

一维 $\text{NaYF}_4 : \text{Er}/\text{Yb}$ 微米棒中上转换荧光的输运特性

王 丹¹, 高当丽^{1*}, 戴会利², 赵 丹¹, 梁玉倩¹, 吴佳玲¹, 赵 瑾¹, 张春玲¹

1. 西安建筑科技大学理学院, 陕西 西安 710055

2. 武警工程大学物理实验中心, 陕西 西安 710086

摘要 稀土掺杂上转换(upconversion, UC)发光材料是一种把两个或多个长波长、低能量的近红外光子转换成一个短波长、高能量的可见或紫外光子的发光材料。由于其锐线发射、长寿命和无背底荧光等特性, 在生物成像、检测与治疗、太阳能电池、药物输送和光催化等诸多领域具有极大的应用价值。目前, $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 微/纳晶体是公认的最重要的上转换发光材料之一, 其相关的上转换发光机理、制备方法、光谱调制以及实际应用方面均已被科学家们进行了大量的研究。然而, 荧光效率低这一严重问题一直制约着上转换发光材料实际应用的进程。另外, 关于单颗粒上转换 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 微/纳晶体中荧光的产生、输运和耦合特性还不清楚。一维微/纳材料作为一种二维受限体系, 为研究电子和光子的输运特性提供了一个理想模型。通过柠檬酸钠辅助的水热法合成了长径比可控的一维 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 微米棒和一维 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+} @ \text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 核-壳棒结构。采用激光共聚焦激发系统, 在单颗粒一维 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 微米棒中, 通过控制棒的长径比、激发方式和制备特殊的核-壳结构等方式, 研究了荧光的产生和同步荧光图案, 揭示了在一维棒结构中荧光光线的输运模式为: 垂直于棒轴方向的荧光沿棒横截面的戒指形谐振腔趋肤传播和近似沿棒轴方向的荧光在棒介质中反复全反射以波导方式输运至棒端后靶向输出; 在 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+} @ \text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 核-壳一维棒结构中, 在单一波长激发下, 获得了源自单颗粒的 Tm^{3+} 的蓝色和 Er^{3+} 绿色特征发射。采用点激发方式激发一维核-壳微米棒样品一端时, 呈强烈蓝色荧光空间不对称的哑铃状分布, 且中间出现了微弱绿色荧光, 构筑出单颗粒单一波长激发下的局域色彩调制发射, 并为微量稀土发光中心局域掺杂的检测提供了一种途径。在波导激发和点激发方式下, 在对单颗粒一维 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 和 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+} @ \text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 核-壳微米棒的荧光产生和输运的调制中, 实现了对离子荧光发射颜色的控制, 并揭示了荧光在一维棒中传输耦合过程中, 沿棒长模式荧光比沿径向模式荧光更容易传输耦合。该研究的一维棒荧光的输运和耦合特性, 暗示了其在光子耦合器件、上转换波导激光以及荧光成像方面的潜在应用。

关键词 一维微米晶体; 自发荧光输运; 荧光传输机理; 荧光图案

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)04-1040-04

引言

稀土上转换荧光材料具有线状光谱、长荧光寿命和无背底荧光等特征, 使其在荧光标签^[1]、生物医学成像^[2]、三维显示^[3]、温度传感器^[4-5]及其他光子器件^[6-7]领域具有极大的应用价值, 成为 21 世纪化学化工领域的重要研究课题。其中, $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}$ 和 Ho)微/纳晶体是

具有最佳上转换功能的材料之一, 其相关的上转换发光机理、制备方法、光谱调制以及实际应用方面均已被广泛研究^[8-10]。但是低的荧光效率依然是制约其实际应用的瓶颈问题。而隔离颗粒间相互作用, 研究单颗粒 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 微/纳晶体中荧光的产生、增强、输运和空间模式及耦合特性等将有助于从物理本质上理解荧光的机理而进一步提高效率。

