25] Dagegen kann ein superstarker Laserstrahl die Tm^{3+} -Ionen, die sich wegen Kreuzrelaxation in dem Zwischenzustand $^3\text{H}_4$

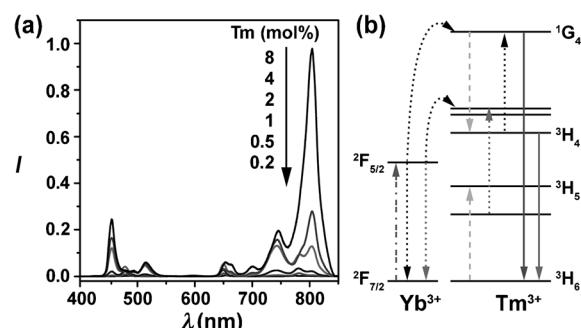


Abbildung 4. a) Photolumineszenzspektren von $\text{NaYF}_4\text{:Yb/Tm}$ Nanopartikeln mit unterschiedlichen Tm^{3+} -Konzentrationen unter Anregung mit einem 980-nm-Laser ($2.5 \times 10^6 \text{ W cm}^{-2}$), die die Abhängigkeit der Intensität der Aufkonversionsemission von der Tm^{3+} -Konzentration darstellen. b) Vereinfachter Mechanismus der Energieübertragung in $\text{NaYF}_4\text{:Yb/Tm}$ -Nanopartikeln unter hochdichter Anregung. Gestrichelte/ gepunktete Pfeile = Photonenanregung; gepunktete Pfeile = Energieübertragung; gestrichelte Pfeile = Kreuzrelaxation; durchgezogene Pfeile = Emissionsvorgänge. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [24]. Copyright 2013, Nature publishing group.

befinden, auf höher liegende Energieniveaus bringen. Der Synergieeffekt von kombinierter energiereicher Anregung und Kreuzrelaxation führt zu einer deutlich gesteigerten Aufkonversionsemission. Es ist zu beachten, dass biologische Proben durch den Einsatz von hohen Photonenflüssen in der Mikroskopie geschädigt werden können, wenn keine Anstrengungen unternommen werden, die Laserleistung im Fokusbereich der Probe zu begrenzen. In ähnlicher Weise wurde außerdem demonstriert, dass eine hohe Dotantkonzentration von Yb^{3+} die Aufkonversionsemission in $\text{NaLuF}_4\text{:Yb/Tm}$ -Nanokristallen mit einer Größe unter 10 nm steigert. Die Autoren führten die Lumineszenzsteigerung in diesen ultrakleinen UCNPs auf eine verbesserte Absorption und Energieübertragung von Yb^{3+} auf Tm^{3+} ungeachtet der nachteiligen Effekte der Oberflächen- und Konzentrationslösung zurück.^[26]

Wirtmatrices können Anregungsenergie mit den Lanthanoid-Dotanten austauschen, was eine gesteigerte Emission der Dotierungselemente bei einer spezifischen Wellenlänge zur Folge hat. Beispielsweise kann die starke Wechselwirkung zwischen Mn^{2+} - und Er^{3+} -Ionen in $\text{MnF}_2\text{:Yb/Er}$ -Nanokristallen Verluste der Anregungsenergie auf dem $^4\text{S}_{3/2}$ -Niveau von Er^{3+} nach sich ziehen. Dies führt danach zur verstärkten Besetzung des $^4\text{F}_{9/2}$ -Niveaus von Er^{3+} aufgrund der Energieübertragung von Mn^{2+} auf Er^{3+} . Als Folge davon kann ein verbessertes Verhältnis der Intensitäten von roter und grüner Emission erzielt werden.^[27] Basierend auf diesen Beobachtungen demonstrierten wir kürzlich ein allgemeines Verfahren zur Synthese von Lanthanoid-dotierten KMnF_3 -Nanopartikeln, die ungewöhnliche Aufkonversionsemissionen mit einer einzelnen Bande bei etwa 660 nm nach Anregung mit einem 980-nm-Laser zeigten.^[28] Wir wiesen nach, dass das Ausbleiben der Trennung der Dotanten vom Wirtgitter entscheidend für den vollständigen Energieaustausch zwischen dem Dotierungselement und dem Mn^{2+} -Wirtion ist. Ähnliche Beobachtungen einer Emission mit einer einzelnen Bande wurden auch bei NaMnF_3 -Wirtmaterialien^[29] und Mn^{2+} -dotierten NaYF_4 -Wirtmaterialien^[30] beschrieben. Die intensive

Emission mit einer Bande bietet eine aussichtsreiche Plattform für die biologische Bildgebung *in vivo* in einer erheblichen Gewebetiefe.

Eine andere bemerkenswerte Klasse von Wirtgittern, die die Anregungsenergie mit den Dotanten austauschen können, sind Wirtmaterialien auf Gadoliniumbasis, die optisch aktive Untergitter enthalten. Das Gd^{3+} -Untergitter ermöglicht die schnelle Migration der Anregungsenergie über eine große Strecke zugunsten des Energieübertragungsvorgangs. Es sollte erwähnt werden, dass die Energiemigration durch Gd^{3+} -Untergitter bei der mehrfarbigen Abkonversionssumineszenz unter Anregung bei einer einzigen Wellenlänge umfassend untersucht wurde.^[31] Ein entscheidender Vorteil der Verwendung von Wirtgittern auf Gd^{3+} -Basis ist, dass die Energiemigration das Einfangen der migrierenden Energie durch ein Aktivator-Ion selbst bei einem geringen Dotierungsgrad ermöglichen kann.

Ungeachtet ihrer Anziehungskraft ist die Erzeugung einer effizienten Lumineszenz über die durch Gd -Untergitter vermittelte Energiemigration in der Regel durch Abkonversion begrenzt. Die Aufgabe der Aufkonversion in Lanthanoidaktivierten Systemen wurde nur mit begrenztem Erfolg gelöst, hauptsächlich wegen der schädlichen Kreuzrelaxation zwischen Dotierungsionen und der unkontrollierten Energiewanderung zu Fehlstellen. Damit Aufkonversion erfolgt, ist eine Grundvoraussetzung, dass die Aktivatoren langlebige Zwischenenergiezustände aufweisen. 2011 demonstrierte unsere Gruppe, dass in Form einer Kern@Hülle-Struktur mit

einer spezifischen Menge an Lanthanoidionen, die mit festgelegten Konzentrationen in verschiedene Schichten eingebaut wurden, wirksame Aufkonversionsemissionen bei einer ganzen Reihe von Lanthanoid-Aktivatoren (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} und Sm^{3+}) ohne langlebige Zwischenenergiezustände realisiert werden können.^[32] Gleichermaßen wichtig war der Befund, dass der Effekt der Energiemigration durch das Gd -Untergitter genutzt werden kann, um eine interpartikuläre Energieübertragung auf Lanthanoid-dotierte Nanokristalle als Energieakzeptoren zu bewirken. Dies ist ein hochinteressantes optisches Phänomen, wenn man bedenkt, dass Lanthanoid-dotierte Nanokristalle aufgrund ihrer sehr kleinen Absorptionsquerschnitte (ca. 10^{-21} cm^2) selten als Akzeptoren für Untersuchungen des resonanten Förster-Energie-transfers (FRET) eingesetzt wurden.

Um die Oberflächenlöschung der migrierenden Energie zu unterbinden, entwickelte unsere Gruppe einen Kern@Hülle@Hülle-Aufbau mit einer auf das Lanthanoid-dotierte $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}/\text{Tm}@\text{NaGdF}_4:\text{A}$ -Nanopartikel aufgewachsenen optisch inaktiven NaYF_4 -Schicht (Abbildung 5a,b).^[33] Wir demonstrierten, dass mit diesem mehrschichtigen Kern@Hülle-Aufbau über Energiemigration eine erheblich gesteigerte Aufkonversionsemission erreicht werden kann. Noch wichtiger ist, dass der Aufbau mit NaYF_4 -Hüllenschicht bei sehr niedrigen Dotierungskonzentrationen der Aktivatoren (bis hinab zu 1 Mol-% Dy^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} und Eu^{3+}) einstellbare optische Emissionen ermöglichte (Abbildung 5c).^[33]

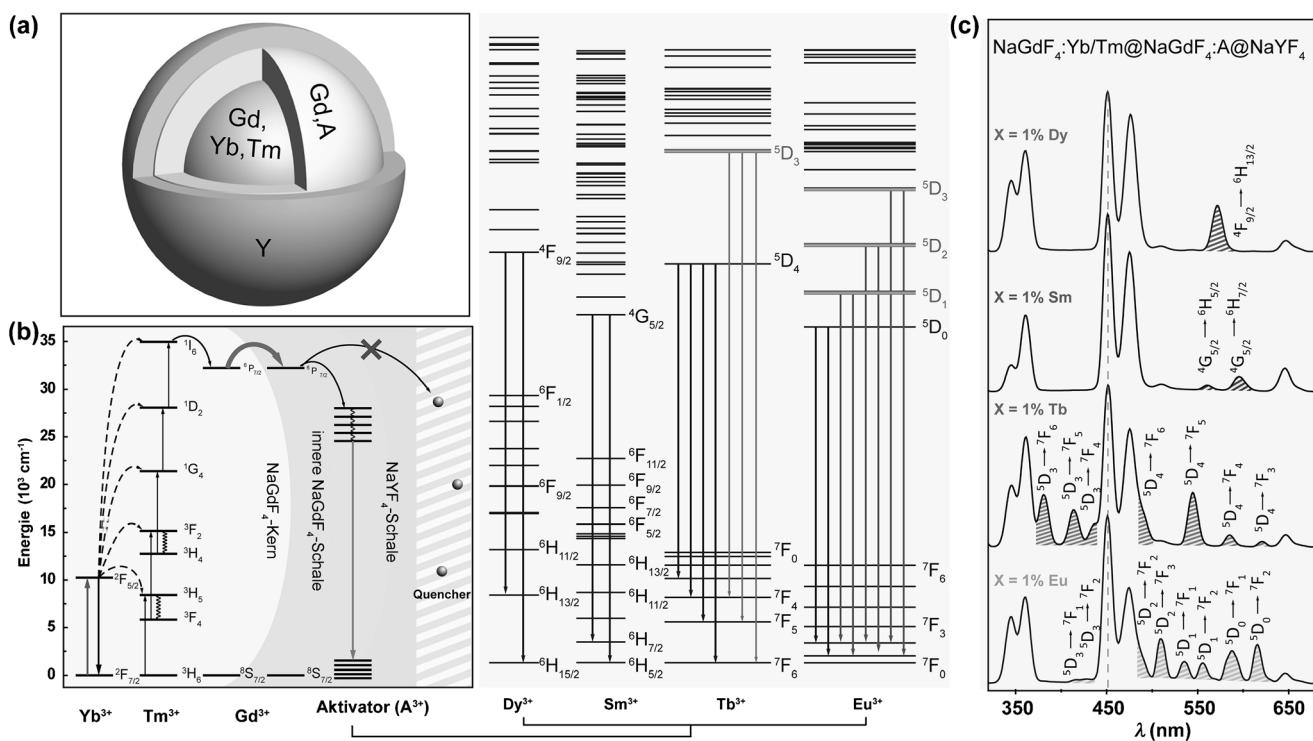


Abbildung 5. Durch Energiemigration vermittelte Aufkonversion in Kern@Hülle@Hülle-Nanopartikeln. a) Aufbau eines Lanthanoid-dotierten $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}/\text{Tm}@\text{NaGdF}_4:\text{A}@\text{NaYF}_4$ -Nanopartikels für die durch Energiemigration vermittelte Aufkonversion (A = Aktivator-Ion). b) Vorgeschlagene Mechanismen der Energieübertragung in dem mehrschichtigen Nanopartikel. c) Emissionsspektren der $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}/\text{Tm}@\text{NaGdF}_4:\text{A}@\text{NaYF}_4$ -Nanopartikel mit einer Aktivatorkonzentration von 1% bei Raumtemperatur. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [33]. Copyright 2012, American Chemical Society.

