

## 激光与光电子学进展

# Sm<sup>3+</sup>掺杂 NaYF<sub>4</sub>和 BiPO<sub>4</sub>单颗粒微米晶体 发光偏振特性研究

岳新, 叶茹言, 郭雅欣, 李朋\*, 李峰\*

西安交通大学电子与信息学部电子科学与工程学院物理电子与器件教育部重点实验室, 陕西 西安 710049

**摘要** 本研究利用搭建的高精度单颗粒偏振光谱表征系统, 测量了六方相 NaYF<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup>和单斜相 BiPO<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup>单颗粒微米晶体的偏振发光特性, 并结合偏振庞加莱球法和偏振拟合法对偏振发光峰进行了分析。结果表明, 两种晶相中的 Sm<sup>3+</sup>离子均发射部分偏振光, 不同的是, 六方相发光峰的线偏角精确沿着或垂直于结晶 *c* 轴, 而单斜相发光的线偏角与结晶 *c* 轴存在非平行或正交的夹角。基于局部点群对称性和晶体宏观对称性, 揭示了六方相发光峰的正交线偏角起源于光学跃迁偶极子绕结晶 *c* 轴的旋转对称分布, 而单斜相中偶极子不具备旋转对称性, 导致其发光峰的线偏角随机取向。该发现对于利用晶体结构获得具有理想偏振发光特性的稀土单颗粒晶体具有指导意义。

**关键词** 稀土单颗粒光谱; 偏振发光; 晶体结构; 点群对称性

中图分类号 O433

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP231008

## Polarized Luminescence of Sm<sup>3+</sup>-Doped Single NaYF<sub>4</sub> and BiPO<sub>4</sub> Microcrystals

Yue Xin, Ye Ruyan, Guo Yaxin, Li Peng\*, Li Feng\*

*Key Laboratory for Physical Electronics and Devices of the Ministry of Education, School of Electronic Science and Engineering, Faculty of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China*

**Abstract** In this paper, the polarized luminescence of single hexagonal NaYF<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup> and monoclinic BiPO<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup> microcrystals are measured by using high-precision single-particle polarization-resolved spectroscopy. Experimental results are analyzed by applying Poincaré sphere and polarization fitting methods, which show that the emissions from Sm<sup>3+</sup> ions in hexagonal and monoclinic microcrystals are partially polarized. However, the linear polarization angles of emissions from hexagonal microcrystals are completely parallel and perpendicular to the crystalline *c*-axis, whereas the angles of monoclinic microcrystals are not. From the perspectives of point group theory and macroscopic crystal symmetry, the orthogonally linear polarization angles of hexagonal microcrystals are due to the rotational symmetry of optical transition dipoles around the *c*-axis. However, the transition dipoles in the monoclinic phase do not allow rotational symmetry, resulting in the random linear polarization angles of the emissions. This finding will facilitate the achievement of rare-earth-ion-doped single micro/nanocrystals with desirable polarization properties originating from their crystal structure design.

**Key words** rare-earth-ions doped single-particle spectroscopy; polarized luminescence; crystal structure; point group symmetry

## 1 引言

由于稀土离子具有独特的 4f 壳层内部电子跃迁特性, 以微纳晶体为固态掺杂基质的稀土发光体被广泛地应用于各类微纳光学器件和光量子学的研究中<sup>[1-10]</sup>。虽然目前已有大量的研究报道涉及稀土微纳

晶体发光, 但主要是基于其系综(粉末、胶体、溶液)发光特性的研究和应用<sup>[11-15]</sup>。近年来, 得益于超分辨成像技术和弱光探测技术的快速发展, 单颗粒光谱技术被用于检测单个稀土微纳晶体的发光特性<sup>[16]</sup>。相较于常规系综光谱的平均效应, 单颗粒光谱能够分辨单个发射体的特异性荧光指纹。利用该技术, 研究人员发现

收稿日期: 2023-04-03; 修回日期: 2023-04-22; 录用日期: 2023-04-26; 网络首发日期: 2023-05-09

基金项目: 国家自然科学基金(61890961, 12074303, 11804267, 11904279)、陕西省科技创新团队重点项目(2021TD-56)

通信作者: \*felix831204@xjtu.edu.cn; \*\*ponylee@stu.xjtu.edu.cn

稀土单颗粒晶体具有偏振发光特性<sup>[17-32]</sup>,其与晶体的空间取向直接相关,这在系综光谱中常被掩盖和忽略。

偏振发光特性是稀土晶体唯一的矢量光学特性。早期,研究人员通过对比稀土离子同一光学跃迁,沿块状单轴单晶不同方向的偏振发射强度,判断光学跃迁的电磁振荡类型<sup>[33-40]</sup>。此外,通过检测稀土离子不同光学跃迁的偏振方向,可辅助检验离子所处的晶体场(点群)对称性<sup>[41]</sup>。截至目前,虽然有数十篇文献报道了单颗粒微米晶体中稀土离子的偏振发光现象,讨论和展望了其在单颗粒三维取向实时传感<sup>[29]</sup>、超晶格重构原位监测<sup>[30]</sup>、微流体中局部剪切速率实时测量等一系列前沿技术中的优势与潜力<sup>[31-32]</sup>。但是,这些工作主要集中在单一六方相晶体偏振发光特性的研究和应用开发上,尚缺乏对不同结构稀土单颗粒晶体偏振发光特性的研究和比较。

本文利用高精度单颗粒光谱表征技术,结合两种偏振检测方法,研究稀土钕离子掺杂单个六方相和单斜相结构晶体的偏振发光特性。实验发现,两种晶相的稀土单颗粒均发射部分偏振光,且所有发射峰的线偏角取决于单颗粒的取向。基于晶体宏观对称性和掺杂稀土离子的点群对称性,分析、阐明了这些现象的物理机制。

## 2 实验

### 2.1 实验原料

实验用药品包括  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (纯度为 99.5%)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (纯度为 99.5%)、 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (纯度为 99.5%)、 $\text{NaF}$  (纯度为 99.5%)、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (纯度为 99.5%)、乙二胺四乙酸(EDTA,纯度为 99.5%)、无水乙醇(分析纯)、稀硝酸、去离子水,均购自国药集团化学试剂有限公司(上海),使用过程中均未经进一步提纯。

