

# 激光与光电子学进展

## 稀土离子掺杂材料的光偏振特性研究进展

杨丹丹<sup>1</sup>, 董国平<sup>1\*</sup>, 邱建荣<sup>2\*\*</sup>

<sup>1</sup>华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640;

<sup>2</sup>浙江大学光电科学与工程学院, 浙江 杭州 310027

**摘要** 低维微/纳材料具有高度的各向异性,表现出显著的光偏振特性,在液晶显示背光、可见光通信、光电探测、光学量子计算、医学治疗和超分子手性控制等诸多领域具有良好的应用前景。稀土离子掺杂材料在形貌、尺寸、胶体单分散性及发光过程等方面实现了精确可控,为探究稀土离子的光偏振特性奠定了基础。目前,已经探测到多种稀土离子在不同结构中的光偏振特性。简要归纳了稀土离子掺杂材料的光偏振特性的相关研究工作,根据偏振光的分类,主要介绍了稀土离子在不同结构中发光的线偏振特性和圆偏振特性,对这两种偏振特性的影响因素及其与结构之间的关系进行了深入的分析与讨论,总结了稀土离子掺杂材料的光偏振特性在不同领域的应用前景,并展望了其未来的发展方向。

**关键词** 材料; 稀土离子; 各向异性; 线偏振; 手性结构; 圆偏振

中图分类号 TB133

文献标志码

doi: 10.3788/LOP202158.1516017

## Light Polarization Characteristics of Rare Earth Ions-Doped Materials: A Review

Yang Dandan<sup>1</sup>, Dong Guoping<sup>1\*</sup>, Qiu Jianrong<sup>2\*\*</sup>

<sup>1</sup>*School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology,  
Guangzhou, Guangdong 510640, China;*

<sup>2</sup>*College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China*

**Abstract** Low-dimensional micro/nanomaterials with highly anisotropic optoelectronic properties manifesting remarkable light polarization characteristics have potential applications in the liquid crystal displays, visible light communications, ultrasensitive photodetectors, optical quantum computing, medical therapy, and supramolecular chirality control. Rare-earth ions-doped materials can be precisely controlled in terms of morphology, size, colloidal monodispersity, and energy transfer mediated luminescence processes, providing a basis for exploring the light polarization characteristics of rare-earth ions. Currently, the light polarization characteristics of various rare-earth ions in different structures have been detected. Thus, this paper briefly summarizes the researches on light polarization characteristics of rare-earth ions-doped materials. The linear and circular polarization characteristics of the luminescence from rare-earth ions in different structures are introduced according to the classification of polarized light. The factors influencing these two polarization characteristics, and the relationship between the factors and the structure are analyzed and discussed in detail. Additionally, the applications of light polarization characteristics of rare-earth ions-doped materials in different fields are summarized. Finally, the future development in this direction is prospected.

收稿日期: 2021-04-23; 修回日期: 2021-06-19; 录用日期: 2021-06-23

基金项目: 国家自然科学基金 (5200020611, 62075063, 51772101)、中国博士后科学基金 (2020M672621, 2021M691054)

通信作者: \*dgp@scut.edu.cn; \*\*qjr@zju.edu.cn

**Key words** materials; rare earth ions; anisotropy; linear polarization; chiral structure; circular polarization

**OCIS codes** 160.5690; 160.1190; 260.5430; 260.2130

## 1 引言

光的偏振特性是光的电场振动方向在垂直传播方向的平面内有一个特殊的取向,因此,不同于光的强度和颜色,人眼无法通过亮度、色温等具体的视觉感知去直观地分辨光的偏振<sup>[1]</sup>。但是,光的偏振可以被看作是一种高级的视觉感知,因为它包含了众多物体关于视觉特征的潜在有用信息,例如材料的组成、表面形貌和局部曲率视觉特征等<sup>[2]</sup>。基于此,偏振光将人类生活与先进的光电子学紧密连接,并在液晶显示背光、可见光通信、超灵敏光电探测、光学量子计算、医学治疗、光学传感器和超分子手性控制等诸多领域中发挥着不可替代的作用<sup>[3-15]</sup>。在传统方法中,通常需要借助光学元件获得所需要的偏振光,包括偏振片、 $\lambda/4$ 波片等。但是,借助光学元件获得偏振光容易造成严重的光损耗,例如在液晶面板中,通过偏振片将发射背光转换为偏振光会不可避免地造成接近 50% 的巨大光损耗<sup>[16]</sup>,并且这种方法也较难实现小型化和集成化的偏振光源。

通过光学材料直接获得偏振光发射可以有效地降低光损耗,同时,微/纳光学材料可以很好地解决偏振光源小型化和集成化较难的问题。近几十年,材料科学的快速发展使得许多先进的光学材料在微/纳尺度实现了形貌、尺寸及结构可控,并且根据应用需求可以对微/纳材料进行改性和修饰,这为通过先进的微/纳光学材料直接获得偏振光奠定了基础。早期,低维半导体系统的显微偏振光谱学受到了广泛的关注,尤其是具有高吸收效率和量子产率的全无机钙钛矿纳米线( $\text{CsPbX}_3$ ,  $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )。目前,在 Cl、Br、I 三种钙钛矿纳米线或纳米线阵列中均探测到了不同颜色的偏振光<sup>[17-18]</sup>。但是,半导体系统多属于单峰发射,且其发光的线偏振特性具有较强的尺寸效应,轻微的形貌或尺寸变化都有可能引起偏振特性的下降<sup>[19]</sup>,这使得半导体系统的光偏振特性在部分光电领域的应用受到了限制。相比于半导体系统,丰富的能级使稀土离子的跃迁呈现出窄线宽多波段特性,发射光谱几乎覆盖了整个可见光波段,这些特定的发光峰具有光谱学指纹效应,常被用于精确的理论分析<sup>[20-21]</sup>。此外,受到未

充满的外壳电子层的保护,稀土离子还具有稳定的发光性能、较长的荧光寿命、较大的反斯托克斯位移以及明锐的发光峰等优势<sup>[22-23]</sup>。最重要的是,稀土离子发光的线偏振特性主要与晶体结构的对称性有关,而与基质材料的形貌和尺寸无关,因此稀土离子掺杂材料的光偏振特性在光电应用领域更具有吸引力。

至今,研究者们已经在多种基质材料中实现了稀土离子的发射,包括玻璃、光纤、荧光粉、单晶及微/纳颗粒<sup>[24-27]</sup>,并且已经实现了稀土离子掺杂材料的形貌尺寸、胶体单分散性及能量传递引导的发光性能的精确可控<sup>[28-31]</sup>,而这些为探究稀土离子在不同材料中的光偏振特性提供了基础。近几年,得益于显微光学技术的快速发展,学者们已在多种不对称结构中观察到稀土离子的光偏振特性。最早,Zhou 等<sup>[32]</sup>借助共聚焦显微系统通过  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  共掺的单个  $\beta\text{-NaYF}_4$  微晶,在 980 nm 线偏激光的激发下,观察到了  $\text{Tm}^{3+}$  离子不同能级跃迁的光偏振特性,并发现其在微观多信息传输中具有潜在的应用价值。自此,稀土离子掺杂材料的光偏振特性以其独特的应用价值受到了广泛的关注。以下就稀土离子掺杂材料的光偏振特性研究为主题,介绍稀土离子光偏振特性的基本概念,并对该领域中近期的研究成果进行归纳整理。

