

基于单颗粒微米核壳晶体的微区上转换 发射光谱构筑微纳光子学条形码*

高伟[†] 张正宇 张景蕾 丁鹏 韩庆艳 张成云 严学文 董军[‡]

(西安邮电大学电子工程学院, 西安 710121)

(2024 年 7 月 20 日收到; 2024 年 8 月 6 日收到修改稿)

基于外延生长技术构建不同结构特性的核壳结构已成为调控稀土掺杂微纳晶体材料发光特性的有效技术手段之一. 为此, 本文基于多次外延生长并引入 NaYF_4 中间隔离层, 构建了具有壳层独立发光特性 $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 多层微米核壳晶体. 在 980 nm 激光激发下, 借助共聚焦显微光谱测试系统, 通过改变单颗粒微米晶体的激发位置, 研究了单颗粒核壳微米晶体不同微区内的发光和能量传递特性. 实验结果表明: 在相邻发光层之间引入 NaYF_4 惰性壳, 不仅可实现单颗粒微米晶体区域内发光的调控, 且可有效抑制了各壳层离子间的相互作用, 实现了各壳层的多彩独立发射. 同时, 基于单颗粒核壳微米晶体不同区域内多彩发射特性, 构建具有信息可调的微纳光子学条形码. 由此可见, 本文所构建具有区域化可调发射的微米核壳结构, 可在不同的激发条件下实现其发光的多彩可调, 其丰富光谱指纹信息为单颗粒微米材料在光学防伪领域中的应用提供了新的途径.

关键词: 上转换发光, 微米核壳晶体, 单颗粒, 发光调控, 光子学条形码

PACS: 42.70.-a, 78.55.-m, 78.67.-n, 76.30.kg

DOI: 10.7498/aps.73.20241015

1 引言

稀土上转换发光材料通过吸收两个或多个的低能量光子, 实现一个高能量光子发射, 展现出优异的反斯托克斯发光特性^[1]. 近年来, 稀土上转换材料凭借其大的反斯托克斯效应、高化学稳定性、极弱的背景光及较长的发光寿命等特性^[2-4], 使其在生物成像、信息存储、防伪及显示等领域展现出巨大的应用潜力^[5-7]. 尤其是具有窄带发射及多模发光特性的上转换发光材料, 在发光防伪领域中展现出其他发光材料无法比拟的优势^[8,9]. 与传统的

紫外发光防伪材料相比, 稀土上转换发光材料可在不同激发条件下展现出不同的发光特性, 进而可提供更多额外安全保护层^[10-12], 但这些仍没有完全发掘稀土上转换发光材料的独特光谱指纹优势, 其发光色彩仍面临被复制风险. 为此, 针对目前稀土发光防伪色彩的单一性, 且易被复制等短板问题, 深度发掘稀土上转换发光材料独特多彩的光谱指纹, 开发具有小尺寸且易于识别的隐形防伪识别技术具有重要研究意义及应用价值, 如具有海量信息存储的微纳光子学条形码. 该类光子学条码是基于材料光谱特性构筑而成, 其防伪条码可根据不同激发条件下光谱信息进行编码, 具备信息存储量可

* 国家自然科学基金 (批准号: 12274341)、陕西省基础科学研究项目 (批准号: 23JSY007)、陕西省重点研发计划 (批准号: 2023-YBGY-256)、陕西省自然基金重点项目 (批准号: 2022JZ-05)、陕西省自然科学基金青年科学基金 (批准号: 2022JQ-041)、陕西省教育厅服务地方专项计划 (批准号: 22JC-057) 和西安市高校院所人才服务企业项目 (批准号: 23GXFW0089) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: gaowei@xupt.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: dongjun@xupt.edu.cn

调、隐蔽性强以及难以复制的优势.

目前,研究者已基于材料的多模指纹光谱信息进行了光谱编码,已成功构筑了易于识别且小尺寸多色微纳光子学条形码,实现了发光防伪及信息存储.如 Yao 等^[10]基于一维多段异质结构 Ln-MOF (Ln-metal-organic frameworks) 设计了高编码能力的微米条形码的策略,实现了防伪应用. Chen 等^[11]设计了 Y^{3+} 和 Ca^{2+} 掺杂的 MOF 结构,在不同的激发条件下获得多组光谱指纹信息,并对其信息进行多样性组合,构筑多套不同光子学条形码,实现了信息存储及发光防伪应用. 2021 年, Ying 等^[12]利用离子共掺杂技术制备了 $\text{Ba}_5\text{Zn}_4\text{Y}_8\text{O}_{21}:\text{Er}/\text{Yb}$ 荧光粉末,通过双波长共激发策略实现了多色上转换发光,实现了多彩光子学条形码的构筑,显著提升了材料的信息存储与防伪能力.由此可见,要实现微纳光子学条形码更高级别的防伪及巨量信息的存储,就必须获取更为丰富多彩的指纹信息,如何获取多彩指纹光谱信息成为研究者关注焦点.近年来,研究者们已经采用多种技术途径实现了稀土上转换发光材料多彩发射,如离子掺杂、构建核壳结构、改变激发波长等^[13-15].对于稀土转换发光材料而言,其光谱特性强烈依赖于基质材料的结构特性,可通过改变其结构、掺杂不同离子及激发条件实现其光谱的可控变换. 2022 年,高伟等^[16]通过外延生长成功地构建了 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$, $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYbF}_4$ 等多种微米核壳结构,在单颗粒光谱测试技术下,实现微米晶体的靶向激发及光谱的原位收集,获取微米晶不同激发部分多彩光谱指纹信息.为此,若将光化学性能稳定、发光效率高、谱线锐利、色彩丰富的稀土掺杂微米晶体构建成具有空间发光可调的微米异质结构型,利用其丰富的区域光谱构成和灵活的激发条件,有望通过对材料结构及光谱特性的多路调节获得更丰富的光谱信息,从而为设计实现高容量高品质微型光子学条形码提供新的有效途径.

为了获取更为丰富光谱信息,本文尝试采用多次外延生长,通过引入表面修饰剂及控制其反应条件制备 $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 多层核壳微米盘晶体.以单颗粒微米晶体为研究对象,研究不同单颗粒微米晶体微区范围内掺杂离子的

上转换发光特性,同时,在核壳结构的构建过程中,通过引入 NaYF_4 惰性壳层调控相邻发光壳层之间的能量传递,进而实现对其发光的可控调节.并以单颗粒微区掺杂离子的光谱指纹信息为依据,构筑一套信息存储量大的微纳光子学条形码.本文所构建的具有多彩发光特性的多层微米核壳晶体可为实现多色发光防伪及光子学条形码的选择性构筑提供了新的途径.

2 实验

2.1 样品制备

2.1.1 实验材料

实验中使用的所有化学药品均为分析纯, Ln (NO_3)₃·6H₂O (Ln= Y^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+}) (99.99%) 购自 Sigma-Aldrich 化学公司. EDTA-2Na (99.00%) 和 NaF (98.00%) 均购自国药集团化学试剂有限公司.

2.1.2 $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ 微盘的制备

采用水热法制备 $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ 微米晶体^[16].首先将 0.282 g EDTA-2Na 和 1.5 mL $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ (Ln = Y^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+}) 溶液加入到含有 20.0 mL 去离子水的烧杯中并搅拌 30 min. 随后继续加入 8.0 mL NaF 溶液并搅拌 30 min. 待搅拌结束后,将反应液倒入 50.0 mL 高压釜中,在 220 °C 下保持 24 h. 最后,待反应结束后,通过离心及洗涤后得到白色粉末晶体样品,并将其分散载玻片上.以上溶液的浓度均为 0.5 mol/L.

2.1.3 $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4$ 核壳微米晶体的制备

$\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4$ 核壳微米晶体的制备与上述 $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ 微米晶体步骤类似^[16,17],其不同就是将 $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ 微米晶体作为晶种加入到上述反应液中,通过外延生长制备相应核壳结构微米晶体.具体实验制备流程可参考本课题组前期的研究工作^[16,17].