### 2.2 微米晶体制备

本实验采用水热法制备六方棒状  $\text{NaYF}_4:5\% \text{Sm}^{3+}$  微米晶体<sup>[42]</sup>。具体过程如下:首先,将 1.365 g  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 0.083 g  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解在 15 mL 去离子水中,制成稀土硝酸盐混合溶液。然后,将 0.698 g EDTA 和 1.890 g NaF 分别溶于 20 mL 和 40 mL 去离子水中,并依次将这两种溶液逐滴加入至上述稀土硝酸盐混合溶液中,利用磁力搅拌器搅拌混合溶液 1 h。待搅拌完成,将其转移至带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,在干燥箱中 180 °C 加热 24 h。待反应釜自然冷却至室温,利用去离子水和无水乙醇离心洗涤反应产物,可得六方棒状  $\text{NaYF}_4:\text{Sm}^{3+}$  微米晶体粉末。

采用相似的方法制备单斜相  $\text{BiPO}_4:5\% \text{Sm}^{3+}$  微米晶体<sup>[43]</sup>。具体流程如下:首先,将 1.728 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和 0.083 g  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  混入 35 mL 去离子水中,滴加适量稀硝酸使其完全溶解。然后,将 3.019 g  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  溶于 40 mL 去离子水中,将其滴入上述稀土

硝酸盐混合溶液,利用磁力搅拌器充分搅拌,混合均匀。最后,利用稀硝酸调节混合溶液 pH 值为 1。将混合溶液装釜,在干燥箱中 180 °C 加热 9 h。待自然冷却至室温,离心、洗涤、干燥结晶产物,可得单斜相棒状  $\text{BiPO}_4:\text{Sm}^{3+}$  微米晶体。

### 2.3 单颗粒微米晶偏振光谱表征

将所得微米晶粉末分散于无水乙醇中,取适量溶液滴于石英玻片上,形成随机取向的单颗粒微米晶体。图 1(a) 和 (b) 分别为玻片面内随机取向的六方棒状  $\text{NaYF}_4:5\% \text{Sm}^{3+}$  微米晶和单斜相的  $\text{BiPO}_4:5\% \text{Sm}^{3+}$  微米晶的光学显微镜照片。两种晶体的长轴分别对应各自的结晶  $c$  轴<sup>[43-44]</sup>。为了测量单颗粒晶体的偏振发光特性,搭建了高精度的单颗粒偏振光谱表征系统,如图 2 所示。首先,将钛宝石飞秒激光器(Chameleon Ultra II, Coherent, 美国)产生的 790 nm 激光束通过 BBO 倍频晶体产生波长为 395 nm 的激发光束。接着,将光束通过光轴垂直于石英基板平面的显微物镜( $\text{NA} = 0.55$ , M Plan Apo 100 $\times$ , Mitutoyo, 日本)进行聚焦,以非共振形式激发基板平面内的单颗粒微米晶。微米晶的光致发光通过相同的显微物镜进行收集,利用收集光路中的半波片(10RP52-1B, Newport, 美国)和四分之一波片(10RP54-1B, Newport, 美国)联合线偏片(WP25M-VIS, Thorlabs, 美国)及光谱仪(Shamrock SR-750-A, Andor, 英国)进行偏振光谱检测。与此同时,利用装配在光谱仪上的 EMCCD 相机(DU970P-BVF, Andor, 英国)记录平面内发光单颗粒取向。值得注意的是,为了消除光谱仪光栅取向对偏振光检测的影响,实验中将线偏片的线偏角始终固定平行于光谱仪狭缝方向(记为 0°),仅通过旋转半波片或四分之一波片实现对单颗粒发光谱的偏振检测。规定迎着晶体发光传播方向,顺时针旋转波片为正,逆时针为负。以上实验操作均在室温下进行。

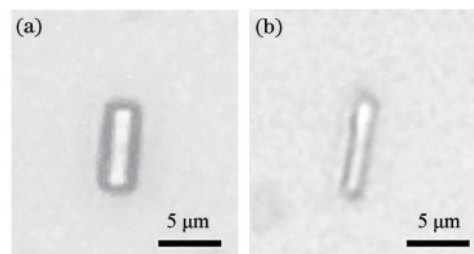


图 1 平面内取向的单个微米晶的光镜图。(a) 单个六方棒状  $\text{NaYF}_4:5\% \text{Sm}^{3+}$  微米晶;(b) 单个单斜相  $\text{BiPO}_4:5\% \text{Sm}^{3+}$  微米晶

Fig. 1 Optical microscope images of in-plane oriented single microcrystals. (a) Single hexagonal  $\text{NaYF}_4:5\% \text{Sm}^{3+}$  microcrystal; (b) single monoclinic  $\text{BiPO}_4:5\% \text{Sm}^{3+}$  microcrystal

### 2.4 偏振光谱检测及分析方法

实验上采用两种偏振检测或分析方法,分别为偏

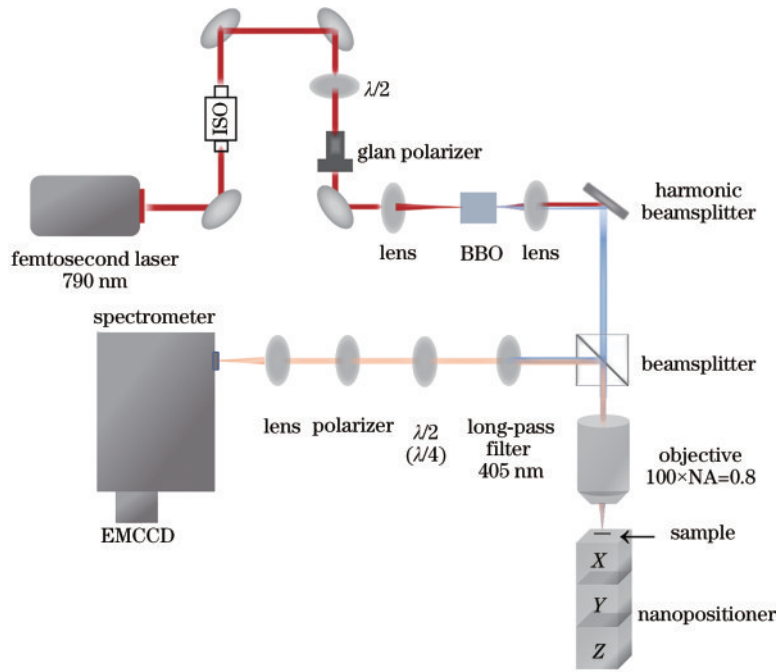


图 2 单颗粒偏振光谱表征系统原理图

Fig. 2 Schematic of single-particle polarization spectrum characterization system