Um die Lumineszenzintensität in Lanthanoid-dotierten UCNPs zu steigern, ist normalerweise ein erhöhter Dotierungsgrad des Yb^{3+} -Sensibilisators erforderlich, um eine praktisch nutzbare Aufkonversionsemission zu erhalten. Große Mengen an Yb^{3+} (typischerweise >20 Mol-%) in herkömmlichen Nanokristallen können jedoch aufgrund der erhöhten Wahrscheinlichkeit einer willkürlichen Energiemigration in das Gitter oder zu Oberflächenfehlstellen zu einer immensen Lumineszenzlösung führen (Abbildung 6a).

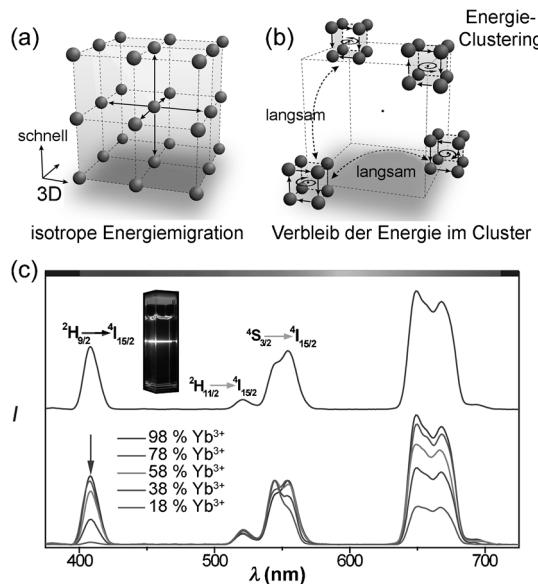


Abbildung 6. Schematische Darstellung zweier unterschiedlicher Arten von Kristalluntergittern: a) Dreidimensionale isotrope Energiemigration und b) interne Energieclusterbildung. Die Migration der Anregungsenergie kann durch die Energieclusterbildung in einzelnen Untergittern wirksam minimiert werden. c) Aufkonversionsspektralnen von $\text{KYb}_2\text{F}_7:\text{Er}$ -Nanopartikeln (2 Mol-%) (oben) und $\text{KYb}_2\text{F}_7:\text{Er/Lu}$ -Nanopartikeln (2/0–80 Mol-%) (unten), aufgenommen unter Anregung mit einem 980-nm-Laser. Einschub: typische Aufnahme von $\text{KYb}_2\text{F}_7:\text{Er}$ -Nanokristallen. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [34]. Copyright 2014, Nature publishing group.

Somit spielen die effiziente Erhaltung und Nutzung der Anregungsenergie eine entscheidende Rolle bei der Verbesserung des Wirkungsgrades der Energieübertragung. Unsere Gruppe entwickelte vor kurzem eine neue Klasse von orthorhombischen $\text{KYb}_2\text{F}_7:\text{Er}$ -Nanokristallen (2 Mol-%) mit in vierzähligen Clustern angeordneten Yb^{3+} -Ionen.^[34] Durch diese Gitteranordnung wird die Migration der Anregungsenergie wirksam minimiert (Abbildung 6b), und es resultiert eine ungewöhnliche violette Aufkonversionsemission bei 410 nm unter Aufkonversion von vier Photonen mit einer mehr als achtmal höheren Intensität als bisher beschrieben (Abbildung 6c).

2.3. Oberflächenpassivierung

Im Vergleich zu den entsprechenden Festkörpern sind Lanthanoid-dotierte UCNPs aufgrund ihres hohen Oberfläche/Volumen-Verhältnisses oft viel stärkeren Effekten der

Oberflächenlöschung ausgesetzt. Das trifft insbesondere für kleine Nanopartikel zu, bei denen oberflächenbedingte Effekte den Energieverlustmechanismus bestimmen. Prozesse der Lanthanoid-Dotierung in diesen Nanopartikeln gehen immer damit einher, dass ein großer Anteil an Dotierungselementen auf der äußersten Schicht der Nanopartikel abgefangen wird (Abbildung 7a). Deshalb kann die Lumineszenz der

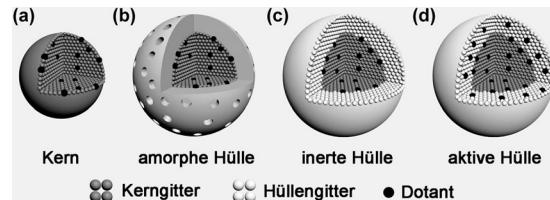


Abbildung 7. Unterschiedliche Arten von Kern@Hülle-Strukturen zur Steigerung der Aufkonversionslumineszenz. a) Nanopartikel mit Lanthanoid-dotiertem Kern. b) Amorphe Hüllenschicht. c) Inaktive kristalline Hüllenschicht. d) Aufbau mit einer aktiven Hülle, wobei die Hüllenschicht mit Sensibilisatoren oder Aktivatoren dotiert wurde.

Oberflächendotanten durch energiereiche Oszillatoren leicht gelöscht werden, die durch Vorgänge der Multiphononenrelaxation aus Oberflächenverunreinigungen, Liganden und Lösungsmittelmolekülen hervorgehen. Zudem wird die von den inneren Ionen übertragene Anregungsenergie wahrscheinlich zu den Stellen der Oberflächenlöschung geleitet, was zu nichtstrahlender Relaxation führt.

Die Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Desaktivierung (k_{obs}) bei einer bestimmten Temperatur (T) wird durch die Gleichungen (1) wiedergegeben:

$$k_{\text{obs}} = k^r + \sum_n k_n^{\text{nr}} \quad (1)$$

$$\sum_n k_n^{\text{nr}} = \sum_i k_i^{\text{vib}}(T) + \sum_j k_j^{\text{el}}(T) + \sum_k k_k^{\text{nr}}$$

Hierbei stehen k^r und k^{nr} für die Geschwindigkeitskonstanten strahlender bzw. nichtstrahlender Prozesse. Zu beachten ist, dass sich k^{nr} aus den Geschwindigkeitskonstanten mehrerer nichtstrahlender Prozesse zusammensetzt, nämlich Schwingungsprozessen (k^{vib}), lichtinduzierten Energieübertragungsprozessen (k^{el}) und verbleibenden Desaktivierungswege (k^{nr}).^[35] In Lanthanoid-dotierten UCNPs ist hauptsächlich der schwingungsinduzierte nichtstrahlende Prozess, der durch den Effekt der Oberflächenlöschung bewirkt wird, für niedrige Werte der Aufkonversionseffizienz verantwortlich. Die Oberflächenpassivierung durch eine konforme Hüllenschicht auf dem Nanopartikel ist eine wirksame Strategie, um die Energieübertragung zwischen den Dotierungselementen einzustellen. Zudem können durch den Kern@Hülle-Aufbau alle Dotierungselemente im inneren Kern des Nanopartikels räumlich abgegrenzt werden, wodurch die Lösung der Anregungsenergie unterbunden wird, die durch die Dotierung auf der Oberfläche induziert wird.

Eine amorphe Hüllenschicht ist eine geeignete Methode zur Steigerung des Wirkungsgrades des Energieumwandlungsprozesses (Abbildung 7b). In mehreren Studien wurde

die Auswirkung einer amorphen HÜllenschicht auf die Lumineszenzeigenschaften von UCNPs untersucht. So überzogen Lü et al. Y_2O_3 :Yb/Tm-Nanopartikel mit einer Schicht aus nichtkristallinem Siliciumdioxid (oder Titandioxid). Sie fanden, dass die Emissionsintensität der Nanopartikel durch Veränderung der Dicke der SiliciumdioxidhÜlle gesteuert werden kann.^[36] In einem anderen Fall beschrieben Li et al. die Steigerung der Aufkonversionslumineszenz in NaYF_4 :Yb/Er-Nanopartikeln mit einer HÜllenschicht aus Kohlenstoff. Im Vergleich zu den mit Siliciumdioxid beschichteten Analoga mit einer ähnlichen HÜllendicke wiesen die mit Kohlenstoff beschichteten UCNPs viel stärkere Emissionsintensitäten auf.^[37]

Die Verwendung einer optisch inaktiven kristallinen HÜlle mit der gleichen Zusammensetzung wie das Wirtgitter führt nicht nur zu einem starken Kristallfeld, sondern unterbindet auch wirksam die Übertragung der Anregungsenergie auf die Partikeloberfläche (Abbildung 7c). Yi und Chow untersuchten den Einfluss der kristallinen HÜllenschicht bei 8 nm großen NaYF_4 :Yb/Tm-Nanokristallen, die mit einer 1.5 nm dicken NaYF_4 -HÜllenschicht überzogen waren. Interessanterweise stellten sie eine fast 30-fache Steigerung der Aufkonversionslumineszenz fest.^[38] Diese Methode konnte mit einigermaßen gutem Erfolg erweitert werden, um die Lumineszenz in anderen Wirtmaterialien zu steigern.^[39] Bemerkenswerterweise erreichte unsere Gruppe kürzlich bei 10 nm großen NaGdF_4 :Yb/Tm-Nanopartikeln nach Beschichtung der Oberfläche mit einer 2.5 nm dicken NaGdF_4 -HÜlle eine mehr als 450-fache Erhöhung der Emissionsintensität.^[40]