## 2 稀土离子掺杂材料光偏振特性的基本概念

通常情况下,我们所观察到的自然光和其他大多数常见的可见光均为非偏振光,即光波的矢量振动的取向在垂直于光的传播方向是无规则的,在空间所有的可能方向,光波矢量的分布机会是均等的,一旦某一矢量方向的振动远强于其他矢量方向的振动,则非偏振光变为偏振光<sup>[33]</sup>。根据在垂直于光波传播方向上的波矢量差异,偏振光可以简单地分为部分、椭圆、线性和圆偏振光<sup>[34-36]</sup>。本论文中主要讨论的是稀土离子发光的线偏振特性和圆偏振特性。其中,线偏振特性是指在光的传播方向上,光矢量只沿一个固定的方向振动,其端点的轨迹为一条直线;圆偏振特性是指在光的传播方向上,光矢量的振动方向按一定规律变化,其端点的轨迹呈圆形。图 1(a)展示了如何通过自然光获得线偏振

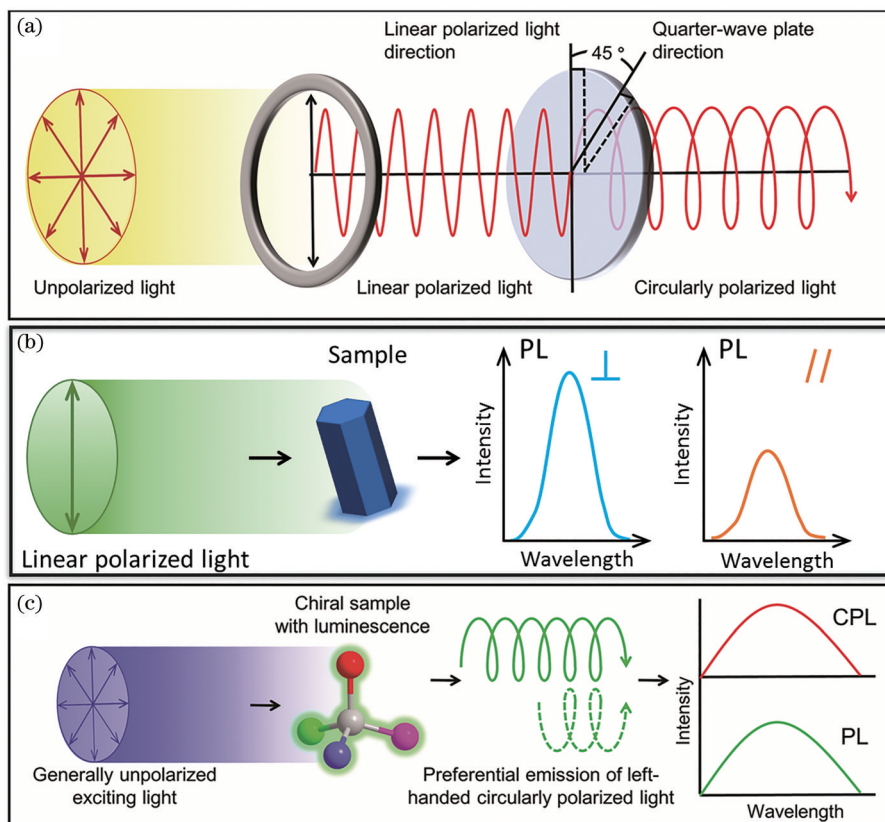


图 1 偏振光的理论基础<sup>[35]</sup>。(a)非偏振光、线偏振光以及圆偏振光之间的关系；(b)线偏振激发光示意图；(c)圆偏振激发光的示意图  
Fig. 1 Theoretical basis of polarized light<sup>[35]</sup>. (a) Relationship among unpolarized light, linearly and circularly polarized light; (b) schematic illustration of linearly polarized luminescence; (c) schematic illustration of circularly polarized luminescence

光和圆偏振光。如图所示,当一束自然光通过偏振片时,只有一个波矢量方向可以通过,此时自然光变为线偏振光,当线偏振光继续通过一个 $\lambda/4$ 波片,线偏振光则会变为圆偏振光。

稀土离子掺杂材料的线偏振特性不仅表现在发射方面,在吸收方面稀土离子也具有明显的偏振依赖性。通常情况下,只有在各向异性结构中可以观察到稀土离子的线偏振特性,因为只有在各向异性结构中稀土离子才会表现出较强的各向异性光电特性。稀土离子掺杂材料的激发偏振特性主要表现为对激发偏振的依赖性,即改变激发光的偏振方向,发射光的强度随之变化。如图 1(b)所示,将一束线偏激发光聚焦到样品上,当利用半波片改变激发光的偏振方向时,由于稀土离子各向异性的光电特性,各个偏振方向对应的吸收电场不同,从而导致不同激发偏振方向下的发射强度不同。而稀土离子的发射偏振特性是指稀土离子的发射光具有线偏振特性,属于线偏振光。当固定激发偏振方向不变时,通过偏振片检测不同偏振方向的发射光,由于发射电场也是各向异性的,因此不同偏振

方向下的发射强度也不同,某一偏振方向的发射强度远大于其他方向,这正好符合线偏振光的定义。发光材料线偏振特性的强弱可以通过偏振度( $\rho$ )进行表示,表达式为<sup>[37]</sup>

$$\rho = (I_{\max} - I_{\min}) / (I_{\max} + I_{\min}), \quad (1)$$

其中 $I_{\max}$ 和 $I_{\min}$ 分别表示一个偏振方向变化周期中最大和最小的发射强度。 $\rho$ 的范围为 $0 \sim 1$ , $\rho$ 越大,材料的线偏振特性越强,当 $\rho = 0$ 时,表示发光材料不具有线偏振特性。

通过图 1(a)所示的方式将自然光变为圆偏振光会导致较大的能量损失,这是因为在通过一定角度的偏振片时,只有一个光矢量方向可以通过,其他光矢量都被阻挡。通过手性光学材料也可以将自然光转变为圆偏振光,这种方法可以有效地降低能量的损失。同时,为了消除偏振光对检测发射光圆偏振特性的影响,通常用非偏振光作为激发源来探究材料光发射的圆偏振特性。如图 1(c)所示,当激发光聚焦到样品上时,通过 $\lambda/4$ 波片控制圆偏角,由手性发光样品产生的左旋和右旋圆偏振发射光的强度是不同的,导致发射光谱出现强度差,因此,