振庞加莱球法和偏振拟合法。对于偏振庞加莱球法，根据 6 个偏振基矢计算得出的 3 个归一化斯托克斯参量 ( $S_1, S_2, S_3$ )，可以描述光的任意偏振态。

$$S_1 = \frac{I(0^\circ) - I(90^\circ)}{I(0^\circ) + I(90^\circ)}, \quad (1)$$

$$S_2 = \frac{I(45^\circ) - I(-45^\circ)}{I(45^\circ) + I(-45^\circ)}, \quad (2)$$

$$S_3 = \frac{I(\sigma^+) - I(\sigma^-)}{I(\sigma^+) + I(\sigma^-)}, \quad (3)$$

式中： $I(0^\circ), I(90^\circ), I(45^\circ)$  和  $I(-45^\circ)$  分别为旋转半波片快轴至  $0^\circ, 45^\circ, 22.5^\circ$  和  $-22.5^\circ$  所测光谱强度； $I(\sigma^+)$  和  $I(\sigma^-)$  为旋转四分之一波片快轴至  $45^\circ$  和  $-45^\circ$  所测光强。当  $I(\sigma^+)$  和  $I(\sigma^-)$  相等 (即  $S_3=0$ ) 时，单颗粒晶体无圆偏发光特性，此时可利用偏振拟合法进行光谱偏振检测和分析。

偏振拟合法需要在  $0^\circ \sim 180^\circ$  范围内，每间隔  $7.5^\circ$  旋转半波片快轴记录光强，对应  $0^\circ \sim 360^\circ$  范围内偏振角每隔  $15^\circ$  探测光强。利用下式拟合随偏振角变化的探测光强，可得参数  $A, B, \varphi$ 。

$$I(\theta) = A \cos^2(\theta - \varphi) + B \sin^2(\theta - \varphi), \quad (4)$$

式中： $\theta$  为偏振角； $I(\theta)$  为对应光强；拟合所得参数  $A, B$  为常数； $\varphi$  为待测发光的线偏角。

### 3 结果分析与讨论

#### 3.1 NaYF<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup> 单颗粒晶体偏振发光测量结果

在 395 nm 激光的激发下，晶体中 Sm<sup>3+</sup> 离子在可见光范围内拥有多个跃迁发光带。实验中，我们测量了 544~655 nm 范围内光学跃迁的偏振特性。该范围

包含 3 个跃迁发光带，分别为  $^4G_{5/2} - ^6H_{5/2}$  (544~570 nm)、 $^4G_{5/2} - ^6H_{7/2}$  (570~620 nm) 和  $^4G_{5/2} - ^6H_{9/2}$  (620~655 nm)<sup>[4]</sup>。每个跃迁带均由多个晶体场能级跃迁峰组成，由于室温下声子-电子-光子耦合效应<sup>[45-47]</sup>，这些晶体场能级跃迁峰在光谱上很难单独区分。图 3(a) 为 NaYF<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup> 单颗粒晶体在 6 个偏振庞加莱球基矢下的发射光谱，内部插图为光谱仪 EMCCD 记录的单颗粒面内取向，其中  $0^\circ$  为光谱仪狭缝方向。从偏振光谱可以看出，圆偏基矢  $\sigma^+$  和  $\sigma^-$  几乎重合，其余 4 个线偏基矢存在较大的光强差异，证明各光学跃迁具有线偏特性。在监测范围内，根据 6 个偏振基矢计算的  $S_1, S_2$  和  $S_3$  如图 3(b) 所示。可以看出： $S_3$  几乎为零，证明 NaYF<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup> 单颗粒晶体无左/右旋圆偏发光特性； $S_1$  和  $S_2$  不为零且随波长正负交替变化，意味着发射峰之间存在正交线偏特性。基于  $S_3=0$ ，利用偏振拟合法对相同单颗粒发光进行测量和分析，分别选取了 4 个较强的发光峰进行偏振拟合，对应波长 556.1 nm (峰 I)、589.8 nm (峰 II)、592.6 nm (峰 III) 和 636.1 nm (峰 IV)，拟合结果如图 3(c) 所示。可以看出：4 个发射峰均为部分线偏发光 [线偏度为  $(I_{\max} - I_{\min}) / (I_{\max} + I_{\min}) < 1$ ]；峰 I~III 的线偏角平行于晶体长轴 (c 轴)，峰 IV 的线偏角垂直于晶体长轴。此外，在两个不同面内取向的单颗粒晶体上，也得到了相同的偏振结论，如图 4(a) 和 (b) 所示。表 1 总结了 3 个不同面内取向的六方相 NaYF<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup> 单颗粒晶体的偏振拟合参数，可以看出，相同发光峰具有同样的线偏角和线偏度，证明同种结构的单颗粒晶体偏振发光具有鲁棒性。