2.2 样品表征及光谱测试

本文所制备样品的晶体结构由 X-射线衍射仪 (XRD, Rigaku/Dmax-rBCu Ka irradiation, $\lambda = 0.15406$ nm) 进行表征.借助扫描电子显微镜 (SEM)

对样品的形貌、尺寸及其元素分布特性等进行表征. 单颗粒微米晶体光谱信息的采集主要是由一套完整共聚焦显微光谱测试装置完成. 该系统主要包括: 共聚焦显微镜 (OLYMPUS.BX51)、980 nm 半导体激光器、光谱仪 (SP2750i) 等. 以上所有的光谱学测试均在室温及暗室下进行.

3 结果与讨论

3.1 晶体结构及形貌

图 1(a) 为 $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ 微米晶体及其不同核壳结构的 XRD 图谱. 通过与六方相 NaYF_4 (JCPDS card 16-0334) 的标准卡对比 [18], 发现所制备 $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ 微米晶体及其核壳结构衍射峰的位置及其相对强度均与其相一致, 表明制备晶体均为纯的六方相晶体结构. 同

时, 发现 $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ 微米晶体及其包覆不同壳层后, 其 (101) 衍射峰的强度均较强于 (110) 衍射峰的强度, 进而表明在 $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ 微米晶体及其核壳结构的生长过程中, 其沿 (101) 晶面方向生长速率较快 [19]. 图 1(b)–(f) 为不同微米晶体及其核壳结构 SEM 图及其元素映射图. 可以看出, 所制备的一系列样品的相貌均为六角微米盘, 且随着包覆不同核壳后微米盘的尺寸明显增大. 由图 1(b)–(f) 可知 $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ 微米盘的直径约为 7.25 μm , 厚度为 1.64 μm , 其包覆不同壳层后直径分别约为 9.22, 12.08, 18.63, 23.81 μm , 厚度分别为 1.68, 2.12, 2.24, 2.32 μm . 由此可见, 随着不同壳层的包覆, 微米盘的直径大小增加非常明显, 厚度变化则相对较小, 进一步表明微米盘主要是沿横向方向外延生长, 与其 XRD 的测试结果较为一致, 证实了微米核壳结构的成功

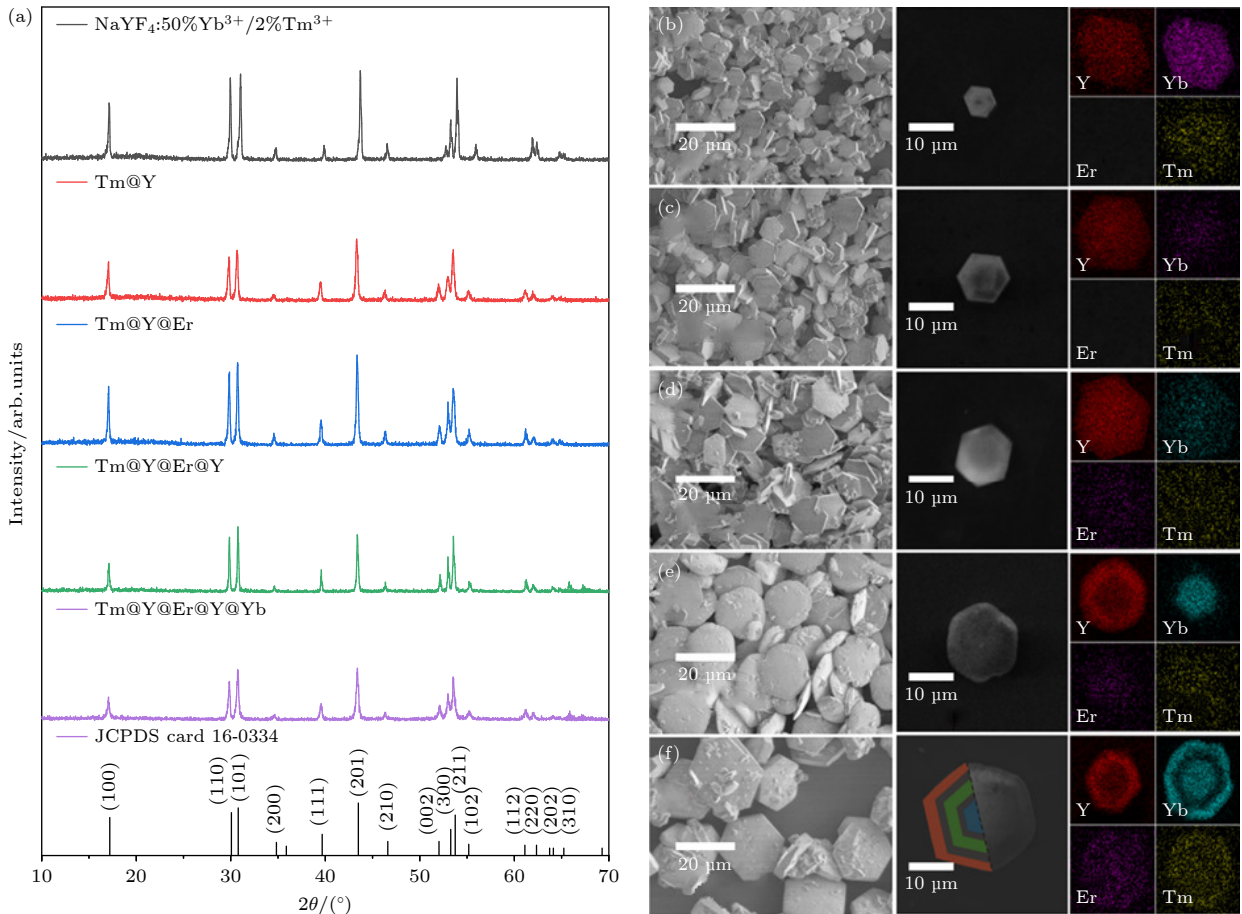


图 1 (a) $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ 及其包覆不同壳层后微米核壳晶体的 XRD 图谱; (b)–(f) 相应微米晶体及其核壳晶体的 SEM 图谱以及相应的元素映射图, 其中 (b) $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$; (c) Tm@Y ; (d) Tm@Y@Er ; (e) Tm@Y@Er@Y ; (f) Tm@Y@Er@Y@Yb .

Fig. 1. (a) XRD patterns of $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ with different core-shell microcrystals. (b)–(f) SEM images and element mapping of the $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ with different core-shell microcrystals: (b) $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$; (c) Tm@Y ; (d) Tm@Y@Er ; (e) Tm@Y@Er@Y ; (f) Tm@Y@Er@Y@Yb .

构建. 同时, 根据微米盘不同结构的元素分布发现, 包覆不同的壳层之后, 其中 Y, Yb, Er 和 Tm 元素等分布均产生了明显的变化, 进一步证实了微米核壳结构的成功构建. 为了易于识别不同样品, 对其表达式进行了简写: $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ @ NaYF_4 (Tm@Y), $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ @ NaYF_4 @ $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ (Tm@Y@Er), $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ @ NaYF_4 @ $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ @ NaYF_4 (Tm@Y@Er@Y), $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ @ NaYF_4 @ $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ @ NaYF_4 @ $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ (Tm@Y@Er@Y@Yb).