可以通过发射光谱来判断材料是否具有圆偏振特性。发光材料圆偏振特性的强弱可以通过不对称因子( $g$ )进行表示,表达式为<sup>[33]</sup>

$$g = 2 \times \frac{(I_L - I_R)}{(I_L + I_R)}, \quad (2)$$

其中, $I_L$ 和 $I_R$ 分别表示左旋光和右旋光的发射强度。 $g$ 的范围为 $-2$ 到 $+2$ ,当 $g$ 为最大值 $\pm 2$ 时,说明发射光具有理想的左旋或右旋圆偏振特性,当 $g$ 为 $0$ 时,说明发射光不具备圆偏振特性。

### 3 稀土离子掺杂材料的光偏振特性

如上所述,光的偏振特性包括线偏振特性和圆偏振特性,这两种偏振特性均已在稀土离子掺杂材料中获得。接下来将逐一介绍相关的研究成果。

#### 3.1 线偏振特性

早期的研究表明,多数发光中心在各向异性结构中都会表现出明显的光偏振特性(本小节中所提到的光偏振特性均指线偏振特性),例如半导体纳米线、纳米棒及有机染料<sup>[38-39]</sup>。这些发光中心的偏振特

性多由材料的形貌和尺寸决定<sup>[40-41]</sup>,这是因为在激发和发射过程中存在量子尺寸效应和电场限域效应<sup>[42]</sup>。相比于这些发光中心,稀土离子在各向异性结构中也表现出明显的光偏振特性,其与材料的形貌和尺寸无关,主要取决于晶体结构的对称性和局部位点的对称性。Zhou等<sup>[32]</sup>对 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺的 $\beta\text{-NaYF}_4$ 纳米棒和微米盘的上转换发射偏振特性进行了研究。如图2所示,通过改变发射偏振角度可获得与偏振方向有关的上转换荧光极坐标图。从周期性偏振依赖的荧光光谱可以看出:1)  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_3$ 和 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁的偏振度接近于1,说明在786 nm和792 nm波段实现了上转换偏振光输出;2)  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ 跃迁相对于其他所有跃迁具有反周期性的偏振依赖性;3)  $\text{Tm}^{3+}$ 的上转换发射在纳米棒和微米盘中具有近乎相同的偏振特性,当掺入 $\text{Gd}^{3+}$ 时,其发射偏振依赖性发生变化,这可能和离子跃迁偶极矩取向及发光中心在晶体结构中所处的配位多面体的对称性相关。这些现象明确地证明稀土离子的光偏振特性与基质材料的形貌和尺寸无关,而与晶体结构有关。

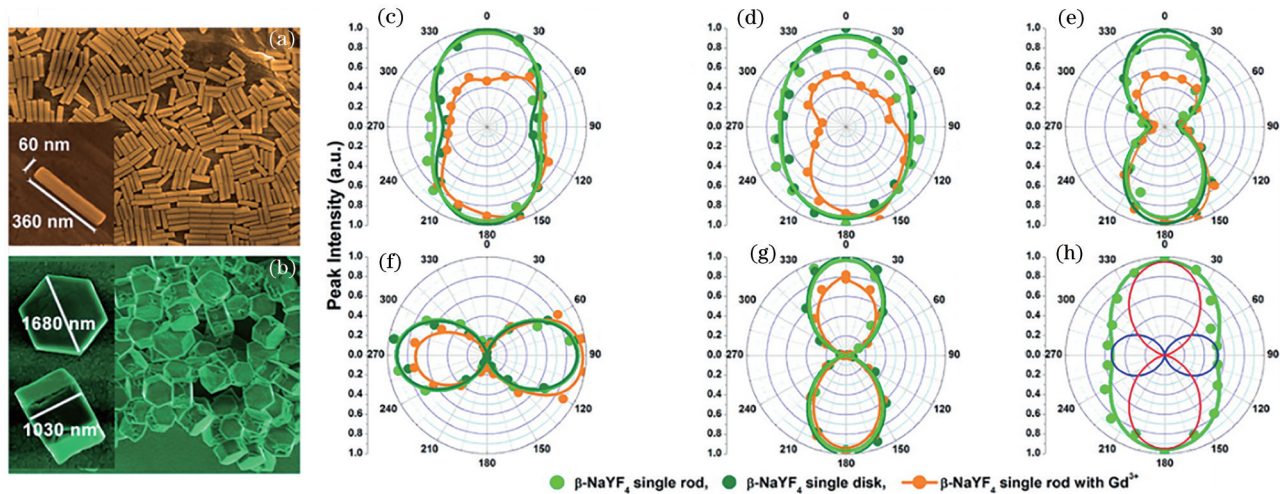


图2 单个 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 纳米晶的上转换发射偏振特性<sup>[32]</sup>。(a)掺杂 $\text{Gd}^{3+}$ 的 $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 纳米棒( $\text{Gd}^{3+}$ 的摩尔分数为30%)的扫描电镜(SEM)照片;(b) $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 纳米盘的SEM照片;(c)~(g) $\text{Tm}^{3+}$ 依次从能级 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ,  $^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ,  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_3$ ,  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ,  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁时上转换发射强度随发射偏振角的极坐标图;(h)两种正交偏振发射的复合效应  
Fig. 2 Linear polarization characteristics of a single  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  nanocrystal<sup>[32]</sup>. (a) SEM image of  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  nanorods with doping  $\text{Gd}^{3+}$  mole fraction of 30%; (b) SEM image of  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  nanodisks; (c)~(g) polar plots of the upconversion peak intensity as a function of the emission polarization angle, which is corresponding to the transitions of  $\text{Tm}^{3+}$ : (c)  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ , (d)  $^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_5$ , (e)  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_3$ , (f)  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_5$ , and (g)  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ; (h) composite effect of two orthogonal linearly polarized emissions

除了晶体结构,Chen等<sup>[43]</sup>通过 $\text{Er}^{3+}$ 单掺的 $\beta\text{-NaYF}_4$ 微米盘进行激发偏振检测,证明稀土离子的偏振特性还与晶体的结晶取向有关。合成过程中, $\beta\text{-NaYF}_4$ 晶体会优先沿着 $c$ 轴生长,即 $\beta\text{-NaYF}_4$ 晶

体的结晶取向沿着 $c$ 轴。Chen等<sup>[43]</sup>发现激发光偏振方向垂直于 $\beta\text{-NaYF}_4$ 微米盘晶体学 $a$ 轴时[图3(a)], $\text{Er}^{3+}$ 表现出明显的激发偏振依赖性,3个上转换发射峰的偏振度分别达到0.78、0.79和0.74,而当激发