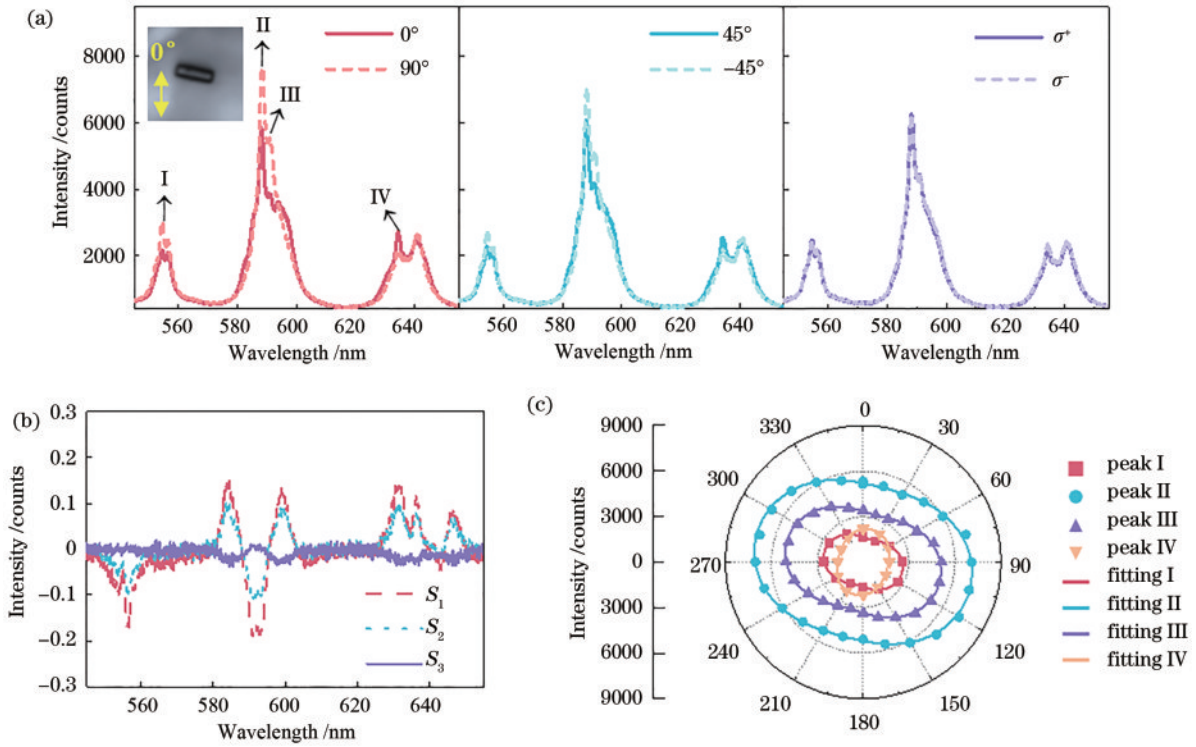


图 3 六方相 NaYF<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup>单颗粒晶体偏振发光分析。(a) 6 个偏振庞加莱球基下 NaYF<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup>单颗粒光致发光图谱(插图:所测单颗粒面内取向,长约 5 μm,0°为光谱仪狭缝方向);(b) 所测光谱范围内的 S<sub>1</sub>、S<sub>2</sub>、S<sub>3</sub>; (c) 4 个发光峰强度随偏振角的变化及拟合曲线图谱

Fig. 3 Polarized luminescence analysis of a single hexagonal NaYF<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup> microcrystal. (a) Photoluminescence spectra of a single NaYF<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup> microcrystal recorded at the six Poincaré sphere basis (inset: measured single-particle in-plane orientation, approximately 5 μm in length, 0° is the slit direction of the spectrometer); (b) S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, and S<sub>3</sub> within the measured spectral range; (c) changes in intensity of four emission peaks with polarization angle and fitting curve graph

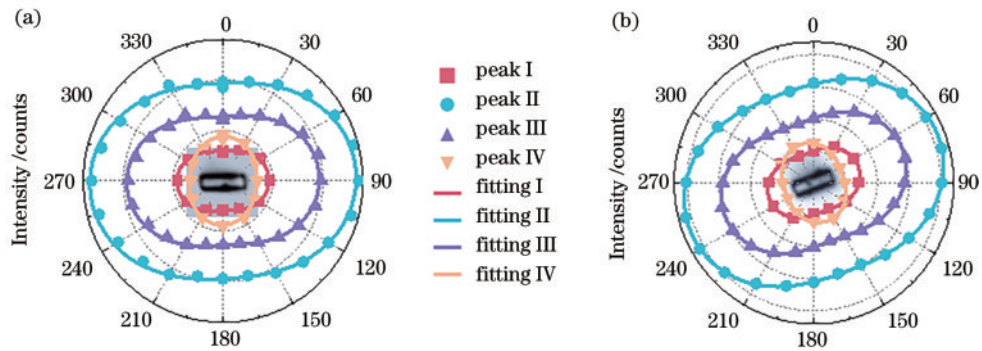


图 4 两个不同取向的 NaYF<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup>单颗粒晶体的发光峰强度随偏振角的变化及拟合曲线图谱

Fig. 4 Changes in luminescence peak intensity with polarization angle and fitting curve graph of two NaYF<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup> single-particle crystals with different orientations

表 1 NaYF<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup>单颗粒晶体的偏振发光峰拟合参数

Table 1 Fitting parameters of the polarized peaks of single NaYF<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup> microcrystals

Samples No.	Orientation angle / (°)	Fitting peak I			Fitting peak II			Fitting peak III			Fitting peak IV		
		A	B	φ / (°)	A	B	φ / (°)	A	B	φ / (°)	A	B	φ / (°)
1	~106	2616	1569	105.6±0.7	7180	5051	104.8±0.9	5155	3196	105.6±0.6	2213	1629	15.3±0.9
2	~88	9169	5804	88.4±1.1	26613	19251	86.7±1.3	19272	12670	87.4±1.2	8749	6668	4.1±2.3
3	~70	14817	9284	70.4±0.2	41609	29394	70.3±0.3	29761	18819	70.3±0.2	12658	9347	159.8±0.5

3.2 NaYF<sub>4</sub>:Sm<sup>3+</sup>单颗粒晶体偏振发光分析与讨论

由于所选取的 4 个发光峰均由多个不可区分的晶

体场能级跃迁峰交叠而成,为了解释其部分偏振发光特性及线偏角的取向,首先需要了解各晶体场能级跃

迁峰的偏振发光特性。在六方相  $\text{NaYF}_4:\text{Sm}^{3+}$  晶体中,  $\text{Sm}^{3+}$  离子处于  $C_6$  微观结晶点群<sup>[44]</sup>, 该点群的选择定则允许晶体场能级间产生以电/磁偶极子形式振荡的光学跃迁<sup>[41]</sup>。由于六方相单颗粒晶体绕结晶  $c$  轴具有宏观旋转对称性, 发光  $\text{Sm}^{3+}$  离子的电/磁偶极子也满足旋转对称分布, 这意味着同一晶体场能级跃迁峰对应的偶极子与  $c$  轴具有相同的极角<sup>[28]</sup>。在非相干发光情况下, 这些跃迁偶极子叠加产生线偏角平行(极角较小)或垂直于  $c$  轴(极角较大)的部分线偏跃迁峰。因此, 若对任意晶体场能级跃迁峰进行面内线偏测量, 探测光强可以表示为

$$I(\alpha) = C \cos^2 \alpha + D \sin^2 \alpha, \quad (5)$$

式中:  $\alpha$  为线偏探测方向与晶体  $c$  轴的夹角;  $C$ 、 $D$  为常数。若晶体场能级跃迁峰的线偏角平行于  $c$  轴, 则  $C > D$ ; 若线偏角垂直于  $c$  轴, 则  $C < D$ 。因此, 实验中选取的由若干个晶体场能级跃迁峰组成的发光峰的线偏探测光强可以写为

$$I(\alpha) = \sum_{i=1}^n C_i \cos^2 \alpha + \sum_{i=1}^n D_i \sin^2 \alpha. \quad (6)$$