Die Diffusion der Dotanten bei erhöhten Temperaturen erfolgt wahrscheinlich an der Kern@HÜlle-Grenzfläche während des Schrittes des Aufwachsens der HÜlle. Um dem Nanopartikel eine verbesserte thermische Beständigkeit zu verleihen, kann eine kristalline HÜlle mit einer anderen Materialzusammensetzung als der Kern in Erwägung gezogen werden. Yan und Mitarbeiter demonstrierten, dass durch das Aufbringen einer CaF_2 -HÜlle auf $\alpha\text{-NaYF}_4$:Yb/Er-Nanopartikel die Aufkonversionsemission deutlich gesteigert werden kann.^[41] Die Photolumineszenz von NaYF_4 :Yb/Er@ CaF_2 -Nanopartikeln kann gegenüber NaYF_4 :Yb/Er@ NaYF_4 -Nanopartikeln ähnlicher Größe um den Faktor 4 bis 5 erhöht werden. Chen et al. beschrieben bei einer parallelen Entwicklung eine 35-fache Steigerung der NIR-Emission von $\alpha\text{-NaYbF}_4$:Tm@ CaF_2 -Kern@HÜlle-Nanopartikeln.^[42]

Da mit einer aktiven HÜlle mit gezielt hinzugefügten Dotanten der Nutzen eines unterdrückten Effekts der Oberflächenlöschung mit einer gesteigerten Kapazität für eine hohe Dotierung verbunden werden kann, bieten sich attraktive optische Eigenschaften, die mit anderen Typen von Kern@HÜlle-Strukturen nicht erreichbar sind (Abbildung 7d). 2009 berichteten Capobianco und Mitarbeiter über die Steigerung der Aufkonversionsemission in NaGdF_4 :Yb/Er-Nanopartikeln, die mit einer dünnen NaGdF_4 :Yb-HÜlle überzogen waren (Abbildung 8a).^[43] Diese Yb^{3+} -modifizierte HÜlle ermöglicht die Erhaltung der Anregungsenergie und eine wirksame Energieübertragung auf die in der Kernstruktur begrenzten Aktivatoren (Abbildung 8b). In zwei voneinander unabhängigen Folgestudien beschrieben Lin und

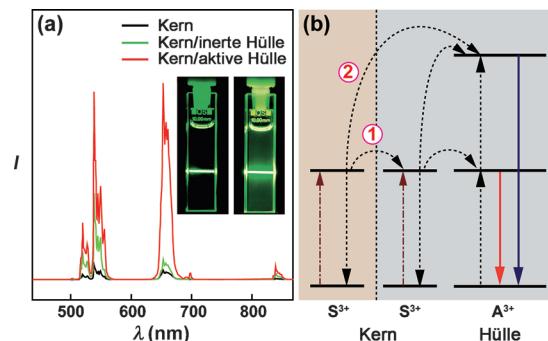


Abbildung 8. a) Aufkonversionslumineszenzspektren von NaGdF_4 :Yb/Er-Kern, NaGdF_4 :Yb/Er@ NaGdF_4 -Nanopartikel (Kern@inaktive HÜlle) und NaGdF_4 :Yb/Er@ NaGdF_4 :Yb-Nanopartikel (Kern@aktive HÜlle) unter Anregung mit einem 980-nm-Laser. Einschub: Photographien der UCNP-Lösungen. b) Vorgeschlagener Energieübertragungsmechanismus, der die möglichen Wege zeigt, die für die Emissionssteigerung in einem mit einer sensibilisatordotierten aktiven HÜlle überzogenen UCNP verantwortlich sind. Weg 1: Ein in die HÜllenschichten dotiertes Sensibilisator-Ion (S^{3+}) absorbiert die Anregungsenergie, danach erfolgt die Migration der Anregungsenergie über benachbarte Sensibilisatoren durch die Kern@HÜlle-Grenzfläche. Anschließend wird die migrierende Energie von einem Aktivator-Ion (A^{3+}) eingefangen. Weg 2: Ein Sensibilisator-Ion in der HÜllenschicht kann die Anregungsenergie absorbieren und sie direkt auf das Aktivator-Ion in der Kernschicht übertragen. Gestrichelte/ gepunktete Pfeile = Photonenanregung; gepunktete Pfeile = Energieübertragung; durchgezogene Pfeile = Emissionsvorgänge. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [43].

Mitarbeiter sowie Tsang und Mitarbeiter die Beobachtung einer durch eine aktive HÜlle bewirkten Lumineszenzsteigerung in BaGdF_5 @ BaGdF_5 :Yb-Kern@HÜlle-Nanokristallen bzw. CaF_2 @ NaYF_4 :Yb-Kern@HÜlle-Nanokristallen.^[44]

Außer HÜllen mit eingebetteten Sensibilisatoren kann auch die Modifizierung der aktiven HÜlle mit Aktivatoren genutzt werden, um die Emissionsintensität zu erhöhen und die Feineinstellung der Aufkonversionsemission zu ermöglichen. So beschrieben beispielsweise Zhang und Qian NaYF_4 @ NaYF_4 -Kern@HÜlle-Nanokristalle, deren Kern bzw. HÜllenschicht mit Yb^{3+} / Tm^{3+} bzw. Yb^{3+} / Er^{3+} dotiert war.^[45] Unter Anwendung einer ähnlichen Strategie erzielten Liu et al. eine deutlich gesteigerte Emission von Er^{3+} in mehrschichtigen Nanokristallen auf NaYF_4 -Basis.^[46] Sie stellten fest, dass die obere Grenze der Schwelle der Konzentrationslöschung für den Er^{3+} -Aktivator von etwa 2 Mol-% auf 5 Mol-% verbessert wurde.

2010 untersuchten Chen und Mitarbeiter diese Methode der aktiven HÜlle, um bimodale Emissionen in NaGdF_4 :Yb/Tm@ NaGdF_4 :Eu-Kern@HÜlle-Nanokristallen zu demonstrieren.^[47] Der Vorteil der Verwendung einer aktiven NaGdF_4 :Eu-HÜlle ist, dass sie die Steigerung der Aufkonversionslumineszenz des NaGdF_4 :Yb/Tm-Kerns ermöglicht, ohne die Lumineszenz von Eu^{3+} zu beeinträchtigen. In einer neueren Studie beschrieben Wang und Mitarbeiter eine Rezeptur zur Synthese von BaF_2 :Yb/Tm@ SrF_2 :Gd/Nd-Nanokristallen mit einer Größe unter 10 nm in einer Kern@HÜlle-Heteronanostruktur.^[48] Wichtig ist, dass sowohl die Aufkonversionsemission der Kombination Yb^{3+} / Tm^{3+} als auch die Emission von Nd^{3+} - und Yb^{3+} -Ionen im NIR-Fenster auftraten, das auch als optisches oder therapeutisches Fenster be-

kannt ist, in dem Licht seine maximale Eindringtiefe in Gewebe aufweist. Diese Merkmale in Kombination mit den magnetischen Eigenschaften von Gd^{3+} machen $BaF_2:Yb/Tm@SrF_2:Gd/Nd$ -Nanokristalle zu einem hervorragenden Kandidaten für multimodale Sonden für die medizinische Bildgebung und Diagnostik.

2.4. Kopplung von Oberflächenplasmonen

Edelmetallnanopartikel haben in den letzten Jahren aufgrund der starken Lichtabsorption und -streuung, insbesondere im sichtbaren Bereich, großes Interesse gefunden. Eine lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz kann bei Metallnanopartikeln auftreten, bei denen räumlich abgegrenzte freie Elektronen bei Frequenzen schwingen, die den Frequenzen von passierenden Photonen ähneln und mit diesen in Resonanz treten. Oberflächenplasmonen können sich entlang einer metallischen Oberfläche ausbreiten und führen zu starken elektromagnetischen Feldern. Infolgedessen wurden Metallnanopartikel als wirksame Lichteinfangkomponente vorgeschlagen, die mit UCNPs gekoppelt werden können, um den Wirkungsgrad des Energieumwandlungsprozesses zu erhöhen.

Die Intensität (I) der Aufkonversionsemission in einem typischen Lanthanoid-dotierten Nanokristall kann gemäß Gleichung (2) berechnet werden:

$$I = \phi \cdot \sigma_s \cdot \eta_{ET} \cdot \varphi_A \quad (2)$$

Hierbei ist ϕ der Photonenfluss der auftreffenden Strahlung, σ_s der Absorptionsquerschnitt des Sensibilisator-Ions (man beachte, dass die Absorption des Aktivator-Ions wegen des sehr kleinen Absorptionsquerschnitts vernachlässigt wird), η_{ET} der Wirkungsgrad der Energieübertragung vom Sensibilisator auf den Aktivator und φ_A die Lumineszenzquantenausbeute des Aktivators.

Das Oberflächenplasmon kann die Lumineszenz von UCNPs auf dreierlei Weise stark beeinflussen:^[49] 1) Erhöhung der Absorption des Sensibilisators durch Kopplung mit einem elektrischen Feld, 2) Beschleunigung des strahlenden Zerfalls des Aktivators und 3) Steigerung der Energieübertragung vom Sensibilisator auf den Aktivator (Abbildung 9).

Das starke lokale elektrische Feld (E), das durch Oberflächenplasmonenresonanz induziert wird, kann den Photonenfluss (ϕ) der Anregung verbessern, der proportional zum Quadrat des elektrischen Feldes ist, wie in Gleichung (3)

$$\phi \propto |E|^2 \quad (3)$$

dargestellt:

Wenn ein UCNP in die Nähe eines Metallnanopartikels gebracht wird, kann somit ein verbesserter Lichteinfang durch die Sensibilisator-Ionen als Folge einer wirksamen Kopplung zwischen dem elektrischen Feld des Plasmons und dem Übergangsdipol des UCNP erwartet werden, wodurch eine gesteigerte Aufkonversionslumineszenz erzielt wird.^[50]

Eine starke Kopplung zwischen den Elektronen und Phononen in einem Metallnanopartikel kann ebenfalls die

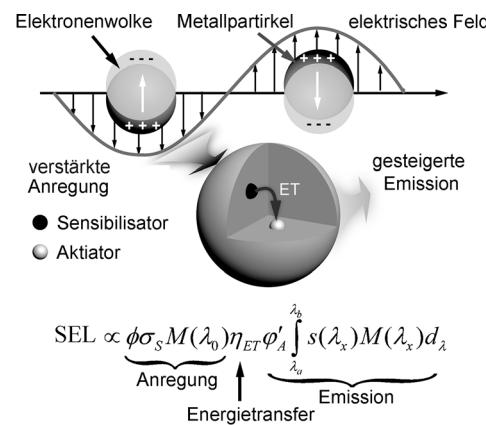


Abbildung 9. Plausibler Mechanismus, der die plasmonische Steigerung der Aufkonversionslumineszenz bestimmt. Zu beachten ist, dass die durch Oberflächenplasmonen gesteigerte Lumineszenz (SEL) von verschiedenen Faktoren abhängt, dazu gehören der Photonenfluss der Anregung (ϕ), der Absorptionsquerschnitt des Sensibilisators (σ_s), der Feldverstärkungsfaktor (M), der Wirkungsgrad der Energieübertragung vom Sensibilisator auf den Aktivator (η_{ET}), die Quantenausbeute des Aktivators (φ_A) und die relative Emissionsfunktion $s(\lambda_x)$.