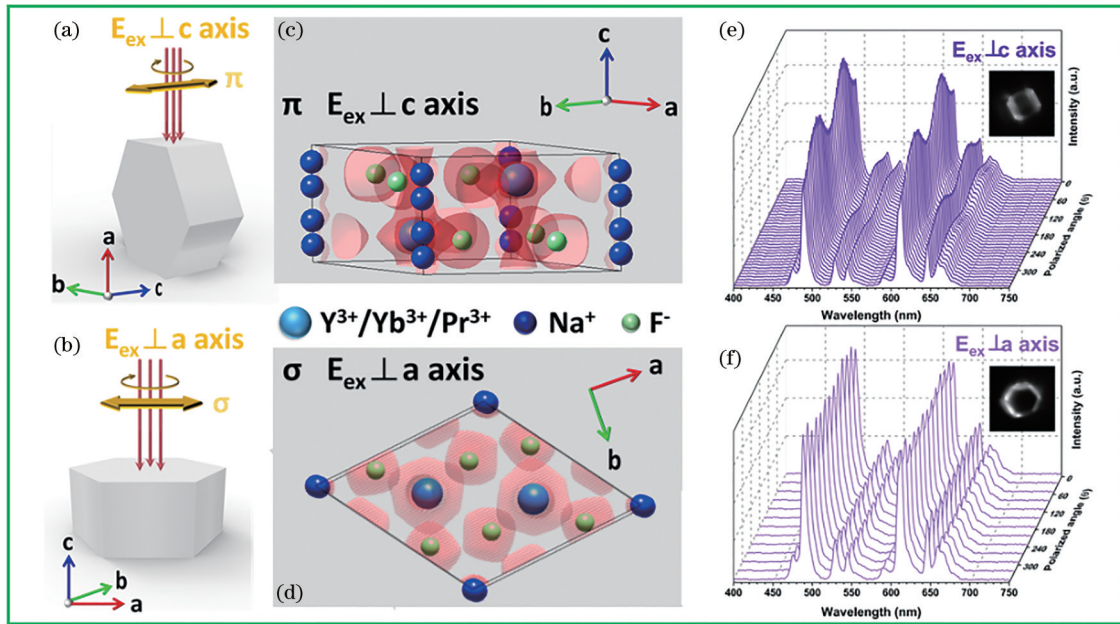


图 3 单个  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  微晶的上转换激发偏振特性<sup>[44]</sup>。(a)  $\pi$  构型, 激发光垂直于晶体  $c$  轴, 其偏振方向垂直于晶体  $a$  轴; (b)  $\sigma$  构型, 激发光垂直于晶体  $a$  轴, 其偏振方向垂直于晶体  $c$  轴; (c)(d) 两种激发构型下, 基于密度泛函理论的  $\text{Y}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  三种离子在六方  $\text{NaYF}_4$  结构中的电子云分布; (e)(f) 两种激发构型下, 不同激发偏振角下单个  $\beta\text{-NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}, 10\%\text{Pr}^{3+}$  微晶的上转换光谱及其相应的荧光显微镜图像

Fig. 3 Linear polarization characteristics of a single  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  microcrystal<sup>[44]</sup>. (a)  $\pi$ -configuration, in which light propagates perpendicularly to the crystal  $c$ -axis with a polarization perpendicular to the  $a$ -axis; (b)  $\sigma$ -configuration, in which light propagates perpendicularly to the crystal  $a$ -axis with a polarization perpendicular to the  $c$ -axis; (c)(d) electron cloud distribution of  $\text{Y}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  in the hexagonal  $\text{NaYF}_4$  structure by density functional theory calculations, observed in  $\pi$ - and  $\sigma$ -configuration; (e)(f) upconversion photoluminescence spectra and corresponding fluorescence microscopy images in two excitation configurations of a single  $\beta\text{-NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}, 10\%\text{Pr}^{3+}$  microcrystal in  $\pi$ - and  $\sigma$ -configuration, recorded at excitation polarization angles varying from  $0^\circ$  to  $360^\circ$

光偏振方向垂直于晶体学  $c$  轴时 [图 3(b)], 激发偏振依赖性消失, 由此表明稀土离子掺杂材料在一定的结晶取向下才会表现出光偏振特性。通过详细的位点对称分析、第一性原理计算以及单个颗粒的拉曼光谱测试, 本课题组进一步证实了稀土离子的偏振依赖性与晶体结构的相关性, 并解释了其与晶体结晶取向的关系<sup>[44]</sup>。以单个  $\beta\text{-NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}, 10\%\text{Pr}^{3+}$  微晶为例 (百分数值对应掺杂离子的摩尔分数, 下同), 如图 3 所示, 当垂直于  $\beta\text{-NaYF}_4$  微晶的  $c$  轴观察稀土离子在  $\beta\text{-NaYF}_4$  中的配位结构时, 以稀土离子为中心, 9 个  $\text{F}^-$  离子分布是不对称的, 导致其电子云发生畸变, 呈现出各向异性的分布, 从而稀土离子表现出明显的偏振依赖性; 当平行于  $c$  轴观察该配位结构时, 虽然 9 个  $\text{F}^-$  离子分别分布在 3 个平面, 但都是以稀土离子所在的直线为轴线对称分布, 其电子云分布可以近似为各向同性, 因此, 稀土离子表现出无偏振依赖性。类似地, Rodríguez-

Sevilla 等<sup>[45]</sup>采用光镊法也证实了  $\text{Er}^{3+}$  的红色上转换发光在各向异性结构中具有明显的偏振依赖性。

正是因为稀土离子的光偏振特性与颗粒的取向有关, 群体效应中, 颗粒的无序排列导致稀土离子的光偏振特性互相抵消, 只有在单个颗粒中才可以探测到稀土离子的光偏振特性。但是, 通过单颗粒只能在微观尺度上获得稀土离子的光偏振特性, 较难在宏观尺度上实现稀土离子掺杂材料的光偏振特性。同时, 单颗粒的探测需要在精密的光学显微系统上进行, 要求信噪比足够高。基于此, 研究者们提出了一个想法, 使稀土离子掺杂的单个颗粒进行定向排列, 形成具有宏观尺寸的有序阵列, 这样既保证了宏观尺度又保证了有效取向。Chaudan 等<sup>[46]</sup>合成胶体单分散性良好的  $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$  纳米棒, 在剪切力的驱动下, 这些纳米棒可以沿着晶体学轴向进行自组装, 形成  $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$  纳米棒薄膜。如图 4(a) 和图 4(b) 所示, 在低温下 (77 K), 以