可以看出, 若  $\sum_{i=1}^n C_i > \sum_{i=1}^n D_i$ , 发光峰线偏角平行于晶体  $c$  轴, 则对应于峰 I ~ III; 若  $\sum_{i=1}^n C_i < \sum_{i=1}^n D_i$ , 发光峰线偏角垂直于晶体  $c$  轴, 则对应于峰 IV。

### 3.3 $\text{BiPO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 单颗粒晶体偏振发光测量结果

本文利用相同的偏振测试和拟合方法对单斜相  $\text{BiPO}_4:\text{Sm}^{3+}$  单颗粒进行偏振光谱分析。图 5(a) 为利用偏振庞加莱球法测量的单个  $\text{BiPO}_4:\text{Sm}^{3+}$  晶体的发射光谱, 左上角 EMCCD 图像记录其面内取向约为  $112^\circ$ 。偏振光谱显示圆偏基矢  $\sigma^+$  和  $\sigma^-$  几乎重合, 4 个线偏基矢存在明显的光强差异, 证明各光学跃迁具有线偏特性。根据 6 个偏振基矢计算的  $S_1$ 、 $S_2$  和  $S_3$  如图 5(b) 所示,  $S_3$  几乎为零,  $S_1$  和  $S_2$  存在较大光强波动, 再次证明  $\text{BiPO}_4:\text{Sm}^{3+}$  单颗粒具有线偏发光特性。同样地, 在光谱上选取了 4 个较强的发光峰进行偏振拟合分析, 对应波长分别为 556.2 nm (峰 I)、592.4 nm (峰 II)、594.0 nm (峰 III) 和 638.8 nm (峰 IV), 拟合结果如图 5(c) 所示。与  $\text{NaYF}_4:\text{Sm}^{3+}$  单颗粒类似, 4 个发射峰均为部分线偏发光, 不同的是,  $\text{BiPO}_4:\text{Sm}^{3+}$  发射峰的线偏角既不平行于晶体  $c$  轴也不垂直于  $c$  轴。

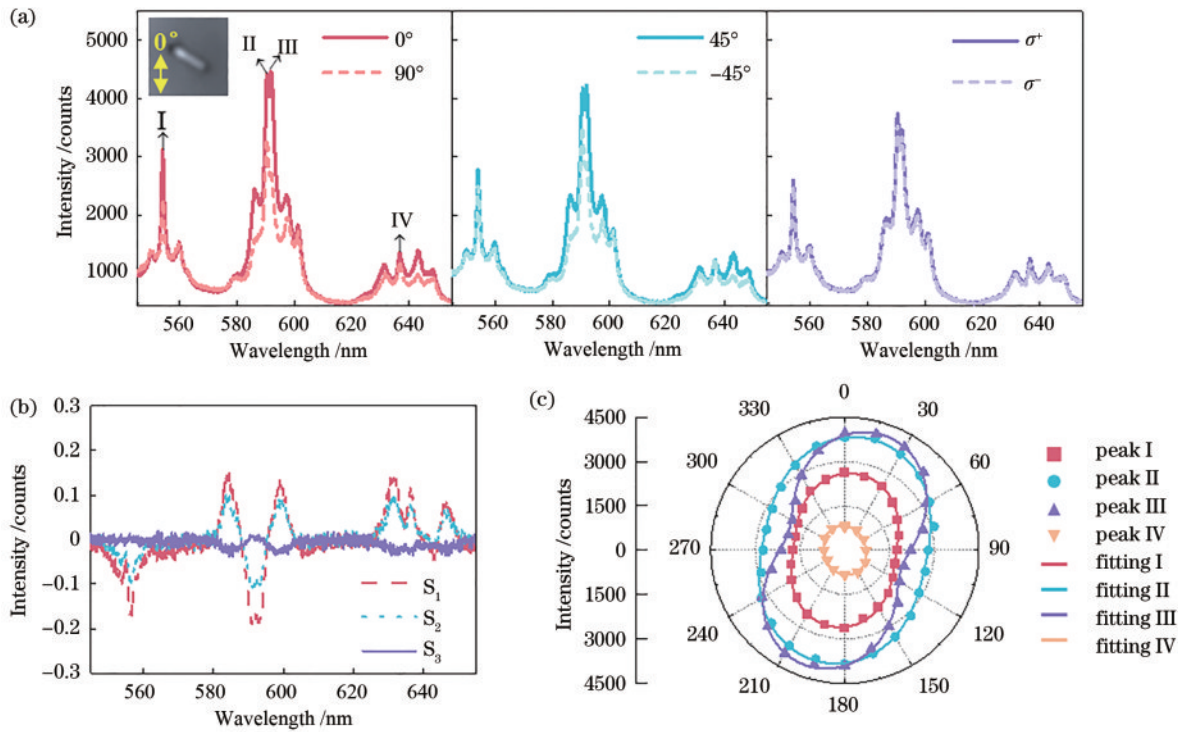


图 5 单斜相  $\text{BiPO}_4:\text{Sm}^{3+}$  单颗粒晶体偏振发光分析。(a) 6 个偏振庞加莱球基矢下  $\text{BiPO}_4:\text{Sm}^{3+}$  单颗粒光致发光图谱(插图: 所测单颗粒面内取向, 长约  $3 \mu\text{m}$ ); (b) 所测光谱范围内的  $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$ ; (c) 4 个发光峰强度随偏振角的变化及拟合曲线图谱  
Fig. 5 Polarized luminescence analysis of a single monoclinic  $\text{BiPO}_4:\text{Sm}^{3+}$  microcrystal: (a) Photoluminescence spectra of a single  $\text{BiPO}_4:\text{Sm}^{3+}$  microcrystal recorded at the six Poincaré basis (inset: measured single-particle in-plane orientation, approximately  $3 \mu\text{m}$  in length); (b)  $S_1$ ,  $S_2$ , and  $S_3$  within the measured spectral range; (c) changes in intensity of four emission peaks with polarization angle and fitting curve graph