本文选取水热法合成的长径比可控的一维 $\text{NaYF}_4 :$

收稿日期: 2018-12-29, 修订日期: 2019-04-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(11604253, 11804265), 陕西省自然科学基础研究计划项目(2018JM1036), 陕西省教育厅专项(15JK1443)资助

作者简介: 王 丹, 1994 年生, 西安建筑科技大学理学院物理系硕士研究生 e-mail: m13772169326@163.com

* 通讯联系人 e-mail: gaodangli@163.com

$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 微米棒和稀土离子分区域掺杂的一维 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ / Er^{3+} @ $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 核-壳三明治棒作为研究对象。采用激光共聚焦光谱技术，研究了在单颗粒 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ 微/纳晶体中荧光的产生、增强、输运和空间模式及耦合特性。

1 实验部分

水热法制备 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 微米棒样品的具体制备过程见参考文献[11]。

水热法制备 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 微米短棱柱样品的基本过程和制备 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 微米棒样品的过程基本相同，仅将前驱物的 pH 值调至 11.5，最后获得的产物为 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 微米短棱柱。制备 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ @ $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 核-壳长棒结构和制备 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 微米棒样品的过程基本相同，仅将前驱物中种子核和壳材料的摩尔比按 1:1.5 配比，其他步骤保持不变，所得产物为外延生长制得的核-壳长棒微米结构。

X 射线衍射仪(XRD) (D/Max2550VB+ /PC) 用来表征样品的晶相结构，扫描速度 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ，步长 0.1° 。颗粒的形貌和尺寸用场发射扫描电子显微镜(SEM, S-4800, Hitachi) 进行表征。钛宝石飞秒激光器(Mira 900-F, Coherent) 作为激发光源被用于激光共聚焦上转换光谱表征。荧光信号通过光学显微镜聚焦系统输送到 CCD 摄谱系统(CCD, ACTON, SP2750i, 0.008 nm) 以及 0.75 m 单光栅单色仪和光电倍增管(PMT, ACTON, PD471)，最后光谱信号输送到电脑分析完成。

2 结果与讨论

2.1 上转换荧光及靶向输出特性

图 1 展示了在点激发方式或波导激发方式下，六方相 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Er}$ (20/2%) 长微米棒[见图 1(a) 内插图，棒长约为 $50 \mu\text{m}$ ，直径约为 $5 \mu\text{m}$] 和短棱柱晶体[见图 1(a) 内插图，短六棱柱，横截面六边形边长约为 $1 \mu\text{m}$ ，长约为 $3 \mu\text{m}$] 的上转换荧光发射谱和单颗粒样品的同步荧光照片。注意，点激发方式是指入射激光光束垂直棒轴方向激发；波导激发方式是指入射激光光束方向与棒轴方向成一定夹角，且该夹角大于或等于该入射光线在管或棒中发生全反射的临界角。所有谱峰均源自于 Er^{3+} 的特征发射，各发射峰分别对应于 Er^{3+} 的 $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (410 nm), $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (520 nm), $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (550 nm) 和 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (630~670 nm) 跃迁^[12]。对比两个样品的荧光发射谱，我们发现谱峰位置和红绿比率都没有发生明显的变化，但荧光光强和色彩的空间分布图案却强烈地依赖于样品形貌、结构和激发模式。在一维微米棒中，当采用点激发方式激发长微米棒的一端或中部位置时，强烈的荧光从微米棒顶底输出，暗示了一个典型的一维波导诱导的荧光输出模式[图 1(b), (c)]。当使用波导激发方式激发微米棒的一端时，整个微米棒由于处处自发辐射荧光而通体发亮[图 1(d)]。而当激光选区域激发短棱柱时，自发辐

