

稀土上转换发光微纳材料的光物理研究

邓泽宇^{1,2}, 杨小涵^{1,2}, 张锦文^{1,2}, 赵浩然^{1,2}, 韩钰沅^{1,2}, 董浩², 沈杰^{1*}¹北京大学材料科学与工程学院, 北京 100871;²北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

摘要 稀土类发光材料由于其丰富的光学特性而具有重要的研究与应用价值。其中,稀土上转换发光材料在近年来尤为受人瞩目,与之相关的研究成果遍布物理、化学、生物、材料和多个交叉领域。有别于大多数发光材料的共性,上转换材料的激发-发射谱峰波长呈现为反斯托克斯位移,因此能够在短波长谱带范围绕过背景噪声且传输发光信息。作为对这一光物理机制的理解运用,人们通过化学方法合成了纳米尺度的稀土上转换发光材料,并且在生物样品荧光显微成像中成功证实了上转换发光标记物的高信噪比检测。以上转换发光微纳材料的光物理性质研究为主题,介绍和梳理了稀土上转换纳米材料在偏振光谱解析、单纳米颗粒超分辨发光成像、微型激光器构筑方面的研究进展。

关键词 材料; 稀土上转换发光; 发光偏振性; 超分辨成像; 微型激光

中图分类号 TN244 文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL221166

1 引言

发光材料研究的持续深入发展客观反映了人类认识与驾驭光子的历程。在繁茂的发光材料谱系中,稀土材料家族占据了庞大的脉络分支,其成员广泛应用于国防、科技、民生等领域。稀土元素包含镧系 15 个元素以及钪(Sc)与钇(Y),它们具有相似的物理与化学性质。其中,镧系元素随原子序数升高而循序充实其 4f 电子轨道,其金属离子的电子构型可表达为 $4f^N 5s^2 5p^6$,理论上共存在 1639 个 4f 电子组态,不同组态寿命跨越纳秒至毫秒量级,可被光学检测的组态间跃迁对应 30000 多条谱线,波长覆盖深紫外至中红外波段。因此,稀土元素是拓展发光材料谱系的重要基石^[1]。

稀土材料的发光机制以 4f 组态内跃迁为主,遵循宇称禁阻规律。由于镧系离子 $5s^2 5p^6$ 电子的屏蔽作用,稀土发光材料在光致激发、电致激发、阴极射线激发或是 X 射线激发模式下,都具有谱线波长相对固定、温度猝灭效应弱、不易漂白等优点。然而宇称禁阻规律却限制了镧系离子的激发截面与辐射跃迁概率,大部分稀土发光材料需要引入晶体场、配位场的对称性破缺,促使镧系离子 4f 组态与其他电子组态混合,从而部分打破宇称禁阻,实现激发与发射效率的增强。另一方面,镧系离子的电子组态之间存在错综复杂的能量传递过程,在多种竞争机制中如何选择性增强某一传能路径仍是一项挑战^[2]。目前工艺技术成熟的稀

土发光材料大多呈现为块材单晶和微米晶形式,只能基于镧系离子的掺杂浓度与晶体格位对传能机制进行调控,在一定程度上限制了稀土材料的性能提升与应用拓展。

近 20 年来纳米合成工艺取得了多方面的突破,为开发优质稀土纳米发光材料提供了技术参考。例如,溶液相合成策略在调节纳米晶产物的化学组成、晶体结构、尺寸形貌的基础上,可进一步控制晶体内部的亚晶格结构。这一创新突破了常规材料在原子层面遵循简单周期或者无序排列的局限,有望结合稀土纳米材料不同亚晶格结构拓展新颖功能^[3]。此外,合成化学与光物理学交叉研究成果表明,稀土微纳发光材料具有可设计的偏振选择性与受激辐射性质,有望成为微纳光学器件研发的优质素材。

上转换发光材料是稀土发光材料领域目前关注度最高的研究主题,相关研究涉及物理、化学、生物、材料等学科以及多个新兴交叉学科^[4]。在上转换过程中,发光物质连续吸收多个低能光子,使电子从基态经过中间激发态跃迁到高激发态,然后辐射跃迁释放一个高能光子,完成光波频率的上转换。稀土离子具有丰富的台阶式 4f 电子能级,是执行上转换过程的理想发光中心。此前已有大量详尽的综述文章总结了稀土上转换纳米材料的设计合成、性能调控与应用研究,但均侧重于上转换发光探针应用方面^[5-8]。本文将以前述研究为切入点,重点介绍上转换发光纳米材料在偏振光谱解

收稿日期: 2022-08-18; 修回日期: 2022-11-01; 录用日期: 2022-11-28; 网络首发日期: 2022-12-08

通信作者: *shenjie@pku.edu.cn

析、单颗粒光学超分辨成像、微型激光器构筑方面的研究进展。

2 偏振光谱解析

2.1 稀土离子光谱偏振性质来源

不同于半导体纳米晶,稀土发光材料的激发与发射偏振选择性不受晶体外形的影响,而是由镧系离子配位对称性主导下的4f电子组态跃迁选律所支配。镧系金属离子的4f电子通常不参与成键,但在配位阴离子构成的晶体场影响下,4f组态能级将裂分成多个斯塔克能级,而每个斯塔克能级的跃迁选律则由晶体学对称性点群决定。简言之,基于斯塔克能级各自的特征标,初末态能级以及跃迁算符的特征标乘积决定了能级跃迁发生与否,以及吸收或发射过程所涉光子的偏振方向。

2.2 材料结构与偏振性质的关系

对稀土发光材料的偏振光谱研究始于20世纪50年代, Sayre等^[9]研究了 D_{3h} 点群乙基硫酸铈单晶的发光偏振性质,基于组态能级在晶体场中的裂分方式和点群的特征标表,归属了偏振光谱中各个发射峰对应的能级跃迁。2013年,浙江大学邱建荣团队Zhou等^[10]首次报道了稀土掺杂单颗粒微米晶的发光偏振特性。研究采用偏振角固定的波长980 nm线偏振激光激发

单个 β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ 微米晶,然后旋转半波片与偏振片获取各偏振方向上转换发光信号的强度。数据显示铥离子的 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 、 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_3$ 、 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ 、 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 发光强度与偏振角度呈现相同的周期变化规律,其中 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_3$ 与 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 发光谱线的偏振度接近1。他们还研究了微米晶形貌和晶格对称性对于上转换发光偏振特性的影响。如图1所示,根据偏振角-发光强度极坐标图,掺杂组成相同的 β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ 微米棒(直径170 nm、c轴长度1.5 μm)与微米盘(直径1.7 μm 、c轴长度1.0 μm)的发光偏振特性一致,而掺杂30%钆离子的 β - $\text{NaYF}_4:\text{Gd},\text{Yb},\text{Tm}$ 纳米棒的偏振角-发光强度极坐标图显示出明显区别,验证了稀土化合物的发光偏振性质起源于晶胞结构的对称性。邱建荣团队Chen等^[11]在2015年报道了稀土上转换发光材料的激发偏振响应特性。他们的研究表明,波长980 nm的线偏振激光只有在特定入射方向,例如入射光轴与 β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ 上转换微米单晶[001]轴(c轴)垂直时,微米晶的发光强度才与激发偏振角呈现周期依赖性。具体而言,当980 nm波长激光的偏振面分别旋转至平行和垂直于六方晶体的c轴时,上转换发光强度(不经过偏振片)将分别对应周期性极小值和极大值。若980 nm波长激光沿微米晶c轴入射,则发光强度不会随激发偏振角变化。

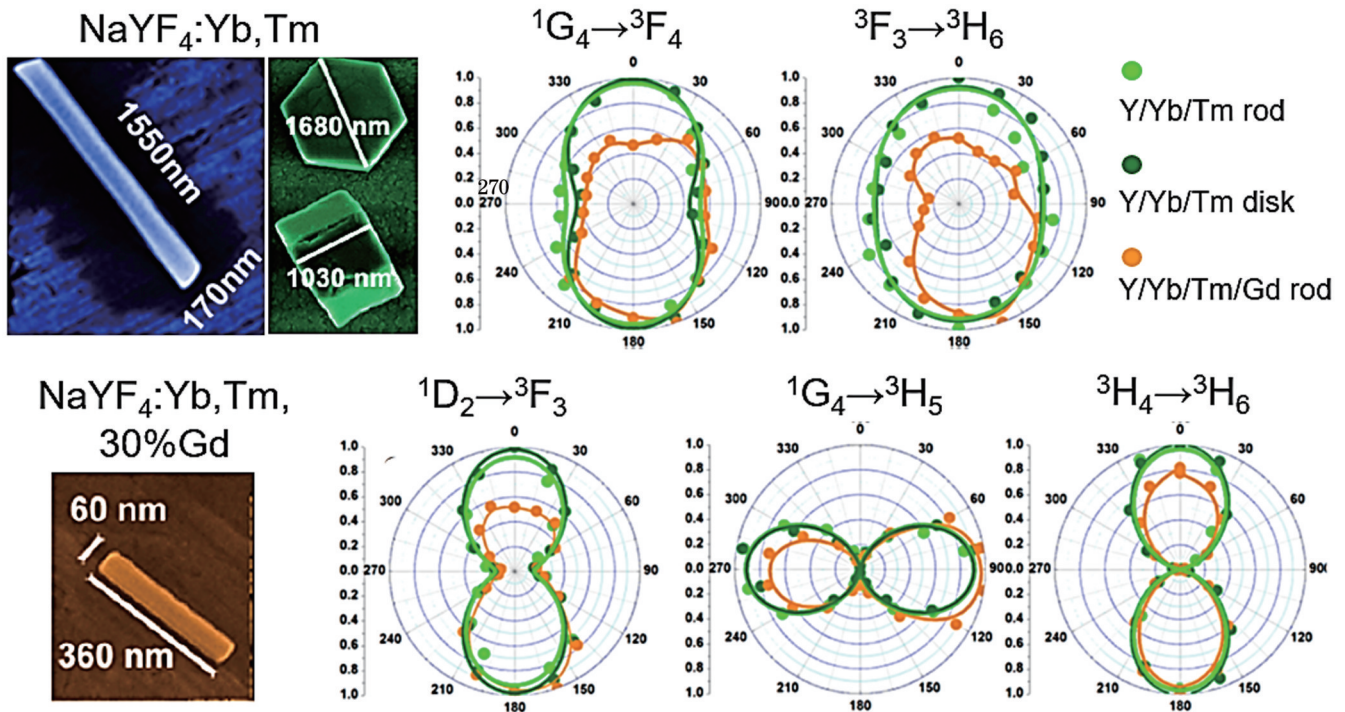


图1 稀土上转换发光材料的发射偏振特性。 β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ 棒状、盘状微米晶与 β - $\text{NaYF}_4:\text{Gd},\text{Yb},\text{Tm}$ 纳米棒的扫描电镜(SEM)图像(左侧)。波长980 nm线偏振激光激发下铥离子主要发射峰的偏振角-发光强度极坐标图(右侧)^[10]