在另外两个不同面内取向的单颗粒晶体上, 也得到了相同的偏振测量结论, 如图 6(a) 和 (b) 所示。值得注意的是, 两个晶体相同发射峰的线偏角与晶体

$c$  轴存在镜像关系。表 2 总结了 3 个  $\text{BiPO}_4:\text{Sm}^{3+}$  单颗粒晶体的偏振拟合参数, 可以看出, 所有发光峰均为部分线偏发光, 线偏角并不沿着或垂直于晶体  $c$  轴。

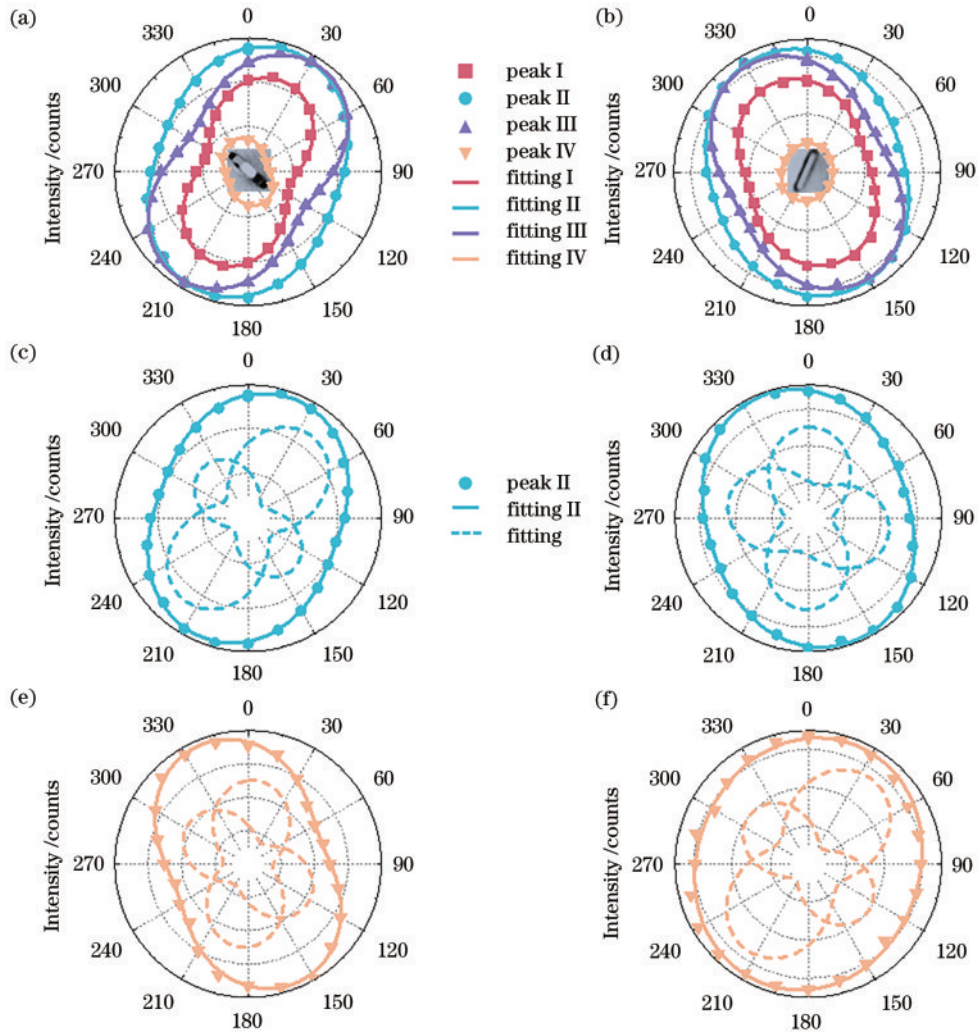


图 6 两个  $\text{BiPO}_4:\text{Sm}^{3+}$  单颗粒晶体偏振发光拟合分析。(a)(b) 单颗粒面内取向和 4 个发光峰强度随偏振角的变化及拟合曲线图谱; (c)(d) 2 个不同线偏角的晶体场能级跃迁峰强度叠加拟合发光峰 II; (e)(f) 2 个不同线偏角的晶体场能级跃迁峰强度叠加拟合发光峰 IV

Fig. 6 Polarized luminescence analysis of two single  $\text{BiPO}_4:\text{Sm}^{3+}$  microcrystals. (a) (b) In-plane orientations and changes in intensity of four emission peaks with polarization angle and fitting curve graph; (c) (d) emission peak II fitted by two crystal-field transition peaks with different linear polarization angles; (e) (f) emission peak IV fitted by two crystal-field transition peaks with different linear polarization angles

表 2  $\text{BiPO}_4:\text{Sm}^{3+}$  单颗粒晶体的偏振发光峰拟合参数

Table 2 Fitting parameters of the polarized peaks of single  $\text{BiPO}_4:\text{Sm}^{3+}$  microcrystals

Samples No.	Orientation angle / (°)	Fitting peak I			Fitting peak II			Fitting peak III			Fitting peak IV		
		A	B	$\varphi / (^\circ)$	A	B	$\varphi / (^\circ)$	A	B	$\varphi / (^\circ)$	A	B	$\varphi / (^\circ)$
1	112	2605	1715	$8.5 \pm 0.6$	3852	2741	$12.1 \pm 0.7$	4097	1990	$18.2 \pm 0.5$	842	698	$161.2 \pm 2.8$
2	132	4265	1952	$20.1 \pm 0.3$	5631	4040	$20.4 \pm 0.6$	5586	2970	$33.4 \pm 0.3$	1536	914	$159.5 \pm 0.7$
3	25	1637	1043	$162.5 \pm 0.8$	2155	1657	$161.6 \pm 1.0$	2107	1334	$151.7 \pm 0.6$	501	436	$20.9 \pm 3.3$