3.2 单颗粒微米晶体及其核壳结构的上转换发光特性

图 2 给出了在近红外光 980 nm 激光激发下, 单颗粒 $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ 微米晶体及包覆不同壳层时的上转换发射光谱及各发射峰面积. 当激发光激发微米晶体的中心位置时, 可清楚地观测到所有样品均呈现出的显著蓝光发射 (450 nm 和 475 nm) 及微弱红光 (648 nm) 发射, 主要是源自 $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ 核中 Tm^{3+} 离子 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 及 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 能级的辐射跃迁 [20], 如图 2(a) 所示. 随着不同壳层的包覆, 发现其蓝光及红光的发射强度均得到了增强, 且红蓝比逐渐

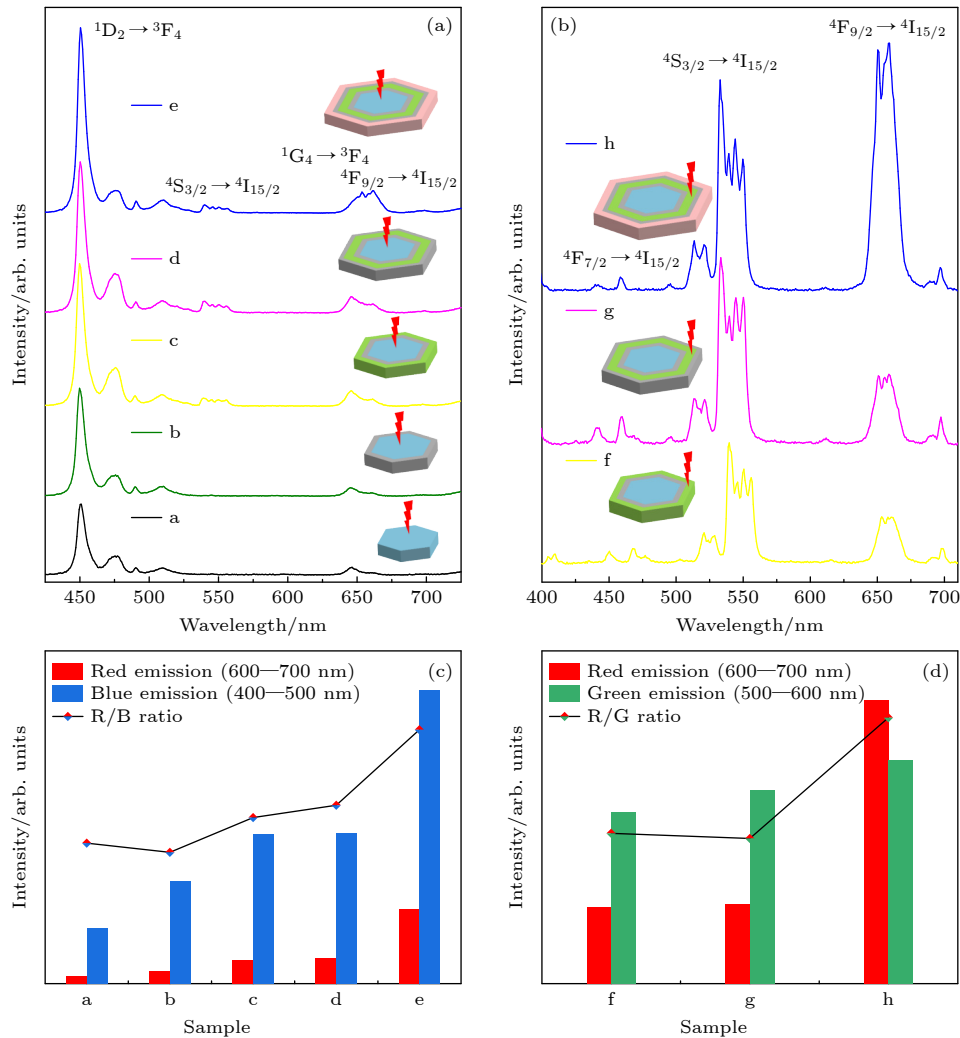


图 2 在 980 nm 激光激发下, (a), (b) $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ 微米晶体包覆不同壳层阶段时不同激发位置处的上转换发射光谱, (c), (d) 发射峰面积及其红绿比与红蓝比. 插图为对应的发光图片; a, $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$; b, Tm@Y; c, Tm@Y@Er; d, Tm@Y@Er@Y; e, Tm@Y@Er@Y@Yb

Fig. 2. (a), (b) Upconversion emission spectra, (c), (d) emission peak areas and R/G ratio, R/B ratio $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ with different core-shell microcrystals under 980 nm laser excitation. The insert is corresponding luminescence micrographs. a, $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$; b, Tm@Y; c, Tm@Y@Er; d, Tm@Y@Er@Y; e, Tm@Y@Er@Y@Yb.

增大, 如图 2(c) 所示. 随后, 当激发位置移至 NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺壳层时, 如图 2(b) 所示, 可以清楚地观察到 Er³⁺离子显著的绿光 (524 nm 和 540 nm)、红光发射 (654 nm) 及 Tm³⁺离子极其微弱的蓝光发射, 其 Er³⁺离子发射主要源自于 ²H_{11/2}/⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} 及 ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} 能级的辐射跃迁 [21]. 同时, 发现随着包覆不同壳层结构, Er³⁺离子的整体发射强度均有所增强, 且当其包覆 NaYbF₄:2%Er³⁺壳层后, 红光发射迅速增强, 红绿比也大幅上升, 如图 2(d) 所示. 由此可见, 在构建微米核壳结构中, 通过引入中间隔离层使得掺杂离子得到有效空

间调控, 进而展现出区域化的多彩发射.

为了证实中间隔离层 NaYF₄ 惰性壳层对其微米核壳结构发光特性的影响. 图 3 展示了 Tm@Er@Yb 核壳微米晶体 (无中间隔离层)、Tm@Y@Er@Y@Yb 核壳微米晶体 (有中间隔离层) 在不同激发条件下的上转换发射光谱、强度变化及 CIE 色度图. 通过对比发现, 当激发位置从内向外移动时, Tm@Er@Yb 核壳微米晶体均可观察到 Tm³⁺离子的蓝光发射, 而对于 Tm@Y@Er@Y@Yb 核壳微米晶体, 只有激发中间位置时, 才能观察到 Tm³⁺离子的蓝光发射, 如图 3(a) 和图 3(b) 所示. 同时,