Fig. 1 Luminescent polarization properties of rare-earth-doped upconverting materials. Scanning electron microscopy (SEM) images of β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ microrods, microdisks and β - $\text{NaYF}_4:\text{Gd},\text{Yb},\text{Tm}$ nanorod (left). Polar plots of luminescence intensity as function of emission polarization angle, which are corresponding to transitions of Tm^{3+} from three different upconverting microcrystals^[10]

2019年,邱建荣团队Yang等^[12]撰文进一步阐述了稀土掺杂 β -NaYF₄上转换微米晶的激发偏振依赖性成因。他们通过晶体结构数据和密度泛函理论计算,提出发光中心离子的局域格位与电子云分布的不对称性是产生激发偏振响应行为的物质结构基础。稀土发光中心离子在 β -NaYF₄晶格中拥有9个配位氟离子。当980 nm波长激光沿晶体 c 轴入射激发稀土离子时,9个氟离子处在垂直于 c 轴的3个平行平面,并且绕 c 轴呈现近似于三重对称性的分布。根据密度泛函理论推算,该构型中激发偏振方向在氟离子配位平面内旋转所引起的电子云对称性变化极小,因此 c 轴入射激发光的

偏振角度几乎不影响微米晶的发光强度。与之相对,980 nm波长激光垂直于晶体 c 轴入射时,9个氟离子相对于光轴的对称性降低,旋转激发偏振角度可以有效改变配位场的电子云分布,导致稀土离子发光强度的周期性变化(图2)。2021年,Yang等^[13]结合单颗粒光谱测试与密度泛函理论计算结果,进一步总结了稀土上转换微米晶的激发偏振响应规律:(1)直径较大的稀土离子具有较高的偶极极化率,其配位场电子云易于形变,因而能产生更明显的激发偏振响应;(2)激活剂离子的掺杂浓度与激发偏振度成正比。上述规律为开发高偏振度的稀土发光微纳材料提供了理论借鉴与指导。

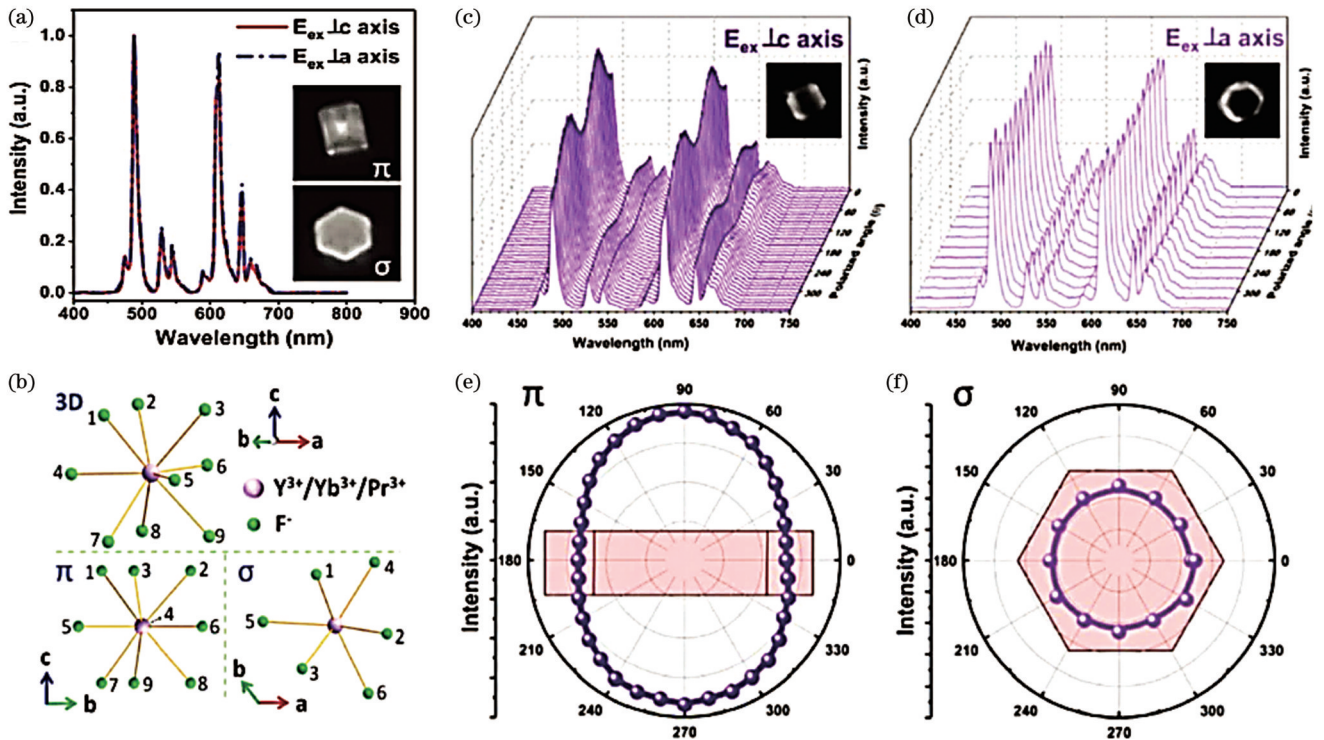


图2 稀土上转换材料的激发偏振特性。(a)不同取向激发下 β -NaYF₄:Yb,Pr上转换微米晶的强度归一化发射光谱(非偏振);(b)不同角度下,九配位稀土离子占据格位的立体视图;(c),(d)不同入射角度激发的情况下,转动980 nm波长激光偏振角所测得的单颗粒微米晶系列发射光谱;(e),(f)对应(c),(d)光谱的激发偏振角-发光强度极坐标图^[12]

Fig. 2 Excitation polarization properties of rare-earth-doped upconverting materials. (a) Normalized upconverting luminescent spectra of single β -NaYF₄: Yb, Pr microcrystal in π - and σ -configuration; (b) site symmetry illustration of Y³⁺/Yb³⁺/Pr³⁺ ion in hexagonal NaYF₄ structure; (c), (d) luminescent spectra of single β -NaYF₄: Yb, Pr microcrystal in π - and σ -configuration, recorded at excitation polarization angles varying from 0° to 360°, without polarizer in detection part; (e), (f) polar plots of integrated luminescence intensity as function of excitation polarization angle for blue emission of β -NaYF₄: Yb, Pr microcrystal in π - and σ -configuration^[12]

2.3 偏振性质的检测与应用

在前期研究中,人们通过观测已知取向的单颗粒稀土掺杂微纳晶体的光谱信息,总结归纳了激发入射角度、激发偏振度、发射偏振度与发光材料空间取向关联。在此基础上利用偏振光谱的系统测量分析,就可以追溯单个微纳晶体的三维取向,乃至追踪其运动过程。稀土发光材料稳定的光物理性质则能确保光谱数据准确度。

法国巴黎理工学院Kim团队^[14]利用铈离子磁偶极

跃迁、电偶极跃迁相互垂直的特性,凭借单一检测器同时解析 β -NaYF₄:Eu微米棒磁偶极、电偶极跃迁的偏振发光谱图变化,从而计算微米棒 c 轴与立体坐标轴的夹角,获得晶体三维取向。这一方法可推广至拥有正交偶极跃迁的所有稀土掺杂发光微纳材料。北京大学严纯华团队吕泽玉(Lyu)等^[15]锁定了LiYF₄基质中Yb³⁺-Ho³⁺、Yb³⁺-Er³⁺掺杂离子对的近线偏振上转换发光信号,通过单一检测光路测绘了LiYF₄掺杂微米晶 c 轴的三维取向。其中,LiYF₄正八面体微米晶 c 轴的平

面内方位角可由铒离子 668 nm 发射峰的偏振方向确定,而微米晶 c 轴的平面外方位角通过分析 668 nm 发射峰的偏振度变化间接获得。

西班牙马德里自治大学 Haro-González 团队 Rodra-Guez-Sevilla 等^[16]利用 980 nm 激光构筑光阱捕获 β -NaYF₄:Yb,Er 棒状微米晶 (c 轴长度 1 μm),并借助微米晶在光阱中的上转换发光偏振特性追溯其平衡态构象。光谱数据证实,被单个光阱捕获的微米晶几乎没有发光偏振度特性,故其 c 轴与光阱光束传播方向重合。而当两个共平面光阱的中心距离小于棒状微米晶长度时,两道阱力将共同捕获微米晶并维持受力平衡,微米晶 c 轴沿两个光阱中心连线而

垂直于光束传播方向。同样来自马德里自治大学的 Jaque 团队 Rodriguez-Sevilla 等^[17]利用光谱技术研究了 β -NaYF₄:Yb,Er 棱柱微米晶 (直径 800 nm, c 轴厚度 400 nm) 在 980 nm 波长线偏振激光构筑光阱中的受力平衡构象。与长径比数值较高的棒状微米晶不同,该研究采用的微米晶在各个维度上尺寸接近,有利于消除形貌各向异性对微米晶受力的影响。一系列上转换偏振光谱数据显示,光阱提供了微米晶翻转的力矩,直至晶体光轴 (c 轴) 沿光阱电矢量方向实现零受力,如图 3 所示。作者计算认为,光阱旋转的微米晶的力矩来源于稀土离子跃迁偶极与光束的磁相互作用。