### 3.4 $\text{BiPO}_4:\text{Sm}^{3+}$ 单颗粒晶体偏振发光分析与讨论

在单斜相  $\text{BiPO}_4:\text{Sm}^{3+}$  晶体中,  $\text{Sm}^{3+}$  离子处于  $C_1$  结晶点群<sup>[43]</sup>, 该点群的选择定则允许晶体场能级间产生电/磁偶极子振荡光学跃迁, 且同一跃迁峰的偶极子振荡方向分别沿着局部点群坐标系的  $x, y, z$  轴<sup>[41]</sup>。由于单斜相单颗粒晶体在宏观上不具备旋转对称性, 所有  $x, y, z$  取向的偶极子也均不满足绕晶体  $c$  轴的旋转对称分布, 所以, 它们非相干发光形成的部分线偏跃迁

峰的线偏角并不沿着或垂直于  $c$  轴, 而取决于  $x, y, z$  偶极子的相对振荡强度。实验上选取的 4 个发光峰由多个不可区分的晶体场能级跃迁峰交叠而成, 为了分析方便, 采用 2 个不同线偏角的跃迁峰拟合实验发光峰, 便可以得到很好的拟合效果, 如图 6(c)~(f) 所示。由此说明, 正是由于各晶体场能级跃迁峰的线偏角偏离单斜相  $\text{BiPO}_4:\text{Sm}^{3+}$  单颗粒的  $c$  轴, 才导致实验上任意选取的发光峰的线偏角并不沿着或垂直于晶体  $c$  轴。



此外,单斜相平行于晶体  $c$  轴的四个晶面不相等,导致单斜相单颗粒在测试基板上存在两种相反的晶面取向,即两个面积较大的晶面都有可能接触基板,如图 7(a)和(b)所示。这样的晶体翻转导致发光偶极子沿  $c$  轴镜像对称,所以两种情况下测量发光峰的线偏角也关于  $c$  轴镜像对称,对应于图 6(a)和(b)。

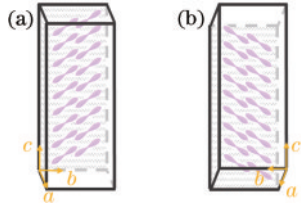


图 7 单斜相晶体反转导致偶极子沿  $c$  轴镜像对称。(a)晶体背面贴附于基板面;(b)晶体正面贴附于基板面

Fig. 7 Reversal of monoclinic crystal results in the dipole mirror symmetry along the  $c$ -axis. (a) Reverse side of the crystal attached to the substrate surface; (b) front of the crystal attached to the substrate surface

对比六方相  $\text{NaYF}_4:\text{Sm}^{3+}$  和单斜相  $\text{BiPO}_4:\text{Sm}^{3+}$  单颗粒的偏振发光特性,可以得出结论:无论稀土发光离子处于晶体中何种点群对称性,只要晶体具有三重及以上宏观旋转对称性,稀土单颗粒晶体任意发光峰的线偏角一定精确沿着或垂直于旋转对称轴。

## 4 结 论

本文利用高精度单颗粒偏振光谱表征技术,测量了六方相  $\text{NaYF}_4:\text{Sm}^{3+}$  和单斜相  $\text{BiPO}_4:\text{Sm}^{3+}$  单颗粒晶体发光的偏振特性,发现六方相和单斜相的发光峰均呈现部分偏振特性,且六方相发光峰的线偏角精确沿着或垂直于晶体  $c$  轴,单斜相的线偏角与  $c$  轴存在一定夹角。基于微观点群理论和晶体的宏观旋转对称性,六方相特殊线偏角起源于光学跃迁偶极子的旋转对称分布,而单斜相不具备旋转对称性导致其发光线偏角随机取向。本研究揭示了稀土单颗粒晶体结构、形貌、取向与其偏振发光间的联系,对于构建具有理想偏振发光特性的稀土单颗粒晶体具有指导意义,有望拓展稀土偏振发光单颗粒在微纳光学传感领域的应用,尤其在传感具有旋转自由度的微观事件方面,例如,纳米物体自组装、微流体局部动力学、细胞内物质转运和生物大分子折叠等。

## 参 考 文 献

- [1] Zhong T, Kindem J M, Bartholomew J G, et al. Nanophotonic rare-earth quantum memory with optically controlled retrieval[J]. *Science*, 2017, 357(6358): 1392-1395.
- [2] Wang L G, Zhou H P, Hu J N, et al. A  $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{Eu}^{2+}$  ion redox shuttle imparts operational durability to Pb-I perovskite solar cells[J]. *Science*, 2019, 363(6424): 265-

270.

- [3] Serrano D, Kuppasamy S K, Heinrich B, et al. Ultra-narrow optical linewidths in rare-earth molecular crystals[J]. *Nature*, 2022, 603(7900): 241-246.
- [4] Ou X Y, Qin X, Huang B L, et al. High-resolution X-ray luminescence extension imaging[J]. *Nature*, 2021, 590(7846): 410-415.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Kindem J M, Ruskuc A, Bartholomew J G, et al. Control and single-shot readout of an ion embedded in a nanophotonic cavity[J]. *Nature*, 2020, 580(7802): 201-204.
- [8] Han S Y, Deng R R, Gu Q F, et al. Lanthanide-doped inorganic nanoparticles turn molecular triplet excitons bright[J]. *Nature*, 2020, 587(7835): 594-599.
- [9] Fernandez-Bravo A, Yao K Y, Barnard E S, et al. Continuous-wave upconverting nanoparticle microlasers[J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(7): 572-577.
- [10] 王浩, 王红宇, 何亮, 等. 新型光功能稀土配合物研究及应用进展[J]. *发光学报*, 2022, 43(10): 1509-1523.
- Wang H, Wang H Y, He L, et al. Progress in research and application of new optical functional rare earth complexes[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2022, 43(10): 1509-1523.
- [11] Zheng W, Huang P, Tu D T, et al. Lanthanide-doped upconversion nano-bioprobes: electronic structures, optical properties, and biodetection[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(6): 1379-1415.
- [12] 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.
- [13] Zeng Z C, Xu Y S, Zhang Z S, et al. Rare-earth-containing perovskite nanomaterials: design, synthesis, properties and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(4): 1109-1143.
- [14] 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.
- [15] Marin R, Jaque D. Doping lanthanide ions in colloidal semiconductor nanocrystals for brighter photoluminescence[J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(3): 1425-1462.
- [16] Zhou J J, Chizhik A I, Chu S, et al. Single-particle spectroscopy for functional nanomaterials[J]. *Nature*, 2020, 579(7797): 41-50.
- [17] 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.
- [18] Wei S Q, Shang X Y, Huang P, et al. Polarized upconversion luminescence from a single  $\text{LiLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  microcrystal for orientation tracking[J]. *Science*