Geschwindigkeit des strahlenden Zerfalls des Aktivators verändern. Dadurch wird die Dichte der photonischen Moden der aufkonvertierten Lumineszenz modifiziert. Somit können die Quantenausbeute (φ_A) und die beobachtete Lumineszenzlebensdauer (τ) mit den Gleichungen (4) bzw. (5) berechnet werden:

$$\varphi_A = \frac{k_r + k_m}{k_r + k_m + k_{nr}} \quad (4)$$

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_m + k_{nr}} \quad (5)$$

Hierbei ist k_r die Geschwindigkeit des strahlenden Zerfalls, k_{nr} die des nichtstrahlenden Zerfalls und k_m die des metallinduzierten, zusätzlichen strahlenden Zerfalls. Wenn das UCNP und das Metallnanopartikel in einem Abstand bis zu 5 nm voneinander angeordnet werden, kann ein direkter Elektronentransfer oder FRET erfolgen und daher die Lumineszenz gelöscht werden. Um einen verbesserten Quantenwirkungsgrad zu erzielen, ist gewöhnlich ein Mindestabstand von 5 nm zwischen diesen beiden Arten optischer Materialien erforderlich, damit die Vorteile eines verringerten nichtstrahlenden Zerfalls und eines erhöhten strahlenden Zerfalls zutage treten.^[51]

Die Oberflächenplasmonenresonanz hängt stark von der Größe, Form und Zusammensetzung des Metallsubstrats ab. Deshalb ist die Optimierung der Plasmonenstruktur von großer Bedeutung für die Steigerung der Aufkonversionslumineszenz. Frühe Untersuchungen konzentrierten sich oft ausschließlich auf kugelförmige Ag-Partikel, die zusammen mit Lanthanoiden in amorphe Matrices eingebettet waren.^[52] Kürzlich wurde der Einfluss von Oberflächenplasmonen auf die Aufkonversion in einer Reihe von Studien untersucht, die Ag-Nanodrähte,^[53] einzelne Au-Nanopartikel^[54] und Au-Inselschichten^[55] umfassten und bei denen Verstärkungsfaktoren von bis zu 5 erzielt wurden.

Paudel et al. zeigten, wie die Umwandlungseffizienz unter Verwendung von lithographisch strukturierten Nanosäulen auf Au-Substraten in hohem Maße gesteigert werden kann.^[56] Die Plasmafrequenz des aus Au-Nanoarrays bestehenden Substrats stimmte gut mit der Anregungsfrequenz überein. Die Finite-Differenzen-Simulation im Zeitbereich zeigte, dass dieses lithographisch erzeugte Substrat im Vergleich zu einem ebenen dünnen Au-Substrat zu einer etwa 11-fachen Verstärkung der Anregungssintensität führte. 2012 berichteten Saboktakin et al. über die Steigerung der Aufkonversionslumineszenz durch Anwendung einer aufkonvertierenden mehrschichtigen Metall/Oxid-Struktur.^[57] Sie untersuchten systematisch die Abhängigkeit der Lumineszenzsteigerung von der Dicke der Oxidschicht und der Art der Metallnanopartikel. Die größten Verstärkungsfaktoren wurden für Au- bzw. Ag-Nanopartikel (5.2 bzw. 45) erzielt (Abbildung 10a). Ein Jahr später entwickelte die gleiche Gruppe Arrays von Au-Nanolöchern, die eine frequenzabhängige, bis zu 35-fache Lumineszenzsteigerung ermöglichen.^[58]

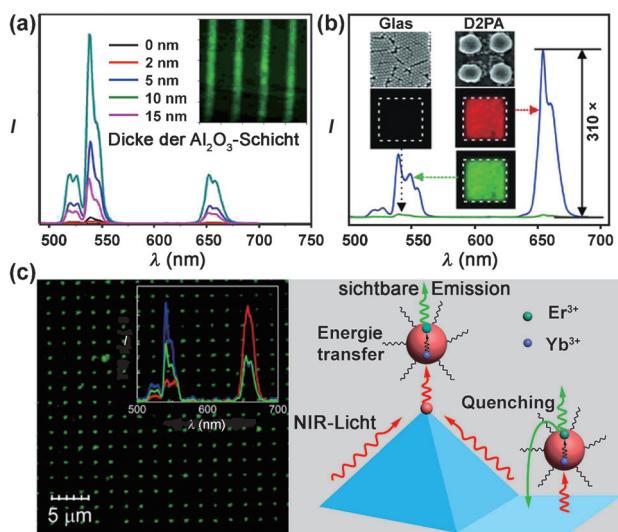


Abbildung 10. Beispiele lithographisch strukturierter plasmonischer Arrays für eine gesteigerte Aufkonversionslumineszenz. a) Erhöhung der grünen Emission in strukturierten Au/Al₂O₃/NaYF₄:Yb/Er-Schichten. b) Lumineszenzsteigerung der grünen Emission (550 nm) und der roten Emission (660 nm) durch Verwendung eines mit einem Substrat verbundenen Punkt-auf-Säule-Antennen-Array (D2PA). c) Steigerung der Aufkonversionsemission mit NaYF₄:Yb/Er-Partikeln, die mit strukturierten Goldpyramiden gekoppelt sind. Links: konfokale Aufnahme. Einschub: entsprechende Emissionsspektren der strukturierten Nanostrukturen. Rechts: vereinfachte Darstellung der Vorgänge der Energieübertragung, Aufkonversion und Löschung, die in dem Hybridsystem ablaufen. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [57] (Copyright 2012, American Chemical Society), Lit. [59] und [60] (Copyright 2014, American Chemical Society).

Im Resonanzzustand könnte eine beträchtliche Verstärkung des Anregungsfeldes zu einer erheblichen Steigerung der Aufkonversionslumineszenz führen. Ein hervorragendes Beispiel wurde 2012 von Chou und Mitarbeitern demonstriert, die eine 3D-Plasmonen-Nanoantennen-Architektur

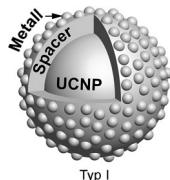
entwickelten, die aus periodisch angeordneten SiO₂-Säulen bestand, die mit unterschiedlichen Typen von Au-Nanostrukturen verpackt waren.^[59] Die Plasmafrequenz konnte durch Veränderung der Höhe der SiO₂-Säulen angepasst werden. Wenn das Resonanzabsorptionsmaximum bei ca. 920 nm mit einer optimalen Säulenhöhe von 75 nm eingestellt war, wurde eine beträchtliche, 310-fache Lumineszenzsteigerung über einen großen Bereich festgestellt (Abbildung 10b).

Außer der Verstärkung des Anregungsfeldes und des strahlenden Zerfalls kann die Kopplung von Oberflächenplasmonen die Rate der Energieübertragung von den Sensibilisator-Ionen auf die Aktivator-Ionen verändern. Zum Beispiel beschrieben Nagpal und Mitarbeiter eine sechsfache Beschleunigung der Energieübertragung von Yb³⁺ auf Er³⁺ mit Goldpyramiden-Arrays (Abbildung 10c).^[60] Durch Vergleich der mit Glas-Substraten, ebenen Au-Substraten und Au-Pyramiden-Substraten erhaltenen Versuchsergebnisse konnten verschiedene Effekte strukturierter Metallnanostrukturen auf die Aufkonversionsemission entkoppelt werden, wie elektromagnetisches Feld, Löschung und Dynamik der Energieübertragung.

Wie bei den Plasmonenanordnungen ist erwiesen, dass auch mit Edelmetallen modifizierte Kern@Hülle-UCNPs zu einer gesteigerten Aufkonversionslumineszenz führen können. Der Kern@Hülle-Aufbau ist für biologische Anwendungen, in denen die Steuerung der Partikeldispersion entscheidend ist, besser geeignet. Die auf Plasmonen basierenden UCNPs, die Kern@Hülle-Strukturen annehmen, können grob in drei Kategorien unterteilt werden: Systeme aus UCNP-Kern@Polymerhülle (oder SiO₂-Hülle), verknüpft mit Metallnanopartikeln (Typ I); Systeme aus UCNP-Kern@-SiO₂-Hülle@Metallhülle (Typ II) und Systeme aus Metallkern@SiO₂-Hülle@UCNP-Hülle (Typ III). In Tabelle 1 sind der grundlegende strukturelle Aufbau, die herkömmlichen Komponenten und die Verstärkungsfaktoren der oben aufgeführten drei Kategorien zusammengefasst.

Es muss erwähnt werden, dass der Aufbau mit Metallhülle (Typ I und Typ II) aufgrund der Streuung und Absorption an Plasmonen eine Abnahme der Lichtabsorption durch den UCNP-Kern bewirken kann. Außerdem wird die thermische Beständigkeit bei direkter und längerer Lichteinstrahlung zu einem kritischen Aspekt, was häufig zu einer schlechten optischen Leistung führt. Im Vergleich ist der Aufbau mit Metallkern (Typ III) für eine maximale Lichtabsorption durch die UCNP-Hülle und eine flexible Steuerung über die Größe des Metallkerns ausgelegt. Ein zusätzlicher Nutzen ist, dass die Dicke der Abstandsschicht, die den Metallkern von der UCNP-Hülle trennt, in geeigneter Weise gesteuert werden kann, um einen optimierten plasmonischen Verstärkungseffekt zu erzielen. 2010 lieferten Zhang et al. den Beweis, dass eine optimierte Dicke der Abstandsschicht in Ag@-SiO₂@Y₂O₃:Er-Nanopartikeln zu einem maximalen Faktor 4 der Emissionssteigerung führen kann.^[61] 2013 demonstrierten Ge et al. außerdem die Anwendbarkeit des Aufbaus mit Metallkern für die Steigerung der Aufkonversionslumineszenz.^[62] Sie berichteten, dass die grüne Emission (ca. 549 nm) von Au@SiO₂@Y₂O₃:Yb/Er-Nanopartikeln mit einem 30 nm großen Au-Kern 9.5-fach verstärkt wurde.

Tabelle 1: Aktuelle Entwicklungen bei der plasmonischen Verstärkung der Aufkonversionslumineszenz.