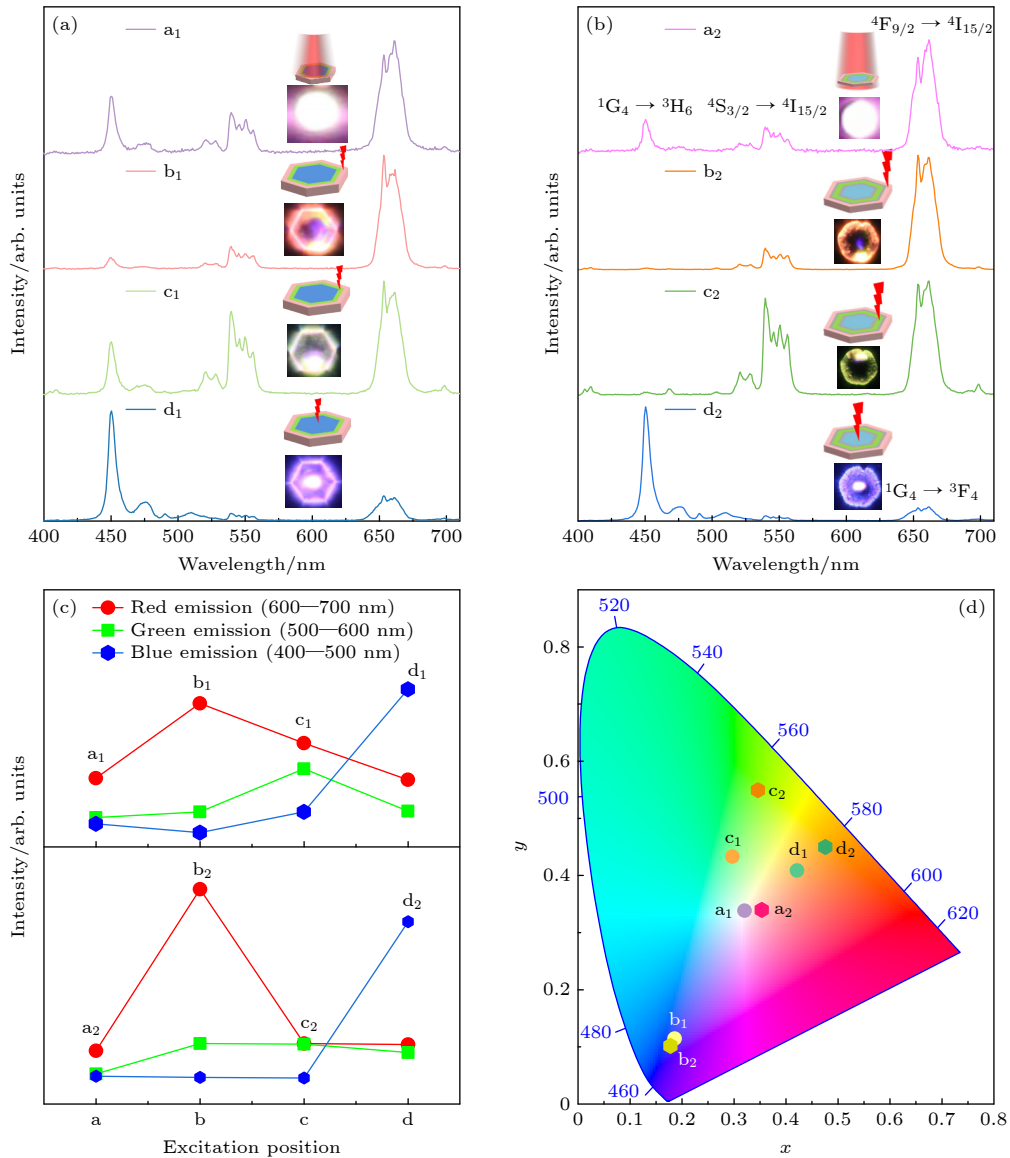


图 3 980 nm 激光激发下, (a) 单颗粒 Tm@Er@Yb 及 (b) 单颗粒 Tm@Y@Er@Y@Yb 微米核壳结构在不同激发位置处的上转换发射光谱 (插图为其发光图片), 以及相应的 (c) 强度变化图及 (d) CIE 图

Fig. 3. Upconversion emission spectra of (a) Tm@Er@Yb and (b) Tm@Y@Er@Y@Yb core-shell microcrystals at different excitation conditions under 980 nm laser excitation (The insert is corresponding luminescence micrographs), and corresponding (c) emission peak area trends and (d) CIE coordinate chart.

也可清楚地观测到这两种不同微米核壳结构的主要发射峰强度及发光颜色随其激发位置改变是明显不同的, 如图 3(c) 和图 3(d) 所示. 然而, 当激发光斑完全覆盖整个微米核壳结构时, Tm@Er@Yb 核壳微米晶体与 Tm@Y@Er@Y@Yb 核壳微米晶体整体发光特性较为接近. 由此可见, 在微米核壳结构中, 通过空间选择性激发及引入中间惰性隔离层, 可实现微米晶体空间上的多彩可调发射及发射可控调节, 同时也可抑制相邻壳层间离子相互作用, 使展现出壳层本质的发光特性, 而不受周围环境影响.

为了深入探究核壳结构变化对材料发光特性影响, 图 4 为 $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ 微米晶体及包覆不同壳层阶段时粉体的上转换发射光谱、发射峰强度. 由图 4(a) 可知, 当 $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ 微米晶体包覆 NaYF_4 惰性壳后, Tm^{3+} 离子的上转换发射光谱的强度则明显增强, 进而表明在微米晶体中, 通过包覆惰性壳也可有效降低材料表面猝灭效应, 实现其发光增强^[22]. 当其继续包覆了 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 壳层后, 即 Tm@Y@Er 核壳微米晶体展现出了 Tm^{3+} 离子及 Er^{3+} 离子的发射特性, 但是整体的发射强度有所减弱. 其发光减弱可能是由于 Tm^{3+} 离子及 Er^{3+} 离子同时获取激发能, 在相互竞争条件下导致其激发能减弱所致. 随后, 当 Tm@Y@Er 核壳微米晶体继续包覆 NaYF_4 惰性壳后, 发现其发光整体又被增强了, 但是其蓝光增强不够明显. 由此可见, 外层中 Er^{3+} 离子吸收了更多激发能, 同时也表明在激发过程中,

激发光穿透能力倍受材料特性的影响, 该结果由 Tm@Y@Er@Y@Yb 微米晶体的发射光谱进一步证实. 当继续包覆 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 微米壳层后, 其外壳中大量的 Yb^{3+} 离子吸收激发能传递给周围的 Er^{3+} 离子, 使得整个核壳结构展现出 Er^{3+} 离子特征发射, 且几乎没有内层 Tm^{3+} 特征发射, 如图 4(b). 进而表明核壳结构中惰性壳的引入, 有效地降低壳层离子间相互作用.

3.3 微米核壳结构的上转换发射机理

为了进一步证实包覆 NaYF_4 惰性壳可有效地抑制壳层间的相互作用, 将 Tm@Y@Er@Y@Yb 核壳微米盘不同激发位置 Er^{3+} 及 Tm^{3+} 离子的上转换 (UC) 发射强度与入射泵浦功率之间的关系与单一 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$, $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$, $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ 微米晶体进行对比. 图 5 为在 980 nm 激光激发下, Tm@Y@Er@Y@Yb 核壳微米盘不同激发位置处 Er^{3+} 及 Tm^{3+} 离子与其相应微米晶体的上转换发射光谱及其强度与泵浦功率的双对数关系拟合图, 其对应位置分别为: 图 5(a) 为 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 壳, 图 5(b) 为 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 壳及图 5(c) 为 $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ 核. 由图 5(a)—(c) 可观察到, 随着激发功率的增加, Tm@Y@Er@Y@Yb 核壳微米盘不同激发位置处 Er^{3+} 及 Tm^{3+} 离子与单独 Er , Tm 微米晶体的上转换发射强度均得到显著增强, 且增强效果较为一致. 在非饱和状态下, 材料的上转换发光强度 (I) 与其入射激发功率 (P) 关系式为: $I \propto P^n$ ^[23], 其中

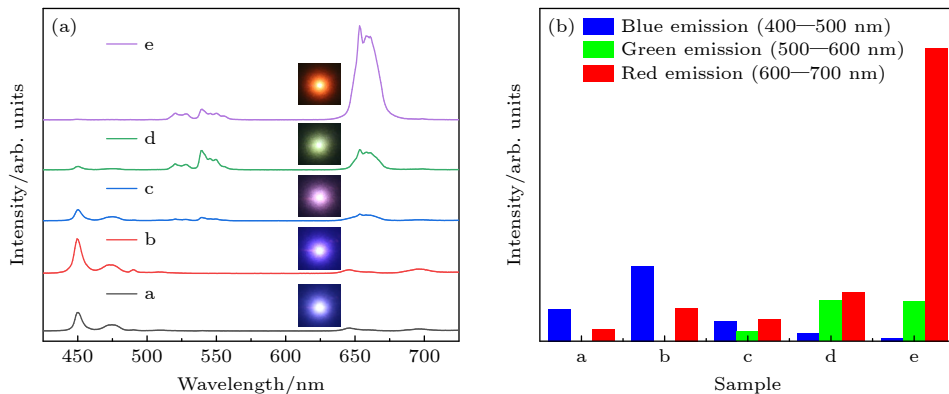


图 4 在 980 nm 激光激发下, 不同微米晶体粉体样品的 (a) 上转换发射光谱和 (b) 发射峰面积, 插图为其发光图片 (a, $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$; b, Tm@Y ; c, Tm@Y@Er ; d, Tm@Y@Er@Y ; e, Tm@Y@Er@Y@Yb)

Fig. 4. (a) Upconversion emission spectra and (b) emission peak areas of the different powder samples under 980 nm laser excitation. The insert is corresponding luminescence micrographs. a, $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$; b, Tm@Y ; c, Tm@Y@Er ; d, Tm@Y@Er@Y ; e, Tm@Y@Er@Y@Yb .