- China Materials, 2022, 65(1): 220-228.
- [19] 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.
- [20] Lü Z Y, Dong H, Yang X F, et al. Highly polarized upconversion emissions from lanthanide-doped  $\text{LiYF}_4$  crystals as spatial orientation indicators[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2021, 12(46): 11288-11294.
- [21] Kumar A, Kim J, Lahlil K, et al. Optical trapping and orientation-resolved spectroscopy of europium-doped nanorods[J]. Journal of Physics: Photonics, 2020, 2(2): 025007.
- [22] Kumar A, Asadollahbaik A, Kim J, et al. Emission spectroscopy of  $\text{NaYF}_4:\text{Eu}$  nanorods optically trapped by Fresnel lens fibers[J]. Photonics Research, 2022, 10(2): 332-339.
- [23] Green K K, Wirth J, Lim S F. Nanoplasmonic upconverting nanoparticles as orientation sensors for single particle microscopy[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 762.
- [24] Chacon R, Leray A, Kim J, et al. Measuring the magnetic dipole transition of single nanorods by spectroscopy and Fourier microscopy[J]. Physical Review Applied, 2020, 14(5): 054010.
- [25] Li P, Li F, Zhang X Y, et al. Orthogonally polarized luminescence of single bismuth phosphate microcrystal doped with europium[J]. Advanced Optical Materials, 2020, 8(17): 2000583.
- [26] 杨丹丹, 董国平, 邱建荣. 稀土离子掺杂材料的光偏振特性研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(15): 1516017.
- Yang D D, Dong G P, Qiu J R. Light polarization characteristics of rare earth ions-doped materials: a review [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(15): 1516017.
- [27] 邓泽宇, 杨小涵, 张锦文, 等. 稀土上转换发光微纳材料的光物理研究[J]. 中国激光, 2023, 50(1): 0113005.
- Deng Z Y, Yang X H, Zhang J W, et al. Photophysical study on rare earth upconversion luminescent micro-nano materials[J]. Chinese Journal of Lasers, 2023, 50(1): 0113005.
- [28] Li P, Guo Y X, Liu A, et al. Deterministic relation between optical polarization and lattice symmetry revealed in ion-doped single microcrystals[J]. ACS Nano, 2022, 16(6): 9535-9545.
- [29] 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(1): 1943.
- [30] Deng K R, Huang X, Liu Y L, et al. Supercrystallographic reconstruction of 3D nanorod assembly with collectively anisotropic upconversion fluorescence[J]. Nano Letters, 2020, 20(10): 7367-7374.
- [31] Kim J, Lahlil K, Gacoin T, et al. Measuring the order parameter of vertically aligned nanorod assemblies[J]. Nanoscale, 2021, 13(16): 7630-7637.
- [32] 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.
- [33] Blanc J, Ross D L. Polarized absorption and emission in an octacoordinate chelate of  $\text{Eu}^{3+}$  [J]. The Journal of Chemical Physics, 1965, 43(4): 1286-1289.
- [34] Brecher C. Europium in the ultraphosphate lattice: polarized spectra and structure of  $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ [J]. The Journal of Chemical Physics, 1974, 61(6): 2297-2315.
- [35] Brecher C, Samelson H, Lempicki A, et al. Polarized spectra and crystal-field parameters of  $\text{Eu}^{+3}$  in  $\text{YVO}_4$ [J]. Physical Review, 1967, 155(2): 178-187.
- [36] Brecher C, Samelson H, Riley R, et al. Polarized spectra and crystal-field parameters of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{YPO}_4$ [J]. The Journal of Chemical Physics, 1968, 49(7): 3303-3311.
- [37] Sayre E V, Freed S. Absorption spectrum and quantum states of the praseodymium ion. II. anhydrous praseodymium fluoride in films[J]. The Journal of Chemical Physics, 1955, 23(11): 2066-2068.
- [38] Sayre E V, Freed S. Spectra and quantum states of the europic ion in crystals. I. absorption spectrum of anhydrous europic chloride[J]. The Journal of Chemical Physics, 1956, 24(6): 1211-1212.
- [39] 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.
- [40] Sayre E V, Sancier K M, Freed S. Absorption spectrum and quantum states of the praseodymium ion. I. single crystals of praseodymium chloride[J]. The Journal of Chemical Physics, 1955, 23(11): 2060-2065.
- [41] Görller-Walrand C, Binnemans K. Rationalization of crystal-field parametrization[J]. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 1996, 23: 121-283.
- [42] Zhang Y H, Huang L, Liu X G. Unraveling epitaxial habits in the  $\text{NaLnF}_4$  system for color multiplexing at the single-particle level[J]. Angewandte Chemie, 2016, 128(19): 5812-5816.
- [43] Li P, Yuan T L, Li F, et al. Phosphate ion-driven  $\text{BiPO}_4:\text{Eu}$  phase transition[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(7): 4424-4432.
- [44] Tu D T, Liu Y S, Zhu H M, et al. Breakdown of crystallographic site symmetry in lanthanide-doped  $\text{NaYF}_4$  crystals[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(4): 1128-1133.
- [45] Mishra S K, Gupta M K, Ningthoujam R S, et al. Presence of water at elevated temperatures, structural transition, and thermal expansion behavior in  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$  [J]. Physical Review Materials, 2018, 2(12): 126003.
- [46] Liang F, He C, Lu D Z, et al. Multiphonon-assisted lasing beyond the fluorescence spectrum[J]. Nature Physics, 2022, 18(11): 1312-1316.
- [47] Li Z H, Hudry D, Heid R, et al. Phonon density of states in lanthanide-based nanocrystals[J]. Physical Review B, 2020, 102(16): 165409.