Aufbau	Kern (Größe)	Komponenten Spacer ^[a] (Größe)	Hülle (Größe)	Verstärkungsfaktor (Emissionswellenlänge)	Lit.
	NaYF ₄ :Yb/Tm	PAA/PAH	Au (2 nm)	≈ 2.5 (452 nm, 476 nm)	[64]
	NaYF ₄ :Yb/Er/Gd	–	Au-Kugel	3.8 (540 nm); 4.0 (660 nm)	[65]
	NaYF ₄ :Yb/Er	SiO ₂ (10 nm)	Ag (15 nm) Ag (30 nm)	14.4 (542 nm); 12.2 (656 nm) 9.5 (542 nm); 10.8 (656 nm)	[66]
	NaYF ₄ :Yb/Tm	–	Au (≈ 10 nm)	73.7 (291 nm); 109.0 (345 nm); 44.9 (362 nm); 49.8 (450 nm); 29.9 (474 nm)	[67]
	NaYF ₄ :Yb/Tm	PAMAM (2.5 nm)	Au-Stäbchen	27 (805 nm); 6 (470 nm, 550 nm)	[68]
	NaYF ₄ :Yb/Er	SiO ₂ (11 nm)	Ag-Kugel	4.4 (525 nm, 545 nm); 3.5 (660 nm)	[69]
	NaYF ₄ :Yb/Er	SiO ₂ (11 nm)	Au-Hülle	9.1 (525 nm, 545 nm); 6.75 (660 nm)	[69]
	NaYF ₄ :Yb/Er/Gd	–	Au-Hülle	3.2 (540 nm); 9.6 (660 nm)	[65]
	NaYF ₄ :Yb/Er/Tm	–	Au-Hülle (4–8 nm)	8 (646 nm)	[70]
	NaYF ₄ :Yb/Er	SiO ₂ (18 nm)	Au-Hülle (2.8 nm)	≈ 4 (410 nm); ≈ 2.6 (545 nm); ≈ 2.3 (660 nm)	[71]
	NaYF ₄ :Yb/Er/Tm	PAMAM	Au-Hülle (20 nm) Ag-Hülle (20 nm)	20 (518 nm); 21 (540 nm) 20 (413 nm); 22 (452 nm)	[72]
	Ag (130 nm)	SiO ₂ (20 nm)	Y ₂ O ₃ :Er	3.86 (550 nm); 3.39 (650 nm)	[61]
	Ag (50 nm)	SiO ₂ (40 nm)		4.37 (550 nm); 3.06 (650 nm)	
	Ag (50 nm)	SiO ₂ (30 nm)		4.76 (550 nm); 3.26 (650 nm)	
	Ag (20 nm)	SiO ₂ (35 nm)		1.77 (550 nm); 2.08 (650 nm)	
	Au (30 nm)	SiO ₂ (25 nm)	Y ₂ O ₃ :Yb/Er (12 nm)	1.51 (549 nm)	[62]
		SiO ₂ (30 nm)		2.14 (549 nm)	
		SiO ₂ (40 nm)		9.59 (549 nm)	
		SiO ₂ (45 nm)		3.51 (549 nm)	
	Au-Nanostäbchen	SiO ₂	LaF ₃ :Yb/Er	6.5 (550 nm)	[63]

[a] PAA: Polyacrylsäure; PAH: Polyallylaminhydrochlorid; PAMAM: Polyamidoamin-Dendrimer.

Die Morphologie aktiver plasmonischer Nanostrukturen kann zudem zugeschnitten werden, um eine genaue Steuerung der Aufkonversionslumineszenz zu ermöglichen. Es ist gut nachgewiesen, dass kugelförmige Au-Nanopartikel eine einzelne Plasmonenbande zeigen, während Strukturen wie Nanostäbchen zwei charakteristische Peaks entsprechend der Longitudinal- und Transversalmode aufweisen. Entscheidend ist, dass die Longitudinalmode ermöglicht, den Bereich der optischen Absorption auf den NIR-Bereich auszudehnen. Dadurch kann die Longitudinalmode mit den gewöhnlich eingesetzten 800-nm- oder 980-nm-Anregungsquellen zur Lumineszenzsteigerung wirksam gekoppelt werden. Zhang und Lee bestätigten diese Hypothese in Au@SiO₂@LaF₃:Yb/Er-Kern@Hülle-Nanostrukturen mit Au-Nanostäbchen mit einem mittleren Aspektverhältnis von 3–4.^[63] Interessanterweise beobachteten sie bei Verwendung der Au-Nanostäbchen eine 6.5-fache Steigerung der Er³⁺-Emission bei 550 nm.

2.5. Breitbandsensibilisierung

Die Oberflächenpassivierung und die Kopplung von Oberflächenplasmonen haben sich als effektive Ansätze für die Steigerung der Aufkonversionslumineszenz erwiesen. Um aufkonvertierende Nanomaterialien nutzbar zu machen, müssen allerdings die Einschränkungen angesprochen werden, die den herkömmlich eingesetzten 980-nm-Laserquellen anhaften. Bei der Bildgebung biologischer Systeme bewirkt die Anregung mit einem 980-nm-Laser oft eine starke Ab-

sorption durch Wasser und dadurch ein Überhitzen der Probe, was Zell- und Gewebeschädigung zur Folge haben kann. Bei Anwendungen in der Photovoltaik sind zum Erzielen einer hohen Umwandlungseffizienz Aufkonverter erforderlich, die Photonen aufnehmen können, die einen breiten Spektralbereich abdecken. Vor kurzem wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, um neuartige Nanopartikel mit Breitband-NIR-Absorption zu entwickeln.

Ein idealer Breitbandspektralsensibilisator für die Photonen-Aufkonversion sollte die folgenden Kriterien erfüllen: große Bandbreite des Anregungsspektrums; geringe Dichte der Energiezustände im sichtbaren Bereich, um die Wahrscheinlichkeit einer Rückübertragung der Energie vom Aktivator auf den Sensibilisator zu minimieren; schwache Kopplung des Anregungsenergieniveaus mit Gitterphononen und eine große Energielücke zum nächstniedrigeren Niveau, um die nichtstrahlende Kreuzrelaxation zu minimieren.^[76]

Der Einbau von zwei unterschiedlichen Sensibilisatoren in ein Nanopartikel ist eine einfache Möglichkeit zur Erweiterung des Anregungsspektrums. In Tabelle 2 sind typische NIR-Spektralsensibilisatoren aufgeführt, die für die Aufkonversion genutzt werden. Er³⁺- und Ho³⁺-Ionen weisen starke Absorptionen im Bereich 1480–1600 nm (Übergang $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$) bzw. 1140–1250 nm (Übergang $^5I_8 \rightarrow ^5I_6$) auf. Beide Absorptionsbereiche sind durchlässig für Solarzellen aus kristallinem Silicium (c-Si). Nach Photonen-Aufkonversion passt sich die Partikelemission gut an die Absorption von c-Si an ($E_g = 1.1$ eV). Diese Aufkonversionsmethode liefert eine wirksame Lösung zu Thermalisierung und Verlust von

Tabelle 2: Typische Aufkonversionssensibilisatoren, die in Nanopartikeln zur Übertragung der Energie des absorbierten Lichts auf Lanthanoid-Aktivatoren eingesetzt werden.

Sensibilisator	Hauptabsorptionswellenlänge [nm] ^[a]	Anregungsübergang	Er ³⁺	Tm ³⁺	Ho ³⁺	Absorptionsquerschnitt [cm ²]	Lit.
Yb ³⁺	980	$^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$	+	+	+	$\approx 10^{-20}$	[73]
Nd ³⁺	730, 808 und 865	$^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2}, ^4F_{5/2}, ^4F_{3/2}$	+	+	+	$\approx 10^{-19}$	[74]
Er ³⁺	1480–1600	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$		+		$\approx 10^{-21}$	[75]
Ho ³⁺	1140–1250	$^5I_8 \rightarrow ^5I_6$			+	$\approx 10^{-21}$	[5a]

[a] In anderen Wirtmatrices kann sich die Absorptionswellenlänge ändern. [b] +: Sensibilisierte Aufkonversion. Zu beachten ist, dass bei der Nd³⁺-sensibilisierten Aufkonversion gewöhnlich Yb³⁺ codotiert wird, damit eine wirksame Aufkonversion erfolgt.

Unterbandlückenstrahlung in c-Si-Solarzellen. Ein Machbarkeitsnachweis wurde von Wang und Mitarbeitern erbracht, die eine Reihe von NaGdF₄:Er@NaGdF₄:Ho@NaGdF₄-Kern@Hülle@Hülle-Nanopartikeln untersuchten.^[77] Bei dieser Entwicklung wurden der Kern mit Er³⁺-Ionen und die innere Hüllenschicht mit Ho³⁺-Ionen dotiert. Durch den Kern@Hülle-Aufbau wurde die nachteilige Energieübertragung zwischen den beiden Sensibilisatoren unterbunden, während die Lichtabsorption im NIR-Bereich maximiert wurde (Abbildung 11).

Die übliche Technik auf UCNP-Basis hat durch die Eliminierung der Autofluoreszenz die biologische Bildgebung mit hohem Kontrast ermöglicht, sie verlangt jedoch die Entwicklung geeigneter Partikelsysteme, die mit 800-nm-Lasern angeregt werden können, um den Überhitzungseffekt zu minimieren, der mit der Anregung bei 980 nm verbunden ist. 2011 berichteten Andersson-Engels und Mitarbeiter über die biologische Bildgebung in vitro und in vivo ohne Überhitzungsprobleme durch den Einsatz von bei 915 nm anregbaren NaYbF₄:Tm/Er/Ho-UCNPs.^[78] Sie demonstrierten außerdem, dass der 915-nm-Laser bei der Bildgebung von tiefliegenden Geweben dem 980-nm-Laser überlegen ist. Zwei Jahre später unternahmen Han und Mitarbeiter einen weiteren Schritt und beschrieben mit einem 800-nm-Laser anregbare Nanopartikel auf Nd³⁺-Basis.^[79] Die Anregung mit dem 800-nm-Laser ist wegen der geringen Absorptionskoeffizienten vieler biologischer Proben und von Wasser bei dieser Wellenlänge ideal für die biologische Bildgebung. Es ist auch beachtenswert, dass Nd³⁺ neben dem starken Absorptions-

peak bei 800 nm zwei zusätzliche NIR-Absorptionsbanden bei 730 nm und 865 nm hat (Abbildung 12 a).^[73,80]

Bei der oben erwähnten Nd³⁺-sensibilisierten Aufkonversion muss der Grad der Dotierung mit Nd³⁺ sehr niedrig gehalten werden (typischerweise unter 2 Mol-%), um die schädliche Kreuzrelaxation zwischen den Nd³⁺- und den Aktivator-Ionen zu minimieren. Um dieses Problem zu bewältigen, stellte unsere Gruppe eine Kern@Hülle-Methode vor, die die Dotierung mit Nd³⁺ in hoher Konzentration (20 Mol-%) und eine deutlich gesteigerte Aufkonversionsemission unter Anregung bei 800 nm ermöglichte (Abbildung 12 b).^[81] Unter Anwendung dieser Methode mit einer aktiven Hülle erzielten wir eine etwa siebenmal höhere Emissionsintensität als mit einer inaktiven NaYF₄-Hülle. In einer parallelen Untersuchung beschrieben Yan und Mitarbeiter ebenfalls eine intensive Nd³⁺-sensibilisierte Aufkonversionsschleimsenzenz in NaGdF₄:Yb/Er@NaGdF₄:Nd/Yb-Kern@Hülle-Nanopartikeln.^[73] Interessanterweise ermöglichte die Verwendung von Nd³⁺-basierten UCNPs bei Bestrahlung bei 808 nm bzw. 980 nm eine ähnlich effiziente biologische Bildgebung wie mit Yb³⁺-basierten Partikeln (Abbildung 12 c,d). Bemerkenswerterweise zeigten die Mäuse, die über eine Zeitspanne von 5 min einem 808-nm-Laser ausgesetzt wurden, keinen erkennbaren Erwärmungseffekt – im Gegensatz zu der mit einem 980-nm-Laser angeregten Kontrollgruppe (Abbildung 12 e,f). Der potenzielle Nutzen der Nd³⁺-sensibilisierten Aufkonversion in Nanopartikeln bei länger dauernder Bildgebung ohne Überhitzung der biologischen Proben wurde auch von einigen anderen Forschungs-