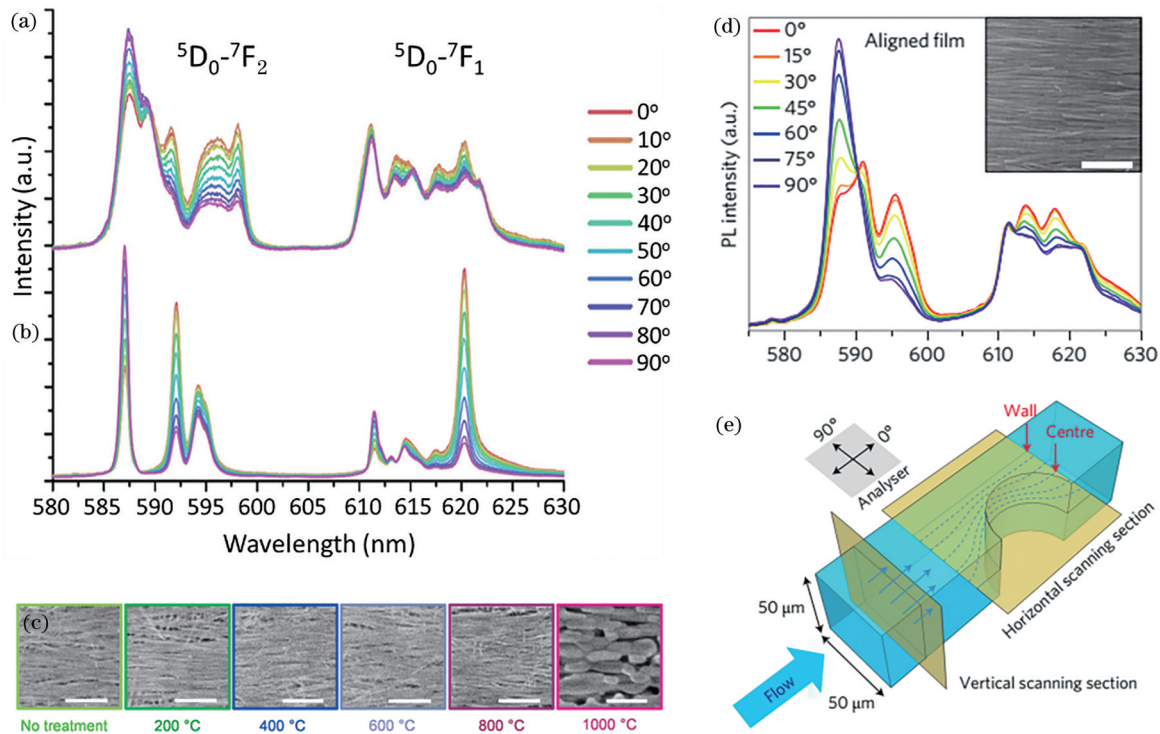


图 4  $\text{Eu}^{3+}$  离子在  $\text{LaPO}_4$  结构中的发射偏振特性。(a) 未热处理的  $\text{LaPO}_4:5\% \text{Eu}$  纳米棒薄膜和 (b)  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  热处理后独居石相的  $\text{LaPO}_4:5\% \text{Eu}$  纳米棒薄膜的偏振发射光谱(激发波长:  $394.5\text{ nm}$ , 测试温度:  $77\text{ K}$ )<sup>[46]</sup>; (c)  $\text{LaPO}_4:5\% \text{Eu}$  纳米棒薄膜不同温度下热处理后的 SEM 照片(标尺为  $200\text{ nm}$ )<sup>[46]</sup>; (d) 剪切力引起的自组装  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$  纳米棒薄膜的偏振光致发光光谱<sup>[49]</sup>, 插图为薄膜的 SEM 照片(标尺为  $200\text{ nm}$ ); (e) 用于局部剪切速率测量的微流体通道示意图<sup>[49]</sup>

Fig. 4 Linear polarization characteristics of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{LaPO}_4$  structures. Polarized emission spectra of the aligned nanorod films of  $\text{LaPO}_4:5\% \text{Eu}$  in (a) rhabdophane phase without annealing and (b) monazite phase annealed at  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\lambda_{\text{ex}}=394.5\text{ nm}$ ,  $77\text{ K}$ )<sup>[46]</sup>; (c) SEM images of the aligned  $\text{LaPO}_4:5\% \text{Eu}$  nanorod films for different final annealing temperatures (scale bars  $200\text{ nm}$ )<sup>[46]</sup>; (d) polarized photoluminescence spectra of an aligned thin film of  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$  nanorods fabricated by the shear-directed assembly, in which the inset is SEM image of the film (scale bar,  $200\text{ nm}$ )<sup>[49]</sup>; (e) schematic illustration of the microfluidic channel used for the local shear rate measurement<sup>[49]</sup>

$394.5\text{ nm}$  作为激发源, 在  $\text{LaPO}_4$  的两种晶系(六方晶系和单斜晶系)中均发现  $\text{Eu}^{3+}$  能级的晶体场劈裂跃迁, 并且每一个劈裂能级跃迁都独立地保持着自己的偏振特性。更有趣的是, 在每种晶系中,  $\text{Eu}^{3+}$  的位点结构不同, 配位对称性也不同, 相应的劈裂能级跃迁的偏振特性也不同, 通过这种变化可以识别热诱导过程中  $\text{LaPO}_4$  纳米晶的相变, 灵敏度比 X 射线衍射分析高得多, 这为研究稀土掺杂纳米材料的相变提供了一种新的方法。Shi 等<sup>[47]</sup> 制备了稀土离子掺杂的  $\text{KMnF}_3(\text{KMnF}_3:\text{Ln})$  钙钛矿纳米线, 宽度约为  $10\text{ nm}$ , 长度约为几微米。利用  $\text{KMnF}_3:\text{Ln}$  纳米线凝胶作为纳米墨水, Shi 等<sup>[47]</sup> 采用直接书写的方法获得从纳米尺度到晶圆尺度的多种排列图案。这些定向排列的纳米线阵列沿阵列方向表现出明显的上转换光偏振特性, 偏振度可以达到  $0.6$ 。He 等<sup>[48]</sup> 将  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  纳米棒分散到

聚丙烯中制备成纳米墨水, 同样通过直写的方法, 在剪切力的作用下,  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Gd}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  纳米棒沿着  $c$  轴进行定向地自组装排列。在  $980\text{ nm}$  线偏振光的激发下, 阵列出现  $\text{Er}^{3+}$  的上转换发射, 并具有明显的光偏振特性,  ${}^4\text{F}_{9/2}$  亚能级在  $657\text{ nm}$  和  $661\text{ nm}$  处的偏振度可以达到  $0.47$  和  $0.59$ 。

研究者们发现, 稀土离子掺杂单个颗粒或有序阵列的光偏振特性在微观多信息传输中具有良好的应用前景。Kim 等<sup>[49]</sup> 利用一种简便的方法在电调制的液晶相中测量了  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米棒在不同构型下的偏振光致发光光谱。通过分析单个  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  纳米棒的偏振光致发光光谱, 可以精确地确定单个纳米棒的三维方向和纳米棒有序阵列的有序参数。这些结果为研究微流体通道流动胶体中纳米棒的取向动力学提供了基础, 再结合应力光学定律, 则可以推导出流体体积截面的局部剪切速率曲线, 如