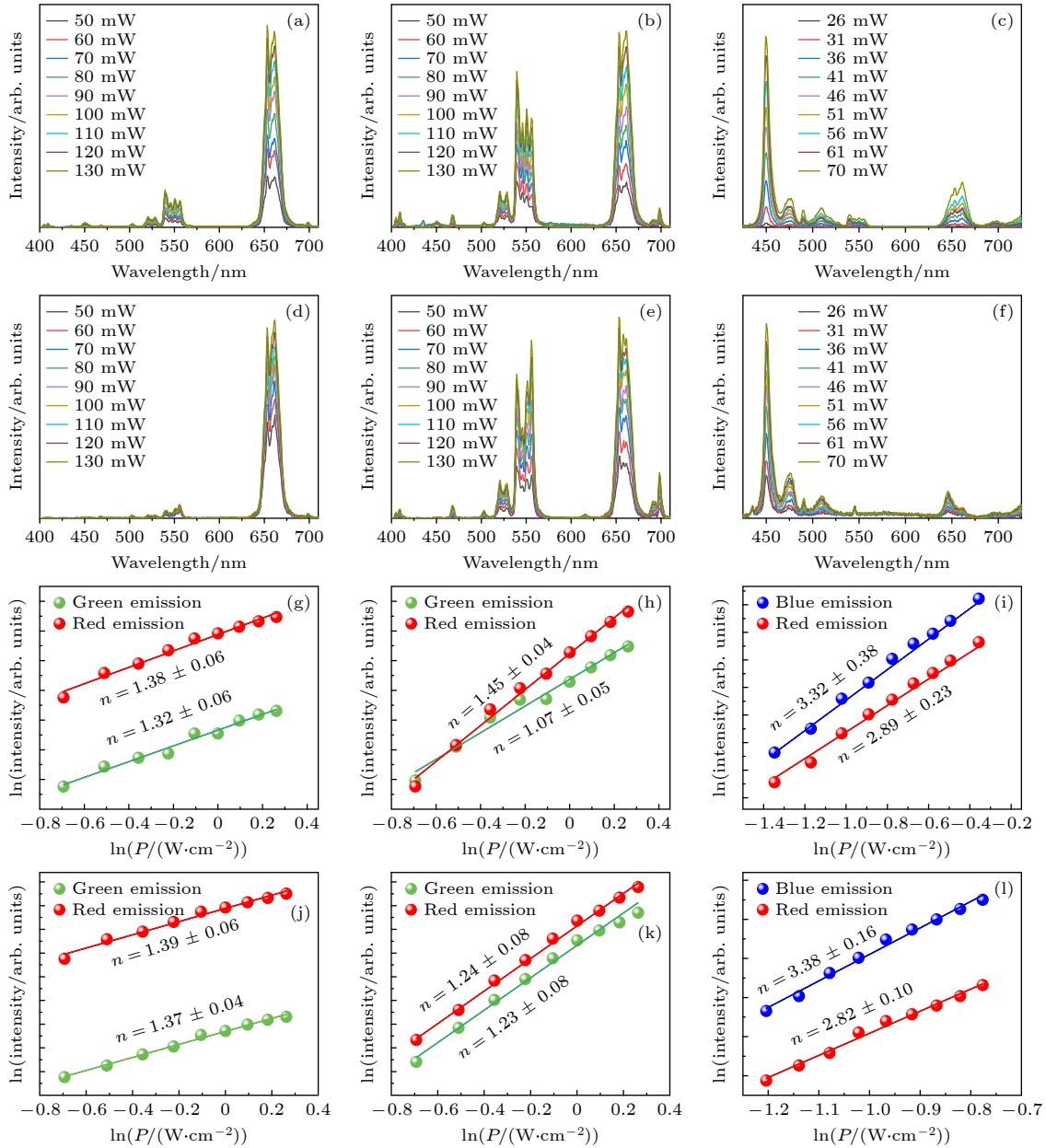


图 5 在 980 nm 激光激发下, $\text{Tm}@\text{Y}@\text{Er}@\text{Y}@\text{Yb}$ 核壳微米晶体不同激发位置, 单一 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$, $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$, $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ 微米晶体在不同功率下的 (a)–(f) 上转换发射光及其 (g)–(l) 谱泵浦功率依赖性关系 (a), (g) $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 壳; (b), (h) $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 壳; (c), (i) $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ 核; (d), (j) $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$; (e), (k) $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$; (f), (l) $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$

Fig. 5. (a)–(f) Upconversion emission spectra and (g)–(l) pump power dependences of $\text{Tm}@\text{Y}@\text{Er}@\text{Y}@\text{Yb}$ microcrystals at different excitation positions and $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$, $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$, $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ microcrystals under 980 nm laser excitation at different powers: (a), (g) $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ shell; (b), (h) $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ shell; (c), (i) $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ shell; (d), (j) $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$; (e), (k) $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$; (f), (l) $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$.

n 为光致发光过程所需的光子数. 从图 5(g)–(i) 可知, 在, $\text{Tm}@\text{Y}@\text{Er}@\text{Y}@\text{Yb}$ 核壳微米盘中, $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 和 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ 壳层结构中 Er^{3+} 离子红光发射所需的 n 值分别为 1.45, 1.38 及绿光发射的 n 值为 1.32, 1.07, 其所得 n 值均明显小于 2. 同时, 核中 Tm^{3+} 离子的蓝光发射的 n 值为 3.32, 其值明显小于 4, 红光发射的 n 值为 2.89,

其值接近于 3^[24]. 通过对比发现, 这核壳结构中所获得不同发射峰 n 值与单一 $\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$, $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$, $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}$ 微米晶体各发射峰的 n 值的大小, 均较为相近, 如图 5(j)–(l) 所示. 其结果表明惰性壳层抑制了各壳层之间的相互影响, 保证了各层发光的独立性. 对于不同结构中偏小的 n 值主要是由于发光中心高

浓度处发生的交叉弛豫及高功率激发引起的^[25-27].

图6为在980 nm激光激发下, Tm@Y@Er@Y@Yb核壳微米盘中Yb³⁺, Tm³⁺和Er³⁺离子对应的能级跃迁图. 由图6可知, Tm³⁺和Er³⁺离子激发态的粒子数布居主要源自Yb³⁺离子到Tm³⁺及Er³⁺离子的能量传递^[28]. 在NaYF₄:50%Yb³⁺/2%Tm³⁺微米核中, 其上转换发光主要源自Tm³⁺离子蓝光及红光发射. Yb³⁺吸收980 nm光子能量后传递给周围Tm³⁺, 使其激发至¹D₂, ¹G₄, ³F₂及³H₅激发态能级, 当高能级电子辐射跃迁至³F₄和基态能级时, 产生强烈的蓝光发射以及较为微弱的红光发射. 而在NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺及NaYbF₄:2%Er³⁺壳层时, 其Er³⁺离子的激发态能级布居同样也是通过Yb³⁺离子的能量传递来实现的. 通常情况下, Yb³⁺离子与Er³⁺共掺杂体系往往展现出较强绿光发射及其微弱红光发射. 然而, 当掺杂高浓度Yb³⁺时, Er³⁺之间交叉弛豫^[29], 即CR1: ⁴S_{3/2}+⁴I_{15/2}→⁴I_{9/2}+⁴I_{13/2}, CR2: ⁴F_{7/2}+⁴I_{11/2}→⁴F_{9/2}+⁴F_{9/2}及Er³⁺与Yb³⁺间的能量反向传递 (energy back transfer, EBT): ⁴F_{7/2}+²F_{7/2}→⁴I_{11/2}+²F_{5/2}极易发生, 进而有效促进了⁴F_{9/2}能级的粒子数布居, 使得其红光发射增强^[30,31]. 而在NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺微米壳层中, 如图4所示, 红光与绿光发射强度相差不大, 与常见NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺微米晶体发光有所偏差, 其原因在于NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺微米壳层外面继续包覆一层NaYF₄惰性壳, 可有

效降低其表面猝灭效应及壳层间的界面能量传递 (interfacial energy transfer, IET), 提高了其激发效率, 进而导致其红光发射增强. 同样, 在NaYF₄:50%Yb³⁺/2%Tm³⁺微米核中, 较高的Yb³⁺离子浓度也会使得Tm³⁺离子间的交叉弛豫发生. 因此, 当离子间交叉弛豫及反向能量传递过发生, 势必对不同能级离子数布居情况产生影响, 进而导致所需光子数(*n*)发生变化, 如图5所示.