射荧光的不同输运途径更是导致了有趣图案[图 1(e)~(g)]，并强烈地依赖于激发位置。当激光光束垂直侧棱共聚焦到侧面中心激发时，观察到绿色通亮的六棱台荧光体上有红色光线从上下底面射出[图 1(e)]。而当激光光束垂直聚焦到六棱台上底面中心位置激发时，荧光输出图案整体为正空心六边形[图 1(f)]，暗示了光强分布具有趋肤效应。如果激光光束与侧棱成一夹角，从侧面斜入射聚焦到侧面某深度处，则荧光图案为全亮光斑[图 1(g)]。这些荧光图案的空间分布模式暗示了符合入射角大于或等于临界角条件的荧光光线沿棒长方向波导输出，垂直于棒轴方向的荧光光线则沿棒横截面壁趋肤传播，不容易泄露，这表明横截面六边形管壁构成了光线传播的戒指型谐振腔。也可看出波导激发方式能更有效地激发整个样品进而有效捕获激光和增强荧光。

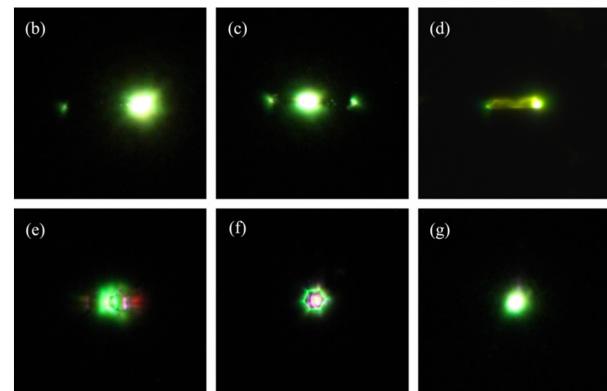
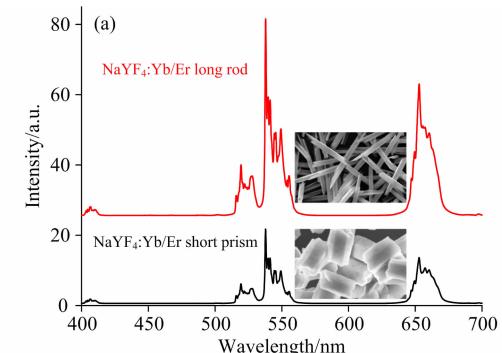


图 1 单颗粒 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (20/2%) 长微米棒和短棱柱分别在 980 nm 共聚焦激光激发下的发射谱(a)和相应的不同激发方式激发下的暗场光学显微镜照片(b—g)

(a) 内插图为微米棒和短棱柱的 SEM 图片；(b, c, e, f)：点激发方式；(d, g)：波导激发方式

Fig. 1 Upconversion emission spectra (a) and the responding dark field optical microscopy images of a single $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Er}$ (20/2%) long microrod and a single $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Er}$ (20/2%) short microprism at 980 nm excitation

Insets are SEM patterns of the samples; (b, c, e, f) : The spot-excitation approach; (d, g) : Waveguiding-excitation approach

2.2 一维棒中荧光光线输出路径的直接实验证据

为了使激发区域荧光和输出荧光边界可视，我们采用水热法合成了 $\text{NaYF}_4 : \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 一维三明治棒状核-壳结构。XRD 图谱表明所制备的核和核-壳样品均为六方相 NaYF_4

结构, SEM 图表明样品形貌均为一维棒状结构(XRD 和 SEM 图未展示)。遗憾的是由于核中 Er^{3+} 和壳中 Tm^{3+} 极微量的掺杂和低的空间分布密度差异, 元素能谱图不能表征出其元素的分布密度。