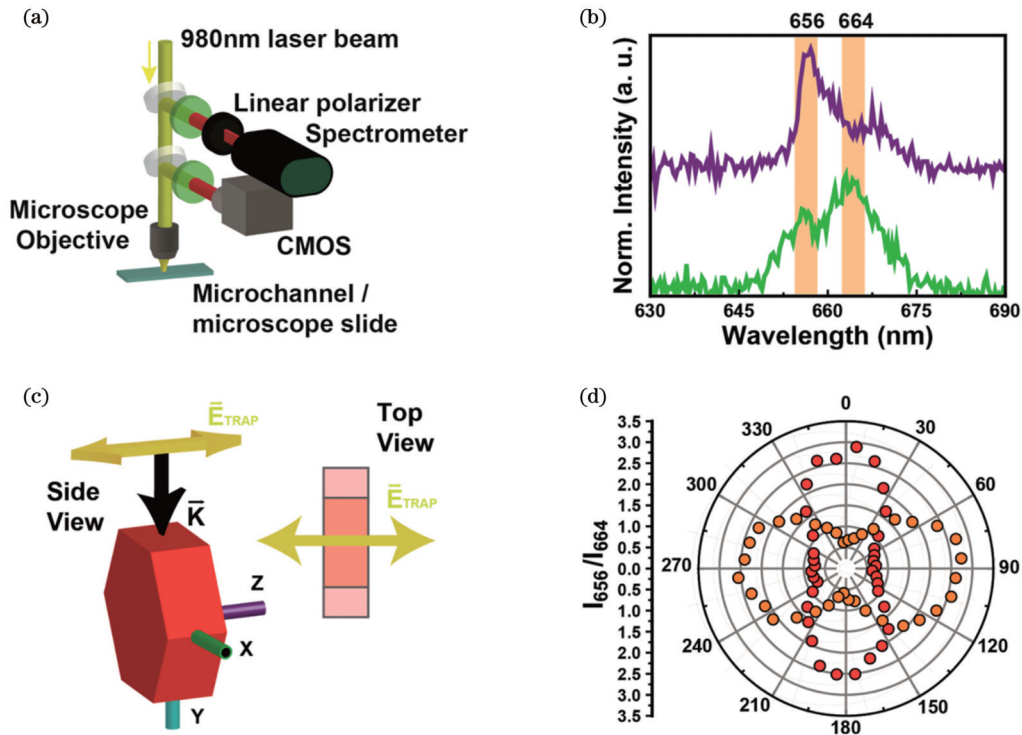


图 3 上转换微米晶在偏振光束光阱中的转动研究。(a)结合光阱捕获功能的单颗粒偏振激发-发射光谱采集装置;(b)单个 β -NaYF₄:Yb,Er 上转换微米晶在 980 nm 波长线偏振光激发下的发射光谱;(c)光阱光束的电矢量与被捕获微米晶的晶轴取向关系示意图;(d)光阱电矢量相互垂直的两道光束分别捕获的上转换微米晶,其激发偏振角与发光强度比值的极坐标图^[17]

Fig. 3 Optical torques on upconverting microcrystal. (a) Schematic representation of experimental setup used for both luminescence characterization and optical trapping experiments; (b) characteristic emission spectra obtained when single microcrystal is incorporated to optical trap obtained for polarization parallel (purple) and perpendicular (green) to linear polarization of 980 nm trapping laser; (c) diagram of orientation of trapped microcrystal in respect to linear polarization of trapping beam; (d) polar diagrams of ratio of 656 nm peak to 664 nm peak as function of polarization angle obtained for two perpendicular trapping laser polarizations^[17]

基于稀土偏振发光微米晶能够跟随光阱线偏振方向旋转这一机制,便可以利用光谱学技术测量微观环境的力学过程。美国北卡罗来纳州立大学 Lim 团队 Green 等^[18]通过在 β -NaYF₄:Yb,Er 微米晶表面生长金颗粒增强其上转换发光信号的偏振度,然后以此类复合材料作为单颗粒偏振发光探针,成功采集到单个颗粒在蔗糖溶液中的翻滚速度。法国巴黎萨克雷大学 Gacoin 团队 Kim 等^[19]采集了 LaPO₄:Eu 纳米棒在不同

入射角度激光激发下的特征偏振光谱,并假设纳米棒在流体中的取向受流体剪切力控制,然后通过光谱测量获得了流体的局部剪切速率。

3 单纳米晶光学超分辨成像

3.1 超分辨光学成像概述

光学显微成像中,点光源在焦平面的实像由中央亮斑(艾里斑)及一系列同心衍射圆环组成。当两个点

光源的横向距离逼近 $1.22\lambda / (2n \cdot \sin\alpha)$ 时 (λ 为光波长, n 为像空间的折射率, α 为物镜张角), 图像中两枚亮斑的中心将分别与另一亮斑的边缘重叠, 致使两枚亮斑无法彼此区分, 而此时点光源的距离即为显微镜的分辨极限。为提升分辨能力, 人们努力增加介质折射率与物镜张角, 并缩短荧光探针的激发与发射波长, 但常规成像技术的分辨率仍受限于半波长数量级。面向亚细胞层面的研究需求, 人们转而发展了超分辨光学显微技术, 目前已取得的重要成果包括光激活定位显微成像 (PALM)、随机光学重建显微成像 (STORM)、受激辐射损耗 (STED) 显微成像、荧光辐射差分 (FED) 显微成像以及光子雪崩 (PA) 成像^[20]。PALM 和 STORM 技术分别立足于荧光蛋白与荧光染料探针的快速开关特性, 需从数百次连续扫描图像的信息中还原探针位置, 即牺牲时间分辨率获得超衍射极限的空间分辨率。然而, 稀土发光材料具有微秒量级以上的较长发光寿命, 使其在连续扫描图像中伴有显著的信号拖尾, 因此稀土发光纳米材料的超分辨成像研究主要沿袭了后三种技术方法^[21]。

3.2 受激辐射损耗显微成像

STED 技术通过压缩激发光在焦平面上的点扩展函数来提高成像分辨率。该方法以第一束激光作为激

发光, 使焦点艾里斑范围内的发光探针处于激发态; 以第二束激光作为损耗光, 其光斑表现为中心零强度的环状。两束激光同心叠加后, 处在环形交叠区域的光学探针以受激辐射的形式回到基态, 而中心区域的探针继续保持自发辐射。利用受激辐射和自发辐射在波长与相位参数上的差异, 便可以提取艾里斑中心发光探针的自发荧光信号获得其超分辨定位。稀土上转换发光纳米晶的 4f 电子组态能级丰富, 设计有效的交叉弛豫过程就可以高效地消耗激发态探针, 避免高功率损耗激光带来的辐射损伤问题, 是理想的超分辨发光探针材料。

澳大利亚悉尼科技大学的金大勇与北京大学的席鹏合作, 由 Liu 等^[22]于 2017 年报道了单颗粒 β -NaYF₄: Yb, Tm 上转换纳米晶的 STED 超分辨成像研究。他们以 980 nm 波长激光为激发光, 808 nm 波长激光为损耗光, 通过铥离子 $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ 受激辐射来消耗中间激发态, 使环形消耗区的纳米晶无法跃迁至更 1G_4 、 1D_2 等高激发态, 从而利用艾里斑中心的 455 nm 自发辐射蓝光构成超分辨图像。作者认为铥离子的掺杂浓度是该研究的关键。高掺杂浓度 (摩尔分数 8%) 有助于铥离子的交叉弛豫过程抑制自发辐射, 从而缩小自发辐射的光斑直径, 实现 28 nm 的空间分辨率 (图 4)。华南师范

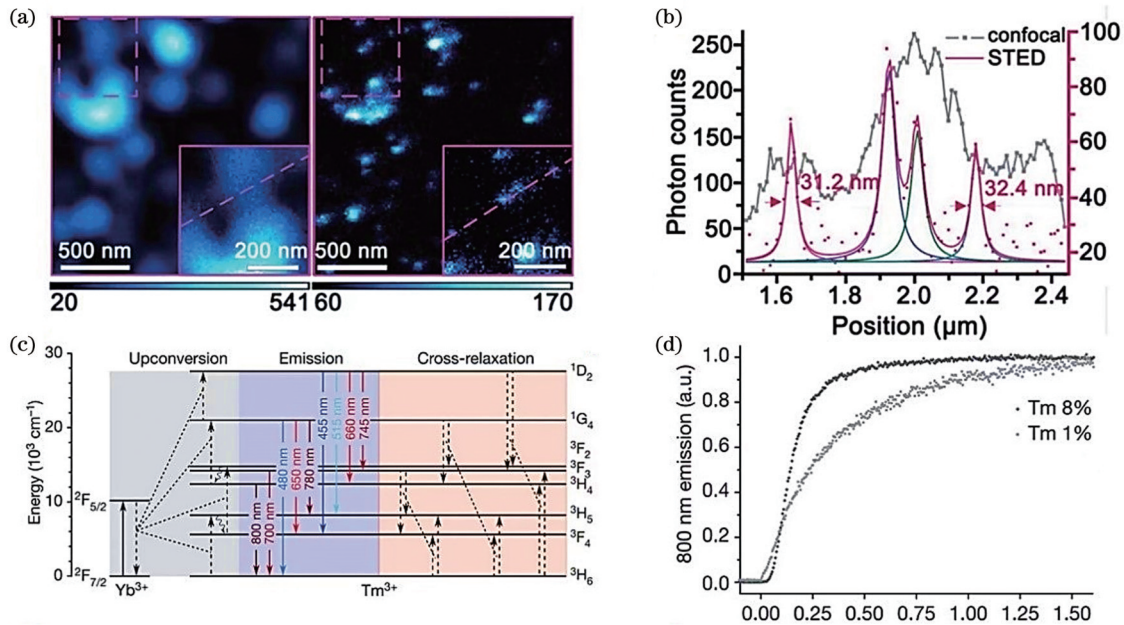


图 4 NaYF₄:Yb, Tm 稀土纳米晶的 STED 超分辨成像。(a), (b) 8% Tm³⁺ 掺杂的 13 nm 纳米晶共聚焦成像和 STED 超分辨光学成像; (c) 纳米晶在 980 nm 激发、808 nm 损耗下的超分辨光学成像机理图, 交叉弛豫显著提高了 Tm³⁺ 离子在 3H_4 能级的布居数, 而位于该能级的 Tm³⁺ 离子将以受激辐射回到基态; (d) Tm³⁺ 掺杂浓度对 800 nm 发光的上升时间的影响^[22]

Fig. 4 Upconversion-STED super-resolution imaging of NaYF₄: Yb, Tm nanocrystals. (a) Confocal (left) and super-resolution (right) images of 13-nm NaYF₄: Yb, 8% Tm nanocrystals; (b) intensity profiles between arrows across two nanocrystals in (a), showing FWHM of 32 nm after Gaussian fitting; (c) energy level diagram of Yb³⁺/Tm³⁺ co-doped upconverting nanocrystals including typical cross-relaxation pathways among Tm³⁺ emitters, where solid arrows indicate excitation and emission, curved arrows mean non-radiative relaxation, dashed arrows connected by dotted lines represent energy transfer processes; (d) transient response of upconverted emission measured at 800 nm from 8% and 1% Tm³⁺-doped nanocrystals after 980 nm excitation is switched on at time 0 ms^[22]