3.4 光学应用

近年来, 微纳光子学条形码因其独特识别机制及较小空间占有率而逐渐兴起^[32]. 基于荧光及发光材料的指纹光谱特性已成功构建了多种不同微纳光子学条形码^[10-12]. 对于发光材料而言, 其发光特性可通过多种不同途径来改变, 进而实现材料光特性多样性, 这些丰富光谱指纹数据为设计高容量光子学条形码提供了多种可能. 因此, 本文提出了基于空间可调发光特性的Tm@Y@Er@Y@Yb微米核壳材料的高容量光子条形码概念设计方案及其防伪检测应用, 如图7所示具体光子条形码设计方案如下: 以每个发射峰所对应的波长位置为条码位置, 而其条码的宽度则依赖于光谱的强度^[32,33]. 在980 nm激光激发下, 通过改变激发位置, 微米晶体在不同的微区中就可以显示出独特光谱特性, 从而获得大量的光谱指纹信息, 并基于其光子条形码的设计方案实现微米晶体微纳光子学条形码的构建, 如

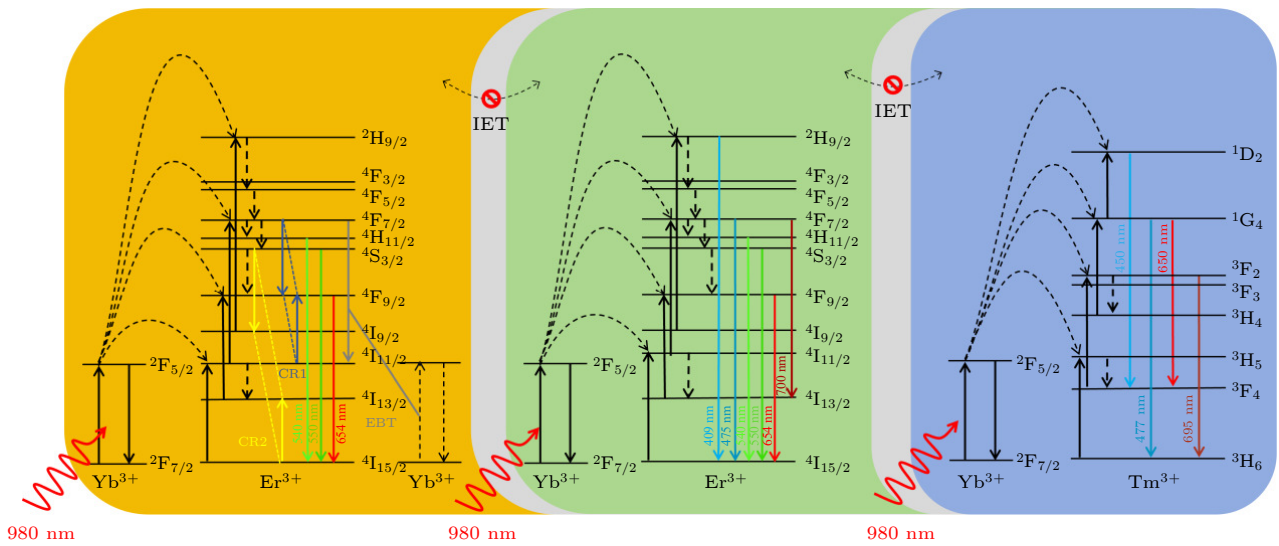


图6 在980 nm激光激发下, Tm@Y@Er@Y@Yb微米核壳中不同离子的能级图和可能的跃迁机制图

Fig. 6. Under 980 nm excitation, energy level diagram and possible transition mechanism diagram in Tm@Y@Er@Y@Yb core-shell microcrystals.

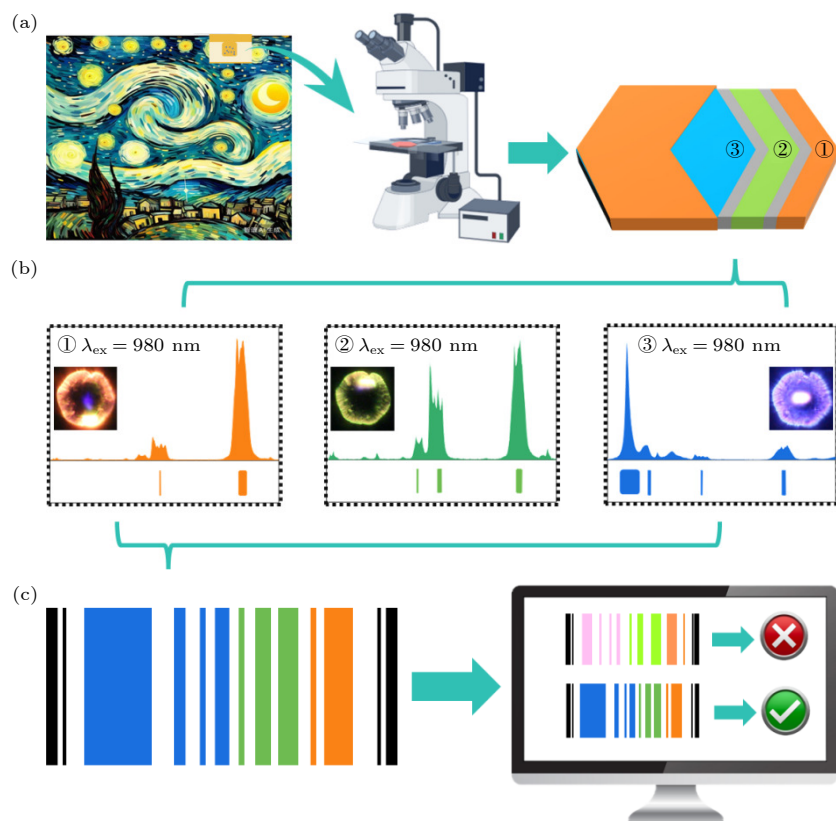


图 7 (a) 光子条形码防伪概念验证; (b) 980 nm 激光激发下, 不同激发位置处晶体的上转换发射光谱以及相应的光子学条形码; (c) 光子学条形码的组合及验证示意图

Fig. 7. (a) Photonic barcoding proof-of-concept for anti-counterfeiting; (b) upconversion emission spectra of microcrystals and corresponding photonics barcodes under 980 nm laser excitation; (c) schematic illustration of photonics barcodes.

图 7(b) 所示. 作为防伪检测的概念验证, 将预备的样品作为安全标签嵌入到商品标签当中, 如图 7(a), 通过激发微米晶体不同激发位置获取其光谱信息, 并构建其光子学条码, 用于防伪检测. 验证时将依据激发微米晶体不同位置光谱信息所构建的光子学条码与商品印刷的条形码进行匹配, 便可获得商品真伪性, 进而实现了高度隐蔽防伪, 如图 7(c) 所示. 这里只是作为简易概念验证说明, 在实际操作过程中, 需要对其编码法则及解码法则进行深入研究, 确保光谱信息采集正确性. 由此可见, 与基于单一发光颜色的防伪相比, 本文所构建的具有独立特性发光微米核壳结构, 不仅可有效避免空间离子发光的影响, 确保光谱采集过程中的稳定性, 且具有多彩发射特性可为构筑丰富光子学条码提供实验依据及为进一步提高光子学条形码的存储量提供新途径.