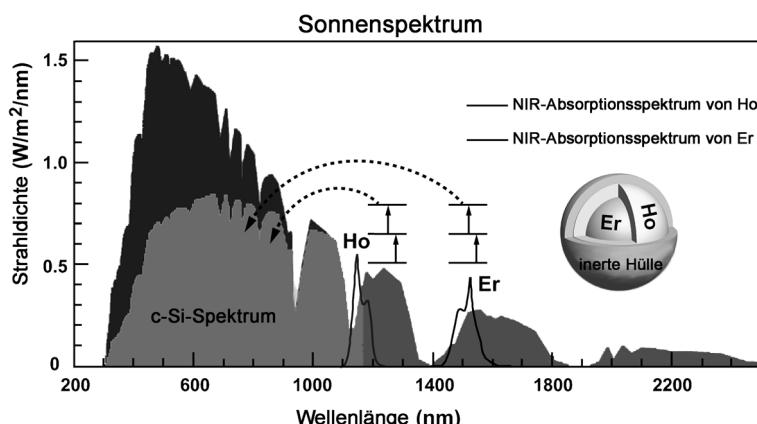


Abbildung 11. Funktionsprinzip eines mit Er³⁺ und Ho³⁺ cosensibilisierten UCNP, das zur Verbesserung der optischen Reaktion von c-Si-Solarzellen auf NIR-Licht entwickelt wurde. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [77]. Copyright 2012, Royal Society of Chemistry.

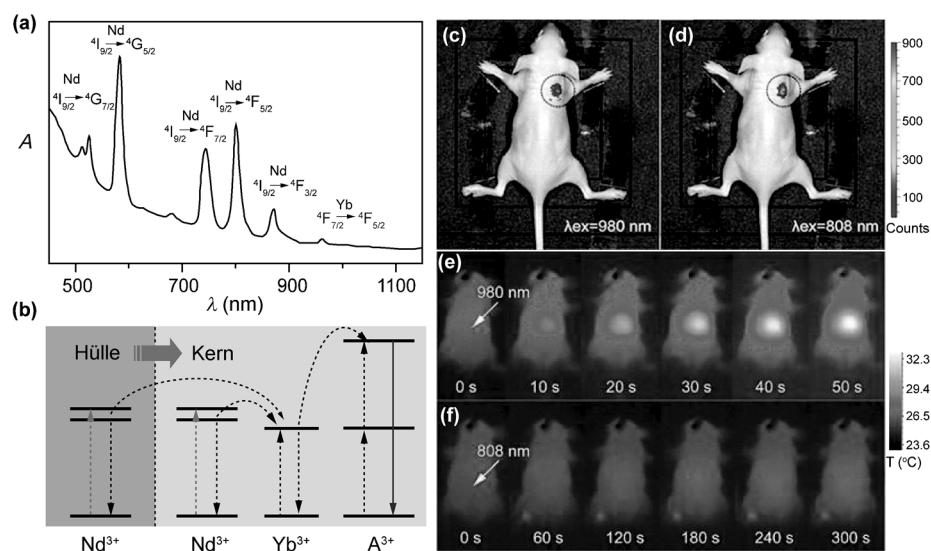


Abbildung 12. a) Absorptionsspektrum von $\text{NaGdF}_4\text{:Yb/Er@NaYF}_4\text{:Nd/Yb}$ -Nanopartikeln. b) Vorgeschlagener Mechanismus der Nd^{3+} -sensibilisierten Aufkonversion in einem Kern@Hülle-Nanopartikel unter Anregung bei 800 nm. A^{3+} = Aktivator-Ion. c,d) Aufnahmen der Aufkonversion in vivo (mit Kreisen markiert) einer nackten Maus, der $\text{NaGdF}_4\text{:Yb/Er@NaYF}_4\text{:Nd/Yb}$ -Nanopartikel injiziert wurden, unter Bestrahlung mit einem 980-nm-Laser bzw. einem 808-nm-Laser. e,f) Erwärmungseffekte in vivo, die durch die Bestrahlung mit den beiden Laserquellen hervorgerufen werden, als Funktion der Expositionzeit. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [73] (Copyright 2013, American Chemical Society) und [81] (Copyright 2013, American Chemical Society).

gruppen bestätigt.^[82] Zusammen offenbaren diese Versuche wichtige Merkmale des Einbaus und der Organisation von Nd^{3+} -Ionen in UCNPs und geben Aufschluss über einen effizienteren Multiphotonenzugang zum Infrarotbereich.

Alternativ können organische Farbstoffe aufgrund ihrer großen Absorptionsquerschnitte als Breitbandsensibilisatoren für eine gesteigerte Aufkonversionslumineszenz genutzt werden. Zou et al. zeigten, dass die Verwendung eines mit Carbonsäure modifizierten Cyaninfarbstoffs eine Breitbandanregung von NaYF_4 -Nanopartikeln, die mit Yb^{3+} -Sensibilisatoren und Er^{3+} -Aktivator-Ionen codotiert waren, ermöglichte.^[83] Bei dieser Ausführung wirkt der in unmittelbare Nähe zum Nanopartikel gebrachte Cyaninfarbstoff über einen breiten Wellenlängenbereich (740–850 nm) als Antenne zur Absorption von Bündeln optischer Energien und überträgt diese Energie anschließend auf Yb^{3+} -Ionen, die durch einen FRET-Prozess im Wirtgitter abgefangen werden. Über einen Spektralbereich von 720 nm bis 1000 nm führten die farbstoffsensibilisierten Nanopartikel zu einer außergewöhnlichen, 3300-fachen Erhöhung der Lumineszenzintensität als Folge des erhöhten Absorptionsvermögens und der umfassenden Erweiterung des Absorptionsspektrums der Nanopartikel.

2.6. Photonische Kristalle

Photonische Kristalle aus periodisch angeordneten Mustern von Materialien mit unterschiedlichen Permittivitäten wurden kürzlich als aussichtsreiche Alternativen zur Steigerung der Aufkonversionslumineszenz untersucht. Licht kann in photonischen Kristallen mit einer erhöhten Dichte von optischen Zuständen eingefangen und anschließend geleitet werden, um mit UCNPs wechselzuwirken. Durch Resonanz

der Eingangsfrequenz mit den Moden der photonischen Kristalle kann eine erhöhte elektrische Feldstärke erwartet werden, die zu einer verstärkten Absorption der Nanopartikel bei der Resonanzfrequenz führt.

Song und Mitarbeiter untersuchten die Auswirkung des Einbringens von $\text{NaYF}_4\text{:Yb/Tm/Er}$ -UCNPs in photonische Kristalle auf Basis von Polymethylmethacrylat(PMMA)-Opalen (Abbildung 13a,b).^[84] Dieses sorgfältig ausgeführte

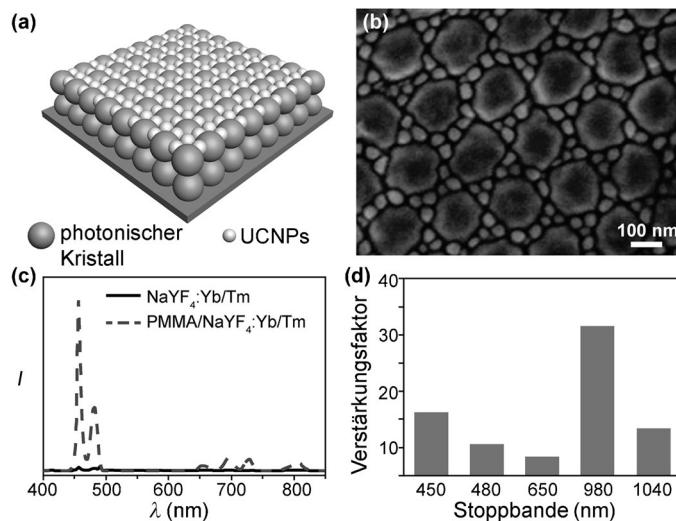


Abbildung 13. a) Prinzipieller Aufbau von mit UCNPs gefüllten photonischen Kristallen. b) SEM-Aufnahme einer PMMA-Struktur, deren Poren mit $\text{NaYF}_4\text{:Yb/Tm}$ -Nanopartikeln gefüllt sind. c) Aufkonversionsemissionsspektren, die mit PMMA-Opalen und ohne diese erhalten wurden. d) Verstärkungsfaktoren der Aufkonversion als Funktion der photonischen Stoppbande von PMMA-Opalen. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [84]. Copyright 2013, Royal Society of Chemistry.

System kann eine maximal erreichbare Intensität erbringen, die 32-mal höher als die von unstrukturierten Nanopartikeln ist (Abbildung 13c). Es wurde gefunden, dass der Verstärkungsgrad von der Stoppbande der photonischen Kristalle abhängt. Die höchste Lumineszenzsteigerung wurde erzielt, wenn die Anregungsfrequenz gut an die Stoppbande angepasst war (Abbildung 13d). Yang und Mitarbeiter demonstrierten außerdem, dass mit $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ oder $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ codotierte NaYF_4 -Nanopartikel, die auf photonischen Kristallen auf Polystyrolbasis basieren, die Intensität der Aufkonversionsemission erhöhen können.^[85] Mechanistische Studien führten zu der Annahme, dass die Bragg-Reflexion der photonischen Kristalle und die gute Anpassung der photonischen Bandlücke an die Emissionswellenlänge den wichtigsten Beitrag zu der verbesserten Lumineszenz leisten. Vor kurzem entwickelten Niu et al. ein interessantes Verfahren zur Anwendung von photonischen Kristallen, um den Anteil des von $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Tm}$ -Nanopartikeln absorbierten ankommenden Lichts zu erhöhen.^[86] Die Materialien bestanden aus einem strukturierten Polystyrolgerüst mit periodisch angeordneten Luftporen. Die Nanopartikel befanden sich auf der Oberfläche der Poren. Erwartungsgemäß wurde mit den Hybridmaterialien eine viel höhere Emissionsintensität beobachtet als mit den Nanopartikeln allein. Die Forscher stellten außerdem einen auf Kohlenstoff-Nanoröhren basierenden Phototransistor her, der speziell entwickelt wurde, um die Aufkonversion photonischer Kristalle zu nutzen. Das Bauelement zeigte eine zehnfache Erhöhung der Lichtempfindlichkeit im NIR-Bereich.