图 2 展示了 980 nm 激光激发下 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Er}$ (20/2%)微米棒和 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Er}@\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Tm}$ 核-壳微米棒的上转换荧光发射谱和相应的暗场荧光照片。当激发 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Er}$ 微米棒时, 观察到源自于 Er^{3+} 的特征发射(图 2(a))。当采用点激发方式激发 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Er}@\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Tm}$ 核-壳微米棒时, 观察到源自于 Tm^{3+} 的特征发射伴随 Er^{3+} 的弱绿色特征发射[图 2(b)]。当采用波导激发方式激发 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Er}@\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Tm}$ 核-壳微米棒时, 观察到源自于 Tm^{3+} 和 Er^{3+} 的全部特征发射^[11, 13][图 2(c)]。图 2(d)中相应的同步荧光照片显示的色彩与光谱表征一致。用点激发方式激发一维核-壳微米棒样品一端时, 呈强烈蓝色荧光空间不对称的哑铃状分布, 且中间出现了微弱绿色荧光[图 2(e)]。当采用波导激发方式激发核-壳样品一端时, 荧光空间分布呈双色哑铃状, 中间连接部分呈现黄色, 两头哑铃呈现为带着蓝紫色光晕的白色光斑[图 2(f)]。黄色荧光代表了 Er^{3+} 的红色和绿色特征发射的组合。蓝色荧光显然源自于 Tm^{3+} 的特征发射, 此结果为探测微量稀土元素的局域分布提供了一种光谱学测量手段, 也支持了前面一维棒中荧光光线传输的路径分析。而且, 由于一维棒状 NaYF_4 晶体是一种沿棒长方向运输荧光优于沿径向运输荧光的荧光基波导, 这种运输性能与掺杂离子的种类无关, 可以方便地耦合到下一根波导上, 暗示了其作为光子耦合器件的潜在应用。

3 结 论

通过柠檬酸三钠辅助的水热法成功合成了尺寸分布均

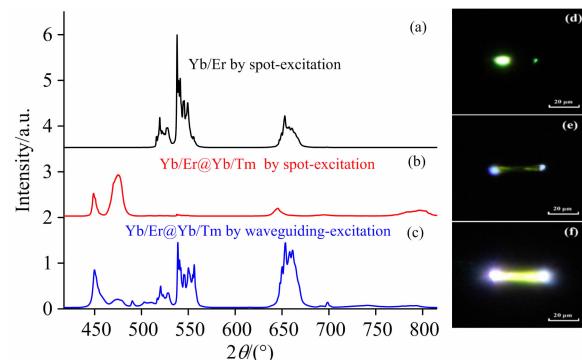


图 2 980 nm 共聚焦激光激发单颗粒氟化物棒端的荧光发射谱和相应的暗场光学显微镜照片

相应的激发方式和样品为: (a) 和 (d) 点激发 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Er}$ 微米棒, (b) 和 (e) 点激发及 (c) 和 (f) 波导激发 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Er}@\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Tm}$ 核-壳微米棒

Fig. 2 Upconversion luminescence spectra and dark field optical microscopy of a single fluoride microcrystal excited at the end of a microrod with 980 nm confocal laser under spot-excitation approach (a, b, d, e) and waveguiding-excitation approach (c, f)

Therein, (a, d) $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Er}$ microrod, (b, c, e, f) $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Er}@\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Tm}$ core-shell microrod

匀、长径比可控的一维 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Er}$ 微米棒和 $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Er}@\text{NaYF}_4 : \text{Yb}/\text{Tm}$ 核-壳微米棒。采用激光共聚焦系统研究了一维结构中荧光的产生、运输和耦合。通过改变激发方式和构造核-壳结构等, 从实验上证实了自发辐射荧光在一维材料中的运输模式。该研究不但为稀土材料在光子器件领域的应用提供了实验数据, 而且给一些新型领域如高端防伪和光学芯片等应用带来了新的曙光。

References

- [1] ZHENG Wei, TU Da-tao, LIU Yong-sheng, et al(郑伟, 涂大涛, 刘永升, 等). Scientia Sinica Chimica(中国科学: 化学), 2014, 44(2): 168.
- [2] Fan Y, Wang P, Lu Y, et al. Nature Nanotechnology, 2018, 13(10): 941.
- [3] Zhang P, Chen H, Yang Y, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 753: 725.
- [4] LIU Yan-zhou, YANG Yan-min, GUO Yan-ming, et al(刘延洲, 杨艳民, 郭彦明, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2015, 35(2): 329.
- [5] Suo H, Guo C, Zheng J, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(44): 30312.
- [6] Gao D, Tian D, Zhang X, et al. Scientific Reports, 2016, 6: 22433.
- [7] Chen W P, Cao J K, Hu F F, et al. Optical Materials Express, 2018, 8(1): 41.
- [8] Gao D, Zhang X, Pang Q, et al. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(30): 8011.
- [9] Sun L D, Wang Y F, Yan C H. Accounts of Chemical Research, 2014, 47(4): 1001.
- [10] ZHANG Xiang-yu, WANG Dan, SHI Huan-wen, et al(张翔宇, 王丹, 石焕文, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2018, 67(8): 084203.
- [11] Gao D, Zhang X, Gao W. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(19): 9732.
- [12] Gao D, Zhang X, Chong B, et al. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(6): 4288.
- [13] Gao D, Zhang X, Zheng H, et al. Dalton Transactions, 2013, 42(5): 1834.