备了 Tm@Er@Yb , Tm@Y@Er@Y@Yb 等多层核壳上转换微米晶体. 在 980 nm 激光激发下, 借助共聚焦显微光谱测试系统, 在单颗粒微米晶体中通过改变其激发位置, 研究 NaYF_4 中间隔离层对微米晶体不同微区内的发光和能量传递特性的影响. 研究表明: 通过引入 NaYF_4 惰性壳后, Tm@Y@Er@Y@Yb 微米核壳结构发光特性与单一微米晶体发光特性较为一致, 证实了 NaYF_4 惰性壳有效抑制了各壳层离子间的相互作用, 实现了微米结构发光离子空间分布的有效调控. 基于不同壳层中掺杂离子光谱指纹信息, 构建了具有信息存量可调微纳光子学条形码并应用于光学防伪检测中. 本文所有构建具有发光特性可调的微米核壳结构, 不仅可通过选择性激发实现光谱信息多样性, 且其结构特性能够保证光谱信息采集的稳定性. 因此, 该核壳结构的构建为上转换发光微米晶体在微纳光子学防伪及显示等领域中的应用提供了新途径.

4 结 论

本文通过水热合成法, 以外延生长技术成功制

参考文献

- [1] Sun L D, Wang Y F, Yan C H 2014 *Acc. Chem. Res.* **47** 1001

- [2] Himmelstoß S F, Hirsch T 2019 *Part. Part. Syst. Char.* **36** 1900235
- [3] Hu Y, Yang Y M, Zhang X F, Wang X, Li X X, Li Y Q, Li T Y, Zhang H W 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 24940
- [4] Han Q Y, Zhao B C, Gao W, Li Y X, Sun Z Y, Wang C, Chen Y, Wang Y K, Yan X W, Dong J 2022 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 13730.
- [5] Zhu X Y, Zhong H X, Zhang F 2023 *Acc. Mater. Res.* **4** 536
- [6] Zhang C Y, Yin Q X, Ge S K, Qi J X, Han Q Y, Gao W, Wang Y K, Zhang M D, Dong J 2024 *Mater. Res. Bull.* **176** 112801
- [7] Patnam H, Hussain S K, Yu J S 2023 *Ceram. Int.* **49** 2967
- [8] Ding M Y, Dong B, Lu Y, Yang X F, Yuan Y J, Bai W F, Wu S T, Ji Z G, Lu C H, Zhang K, Zeng H B 2020 *Adv. Mater.* **32** 2002121
- [9] Zhou X Q, Ning L X, Qiao J W, Zhao Y F, Xiong P X, Xia Z G 2022 *Nat. Commun.* **13** 7589
- [10] Yao Y N, Gao Z H, Lv Y C, Lin X Q, Liu Y Y, Du Y X, Hu F Q, Zhao Y S 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **131** 13941
- [11] Chen J B, Li M S, Sun R R, Xie Y, Reimers J R, Sun L N 2024 *Adv. Funct. Mater.* **34** 2315276
- [12] Ying W T, Nie J H, Fan X M, Xu S Q, Gu J M, Liu S M 2021 *Adv. Opt. Mater.* **9** 2100197
- [13] Zheng B Z, Fan J Y, Chen B, Qin X, Wang J, Wang F, Deng R R, Liu X G 2022 *Chem. Rev.* **122** 5519
- [14] Fan Y, Liu L, Zhang F 2019 *Nano Today* **25** 68
- [15] Han Y D, Li H Y, Wang Y B, Pan Y, Huang L, Song F, Huang W 2017 *Sci. Rep.* **7** 1320
- [16] Gao W, Zhang J J, Han S S, Xing Y, Shao L, Chen B H, Han Q Y, Yan X W, Zhang C Y, Dong J 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 234206 (in Chinses) [高伟, 张晶晶, 韩珊珊, 邢宇, 邵琳, 陈斌辉, 韩庆艳, 严学文, 张成云, 董军 2022 物理学报 **71** 234206]
- [17] Gao W, Shao L, Han S S, Xing Y, Zhang J J, Chen B H, Han Q Y, Yan X W, Zhang C Y, Dong J 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 024207 (in Chinses) [高伟, 邵琳, 韩珊珊, 邢宇, 张晶晶, 陈斌辉, 韩庆艳, 严学文, 张成云, 董军 2023 物理学报 **72** 024207]
- [18] He E J, Yu J J, Wang C, Jiang Y, Zuo X Z, Xu B, Wen J, Qin Y F, Wang Z J 2020 *Mater. Res. Bull.* **121** 110613
- [19] Yang D D, Peng Z X, Guo X, Qiao S Q, Zhao P, Zhan Q Q, Qiu J R, Yang Z M, Dong G P 2021 *Adv. Opt. Mater.* **9** 2100044
- [20] Jin L M, Chen X, Siu C K, Wang F, Yu S F 2017 *ACS Nano* **11** 843
- [21] Zhou Z Q, Xue J B, Zhang B P, Wang C, Yang X C, Fan W F, Ying L Y, Zheng Z W, Xie Y J, Wu Y F, Yang X D, Zhang D 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 173301
- [22] Gao W, Sun Z Y, Guo L C, Han S S, Chen B H, Han Q Y, Yan X W, Wang Y K, Liu J H, Dong J 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 034207 (in Chinses) [高伟, 孙泽煜, 郭立淳, 韩珊珊, 陈斌辉, 韩庆艳, 严学文, 王勇凯, 刘继红, 董军 2022 物理学报 **71** 034207]
- [23] Wu W W, Chen D Q, Zhou Y, Wang Z Y, Ji Z G 2016 *J. Alloys Compd.* **682** 275
- [24] Sun J, Zhang Z H, Zhao H F, Jiang H 2016 *Chin. J. Lumin.* **37** 526 (in Chinses) [苏俊, 张振华, 赵会峰, 姜宏 2016 发光学报 **37** 526]
- [25] Lüthi S R, Pollnau M, Güdel H U, Hehlen M P 1999 *Phys. Rev. B* **60** 162
- [26] Sun T Y, Li Y H, Ho W L, Zhu Q, Chen X, Jin L M, Zhu H M, Huang B L, Lin J, Little B E, Chu S T, Wang F 2019 *Nat. Commun.* **10** 1811
- [27] Bai X, Song H W, Pan G H, Lei Y Q, Wang T, Ren X G, Lu S Z, Dong B, Dai Q L, Fan L B 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 13611
- [28] Mehrdel B, Nikbakht A, Aziz A A, Jameel M S, Dheyab M A, Khaniabadi P M 2022 *Nanotechnology* **33** 082001
- [29] Yan X W, Zhang J L, Zhang Z Y, Ding P, Han Q Y, Zhang C Y, Gao W, Dong J 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 054206 (in Chinses) [严学文, 张景蕾, 张正宇, 丁鹏, 韩庆艳, 张成云, 高伟, 董军 2024 物理学报 **73** 054206]
- [30] Lee C, Park H, Kim W, Park S 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 24026
- [31] Lin H, Xu D K, Cheng Z Y, Li Y j, Xu L Q, Ma Y, Yang H S, Zhang Y L 2020 *Appl. Surf. Sci.* **514** 146074
- [32] Fan X M, Nie J H, Ying W T, Xu S Q, Gu J M, Liu S M 2021 *Dalton Trans.* **50** 12234
- [33] Gao Z H, Yang S, Xu B Y, Zhang T J, Chen S W, Zhang W G, Sun X, Wang Z F, Wang X, Meng X G, Zhao Y S 2021 *Angew. Chem. Int. Ed.* **60** 24519