3. Zusammenfassung und Ausblick

Beim Rückblick auf die neuesten Versuche zur Lumineszenzsteigerung in Lanthanoid-dotierten UCNPs wird deutlich, dass wesentliche Fortschritte hinsichtlich des Verständnisses der Photochemie von Lanthanoiden und der gezielten Steuerung von Licht im Nanobereich erzielt wurden. Wichtig ist, dass diese Bemühungen zu neuartigen Nanomaterialien mit außergewöhnlichen optischen Eigenschaften geführt haben, die Lösungen für ein breites Spektrum dringender wissenschaftlicher und technischer Aufgaben liefern können. Besonders das Vermögen dieser Nanomaterialien zur Freisetzung energiereicher Photonen nach Anregung mit NIR-Laserlicht ermöglicht die Bildgebung von tiefliegenden Geweben und die biologische Anwendung *in vivo* – eine Leistung, die mit herkömmlichen Kontrastmitteln oder lumineszierenden Nanopartikeln kaum erreichbar ist. Eine große Bildgebungstiefe wird mit einer optimalen Absorption auftreffender Photonen erzielt, die mit hochwirksamen Aufkonversionsprozessen einhergeht. Da über räumlich abgegrenzte Lanthanoid-Dotanten eine beispiellose Steuerung erreicht wird, sind auch vollkommen neue optische Phänomene möglich.

Ungeachtet der verlockenden Aussichten bei UCNPs stehen Materialchemiker vor einer Reihe erheblicher Herausforderungen. So sind weitere Versuche und theoretische Arbeiten erforderlich, um die detaillierten Mechanismen der Energieübertragung in diesen Nanopartikeln aufzuklären

und die mit dem geringen Wirkungsgrad derzeitiger Lanthanoid-dotierter Aufkonverter verbundenen Haupthindernisse auszuräumen. Offen bleibt die Frage, ob die Anregung von UCNPs mit einer relativ geringen Leistungsdichte (einige mW cm^{-2}) realisiert werden kann.

Die vollständige Beantwortung dieser Fragen erfordert ein besseres Verständnis der räumlichen Verteilung von Lanthanoiden im Nanopartikel. Es müssen weitere Analyseverfahren entwickelt werden, um die genaue Konzentration von Dotanten in Einzelpartikelmengen aufzudecken. Kürzlich erfolgte Untersuchungen zu ultrakleinen einzelnen UCNPs könnten einen wichtigen Schritt hin zum tieferen Verständnis der Auswirkung der Dotierung mit Lanthanoid darstellen.^[87] Ein anderes Thema ist, dass anstatt die Leistung konventioneller Lanthanoid-Aktivatoren verbessern zu wollen, auch vermehrt nach Ersatzsubstanzen mit vergleichbarer Leistung gesucht werden sollte. Trotzdem glauben wir, dass Lanthanoid-dotierte UCNPs einen breiten Nutzen in der Grundlagenforschung und bei vielen technischen Anwendungen haben werden.

Diese Arbeit wurde durch das Ministry of Education (Singapore) (Grant No. T208A1225, AEC 5/08, R-143-000-453), die National University of Singapore (R-143-000-427) und die Singapore-MIT Alliance unterstützt. X.L. dankt der National Research Foundation und dem Economic Development Board (Singapore-Peking-Oxford Research Enterprise, COY-15-EWI-RCFSA/N197-1).

Eingegangen am 17. März 2014
Online veröffentlicht am 9. September 2014
Übersetzt von Kerstin Mühle, Chemnitz

- [1] a) F. Auzel, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 139–174; b) F. Wang, Y. Han, C. S. Lim, Y. Lu, J. Wang, J. Xu, H. Chen, C. Zhang, M. Hong, X. Liu, *Nature* **2010**, *463*, 1061–1065; c) J. Zhou, Z. Liu, F. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1323–1349; d) J. Liu, W. Bu, L. Pan, J. Shi, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4471–4475; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4375–4379; e) L. Cheng, C. Wang, Z. Liu, *Nanoscale* **2013**, *5*, 23–37; f) H. H. Gorris, O. S. Wolfbeis, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3668–3686; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3584–3600; g) L. T. Su, S. K. Karuturi, J. Luo, L. Liu, X. Liu, J. Guo, T. C. Sum, R. Deng, H. J. Fan, X. Liu, A. I. Y. Tok, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1603–1607; h) F. Wang, X. Liu, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1378–1385; i) F. Wang, R. Deng, X. Liu, *Nat. Protoc.* **2014**, *9*, 1634–1644.
- [2] a) F. Wang, D. Banerjee, Y. Liu, X. Chen, X. Liu, *Analyst* **2010**, *135*, 1839–1854; b) F. Wang, X. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 976–989; c) M. Haase, H. Schäfer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5928–5950; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5808–5829; d) X. Li, F. Zhang, D. Zhao, *Nano Today* **2013**, *8*, 643–676; e) F. C. J. M. van Veggel, C. Dong, N. J. J. Johnson, J. Pichaandi, *Nanoscale* **2012**, *4*, 7309–7321; f) Y. Zhang, L. Zhang, R. Deng, J. Tian, Y. Zong, D. Jin, X. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4893–4896.
- [3] a) M. Yu, F. Li, Z. Chen, H. Hu, C. Zhan, H. Yang, C. Huang, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 930–935; b) D. Tu, L. Liu, Q. Ju, Y. Liu, H. Zhu, R. Li, X. Chen, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6430–6434; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6306–6310; c) W. Zheng, S. Zhou, Z. Chen, P. Hu, Y. Liu, D. Tu, H. Zhu, R. Li, M. Huang, X. Chen, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6803–6808; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6671–6676.

- [4] a) Y. Lu, J. Zhao, R. Zhang, Y. Liu, D. Liu, E. M. Goldys, X. Yang, P. Xi, A. Sunna, J. Lu, Y. Shi, R. C. Leif, Y. Huo, J. Shen, J. A. Piper, J. P. Robinson, D. Jin, *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 32–36; b) R. Deng, X. Liu, *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 10–12.
- [5] a) X. Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 173–201; b) H. Q. Wang, M. Batentschuk, A. Osvet, L. Pinna, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2675–2680.
- [6] G. Liu, B. Jacquier, *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials, Springer Series in Materials Science*, Springer, Berlin/Heidelberg, New York, **2005**.
- [7] Q. Dou, Y. Zhang, *Langmuir* **2011**, *27*, 13236–13241.
- [8] a) G. Chen, H. Liu, H. Liang, G. Somesfalean, Z. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12030–12036; b) G. Y. Chen, H. C. Liu, H. J. Liang, G. Somesfalean, Z. G. Zhang, *Solid State Commun.* **2008**, *148*, 96–100.
- [9] B. Cao, Z. Feng, Y. He, H. Li, B. Dong, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2010**, *54*, 101–104.
- [10] Q. Sun, X. Chen, Z. Liu, F. Wang, Z. Jiang, C. Wang, *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 5336–5340.
- [11] L. Liu, Y. Wang, X. Zhang, K. Yang, Y. Bai, C. Huang, W. Han, C. Li, Y. Song, *Opt. Mater.* **2011**, *33*, 1234–1238.
- [12] Y. Bai, Y. Wang, K. Yang, X. Zhang, G. Peng, Y. Song, Z. Pan, C. H. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12259–12263.
- [13] X. Luo, W. Cao, *J. Mater. Res.* **2008**, *23*, 2078–2083.
- [14] O. Lopez, J. McKittrick, L. Shea, *J. Lumin.* **1997**, *71*, 1–11.
- [15] J. H. Chung, S. Y. Lee, K. B. Shim, S.-Y. Kweon, S.-C. Ur, J. H. Ryu, *Appl. Phys. A* **2012**, *108*, 369–373.
- [16] V. Mahalingam, R. Naccache, F. Vetrone, J. A. Capobianco, *Opt. Express* **2012**, *20*, 111–119.
- [17] H.-Q. Wang, T. Nann, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3804–3808.
- [18] C. Zhao, X. Kong, X. Liu, L. Tu, F. Wu, Y. Zhang, K. Liu, Q. Zeng, H. Zhang, *Nanoscale* **2013**, *5*, 8084–8089.
- [19] a) Q. Cheng, J. Sui, W. Cai, *Nanoscale* **2012**, *4*, 779–784; b) W. Yin, L. Zhao, L. Zhou, Z. Gu, X. Liu, G. Tian, S. Jin, L. Yan, W. Ren, G. Xing, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9239–9245.
- [20] a) H. Liang, Y. Zheng, G. Chen, L. Wu, Z. Zhang, W. Cao, *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 409–413; b) L. Jiang, S. Xiao, X. Yang, J. Ding, K. Dong, *Appl. Phys. B* **2012**, *107*, 477–481; c) N. Niu, F. He, S. Gai, C. Li, X. Zhang, S. Huang, P. Yang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 21613–21623; d) P. Ramasamy, P. Chandra, S. W. Rhee, J. Kim, *Nanoscale* **2013**, *5*, 8711–8717; e) Q. Huang, J. Yu, E. Ma, K. Lin, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4719–4724.
- [21] J. Hao, Y. Zhang, X. Wei, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7008–7012; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6876–6880.
- [22] a) B. Dong, B. Cao, Y. He, Z. Liu, Z. Li, Z. Feng, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1987–1993; b) B. S. Cao, Y. Y. He, Z. Q. Feng, Y. S. Li, B. Dong, *Sens. Actuators B* **2011**, *159*, 8–11.
- [23] Z. Li, B. Dong, Y. He, Z. Feng, *J. Lumin.* **2012**, *132*, 1646–1648.
- [24] a) J. Zhao, D. Jin, E. P. Schartner, Y. Lu, Y. Liu, A. V. Zvyagin, L. Zhang, J. M. Dawes, P. Xi, J. A. Piper, E. M. Goldys, T. M. Monro, *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 729–734; b) Y. Zhang, X. Liu, *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 702–703.
- [25] B. Zhou, H. Lin, E. Y.-B. Pun, *Opt. Express* **2010**, *18*, 18805–18810.
- [26] X. Zhai, S. Liu, Y. Zhang, G. Qin, W. Qin, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2037–2044.
- [27] a) J. H. Zeng, T. Xie, Z. H. Li, Y. Li, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 2774–2777; b) M.-Y. Xie, X.-N. Peng, X.-F. Fu, J.-J. Zhang, G.-L. Li, X.-F. Yu, *Scr. Mater.* **2009**, *60*, 190–193.
- [28] J. Wang, F. Wang, C. Wang, Z. Liu, X. Liu, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10553–10556; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10369–10372.
- [29] Y. Zhang, J. D. Lin, V. Vijayaragavan, K. K. Bhakoo, T. T. Y. Tan, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10322–10324.
- [30] G. Tian, Z. Gu, L. Zhou, W. Yin, X. Liu, L. Yan, S. Jin, W. Ren, G. Xing, S. Li, Y. Zhao, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1226–1231.
- [31] a) F. Wang, X. Fan, M. Wang, Y. Zhang, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 025701; b) G. Blasse, B. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer, Berlin/Heidelberg, **1994**.
- [32] F. Wang, R. Deng, J. Wang, Q. Wang, Y. Han, H. Zhu, X. Chen, X. Liu, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 968–973.
- [33] Q. Su, S. Han, X. Xie, H. Zhu, H. Chen, C.-K. Chen, R.-S. Liu, X. Chen, F. Wang, X. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20849–20857.
- [34] J. Wang, R. Deng, M. A. MacDonald, B. Chen, J. Yuan, F. Wang, D. Chi, T. S. A. Hor, P. Zhang, G. Liu, Y. Han, X. Liu, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 157–162.
- [35] J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048–1077.
- [36] Q. Lü, F. Y. Guo, L. Sun, A. H. Li, L. C. Zhao, *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 123533.
- [37] Z. Li, H. Guo, H. Qian, Y. Hu, *Nanotechnology* **2010**, *21*, 315105.
- [38] G. S. Yi, G. M. Chow, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 341–343.
- [39] a) H. X. Mai, Y. W. Zhang, L. D. Sun, C. H. Yan, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13721–13729; b) H. Schäfer, P. Ptacek, O. Zerzouf, M. Haase, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2913–2918.
- [40] F. Wang, J. Wang, X. Liu, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7618–7622; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7456–7460.
- [41] Y. F. Wang, L. D. Sun, J. W. Xiao, W. Feng, J. C. Zhou, J. Shen, C. H. Yan, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5558–5564.
- [42] G. Chen, J. Shen, T. Y. Ohulchanskyy, N. J. Patel, A. Kutikov, Z. Li, J. Song, R. K. Pandey, H. Ågren, P. N. Prasad, G. Han, *ACS Nano* **2012**, *6*, 8280–8287.
- [43] F. Vetrone, R. Naccache, V. Mahalingam, C. G. Morgan, J. A. Capobianco, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2924–2929.
- [44] a) D. Yang, C. Li, G. Li, M. Shang, X. Kang, J. Lin, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 5923–5927; b) B. Zhou, L. Tao, Y. H. Tsang, W. Jin, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 4313–4318.
- [45] H. S. Qian, Y. Zhang, *Langmuir* **2008**, *24*, 12123–12125.
- [46] X. Liu, X. Kong, Y. Zhang, L. Tu, Y. Wang, Q. Zeng, C. Li, Z. Shi, H. Zhang, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11957–11959.
- [47] Y. Liu, D. Tu, H. Zhu, R. Li, W. Luo, X. Chen, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3266–3271.
- [48] D. Chen, Y. Yu, F. Huang, H. Lin, P. Huang, A. Yang, Z. Wang, Y. Wang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 2632–2640.
- [49] a) K. Aslan, C. D. Geddes, *Metal-Enhanced Fluorescence*, Wiley, Hoboken, **2010**, S. 1–23; b) E. C. L. Ru, J. Grand, N. Félij, J. Aubard, G. Lévi, A. Hohenau, J. R. Krenn, E. Blackie, P. G. Etchegoin, *Metal-Enhanced Fluorescence*, Wiley, Hoboken, **2010**, S. 25–65; c) D. J. Ross, N. P. W. Pieczonka, R. F. Aroca, *Metal-Enhanced Fluorescence*, Wiley, Hoboken, **2010**, S. 67–90; d) K. Munechika, Y. Chen, J. M. Smith, D. S. Ginger, *Metal-Enhanced Fluorescence*, Wiley, Hoboken, **2010**, S. 91–118.
- [50] W. Deng, F. Xie, H. T. M. C. M. Baltar, E. M. Goldys, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 15695–15708.
- [51] K. Aslan, I. Gryczynski, J. Malicka, E. Matveeva, J. R. Lakowicz, C. D. Geddes, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2005**, *16*, 55–62.
- [52] a) L. R. P. Kassab, C. B. de Araújo, R. A. Kobayashi, R. d. A. Pinto, D. M. da Silva, *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 103515; b) L. R. P. Kassab, F. A. Bomfim, J. R. Martinelli, N. U. Wetter, J. J. Neto, C. B. de Araújo, *Appl. Phys. B* **2009**, *94*, 239–242; c) E. Verhagen, L. Kuipers, A. Polman, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 334–337; d) T. Som, B. Karmakar, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2011**, *112*, 2469–2479.
- [53] W. Feng, L. D. Sun, C. H. Yan, *Chem. Commun.* **2009**, 4393–4395.
- [54] S. Schietinger, T. Aichele, H. Q. Wang, T. Nann, O. Benson, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 134–138.
- [55] H. Zhang, D. Xu, Y. Huang, X. Duan, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 979–981.
- [56] H. P. Paudel, L. Zhong, K. Bayat, M. F. Baroughi, S. Smith, C. Lin, C. Jiang, M. T. Berry, P. S. May, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19028–19036.