大学詹求强(Zhan)等^[23]也获得了铥离子高浓度掺杂(10%) β -NaYF₄:Yb,Tm 纳米晶的超分辨光学成像结果。对比铥离子各条跃迁谱线在 980 nm 单波长激发与 980,810 nm 双波长激发下的发光强度和衰减寿命,作者认为铥离子的¹D₂→³F₂辐射跃迁(810 nm)是最有效的激发态损耗途径。上转换纳米晶在 17.7 MW/cm²的 810 nm 环状光斑激发下损耗效率为 96%,成像分辨率达到 66 nm。此外,作者通过构筑能量迁移上转换机制的 β -NaGdF₄:Yb,Tm@NaGdF₄:Tb 纳米晶,实现了蓝光(Tm³⁺)和绿光(Tb³⁺)的双通道超分辨成像,最佳分辨率达到 82 nm。

在 STED 超分辨成像中,通常受激辐射所需的损耗激光功率只有远高于自发辐射的激发功率,才能确保环形光斑内的探针信号被充分耗尽,但这也引入了潜在的光致损伤风险。此外,不同类型发光探针所需的激发/损耗激光差异巨大,难以构筑多通道的超分辨成像光路。詹求强课题组 Guo 等^[24]根据稀土上转换纳米晶依赖敏化剂、激活剂两类掺杂离子的共性,提出了损耗敏化剂离子激发态从而损耗全类型激活剂离子发光进程的方法,建立了高效率、多通道的受激辐射诱导激发损耗技术。该研究选择铈离子作为铥、钬、镨、铽等发光离子的敏化剂,使用 740 nm 激发光与 1064 nm 损耗光,借助上转换过程的非线性特性使激活剂掺杂离子产生串级放大的激发态损耗。其中, β -NaYF₄:Nd,Yb,Er 与 β -NaYF₄:Nd,Yb,Ho 单颗粒纳米晶分别能达到 44 nm 与 76 nm 的成像分辨率。

稀土发光材料的发光寿命与有机荧光染料、半导体量子点有多个量级的差异。为避免扫描激发成像模式下产生拖尾信号,稀土上转换材料的 STED 超分辨技术一般设置 50~200 μ s 的像素采集时间。为提高此类成像方法的时间分辨率,詹求强团队与瑞典皇家理工学院 Liu 等合作,由 Peng 等^[25]优化了上转换纳米晶的掺杂浓度,利用高浓度掺杂的 β -NaYF₄@NaYbF₄:10%Tm 纳米晶增加铥离子的辐射跃迁速率,使本征发光寿命由 34.3 μ s 降至 7.5 μ s,发光强度则增强了 10 倍。与之相对应,在记录相同信号强度的前提下,超分辨扫描成像的像素采集时间可缩短至 10 μ s。

3.3 辐射差分显微成像

辐射差分超分辨显微技术的图像结果来自高斯光斑共聚焦扫描图像与环形光斑共聚焦扫描图像的差值算法处理,其优势在于对各类荧光标记探针的高兼容性。这项技术由浙江大学匡翠方教授团队(Kuang 等)^[26]在 2013 年率先发表。

詹求强课题组 Wu 等^[27]在 2017 年报道了 β -NaYF₄:Nd,Yb,Er@NaYF₄:Nd 上转换纳米晶的辐射差分超分辨显微成像研究。实验采集了纳米晶单颗粒在 808 nm 波长饱和激发下(10 MW/cm²)的 655 nm 发射峰信号,其中高斯光斑扫描图像中的发光信号半高峰宽为 430 nm,在扣除环形光斑负共聚焦扫描图像后,

单颗粒的发光信号半高峰宽可降至 174 nm。詹求强与深圳大学彭登峰等合作,由 Huang 等^[28]在 2018 年发表了技术改进的差分超分辨成像方法。他们将波长 940 nm 的高斯光斑激光和波长 808 nm 的环形光斑激光叠加后,同步扫描单颗粒分散的 β -NaYF₄:Er@NaYF₄@NaYF₄:Yb,Tm 上转换纳米晶图像。处于纳米晶内层独立亚晶格环境的铒离子和铥离子具有完全正交的激发-发射路径,因此单次共聚焦扫描就能获得差分算法所需的双通道显微图像。该研究最终实现了 54 nm 的单颗粒发光成像分辨率(图 5)。

金大勇团队 Chen 等^[29]基于环状光斑扫描激发上转换纳米晶的成像模式,提出了一种新型的上转换发射饱和超分辨显微成像技术。他们将波长 980 nm 的激发扫描光束调制为环状光斑,提高激发光功率,使 β -NaYF₄:Yb,Tm 纳米晶 800 nm 发射的上转换过程趋于饱和,因此共聚焦扫描单颗粒纳米晶获得的环状发光图像的中心黑域将有效缩小至稳定尺寸。稀土上转换纳米晶则位于发射光斑的中心黑域。利用该技术可以达到 50 nm 的单颗粒成像分辨率。

3.4 光子雪崩成像

光子雪崩是一种超高阶非线性的光子上转换机制。光子雪崩过程利用了稀土上转换材料中间激发态能级的长寿命特性,通过交叉弛豫机制使处于中间激发态的稀土离子数量雪崩式增加,同时采用中间激发态共振吸收频率的激光持续泵浦该材料,当激发功率超过某一阈值后,发光强度与激发强度的对应关系将呈现远高于正常多光子激发的非线性阶数。由于光学衍射效应,显微系统激发功率密度的峰值区域落在艾里斑的中心,这一极小区域内的稀土上转换纳米探针能够率先获得光子雪崩所需的激发功率,因此上转换材料的光子雪崩现象具有重大的超分辨成像应用价值。

2021 年, Lee 等^[30]首次报道了稀土上转换纳米晶的光子雪崩超分辨成像成果。研究采用 1064 nm 激光泵浦 β -NaYF₄:8%Tm@NaYF₄ 纳米晶,利用铥离子的高浓度掺杂效应促进其交叉弛豫过程,实现了铥离子波长 800 nm 的光子雪崩发光。作者认为常用的铽-铥离子双掺杂体系在 980 nm 波长激发下,能量转移上转换过程优势大于交叉弛豫,无法有效增加中间激发态铥离子的数量,因此选择铥离子单掺杂纳米晶作为光子雪崩研究的突破口。该研究基于纳米晶掺杂浓度和核壳尺寸的优化,单颗粒纳米晶光学成像分辨率达到了 70 nm,光子雪崩激发功率阈值在 10 kW/cm² 左右,非线性响应阶数为 26。詹求强课题组 Liang 等^[31]在 2022 年取得了稀土上转换材料光子雪崩超分辨成像的突破性进展。他们提出了名为能量迁移光子雪崩的新机制,将铽离子和镨离子作为储能单元,在波长 852 nm 激光泵浦下实现了多种激活剂掺杂离子的光子雪崩发光。其中,四层核壳结构 β -NaYF₄:Yb,Pr@NaYF₄:

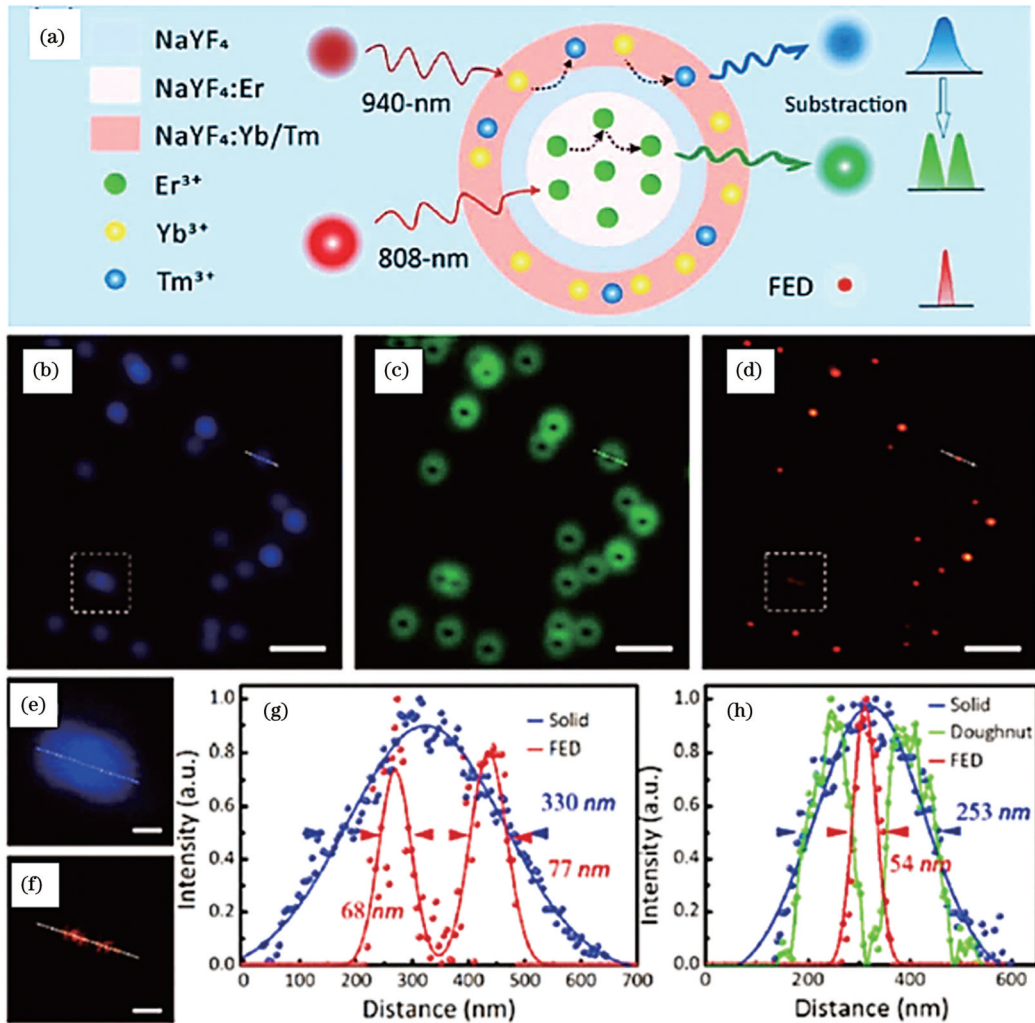


图5 正交激发-发射双通道的辐射差分超分辨成像。(a)上转换纳米晶单颗粒成像示意图,940 nm 波长高斯光斑激发通道产生铥离子¹D₂→³F₄和¹G₄→³H₆跃迁的蓝光信号(高斯光斑),808 nm 波长环形光斑激发通道产生铈离子²H_{11/2}→⁴I_{15/2}和⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}跃迁的绿光信号(环形光斑),求算双通道信号的空间信息差值即能缩小纳米晶的定位范围,获得超衍射极限的成像分辨率;(b)波长 940 nm 高斯光斑激发通道所采集的铥离子发光信号图像;(c)波长 808 nm 环形光斑激发通道所采集的铈离子发光信号图像;(d)基于上述图像差值计算获得的超分辨图像;(e),(f)对应(b)和(d)中方框区域的放大图像;(g)蓝线和红线分别对应(e)和(f)中虚线路径的发光信号强度归一化曲线;(h)蓝线、绿线和红线分别对应(b)~(d)中虚线路径的信号强度归一化曲线^[28]