Constructing micro/nano-photonics barcodes based on micro-region upconversion emission spectrum of single core-shell microcrystal*

Gao Wei[†] Zhang Zheng-Yu Zhang Jing-Lei Ding Peng Han Qing-Yan

Zhang Cheng-Yun Yan Xue-Wen Dong Jun[‡]

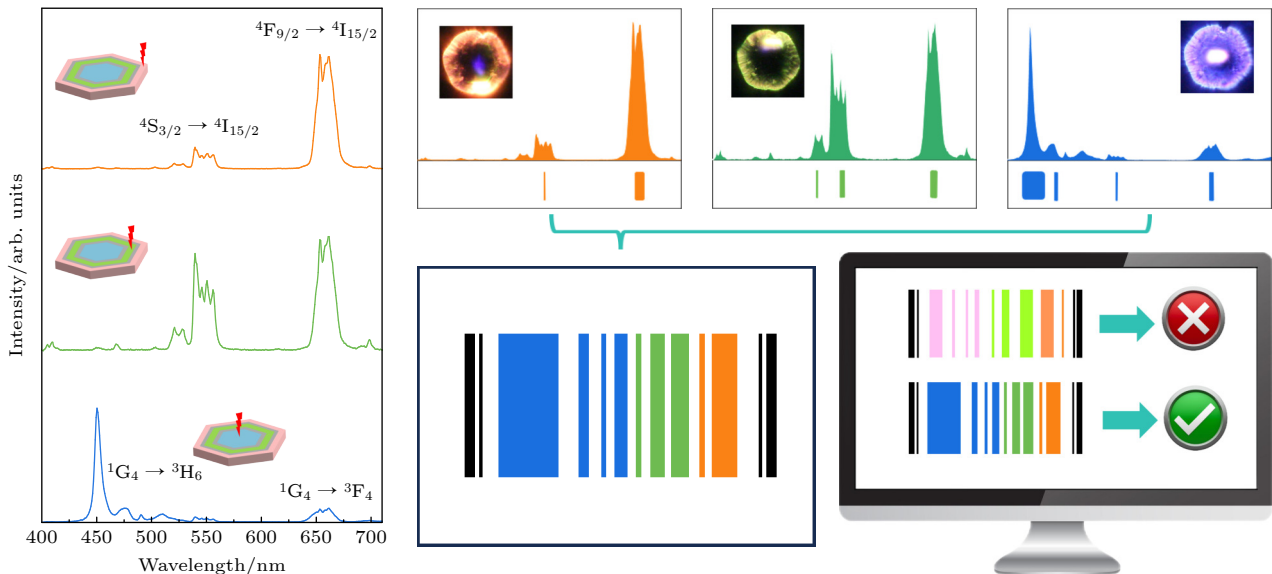
(School of Electronic Engineering, Xi'an University of Posts and Telecommunications, Xi'an 710121, China)

(Received 20 July 2024; revised manuscript received 6 August 2024)

Abstract

The construction of core-shell structures with different structural properties based on the epitaxial growth technique has become an effective technique for regulating the luminescence properties of micro/nanocrystals. In

order to obtain richer spectral information, $\text{NaYF}_4:50\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4@\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4@\text{NaYbF}_4:2\%\text{Er}^{3+}$ multilayered core-shell microcrystals are prepared by using multiple epitaxial growth through introducing surface modifiers and controlling their reaction conditions. The XRD and SEM results clearly show that the core-shell microcrystals possess a pure hexagonal crystal structure in the form of a disk. The microdisk has a thickness of about $2.32\ \mu\text{m}$ and a diameter of about $28.31\ \mu\text{m}$. The upconversion luminescence characteristics of different single microcrystal structures are investigated by a confocal microspectroscopy system. In order to realize the selective excitation and emission of a single microcrystal, the spatial distribution of luminescent ions can be controlled through introducing an intermediate isolation layer. Under 980 nm laser excitation, different excitation sites of the single microdisk exhibit different upconversion emission characteristics. The significant blue (450 and 475 nm), red (648 nm) and green (524 and 540 nm) emissions are observed, which mainly originate from Tm^{3+} and Er^{3+} radiative transitions. Meanwhile, the red and blue upconversion emission intensities of the microcrystals are improved by using various shell layers. In addition, the luminescence and energy-transfer features of single microcrystals are explored by changing the excitation position. The experimental results demonstrate that the incorporation of NaYF_4 inert shells between luminescent layers can regulate luminescence and prevent ions from interacting. By utilizing the spectral fingerprint data of dopant ions in various shell layers, we create customizable micro-nano photonic barcodes and employ them for optical anti-counterfeiting detection. This study explores the use of constructed core-shell structures with luminescent tunable micron core-shell structures to acquire diverse spectral information and maintain stability through their structural properties. Thus, this core-shell structure provides a novel method for using upconversion luminescent microcrystals into micro- and nanophotonics to achieve anti-counterfeiting and display purposes.



Keywords: upconversion luminescence, core-shell microcrystals, single particles, luminescence regulation, photonics barcodes

PACS: 42.70.-a, 78.55.-m, 78.67.-n, 76.30.kg

DOI: 10.7498/aps.73.20241015

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12274341), the Shaanxi Provincial Basic Science Research Project, China (Grant No. 23JSY007), the Key R & D Plan of Shaanxi Province, China (Grant No. 2023-YBGY-256), the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant No. 2022JZ-05), the Youth Program of the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant No. 2022JQ-041), the Education Department Service Local Special Program of Shaanxi Province, China (Grant No. 22JC-057), and the Xi'an University Talents Service Enterprise Project, China (Grant No. 23GXFW0089).

† Corresponding author. E-mail: gaowei@xupt.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: dongjun@xupt.edu.cn

基于单颗粒微米核壳晶体的微区上转换发射光谱构筑微纳光子学条形码

高伟 张正宇 张景蕾 丁鹏 韩庆艳 张成云 严学文 董军

Constructing micro/nano-photonics barcodes based on micro-region upconversion emission spectrum of single core-shell microcrystal

Gao Wei Zhang Zheng-Yu Zhang Jing-Lei Ding Peng Han Qing-Yan Zhang Cheng-Yun Yan Xue-Wen Dong Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 184202 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20241015

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241015>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Ho³⁺离子掺杂单颗粒氟化物微米核壳结构的上转换发光特性

Upconversion luminescence characteristics of Ho³⁺ ion doped single-particle fluoride micron core-shell structure

物理学报. 2022, 71(3): 034207 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211719>

单颗粒NaYbF₄:2%Er³⁺@NaYbF₄核壳微米盘的上转换红光发射增强机理

Enhancement mechanism of red up-conversion emission in single NaYbF₄:2%Er³⁺@NaYbF₄ micron core-shell structure

物理学报. 2024, 73(5): 054206 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231663>

热注射法合成用于生物成像的核壳上转换纳米晶

Hot injection synthesis of core-shell upconversion nanoparticles for bioimaging application

物理学报. 2020, 69(14): 147801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200347>

构建NaErF₄@NaYbF₄:2%Er³⁺核壳结构增强Er³⁺离子红光上转换发射

Red upconversion emission of Er³⁺ enhanced by building NaErF₄@NaYbF₄:2%Er³⁺ core-shell structure

物理学报. 2023, 72(17): 174204 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230762>

基于单颗粒NaYF₄微米棒的上转换白光发射特性

Upconversion white-light emission luminescence characteristics based on single-particle NaYF₄ microrod

物理学报. 2023, 72(2): 024207 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221606>

单颗粒NaYF₄核壳结构的能量传递特性

Energy transfer characteristics of single-particle NaYF₄ core-shell structure

物理学报. 2022, 71(23): 234206 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221454>