图 4(d)和图 4(e)所示。这种技术具有较高的空间分辨率,有望成为一种直接的应力光学方法,用于微流体中局部剪切速率的层析成像和实时检测。Rodríguez-Sevilla 等<sup>[50]</sup>则发现通过单个  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> 纳米盘的上转换偏振光谱可以确定其在光束光阱中的方向。基于此,他们设计并进行了时间分辨的单粒子偏振光谱实验,以实时监测单个上转换粒子在光捕获后的旋转情况,结合数字计算对实时实验进行分析,可以确定悬浮有上转换颗粒的介质的动态黏度。利用该程序,Rodríguez-Sevilla 等<sup>[50]</sup>成功测定出细胞内的动态黏度。这些工作不

仅展示了稀土离子掺杂单个颗粒的光偏振特性在微观多信息传递中的应用前景,而且表明稀土离子掺杂单个颗粒的光偏振特性为在微/纳米级别研究光与物质的相互作用提供了新的方向。

### 3.2 圆偏振特性

如图 1(c)所示,只有具有手性结构的材料才能实现发光的圆偏振特性。在现有的稀土离子掺杂材料中,很难获得手性结构,但是可以将其与无源的手性结构进行复合,从而获得稀土离子发光的圆偏振特性。如图 5(a)和图 5(b)所示,将两种非手性的 NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> 和 NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> 上转换

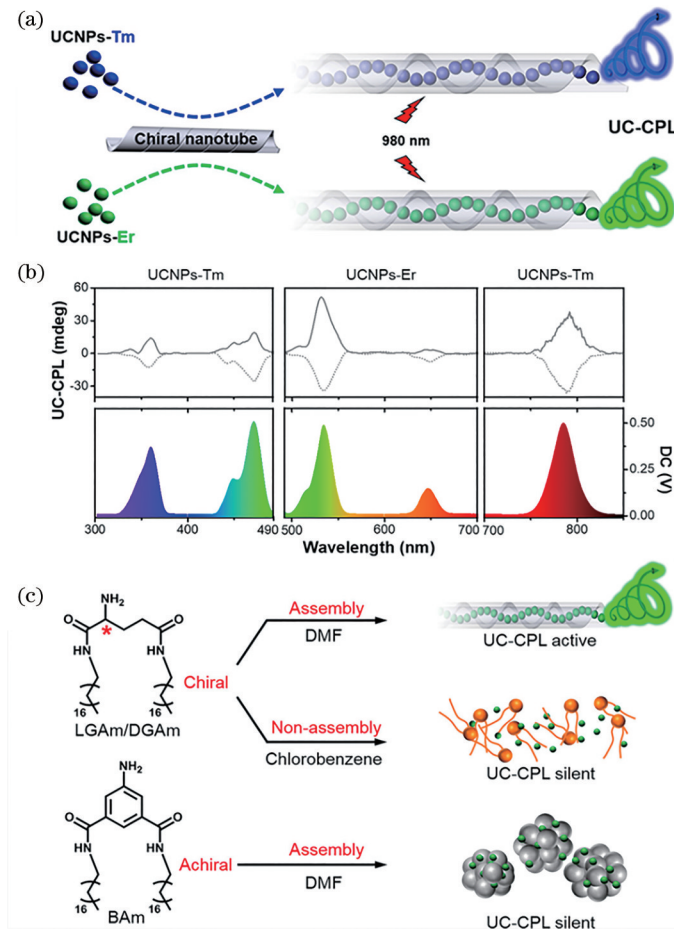


图 5 稀土离子掺杂材料的圆偏振特性<sup>[51]</sup>。(a)基于非手性 Er<sup>3+</sup>或 Tm<sup>3+</sup>掺杂的上转换纳米粒子和手性纳米管的上转换圆偏振发光的原理示意图(激发波长为 980 nm);(b) 980 nm 激发下共凝胶的上转换圆偏振光发射光谱,底部光谱中的圆二色度值表示荧光强度;(c)实现上转换圆偏振光可能的机理示意图,上图表示未自组装的上转换纳米颗粒和手性单体分散在氯苯溶液中,下图表示非手性凝胶与上转换纳米颗粒自组装形成的微球结构

Fig. 5 Circular polarization characteristics of rare earth ions-doped materials<sup>[51]</sup>. (a) Schematic representation of upconverted circularly polarized luminescence (UC-CPL) based on achiral Er or Tm-doped upconversion nanoparticles (UCNPs) and chiral nanotubes at excitation wavelength of 980 nm; (b) UC-CPL emission spectra of co-gels excited by 980 nm laser, and the circular dichroism value in the bottom spectrum stands for fluorescence intensity; (c) illustration of the possible mechanism for the UC-CPL, in which the unassembled state of chiral monomer (LGAm)/UCNPs was achieved form a chlorobenzene solution, and achiral monomer (BAm) with similar structure was synthesized to illustrate the importance of chirality from gelator

纳米颗粒分散到含有手性单体的凝胶中形成溶胶-凝胶系统,通过自组装过程将上转换纳米颗粒封装进手性纳米管中,在非偏振的 980 nm 激光激发下,通过手性纳米管成功获得了上转换圆偏振光,在 300 nm 的紫外到 850 nm 的近红外范围内均可探测到上转换发射的圆偏振特性<sup>[51]</sup>。为了实现上转换圆偏振光,将上转换纳米颗粒进行手性排列是关键<sup>[51]</sup>。一方面,将上转换纳米颗粒分散到手性凝胶中[图 5(c)],在未自组装的状态下,圆偏振特性无法从手性单体向上转换纳米颗粒进行转移,因此,在这种情况下,未观察到稀土离子上转换发射光的圆偏振特性;另一方面,将手性凝胶替换为非手性凝胶,将上转换纳米颗粒分散在其自组装形成的微米级别的球形结构中[图 5(c)],在这样的球形结构中也很难实现稀土离子的上转换圆偏振光输出。这些实验结果表明,手性纳米管的中空结构为上转换纳米颗粒提供了一个封闭的空间,在这种情况下,上转换纳米颗粒沿着手性纳米管定向排列是诱导上转换圆偏振光的关键。因此,左旋或右旋的上转换圆偏振光是在超分子水平的手性结构中实现的,无法通过与上转换纳米颗粒相连的手性单体实现。Zhou 等<sup>[52]</sup>发现非手性分子均苯三甲酰胺(BTABTA)在 1、3、5 位置连着三个相同的酰胺基团,属于  $C_3$  对称,它们可以自组装形成超分子纳米螺旋管,为无机发光材料提供了一种手性基质。因此,Zhou 等<sup>[52]</sup>尝试将稀土离子掺杂的上转换纳米颗粒与 BTABTA 一起自组装形成手性纳米螺旋管,在 980 nm 激光激发下,稀土离子的上转换发射光表现出明显的圆偏振特性,这进一步说明要想获得稀土离子的圆偏振光,将稀土离子掺杂材料进行手性排列是关键。