- [57] M. Saboktakin, X. Ye, S. J. Oh, S.-H. Hong, A. T. Fafarman, U. K. Chettiar, N. Engheta, C. B. Murray, C. R. Kagan, *ACS Nano* **2012**, *6*, 8758–8766.
- [58] M. Saboktakin, X. Ye, U. K. Chettiar, N. Engheta, C. B. Murray, C. R. Kagan, *ACS Nano* **2013**, *7*, 7186–7192.
- [59] W. Zhang, F. Ding, S. Y. Chou, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, OP236–OP241.
- [60] Q.-C. Sun, H. Mundoor, J. C. Ribot, V. Singh, I. I. Smalyukh, P. Nagpal, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 101–106.
- [61] F. Zhang, G. B. Braun, Y. Shi, Y. Zhang, X. Sun, N. O. Reich, D. Zhao, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2850–2851.
- [62] W. Ge, X. R. Zhang, M. Liu, Z. W. Lei, R. J. Knize, Y. Lu, *Theranostics* **2013**, *3*, 282–288.
- [63] C. Zhang, J. Y. Lee, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 15253–15259.
- [64] H. Zhang, Y. Li, I. A. Ivanov, Y. Qu, Y. Huang, X. Duan, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2927–2930; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2865–2868.
- [65] a) Z. Li, S. Chen, J. Li, Q. Liu, Z. Sun, Z. Wang, S. Huang, *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 014310–014317; b) Z. Q. Li, X. D. Li, Q. Q. Liu, X. H. Chen, Z. Sun, C. Liu, X. J. Ye, S. M. Huang, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 025402.
- [66] P. Yuan, Y. H. Lee, M. K. Gnanasammandhan, Z. Guan, Y. Zhang, Q.-H. Xu, *Nanoscale* **2012**, *4*, 5132–5137.
- [67] N. Liu, W. Qin, G. Qin, T. Jiang, D. Zhao, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7671–7673.
- [68] P. Kannan, F. A. Rahim, R. Chen, X. Teng, L. Huang, H. Sun, D.-H. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 3508–3513.
- [69] W. Deng, L. Sudheendra, J. Zhao, J. Fu, D. Jin, I. M. Kennedy, E. M. Goldys, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 325604.
- [70] L. Sudheendra, V. Ortalan, S. Dey, N. D. Browning, I. M. Kennedy, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2987–2993.
- [71] A. Priyam, N. M. Idris, Y. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 960–965.
- [72] P. Kannan, F. A. Rahim, X. Teng, R. Chen, H. Sun, L. Huang, D.-H. Kim, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 7718–7721.
- [73] Y.-F. Wang, G.-Y. Liu, L.-D. Sun, J.-W. Xiao, J.-C. Zhou, C.-H. Yan, *ACS Nano* **2013**, *7*, 7200–7206.
- [74] T. Kushida, H. Marcos, J. Geusic, *Phys. Rev.* **1968**, *167*, 289–291.
- [75] N. Daldosso, D. Navarro-Urrios, M. Melchorri, L. Pavesi, F. Gourbilleau, M. Carrada, R. Rizk, C. Garcia, P. Pellegrino, B. Garrido, L. Cognolato, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 261103.
- [76] a) P. Cresswell, D. Robbins, A. Thomson, *J. Lumin.* **1978**, *17*, 311–324; b) J. Suyver, A. Aebsicher, D. Biner, P. Gerner, J. Grimm, S. Heer, K. Krämer, C. Reinhard, H. Güdel, *Opt. Mater.* **2005**, *27*, 1111–1130; c) C. Reinhard, K. Krämer, D. A. Biner, H. U. Güdel, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 3374–3380.
- [77] D. Chen, L. Lei, A. Yang, Z. Wang, Y. Wang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5898–5900.
- [78] Q. Zhan, J. Qian, H. Liang, G. Somesfalean, D. Wang, S. He, Z. Zhang, S. Andersson-Engels, *ACS Nano* **2011**, *5*, 3744–3757.
- [79] J. Shen, G. Chen, A.-M. Vu, W. Fan, O. S. Bilsel, C.-C. Chang, G. Han, *Adv. Opt. Mater.* **2013**, *1*, 644–650.
- [80] R. Balda, J. I. Peña, M. A. Arriandiaga, J. Fernández, *Opt. Express* **2010**, *18*, 13842–13850.
- [81] X. Xie, N. Gao, R. Deng, Q. Sun, Q.-H. Xu, X. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12608–12611.
- [82] a) H. Wen, H. Zhu, X. Chen, T. F. Hung, B. Wang, G. Zhu, S. F. Yu, F. Wang, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13661–13665; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13419–13423; b) Y. Zhong, G. Tian, Z. Gu, Y. Yang, L. Gu, Y. Zhao, Y. Ma, J. Yao, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2831–2837; c) X. Li, R. Wang, F. Zhang, L. Zhou, D. Shen, C. Yao, D. Zhao, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 3536.
- [83] a) W. Zou, C. Visser, J. A. Maduro, M. S. Pshenichnikov, J. C. Hummelen, *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 560–564; b) X. Xie, X. Liu, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 842–843.
- [84] Z. Yin, Y. Zhu, W. Xu, J. Wang, S. Xu, B. Dong, L. Xu, S. Zhang, H. Song, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3781–3783.
- [85] J. Liao, Z. Yang, H. Wu, D. Yan, J. Qiu, Z. Song, Y. Yang, D. Zhou, Z. Yin, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 6541–6546.
- [86] W. Niu, L. T. Su, R. Chen, H. Chen, Y. Wang, A. Palaniappan, H. Sun, A. I. Y. Tok, *Nanoscale* **2014**, *6*, 817–824.
- [87] D. J. Gargas, E. M. Chan, A. D. Ostrowski, S. Aloni, M. V. P. Altoe, E. S. Barnard, B. Sanii, J. J. Urban, D. J. Milliron, B. E. Cohen, P. J. Schuck, *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 300–305.