Fig. 5 One-scan FED nanoscopy imaging of excitation orthogonalized NaYF₄:Er@NaYF₄:Yb,Tm nanocrystals. (a) Design layout of upconverting nanocrystals with orthogonalized dual excitation-emission. Er³⁺-doped NaYF₄ core can emit green emission under the first NIR laser excitation (808 nm, doughnut-shape laser beam) and blue emission can be generated from Yb³⁺/Tm³⁺-doped NaYF₄ shell through excitation of the second NIR laser (940 nm, Gaussian-shape beam). Resolution-enhanced image can be obtained by implementing subtraction of acquired solid and doughnut confocal images. (b) Blue channel image under Gaussian-shape 940 nm laser excitation. (c) Green channel image under doughnut-shape 808 nm laser excitation. (d) FED image with improved resolution. Scale bar of (b)–(d) is 1 μm. (e), (f) Magnified region indicated by white boxes in (b) and (d), respectively. Scale bar of (e) and (f) is 200 nm. (g) Corresponding normalized intensity plots along white dashed line in (e) and (f). (h) Normalized intensity profile plot (blue, green and red curves) along white dashed lines in (b)–(d), respectively^[28]

Yb, Tm@NaYF₄:Yb, Pr@NaLuF₄ 上转纳米晶在突破 120 kW/cm² 的激发功率阈值后,铥离子 452 nm 发光信号的非线性响应阶数为 46,单颗粒光学成像分辨率为 62 nm(图 6)。

4 微型激光器

4.1 纳米发光材料微型激光器

处于激发态的粒子受能量匹配的光子激励时,会

产生与入射光频率、相位、偏振态和传播方向完全相同的光子,这一物理现象就是受激辐射光放大,即激光。物质产生激光的重要前提是其能态分布发生反转(布居数反转),即激发态电子数大于基态电子数,从而使受激辐射概率高于受激吸收概率。激光工作物质的布居数反转过程通常发生在反射镜构成的谐振腔中(如法布里-珀罗谐振腔),自发辐射光子沿腔轴反复轰击工作物质,持续增加激发功率输入,直至工作物质的受

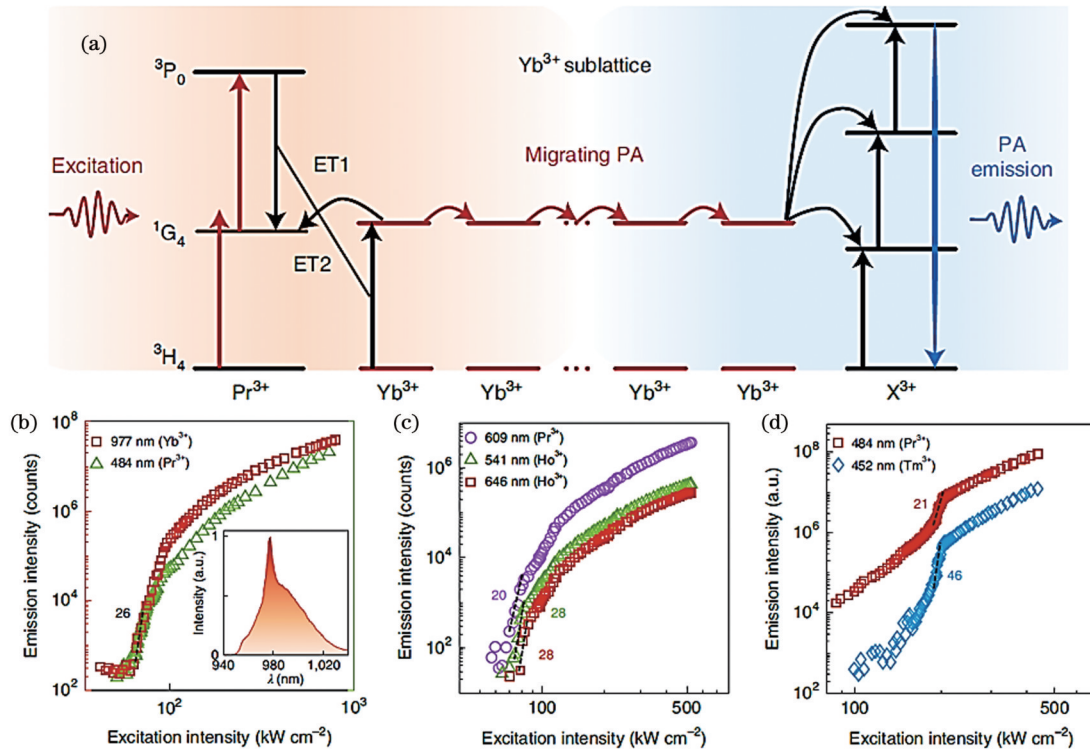


图 6 多层核壳结构上转换纳米晶的能量迁移光子雪崩发光现象。(a)在 852 nm 波长激发下,纳米晶内核共掺杂的镱离子与镨离子通过能量传递可协同实现光子雪崩发光,而纳米晶外层激活剂掺杂离子在雪崩镱离子的长距离敏化作用下,亦能产生光子雪崩;(b)~(d)不同亚晶格内掺杂离子发光强度与 852 nm 波长激发功率密度的对数坐标图^[31]

Fig. 6 Migrating photon avalanche (MPA) in core/shell upconverting nanoparticles. (a) MPA mechanism with different lanthanide emitters (X^{3+}). Through long-range propagation, a fraction of avalanching energy from Yb^{3+}/Pr^{3+} co-doped system can be migrated to X^{3+} via Yb^{3+} sublattice. (b) S-shaped emission intensity curve of $NaYF_4:Yb,Pr$ nanoparticles plotted versus excitation intensity under 852 nm CW Gaussian beam. Inset shows emission spectrum of Yb^{3+} with peak at 977 nm. (c) Emission intensity from Ho^{3+} at 541 and 646 nm and Pr^{3+} at 609 nm versus excitation intensity. (d) Emission intensity from Tm^{3+} at 452 nm and Pr^{3+} at 484 nm versus excitation intensity^[31]

激辐射光子产量超过吸收散射损耗。然而谐振腔镜面造价高昂,安装校准工艺难以匹配微型化器件。针对激光技术在高密度数据存储^[32]、超高速微处理器^[33]、纳米光刻^[34]、超分辨成像^[35]、微区光学传感^[36]等领域的战略价值,发展微型化、集成化、可调谐的激光材料与器件势在必行。

将化学合成所得的纳米发光材料与微纳加工所得的光学谐振腔相结合,是构筑微纳尺度激光器件的常用策略。大量研究表明,半导体量子点^[37]、荧光染料^[38]、稀土发光纳米材料^[39]都能作为光学增益材料产生激光。然而,使量子点与荧光染料布居数反转的条件较为苛刻,通常需要超短脉冲激光作为泵浦光源才能抑制非辐射俄歇复合^[40]及三线态聚集^[41]。相比较而言,稀土发光纳米材料的激发态寿命长,相位无需严格匹配,通过低功率连续激光泵浦便能实现布居数反转。因此,选择稀土上转换发光纳米材料作为增益介质,同时以近红外激光为泵浦光源,将有效降低光致电离对激光元器件的损伤,并且能够实现大跨度的激光波长切换。

目前微纳激光可选用的光学微腔类型主要包括分

布式布拉格反射镜微腔、二维光子晶体微腔、回音壁模式微腔、金属等离子体微腔以及单颗粒微纳晶体微腔^[42]。其中,回音壁模式微腔在品质因子、模体积、激光阈值、加工成本、材料兼容性等方面的综合优势明显,本节所介绍的稀土上转换微纳激光器件研究大多采用了这一设计模式^[43]。

4.2 回音壁模式微型激光

回音壁模式微腔激光器利用了光在高折射率介质与低折射率介质界面的全反射效应,将光以行波模式囚禁于微米尺度的闭合腔体内,通过闭环振荡提高增益^[44]。为减少光子散射损失,回音壁微腔大多采用球体、圆盘等平滑构型,例如微球、微盘、微环芯、微圆柱等设计^[45]。玻璃、无机晶体、高分子聚合物等都可以用来制备高品质因子的回音壁微腔。该技术目前的主要挑战在于,泵浦激光的热效应会改变腔体材料的折射率和形状,造成器件性能的波动^[46]。因此,如何降低回音壁激光的激发阈值,减小光致热效应,是上转换材料微型激光器研究的关注点^[47]。

香港理工大学余兆丰团队 Zhu 等^[48]2013 年报道了由 $\beta-NaYF_4:Yb,Er@NaYF_4$ 纳米颗粒与二氧化硅树脂

混合固化形成的瓶状回音壁谐振腔激光器。该瓶状谐振腔直径 80 μm , 围绕光纤固定, 以 kW/cm^2 量级的 980 nm 激光从自由空间泵浦。作者关注能否通过减少有效泵浦时间来降低光致热效应。所用纳米颗粒在脉宽 6 ns、间隔 10 ns、频率 10 Hz 的三脉冲激光泵浦下, 自发辐射强度已非常接近相同功率连续激光泵浦的结果。使用该脉冲模式泵浦回音壁激光器, 测得 407、540、655 nm 波段处的多模激光发射阈值分别为 8.5、5.5、6.5 kW/cm^2 。2016 年余兆丰团队与香港城市大学王锋团队合作, 由 Chen 等^[49]发表了紫外发射的回音壁上转换微型激光。三层核壳结构限域传能的 $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Tm,Gd@NaYF}_4$ 纳米颗粒被封装于直径 75 μm 的瓶状二氧化硅回音壁谐振腔内, 在脉宽 6 ns 的五脉冲 980 nm 激光泵浦下, 铥离子的五光子上转换激发态可以敏化钷离子产生深紫外区 311 nm 的多模激光信号, 品质因子高达 2800。