Transport Property of Upconversion Luminescence in Er/Yb Doped One-Dimensional NaYF₄ Microcrystals

WANG Dan¹, GAO Dang-li^{1*}, DAI Hui-li², ZHAO Dan¹, LIANG Yu-qian¹, WU Jia-ling¹, ZHAO Jin¹, ZHANG Chun-ling¹

1. School of Science, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

2. Physics Experiment Center, Engineering University of PAP, Xi'an 710086, China

Abstract Rare earth doped upconversion material is a luminescent material that converts two or more long-wavelength, low-energy near-infrared photons into one short-wavelength, high-energy visible or ultraviolet photon. Due to its sharp line emission, long lifetime and no background luminescence characteristics, it has great application value in many fields such as bio-imaging, detection and treatment, solar cell, drug delivery and photocatalysis. Among them, NaYF₄ : Yb³⁺/Er³⁺ micro/nanocrystal is one of the most important upconversion materials, and there is a lot of research in upconversion luminescence mechanism, preparation method, spectral modulation and practical application. However, low luminescence efficiency is still a bottleneck that restricts various practical applications. In addition, the transport and coupling properties of a single NaYF₄ : Yb³⁺/Er³⁺ micro/nanocrystal are unclear. One-dimensional micro/nanomaterial is a restricted system in two dimensions. Therefore, it provides an ideal model for studying the transport properties of electrons and photons. In this study, one-dimensional NaYF₄ : Yb³⁺/Er³⁺ microcrystals and NaYF₄ : Yb/Er@NaYF₄ : Yb/Tm core-shell structure microcrystals with controllable length to diameter ratio are synthesized by the hydrothermal method assisted by sodium citrate. The laser confocal excitation system is used to study the generation of luminescence and synchronous luminescent pattern in a single one-dimensional NaYF₄ : Yb³⁺/Er³⁺ microrod by controlling the length to diameter ratio of the rod, the excitation mode and the preparation of special core-shell structures. It reveals that in one-dimensional rod structure, the transport mode of luminescence is: luminescence that is perpendicular to the direction of the rod axis skin-spreads along the ring-shaped cavity of the cross section of a rod, luminescence approximately along the axis of the rod targetedly transports to a rod end with total reflection waveguiding approach. In the one-dimensional NaYF₄ : Yb³⁺/Er³⁺@NaYF₄ : Yb³⁺/Tm³⁺ core-shell rod structure, a single-particle functional material that is excited by single wavelength with local multicolor light emitting is constructed. It also provides a way for the detection of local doping of traced rare earth luminescence centers. We have achieved the controllable emission colors in the modulation of luminescence generation and transport in single-particle one-dimensional NaYF₄ : Yb³⁺/Er³⁺ and NaYF₄ : Yb³⁺/Er³⁺@NaYF₄ : Yb³⁺/Tm³⁺ core-shell microrods in waveguide-excitation mode and point-excitation mode. Moreover, we also reveal that luminescence spreading along the rod length mode is easier to couple than that spreading along the radial mode. The properties of luminescence transport and coupling in one-dimensional microrods suggest their potential applications in photonic coupling devices, upconversion waveguide lasers and luminescence imagings.

Keywords One-dimensional microcrystals; Luminescence targeting output; Luminescence transport mechanism; Luminescent pattern

(Received Dec. 29, 2018; accepted Apr. 10, 2019)

* Corresponding author