借助手性结构,稀土离子掺杂材料可以将近红外激发光转变为可见光,甚至变为紫外圆偏振光,从而用于有机物对映选择性光聚合,例如,Jin 等<sup>[51]</sup>利用  $Tm^{3+}$  掺杂颗粒在手性螺旋管中产生的上转换圆偏振紫外光成功地实现了双乙炔的对映选择性光聚合。此外,以稀土离子掺杂的上转换纳米颗粒作为媒介,980 nm 圆偏激光的偏振特性可以通过上转换过程传递给稀土离子的发光,使稀土离子的上转换发光具有圆偏振特性,并与圆偏振的近红外激发源保持一致的不对称性<sup>[53]</sup>。稀土离子掺杂材料这一独特的圆偏振特性为近红外圆偏振光诱导手性聚合物的对映选择性合成提供了一种新的方法。

## 4 结束语

稀土离子掺杂材料以其不可替代的优势一直吸引着研究者的广泛关注。近几年,稀土离子掺杂材料在基质选择、形貌、尺寸、胶体单分散性及能量传递等方面的精确调控为探究稀土离子的光偏振特性提供了基础。目前,已经实现了不同稀土离子在多种基质材料中的光偏振特性,建立了稀土离子的线偏振特性与晶体结构之间的关系,并且发现了稀土离子光偏振特性在微观多信息传递、相变检测、紫外诱导手性聚合物合成等领域的应用前景。

对于稀土离子掺杂材料的线偏振特性,首先,建立晶体结构与线偏振特性之间的内在联系是实现稀土离子线偏振特性精确调控的关键。研究表明,稀土离子的线偏振特性主要取决于晶体结构的对称性和位点对称性,在不同的各向异性结构中,稀土离子的发射强度随偏振角变化呈现出不同的强度变化趋势。因此,只有实验结合理论,建立不同各向异性结构与所处其中的稀土离子线偏振特性之间的内在联系,才可以精确了解稀土离子的线偏振特性,并根据应用需求选择合适的稀土离子掺杂材料。通过  $Yb^{3+}/Pr^{3+}$  共掺的单个  $\beta-NaYF_4$  微米棒,建立了六方结构与稀土离子线偏振特性之间的内在联系,即六方结构中稀土离子与 9 个  $F^-$  离子配位,垂直  $c$  轴观察时,9 个  $F^-$  离子在稀土离子周围呈各向异性分布,但同时在水平和竖直方向又分别对称,因此稀土离子的发射强度随偏振角呈周期性变化<sup>[44]</sup>。其次,线偏振特性是各向异性稀土离子掺杂材料的本征光学特性,这一特性在有些应用中是不受欢迎的,例如,在温度传感中,只需要温度变化引起的光强变化,而激发偏振方向的变化也会引起发光强度的变化,这种变化会降低温度探测的准确性。因此,实现稀土离子可调谐的线偏振特性也是接下来的研究中需要解决的问题。再次,稀土离子的线偏振特性既包括对激发偏振的依赖性,也包括对发射偏振的依赖性,发射偏振在一定程度上取决于激发偏振,建立激发偏振与发射偏振之间的关系有利于实现稀土离子更强的光偏振特性。

稀土离子的上转换光学特性为近红外光转变为可见光,甚至变为紫外圆偏振光提供了可能。目前,通过与手性结构相结合,虽然实现了稀土离子的上转换圆偏振光,但其不对称因子仍然较低,仅为  $1.2 \times 10^{-2}$ <sup>[52]</sup>。因此,需要寻找更加合适的手性结构实现



稀土离子的圆偏振光,并提高其圆偏振特性。增强稀土离子掺杂材料的光偏振特性有利于推进探索其在三维显示、光学防伪、信息安全、偏振敏感芯片等领域的应用前景。

### 参 考 文 献

- [1] Gao Y, Zhao L Y, Shang Q Y, et al. Ultrathin CsPbX<sub>3</sub> nanowire arrays with strong emission anisotropy[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(31): 1801805.
- [2] Yu K L, Fan T X, Lou S, et al. Biomimetic optical materials: integration of nature's design for manipulation of light[J]. *Progress in Materials Science*, 2013, 58(6): 825-873.
- [3] Srivastava A K, Zhang W L, Schneider J, et al. Photoaligned nanorod enhancement films with polarized emission for liquid-crystal-display applications[J]. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2017, 29(33): 1701091.
- [4] Yu D, Sun Y, Feng Z S, et al. Improving emission intensity of femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy by using circular polarization[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(1): 0111001.  
于丹, 孙艳, 冯志书, 等. 通过圆偏振光提高飞秒激光诱导击穿光谱的发射强度[J]. *中国激光*, 2021, 48(1): 0111001.
- [5] Cunningham P D, Souza J B, Jr, Fedin I, et al. Assessment of anisotropic semiconductor nanorod and nanoplatelet heterostructures with polarized emission for liquid crystal display technology[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(6): 5769-5781.
- [6] Röder R, Ploss D, Kriesch A, et al. Polarization features of optically pumped CdS nanowire lasers[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2014, 47(39): 394012.
- [7] Law M, Goldberger J, Yang P D. Semiconductor nanowires and nanotubes[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2004, 34(1): 83-122.
- [8] Murali G, Kaur S, Kim J, et al. Ultrathin yttrium fluoride nanostructures: controlled synthesis and polarized up-conversion emission property[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(35): 10918-10925.
- [9] Ren M X, Wu W, Cai W, et al. Reconfigurable metasurfaces that enable light polarization control by light[J]. *Light, Science & Applications*, 2017, 6(6): e16254.
- [10] Wang Y Q, Yang C, Wang Y G, et al. Gigabit polarization division multiplexing in visible light communication[J]. *Optics Letters*, 2014, 39(7): 1823-1826.
- [11] Knill E, Laflamme R, Milburn G J. A scheme for efficient quantum computation with linear optics[J]. *Nature*, 2001, 409(6816): 46-52.
- [12] Wang Y F, Li J F, Zhang S C, et al. Efficient quantum memory for single-photon polarization qubits[J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(5): 346-351.
- [13] Kim Y, Yeom B, Arteaga O, et al. Reconfigurable chiroptical nanocomposites with chirality transfer from the macro-to the nanoscale[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(4): 461-468.
- [14] Kim J, Lee J, Kim W Y, et al. Induction and control of supramolecular chirality by light in self-assembled helical nanostructures[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6959.
- [15] Heffern M C, Matosziuk L M, Meade T J. Lanthanide probes for bioresponsive imaging[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(8): 4496-4539.
- [16] Lu W G, Wu X G, Huang S, et al. Strong polarized photoluminescence from stretched perovskite-nanocrystal-embedded polymer composite films[J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(23): 1700594.
- [17] Lin C H, Kang C Y, Wu T Z, et al. Giant optical anisotropy of perovskite nanowire array films[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(14): 1909275.
- [18] Zhou N J, Bekenstein Y, Eisler C N, et al. Perovskite nanowire-block copolymer composites with digitally programmable polarization anisotropy[J]. *Science Advances*, 2019, 5(5): eaav8141.
- [19] Täuber D, Dobrovolsky A, Camacho R, et al. Exploring the electronic band structure of organometal halide perovskite via photoluminescence anisotropy of individual nanocrystals[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(8): 5087-5094.
- [20] Zhou J J, Qiu J R. Upconversion spectroscopic investigation of single nanoparticles[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, 31(10): 1023-1030.  
周佳佳, 邱建荣. 单个纳米颗粒的上转换光谱现象研究[J]. *无机材料学报*, 2016, 31(10): 1023-1030.
- [21] Li H, Cui Z Z, Chen W Q, et al. Research progress on rare earth doped fluoride multiband upconversion laser[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(7): 071601.  
黎浩, 崔珍珍, 陈卫清, 等. 稀土掺杂氟化物多波段上转换激光研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(7): 071601.