聚苯乙烯微球易于批量合成与尺寸控制, 形状接近完美球体, 无需复杂的微纳加工设备, 因此被广泛用于构筑回音壁微型激光。2018 年, Fernandez-Bravo 等^[50]报道将 $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Tm@NaGdF}_4$ 上转换纳米颗粒吸附于直径 5 μm 的聚苯乙烯球表面, 采用铥离子非共振吸收的 1064 nm 连续激光泵浦微腔, 检测到 450 nm 与 800 nm 的连续激光出射。这项研究采用的泵浦激光波长与增益材料本征吸收峰 (800 nm) 并未重合, 因此减缓了连续激发下的热效应问题。在波长 1064 nm 非共振激发下, 纳米颗粒铥离子的布居数反转依赖于类似光子雪崩的能量循环过程: 初始阶段极少量的高激发态铥离子与相邻基态铥离子发生交叉弛豫, 使中间激发态 ($^3\text{F}_4$) 铥离子数量非线性增长, 然后通过激发态吸收到达 $^3\text{H}_4$ 、 $^1\text{G}_4$ 等高能级。统计显示, 这类非共振激发的回音壁模式上转换连续激光器的平均激发阈值为 44 kW/cm^2 , 而最低激发阈值约为 14 kW/cm^2 , 品质因子在 $10^3\sim 10^4$ 之间。2020 年, 悉尼科技大学的周佳佳与金大勇团队合作, 由 Shang 等^[51]同样以 5 μm 直径的聚苯乙烯球作为微腔, 并利用含铥上转换纳米晶的交叉弛豫能量循环机制, 实现了最低泵浦阈值为 150 W/cm^2 、波长 800 nm 的连续激光。与 Fernandez-Bravo 等工作的区别在于, Shang 等以 980 nm 波长连续激光对上转换纳米晶回音壁激光器进行了共振激发。他们系统考察了 $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Tm}$ 纳米晶的掺杂浓度、颗粒尺寸与回音壁模式激光的工作阈值、品质因子的半定量关系。他们还发现, 吸附于聚苯乙烯球表面的单枚直径 43 nm 的 $\text{NaYF}_4\text{:Yb,Tm}$ 纳米晶, 也能够回音壁模式下产生激光信号。同年, 美国劳伦斯伯克利国家实验室 Liu 等^[52]发表了 $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Tm@NaGdF}_4$ 上转换纳米晶与聚苯乙烯球微腔的耦合组装方式研究。他们通过表面活性剂油酸用量调节微腔外层纳米晶的沉积厚度, 证明了亚单层吸附 (留有少量空隙) 的上转换纳米晶作为增益层时激光产生的阈

值最低。此外, 在聚苯乙烯球微腔表面组装纳米晶后再以原子层沉积法包裹 20 nm 厚的二氧化钛, 可以进一步降低回音壁激光器的阈值功率并提高品质因子。2021 年北京严纯华课题组 Yang 等^[53]发表了上转换纳米晶-聚苯乙烯球微型激光器的进一步优化成果。在波长 980 nm 连续激光的共振泵浦下, 来自 $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:Yb,Tm@NaGdF}_4$ 纳米晶增益层的 800 nm 波长出射激光的泵浦阈值降至 4 W/cm^2 , 品质因子高达 10^3 。这一泵浦阈值已非常接近生物安全的近红外光辐射剂量标准。利用相同的回音壁共振腔设计, 该团队实现了含 Tm^{3+} 、 Er^{3+} 、 Ho^{3+} 的上转换纳米颗粒在全可见光谱范围内的低阈值激光出射, 如图 7 所示。他们还定量考察了高功率泵浦热效应对回音壁微型激光的性能扰动。在 345 W/cm^2 高功率密度激光泵浦下连续运行 6 h 的过程中, 回音壁微型激光器原本 800 nm 的出射信号发生了 6 nm 的蓝移, 且在微腔冷却后发射波长并未恢复原位, 表明苯乙烯球的化学组分或者球体形貌发生了不可逆的改变。

高折射率无机物也是加工回音壁微腔激光器的理想基质, 并且可以结合光刻工艺实现片上集成。2019 年哈尔滨工业大学 Jin 等^[54]报道了微盘回音壁模式上转换紫外激光器的加工调控方法。该研究选用 $\text{LiYbF}_4\text{:Tm@LiYbF}_4\text{:LiYF}_4$ 三重核壳结构上转换纳米颗粒为增益材料, 利用铥离子高浓掺杂的内核与中间层亚晶格共同促进铥离子的五光子上转换效率。激光器以光刻加工的二氧化硅圆盘作为回音壁谐振腔, 通过改变纳米晶在谐振腔顶部的旋涂沉积厚度 (130 nm) 调节波导效应, 实现激光器在紫外波段单一的 289 nm 波长发射输出。研究还发现, 上转换紫外出射激光的模式数目随着微盘谐振腔的直径单调递减, 在直径 10 μm 以下呈现为单模激光。

针对纳米颗粒吸附在回音壁微腔表面引起的粗糙结构光散射损耗问题, 韩国成均馆大学 Moon 等^[55]研究了上转换纳米颗粒熔融微球的回音壁模式激光器。他们将溶液相制备的 $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Tm@SiO}_2$ 颗粒干燥聚集后粘附于透射电镜 (TEM) 铜网, 再使用 3 MW/cm^2 的 980 nm 波长激光加热熔融颗粒, 冷却凝固后获得表面纳米级光滑且各向同性的无定形材质微米球。该微球谐振腔在 980 nm 波长激发下的激光出射阈值仅为 4.7 W/cm^2 。需要指出的是, 上转换纳米颗粒经熔融凝固后, 微观结构类似于无序的玻璃态, 无法精确描述各掺杂离子的能量传递转移过程。华南理工大学的董国平团队 Ouyang 等^[56]曾报道过类似材质的回音壁模式微型上转换激光器。将二氧化硅粉末与稀土金属盐在 1000 $^\circ\text{C}$ 下熔融反应得到微晶玻璃 (又称玻璃陶瓷), 该玻璃材料中内含原位生成 $\text{NaYF}_4\text{:Er}$ 纳米晶。切割打磨后便能获得一体化的回音壁微型激光器。

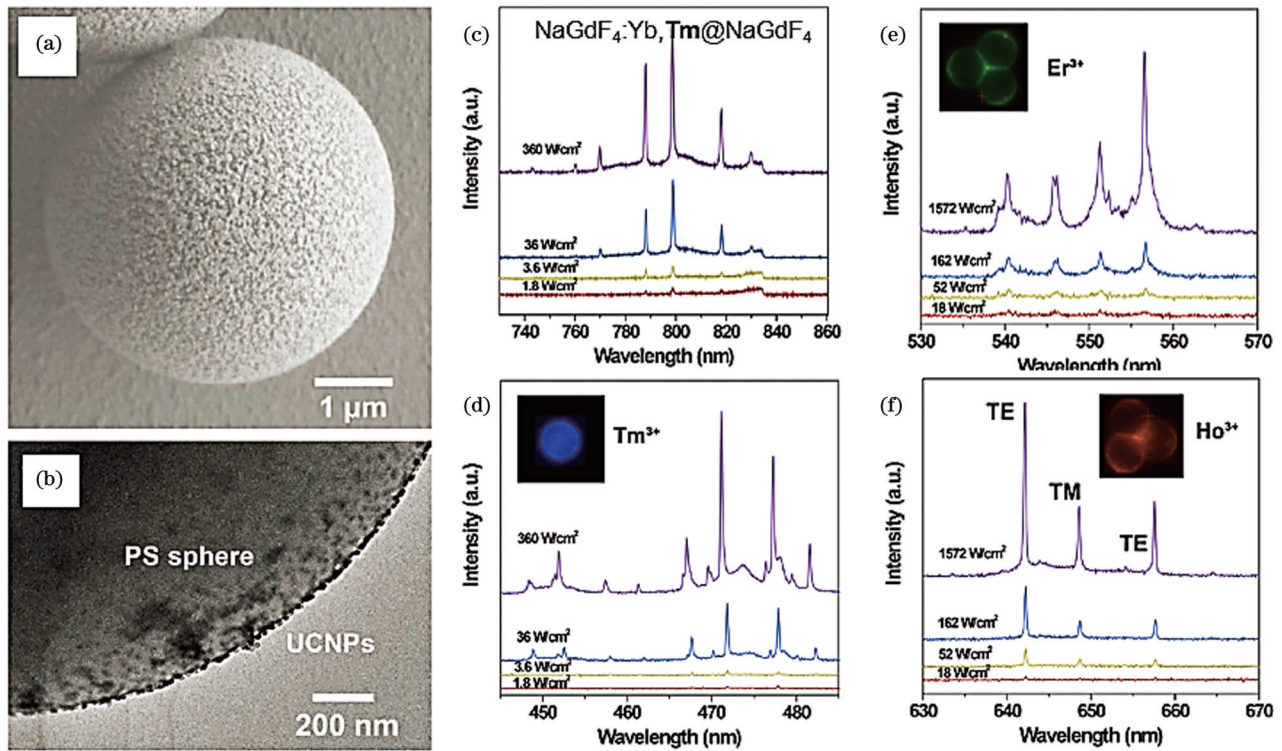


图7 基于5 μm聚苯乙烯微球构筑的回音壁微型上转换激光器及其在980 nm激光泵浦下,不同上转换纳米晶增益层的激光出射光谱。(a),(b)包覆β-NaGdF₄:Yb, Tm@NaGdF₄纳米晶后微球谐振腔的SEM与透射电镜(TEM)图像;(c)含铥纳米晶的近红外区发射光谱;(d)含铥纳米晶的蓝光区发射光谱;(e)含铒纳米晶的绿光区发射光谱;(f)含钬纳米晶的红光区发射光谱^[53]

Fig. 7 Whispering gallery mode (WGM) lanthanide upconverted microlasers spanning visible spectrum to near-infrared. (a), (b) SEM (a) and transmission electron microscopy (TEM) (b) images of polystyrene (PS) microspheres absorbed with β-NaGdF₄: Yb, Tm@NaGdF₄ upconverting nanoparticles (20–30 nm in thickness). (c) Pump power-dependent emission spectra of β-NaGdF₄: Yb, Tm@NaGdF₄-absorbed PS microspheres. (d)–(f) Pump power-dependent upconverting emission spectra of Tm³⁺ (blue bands) (d), Er³⁺ (green bands) (e), and Ho³⁺ (red bands) (f) from microsphere WGM microlasers^[53]