- [22] Zhou J J, Leño J L, Jr, Liu Z Y, et al. Impact of lanthanide nanomaterials on photonic devices and smart applications[J]. *Small*, 2018, 14(40): 1801882.
- [23] Xie Y L, Shen B, Zhou B S, et al. Progress in research on rare-earth upconversion luminescent nanomaterials and bio-sensing[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(2): 0207017.  
谢荧玲, 沈博, 周兵帅, 等. 稀土上转换发光纳米材料及生物传感研究进展[J]. *中国激光*, 2020, 47(2): 0207017.
- [24] Kang S L, Ouyang T C, Yang D D, et al. Enhanced 2  $\mu\text{m}$  mid-infrared laser output from  $\text{Tm}^{3+}$ -activated glass ceramic microcavities[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2020, 14(5): 1900396.
- [25] Pan Q W, Ouyang T C, Wu X T, et al. Emission color manipulation in transparent nanocrystals-in-glass composites fabricated by solution-combustion process[J]. *Advanced Optical Materials*, 2020, 8(6): 1901696.
- [26] Yang D D, Pan Q W, Kang S L, et al. Weakening thermal quenching to enhance luminescence of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\beta\text{-NaYF}_4$  nanocrystals via acid-treatment[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(10): 6027-6037.
- [27] Kang S L, Fang Z J, Huang X J, et al. Precisely controllable fabrication of  $\text{Er}^{3+}$ -doped glass ceramic fibers: novel mid-infrared fiber laser materials[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(18): 4549-4556.
- [28] Liu D M, Xu X X, Du Y, et al. Three-dimensional controlled growth of monodisperse sub-50 nm heterogeneous nanocrystals[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 10254.
- [29] Wang F, Han Y, Lim C S, et al. Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping[J]. *Nature*, 2010, 463(7284): 1061-1065.
- [30] Deng R R, Qin F, Chen R F, et al. Temporal full-colour tuning through non-steady-state upconversion [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(3): 237-242.
- [31] Zhou B, Shi B Y, Jin D Y, et al. Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(11): 924-936.
- [32] Zhou J J, Chen G X, Wu E, et al. Ultrasensitive polarized up-conversion of  $\text{Tm}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  doped  $\beta\text{-NaYF}_4$  single nanorod[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(5): 2241-2246.
- [33] Sang Y T, Han J L, Zhao T H, et al. Circularly polarized luminescence in nanoassemblies: generation, amplification, and application[J]. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2020, 32(41): e1900110.
- [34] Stalder M, Schadt M. Linearly polarized light with axial symmetry generated by liquid-crystal polarization converters[J]. *Optics Letters*, 1996, 21(23): 1948-1950.
- [35] Nikolova L, Todorov T, Ivanov M, et al. Polarization holographic gratings in side-chain azobenzene polyesters with linear and circular photoanisotropy[J]. *Applied Optics*, 1996, 35(20): 3835-3840.
- [36] Trippe S. Polarization and polarimetry: a review[J]. *Journal of the Korean Astronomical Society*, 2014, 47(1): 15-39.
- [37] Wang J, Gudixsen M S, Duan X, et al. Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires[J]. *Science*, 2001, 293(5534): 1455-1457.
- [38] Hu J, Li L S, Yang W D, et al. Linearly polarized emission from colloidal semiconductor quantum rods [J]. *Science*, 2001, 292(5524): 2060-2063.
- [39] Chen H Y, Yang Y C, Lin H W, et al. Polarized photoluminescence from single GaN nanorods: effects of optical confinement[J]. *Optics Express*, 2008, 16(17): 13465-13475.
- [40] Kan S H, Mokari T, Rothenberg E, et al. Synthesis and size-dependent properties of zinc-blende semiconductor quantum rods[J]. *Nature Materials*, 2003, 2(3): 155-158.
- [41] Meng L H, Yang C G, Meng J J, et al. *In-situ* fabricated anisotropic halide perovskite nanocrystals in polyvinylalcohol nanofibers: shape tuning and polarized emission[J]. *Nano Research*, 2019, 12(6): 1411-1416.
- [42] Peng Z X, Yang D D, Yin B Z, et al. Self-assembled ultrafine  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite nanowires for polarized light detection[J]. *Science China Materials*, 2021: 1-11.
- [43] 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.
- [44] Yang D D, Peng Z X, Zhan Q Q, et al. Anisotropic excitation polarization response from a single white light-emitting  $\beta\text{-NaYF}_4$ :  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  microcrystal[J]. *Small*, 2019, 15(43): 1904298.
- [45] Rodríguez-Sevilla P, Labrador-Páez 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.
- [46] Chaudan E, Kim J, Tusseau-Nenez S, et al. Polarized luminescence of anisotropic  $\text{LaPO}_4$ : Eu nanocrystal polymorphs[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(30): 9512-9517.
- [47] Shi S, Sun L D, Xue Y X, et al. Scalable direct writing of lanthanide-doped  $\text{KMnF}_3$  perovskite nanowires into aligned arrays with polarized up-conversion emission[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(5): 2964-2969.
- [48] He H L, Liu J X, Li K, et al. Linearly polarized emission from shear-induced nematic phase upconversion nanorods[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(6): 4204-4210.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] Jin X, Sang Y T, Shi Y H, et al. Optically active upconverting nanoparticles with induced circularly polarized luminescence and enantioselectively triggered photopolymerization[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(3): 2804-2811.
- [52] Zhou M H, Sang Y T, Jin X, et al. Steering nanohelix and upconverted circularly polarized luminescence by using completely achiral components [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(2): 2753-2761.
- [53] Yang G, Zhu L F, Hu J G, et al. Near-infrared circularly polarized light triggered enantioselective photopolymerization by using upconversion nanophosphors [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(33): 8032-8038.