4.3 其他微型谐振腔激光器

金属纳米颗粒的等离激元共振效应可将光波束缚在远小于波长尺度的空间内,类似于聚焦电磁场的热点。当位于热点的发光中心离子吸收频率与等离激元共振频率重叠时,热点就能作为纳米谐振腔产生激光发射。Kataria等^[57]在β-NaYF₄:Yb,Er@NaYF₄上转换纳米晶表面修饰带巯基的二氧化硅壳层,利用化学吸附作用依次将纳米晶与直径100 nm和10 nm的金纳米球自组装,获得了“金-稀土-金”分层复合的卫星纳米结构。处于中间层的上转换纳米晶借助金纳米球间隙的等离激元微腔激发实现布居数反转,在980 nm波长连续激光泵浦下产生540 nm波长的随机激光,最低泵浦阈值为60 W/cm²。然而,金属纳米颗粒等离激元的共振谱峰较宽,等离激元热点的谐振腔品质因子较低,无法与窄带吸收/窄带发射的稀土发光材料构成高效的共振耦合。针对这一局限,Fernandez-Bravo等^[58]利用银纳米柱阵列的等离激元晶格共振模式(窄带谱峰)与β-NaYF₄:Yb,Er@NaYF₄上转换纳米颗粒耦合,在980 nm波长连续激光的泵浦下,波长650 nm的上转换激光出射最低泵浦阈值仅为29 W/cm²。研究还发现,调节银纳米柱阵列的周期间距,小幅改变等

离激元晶格共振波长后,上转换纳米颗粒的激光发射波长也将随晶格共振波长一同移动。该类等离激元谐振腔激光器因此能够在稀土离子的本征发射谱带范围内精准调控激光工作波长,实现品质因子约为200的单模激光。

稀土发光晶体材料的高折射率使得具有规则外形的微米晶也能成为光子谐振腔。2017年,余兆丰团队Wang等^[59]将β-NaYF₄:Yb,Er,Tm棒状微米晶作为回音壁共振腔,通过掺杂离子浓度调控微米晶在654、540、450 nm波段处的上转换激光出射强度。进一步通过调控微米晶谐振腔直径,缩小各波段的激光阈值功率差异,最终在980 nm波长纳秒激光泵浦下获得了单模白色激光信号。

5 总结与展望

本文总结了当前稀土上转换发光材料在单颗粒偏振光谱、单颗粒光学超分辨成像以及颗粒聚集体微型激光器方面的光物理研究进展。关于上转换材料激发/发射的偏振性质研究,目前学者们已经构建了群论、结构化学与实验观测结果的理论联系,但应用仍局限于单颗粒的微观角度探测和聚集组装颗粒的多维成

像。未来还需要继续优化稀土发光微纳材料的合成控制技术,提高稀土离子的斯塔克能级裂分程度与偏振度,从而拓展与光子信息学领域相关的微型器件高端应用。在上转换单纳米晶超分辨成像研究方面,以应用需求为导向,应当继续深入亚晶格局域结构与光物理性质的构效关系研究,提高上转换效率;调控发光寿命与光子雪崩上升等待时域,从而改善时间分辨率;此外,尝试多种发光材料复合,开发尺寸更小且发光效率保持在较高水平的上转换探针材料,努力实现 10 nm 尺度的光学分辨率。在微型激光器研究中,学者们在激光出射波长选择、激发阈值调节、激光模式数量控制等方面已获得初步成果,但目前研究大多采用了自由空间远场激发与检测的体系,与集成光路的应用需求有待磨合兼容。此外,上转换纳米晶与谐振腔耦合结构的精准度、稳定性引起的器件性能波动问题仍有待解决。需要化学合成、微纳加工与理论计算等环节协同探索优化,发展标准化的工艺流程,最终实现可集成微纳激光器的批量制造。

参 考 文 献

- [1] Qin X, Liu X W, Huang W, et al. Lanthanide-activated phosphors based on 4f-5d optical transitions: theoretical and experimental aspects[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(5): 4488-4527.
- [2] Zheng B Z, Fan J Y, Chen B, et al. Rare-earth doping in nanostructured inorganic materials[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(6): 5519-5603.
- [3] Zhao J X, Chen B, Wang F. Shedding light on the role of misfit strain in controlling core-shell nanocrystals[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(46): 2004142.
- [4] Zhou B, Shi B Y, Jin D Y, et al. Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(11): 924-936.
- [5] Dong H, Du S R, Zheng X Y, et al. Lanthanide nanoparticles: from design toward bioimaging and therapy[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(19): 10725-10815.
- [6] Zhou J, Liu Q, Feng W, et al. Upconversion luminescent materials: advances and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(1): 395-465.
- [7] Liu Y S, Tu D T, Zhu H M, et al. Lanthanide-doped luminescent nanoprobe: controlled synthesis, optical spectroscopy, and bioapplications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(16): 6924-6958.
- [8] Zhang Y, Zhu X H, Zhang Y. Exploring heterostructured upconversion nanoparticles: from rational engineering to diverse applications[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(3): 3709-3735.
- [9] Sayre E V, Freed S. Spectra and quantum states of the europic ion in crystals. II. Fluorescence and absorption spectra of single crystals of europic ethylsulfate nonahydrate[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1956, 24(6): 1213-1219.
- [10] Zhou J J, Chen G X, Wu E, et al. Ultrasensitive polarized upconversion of Tm^{3+} - Yb^{3+} doped β - NaYF_4 single nanorod[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(5): 2241-2246.
- [11] Chen P, Song M, Wu E, et al. Polarization modulated upconversion luminescence: single particle vs. few-particle aggregates[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(15): 6462-6466.
- [12] Yang D D, Peng Z X, Zhan Q Q, et al. Anisotropic excitation polarization response from a single white light-emitting β - NaYF_4 : Yb^{3+} , Pr^{3+} microcrystal[J]. *Small*, 2019, 15(43): 1904298.
- [13] Yang D D, Peng Z X, Guo X, et al. Tunable light polarization information from single upconverting fluoride microcrystal[J]. *Advanced Optical Materials*, 2021, 9(13): 2100044.
- [14] Kim J, Chacón R, Wang Z J, et al. Measuring 3D orientation of nanocrystals via polarized luminescence of rare-earth dopants[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 1943.
- [15] Lyu Z Y, Dong H, Yang X F, et al. Highly polarized upconversion emissions from lanthanide-doped LiYF_4 crystals as spatial orientation indicators[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(46): 11288-11294.
- [16] Rodra-Guez-Sevilla P, Labrador-Paez L, Wawrzyńczyk D, et al. Determining the 3D orientation of optically trapped upconverting nanorods by *in situ* single-particle polarized spectroscopy[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(1): 300-308.
- [17] Rodriguez-Sevilla P, Zhang Y H, de Sousa N, et al. Optical torques on upconverting particles for intracellular microrheometry[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(12): 8005-8014.
- [18] Green K K, Wirth J, Lim S F. Nanoplasmonic upconverting nanoparticles as orientation sensors for single particle microscopy[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 762.
- [19] Kim J, Michelin S, Hilbers M, et al. Monitoring the orientation of rare-earth-doped nanorods for flow shear tomography[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(9): 914-919.
- [20] Jin D Y, Xi P, Wang B M, et al. Nanoparticles for super-resolution microscopy and single-molecule tracking[J]. *Nature Methods*, 2018, 15(6): 415-423.
- [21] Dong H, Sun L D, Yan C H. Lanthanide-doped upconversion nanoparticles for super-resolution microscopy[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2021, 8: 619377.
- [22] Liu Y J, Lu Y Q, Yang X S, et al. Amplified stimulated emission in upconversion nanoparticles for super-resolution nanoscopy[J]. *Nature*, 2017, 543(7644): 229-233.
- [23] Zhan Q Q, Liu H C, Wang B J, et al. Achieving high-efficiency emission depletion nanoscopy by employing cross relaxation in upconversion nanoparticles[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 1058.
- [24] Guo X, Pu R, Zhu Z M, et al. Achieving low-power single-wavelength-pair nanoscopy with NIR-II continuous-wave laser for multi-chromatic probes[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 2843.
- [25] Peng X Y, Huang B R, Pu R, et al. Fast upconversion super-resolution microscopy with 10 μs per pixel dwell times[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(4): 1563-1569.
- [26] Kuang C F, Li S, Liu W, et al. Breaking the diffraction barrier using fluorescence emission difference microscopy[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 1441.
- [27] Wu Q S, Huang B R, Peng X Y, et al. Non-bleaching fluorescence emission difference microscopy using single 808-nm laser excited red upconversion emission[J]. *Optics Express*, 2017, 25(25): 30885-30894.
- [28] Huang B R, Wu Q S, Peng X Y, et al. One-scan fluorescence emission difference nanoscopy developed with excitation orthogonalized upconversion nanoparticles[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(45): 21025-21030.
- [29] Chen C H, Wang F, Wen S H, et al. Multi-photon near-infrared emission saturation nanoscopy using upconversion nanoparticles[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 3290.
- [30] Lee C, Xu E Z, Liu Y W, et al. Giant nonlinear optical responses from photon-avalanching nanoparticles[J]. *Nature*, 2021, 589(7841): 230-235.
- [31] Liang Y S, Zhu Z M, Qiao S Q, et al. Migrating photon avalanche in different emitters at the nanoscale enables 46th-order optical nonlinearity[J]. *Nature Nanotechnology*, 2022, 17(5): 524-530.
- [32] Hill M T, Gather M C. Advances in small lasers[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(12): 908-918.
- [33] Smit M, van der Tol J, Hill M. Moore's law in photonics[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2012, 6(1): 1-13.
- [34] Ma R M, Oulton R F. Applications of nanolasers[J]. *Nature*

- Nanotechnology, 2019, 14(1): 12-22.
- [35] Cho S, Humar M, Martino N, et al. Laser particle stimulated emission microscopy[J]. Physical Review Letters, 2016, 117(19): 193902.
- [36] Stockman M I. Nanoplasmonic sensing and detection[J]. Science, 2015, 348(6232): 287-288.
- [37] Schäfer J, Mondia J P, Sharma R, et al. Quantum dot microdroplet laser[J]. Nano Letter, 2008, 8(6): 1709-1712.
- [38] Qian S X, Snow J B, Tzeng H M, et al. Lasing droplets: highlighting the liquid-air interface by laser emission[J]. Science, 1986, 231(4737): 486-488.
- [39] Sandoghdar V, Treussart F, Hare J, et al. Very low threshold whispering-gallery-mode microsphere laser[J]. Physical Review A, 1996, 54(3): R1777-R1780.
- [40] Park Y S, Bae W K, Baker T, et al. Effect of auger recombination on lasing in heterostructured quantum dots with engineered core/shell interfaces[J]. Nano Letters, 2015, 15(11): 7319-7328.
- [41] Kuehne A J C, Gather M C. Organic lasers: recent developments on materials, device geometries, and fabrication techniques[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(21): 12823-12864.
- [42] Zhi Y Y, Yu X C, Gong Q H, et al. Single nanoparticle detection using optical microcavities[J]. Advanced Materials, 2017, 29(12): 1604920.
- [43] Chen X, Sun T Y, Wang F. Lanthanide-based luminescent materials for waveguide and lasing[J]. Chemistry: an Asian Journal, 2020, 15(1): 21-33.
- [44] 杨礼铨, 于佳鑫. 基于微球腔的回音壁模式激光的最小尺寸研究[J]. 光学仪器, 2021, 43(4): 28-32.
Yang L Q, Yu J X. Study on the minimum size of whispering gallery mode laser based on microsphere cavity[J]. Optical Instruments, 2021, 43(4): 28-32.
- [45] He L N, Özdemir Ş K, Yang L. Whispering gallery microcavity lasers[J]. Laser & Photonics Reviews, 2013, 7(1): 60-82.
- [46] 王梦宇, 刘霁阳, 李远松, 等. 封装型回音壁模式光学微腔器件稳定性研究[J]. 中国激光, 2022, 49(17): 1713002.
Wang M Y, Liu J Y, Li Y S, et al. Research on stability of packaged optical microresonator device based on whispering-gallery mode[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(17): 1713002.
- [47] 温钦, 周恒, 邱昆. 回音壁模式光学微腔的模式激发效率研究[J]. 光通信技术, 2021, 45(7): 33-36.
Wen Q, Zhou H, Qiu K. Research on mode excitation efficiency of whispering gallery mode optical microcavity [J]. Optical Communication Technology, 2021, 45(7): 33-36.
- [48] Zhu H, Chen X, Jin L M, et al. Amplified spontaneous emission and lasing from lanthanide-doped up-conversion nanocrystals[J]. ACS Nano, 2013, 7(12): 11420-11426.
- [49] Chen X, Jin L M, Kong W, et al. Confining energy migration in upconversion nanoparticles towards deep ultraviolet lasing[J]. Nature Communications, 2016, 7: 10304.
- [50] Fernandez-Bravo A, Yao K Y, Barnard E S, et al. Continuous-wave upconverting nanoparticle microlasers[J]. Nature Nanotechnology, 2018, 13(7): 572-577.
- [51] Shang Y F, Zhou J J, Cai Y J, et al. Low threshold lasing emissions from a single upconversion nanocrystal[J]. Nature Communications, 2020, 11: 6156.
- [52] Liu Y W, Teitelboim A, Fernandez-Bravo A, et al. Controlled assembly of upconverting nanoparticles for low-threshold microlasers and their imaging in scattering media[J]. ACS Nano, 2020, 14(2): 1508-1519.
- [53] Yang X F, Lyu Z Y, Dong H, et al. Lanthanide upconverted microlasing: microlasing spanning full visible spectrum to near-infrared under low power, CW pumping[J]. Small, 2021, 17(41): 2103140.
- [54] Jin L M, Wu Y K, Wang Y J, et al. Mass-manufactured lanthanide-based ultraviolet B microlasers[J]. Advanced Materials, 2019, 31(7): 1807079.
- [55] Moon B S, Lee T K, Jeon W C, et al. Continuous-wave upconversion lasing with a sub-10 W cm⁻² threshold enabled by atomic disorder in the host matrix[J]. Nature Communications, 2021, 12: 4437.
- [56] Ouyang T C, Kang S L, Zhang Z S, et al. Microlaser output from rare-earth ion-doped nanocrystal-in-glass microcavities[J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(21): 1900197.
- [57] Kataria M, Yadav K, Nain A, et al. Self-sufficient and highly efficient gold sandwich upconversion nanocomposite lasers for stretchable and bio-applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(17): 19840-19854.
- [58] Fernandez-Bravo A, Wang D Q, Barnard E S, et al. Ultralow-threshold, continuous-wave upconverting lasing from subwavelength plasmons[J]. Nature Materials, 2019, 18(11): 1172-1176.
- [59] Wang T, Yu H, Siu C K, et al. White-light whispering-gallery-mode lasing from lanthanide-doped upconversion NaYF₄ hexagonal microrods[J]. ACS Photonics, 2017, 4(6): 1539-1543.

Studies on Photophysical Properties of Nanoscale and Microscale Rare-Earth-Doped Upconverting Materials

Deng Zeyu^{1,2}, Yang Xiaohan^{1,2}, Zhang Jinwen^{1,2}, Zhao Haoran^{1,2}, Han Yihang^{1,2},
Dong Hao², Shen Jie^{1*}

¹School of Materials Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;

²College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract

Significance Rare earth (RE) doped luminescent materials are essentially important for application and research purposes due to their diverse optical properties. Rare-earth-doped upconverting materials, in particular, have piqued the majority of research interest from physics, chemistry, material engineering, biomedicine, and related fields. Photon upconversion refers to a nonlinear optical mechanism that converts two or more low-energy photons into one high-energy photon. The ladder-like energy levels rising from 4f electron configurations of lanthanide ions could stabilize both intermediate and high excited states for photon upconversion. Thus, the upconverting luminescent efficiency of lanthanide compounds could be several orders of magnitude higher than that of two-photon absorption and second harmonic generation mechanisms. Distinct from common phosphors with Stokes-shift photoluminescence, rare-

earth-doped upconverting materials exhibit intrinsic anti-Stokes shifts between emission and excitation bands. It means that upconverting photon signals and background noises have little overlap in luminescent spectra. Taking advantage of sophisticated nanochemistry methods, people have prepared various rare-earth-based upconverting nanoparticles and developed upconverting luminescent probes for biomedical imaging applications. Many systematic review articles have discussed upconverting nanomaterials in aspects of structural design, chemical preparation, surface modification, biomolecular labeling, and imaging settings. The general merits of upconverting nanoparticles and related bio-probes, such as low autofluorescence and large imaging depth, are well known to multidisciplinary researchers. However, pioneer applications of upconverting materials face some new challenges, including single nanoparticle detection, multi-dimensional signal coding, novel micro-device conception, and so on. To meet these challenges, researchers need to thoroughly understand and rationally engineer the photophysics properties of nano- and micro-sized upconverting materials. Herein, we attempt to archive recent upconversion photophysics studies on rare-earth-doped materials below the micron scale. More specifically, this review article focuses on luminescent polarization, super-resolution luminescent imaging, and microcavity coupling of rare-earth-doped upconverting materials. These photophysical achievements could help our readers expand the frontier of photon upconversion applications.

Progress The intrinsic characteristics of photon upconversion include excitation and emission wavelengths, intensity ratios of multi-bands, excited state lifetimes, and polarization. However, luminescent polarization is rarely studied, because it necessitates the use of single particle spectroscopy or collective particles in uniform self-assembly. The research achievements on upconverting polarization properties are summarized firstly. In 2013, Qiu *et al.* reported the polarized emission behavior of a single NaYF_4 : RE nanorod. They demonstrated that the emissive polarization characteristics were determined by crystal local symmetry rather than the aspect ratio of the nanorod. Later, Qiu *et al.* discovered that the polarized orientation of the photoexcitation beam had a key effect on the upconverting emission intensity of a single particle. These studies established the paradigm of single particle polarized spectroscopy for upconverting materials. Researchers used polarized spectroscopy to identify the spatial orientations of upconverting particles, control their orientations via dipolar interactions, and sense local environment motions. Thus, luminescent polarization should be recognized as an important signal channel to increase the informational dimensions of upconverting materials.

Super-resolution microscopy aims to visualize subcellular details beyond the photon diffraction limit in non-invasive and real-time ways. Rare-earth-doped upconverting nanoparticles, characterized by high photostability and large anti-Stokes shifts, have shown excellent performance in microscopy probing. So the developments in upconverting super-resolution microscopy based on recent progress in chemical synthesis and microscopy photophysics are summarized next. Jin *et al.* realized low-power stimulated emission depletion (STED) of highly-doped Tm^{3+} in a single upconverting nanoparticle and obtained an imaging resolution of 28 nm. Zhan *et al.* reported a multi-color upconverting super-resolution method by depleting the excitation state of upconverting sensitizer Nd^{3+} ions. Zhan *et al.* also improved the fluorescence emission difference (FED) method by using multi-core/shell upconverting nanoparticles with orthogonal excitation and emission bands. The one-scan microscopy image had a resolution of 54 nm. Schuck *et al.* demonstrated room-temperature photon-avalanching of a single upconverting nanoparticle pumped by a continuous wave (CW) laser for the first time. The 26th-power nonlinearity of photon-avalanching resulted in a sub-70-nm resolution under single-beam confocal scanning. Zhan *et al.* introduced an upconverting energy migration process into the photon-avalanching of lanthanide-doped nanoparticles, which improved avalanching nonlinearity and imaging resolution to 46th-power and 62 nm, respectively.

Micro lasers are promising reinforcements for integrated optical circuits, quantum physics, and bio-sensing. The major challenge of micro lasers comes from energy losses in miniaturized optical cavities, which induce increasing pumping powers to reach the lasing threshold. The progress made with whispering-gallery mode micro-resonators for upconverting micro lasers is summarized thirdly. Schuck *et al.* coupled energy-looping upconversion of Tm^{3+} -doped nanoparticles to whispering-gallery modes of polystyrene microspheres. The coupled microsphere resonator realized CW upconverted lasing under excitation power as low as $14 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Yan *et al.* further decreased the pumping threshold power of microsphere upconverting lasers to $4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. They successfully coupled the same whispering-gallery mode microsphere cavity to $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, and $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ doped nanoparticles for multi-band lasing spanning the full visible spectrum.

Conclusions and Prospects In this review, we discussed the photophysics studies on nano- and micro-sized upconversion materials. These photophysical discoveries in rare-earth-doped upconverting materials, such as crystal field-dependent polarization, photon-avalanching nonlinearity, and microcavity-coupled lasing, lay the groundwork for the development of new applications. However, the photon upconversion of lanthanide phosphors has not been fully unraveled at the nanoscale and beyond. We still lack tools and methods to investigate the upconversion polarization of a single nanocrystal and upconversion lasing in a nanocavity. We hope that more interdisciplinary researchers will join us to advance the related research.

Key words materials; rare-earth-doped upconverting luminescence; luminescent polarization; super-resolution imaging; micro laser