



## 光子晶体对稀土上转换发光的调控

孟志鹏, 武素丽

引用本文:

孟志鹏, 武素丽. 光子晶体对稀土上转换发光的调控[J]. *发光学报*, 2020, 41(8): 913–925.

MENG Zhi-peng, WU Su-li. Manipulating Upconversion Luminescence of Rare Earth by Photonic Crystals[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(8): 913–925.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/fgxb20204108.0913>

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

### 稀土离子上转换发光中的局域电磁场调控

Manipulation of Local Electromagnetic Field in Upconversion Luminescence of Rare Earth Ions

发光学报. 2018, 39(1): 1–26 <https://doi.org/10.3788/fgxb20183901.0001>

### 镧系氧化物光子晶体自组装与自发辐射调制

Self-assembly of Lanthanide Oxide Photonic Crystals and Its Modification on Spontaneous Emission

发光学报. 2013, 34(1): 1–11 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133401.0001>

### Ag纳米晶对Tm/Yb共掺碲酸盐玻璃上转换发光性能的影响

Influence of Silver Nanocrystallites on The Upconversion Properties in Tm/Yb Co-doped Tellurite Glasses

发光学报. 2013, 34(5): 559–564 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133405.0559>

### 异质镜像光子晶体的光子带隙研究

Research on Photonic Bandgap of Mirror Photonic Crystal Heterostructures

发光学报. 2013, 34(8): 1079–1083 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133408.1079>

### Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>共掺杂NaGd(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>荧光粉的发光特性

Luminescence Properties of Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> Co-doped NaGd(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Phosphors

发光学报. 2013, 34(7): 850–855 <https://doi.org/10.3788/fgxb20133407.0850>

文章编号: 1000-7032(2020)08-0913-13

# 光子晶体对稀土上转换发光的调控

孟志鹏, 武素丽\*

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** 稀土掺杂上转换材料由于其高化学稳定性、低生物毒性,在发光显示、防伪和生物成像等领域得到了广泛的应用。稀土掺杂上转换材料的基质晶格和掺杂离子决定着其发光强度和颜色。光子晶体(PCs)是折射率不同的材料在空间周期性排列形成的有序结构,其最显著的特征是具有光子禁带(PBG)。波长位于光子禁带内的光不能透过光子晶体而被反射回来,因而光子晶体具有优异的光调控能力。本文综述了一维、二维和三维光子晶体对稀土上转换发光调控的进展,介绍了利用光子禁带与上转换荧光发射峰的相对位置对发光进行控制的方法。重点从蛋白石结构和反蛋白石结构两个方面论述了三维光子晶体对上转换发光的调控;对于反蛋白石光子晶体,综述了利用上转换材料构筑反蛋白和利用其他材料构筑反蛋白,通过布拉格反射调控上转换材料的发光;对于蛋白石光子晶体,论述了利用不同折射率胶体微球构筑三维光子晶体对稀土上转换发光进行调控。最后总结了利用等离子体共振和光子禁带共同作用调控上转换发光的研究现状,并展望了利用光子晶体调控上转换发光的发展方向。

**关键词:** 上转换; 光子晶体; 光子禁带; 发光调控

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/fgxb20204108.0913

## Manipulating Upconversion Luminescence of Rare Earth by Photonic Crystals

MENG Zhi-peng, WU Su-li\*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

\* Corresponding Author, E-mail: wusuli@dlut.edu.cn

**Abstract:** Rare earth doped upconversion materials have been widely used in display, anti-counterfeiting and bio-imaging fields due to their high chemical stability and low biotoxicity. The host lattice and doped ions of the upconversion materials determined their luminescence intensity and colors. Photonic crystals(PCs) are periodically arranged structures of materials with different refractive index. The most notable feature of PCs is the existence of photonic band gap(PBG). Light with a wavelength within the PBG cannot pass through the PC and will be reflected back. Therefore, PCs have excellent ability to manipulate light. This paper reviewed the research progress about the luminescence manipulating of rare earth doped upconversion materials by one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional PCs, and introduced the method of controlling the luminescence by adjusting the relative position of the PBG and the upconversion emission peaks. We mainly focused on the ability of three-dimensional PCs with inverse opal or opal structures to control upconversion luminescence. For inverse PCs, the use of upconversion materials or other materials to construct inverse

收稿日期: 2020-05-29; 修订日期: 2020-06-18

基金项目: 国家自然科学基金(21878042,21476040); 国家自然科学基金科学委员会创新研究小组基金(21421005)资助项目  
Supported by National Natural Science Foundation of China(21878042,21476040); Fund for Innovative Research Groups of The National Natural Science Fund Committee of Science(21421005)

opal PCs to control upconversion luminescence was discussed in detail. For opal PCs, three-dimensional PCs constructed by colloidal microspheres with different refractive index were introduced for the regulation of the upconversion luminescence. Finally, the development in the study about co-effect of plasmon resonance and PBG to enhance luminescence was summarized, and the future developing directions of upconversion luminescence regulation by PCs were prospected.

**Key words:** upconversion; photonic crystals; photonic bandgap; luminescence regulation

## 1 引 言

稀土掺杂上转换发光材料可以吸收近红外或红外激发光,发射短波的紫外或可见光,一般由基质、敏化剂和激活剂三部分组成。当敏化剂受到激发后由基态跃迁至激发态,通过能量传递过程,激活剂离子吸收两个或多个能量较低的光子达到更高发光能级,经过辐射跃迁过程到基态时便会发出一个能量较高的短波长光子。由于稀土上转换可以把近红外光转换为可见光,上转换发光材料在生物荧光标记<sup>[1-3]</sup>、太阳能电池<sup>[4-6]</sup>、固体激光器<sup>[7]</sup>和显示<sup>[8-10]</sup>等领域都具有很好的应用前景。稀土离子具有丰富的能级,稀土上转换荧光为典型的多峰发射,受近红外激发得到的可见光为多光子过程<sup>[11-12]</sup>,这就要求泵浦光源必须达到一定的强度才能实现连续的激发跃迁。另一方面,受到晶体尺寸<sup>[13]</sup>、缺陷、掺杂浓度以及晶体表面环境(有无配体、溶剂、电磁场等)影响<sup>[14]</sup>,无辐射弛豫过程增多进而使得上转换效率明显降低,这大大限制了其本身的应用潜力,尤其对于显示领域,激发光功率过高的荧光材料不适合做显示用材料。

光子晶体(PCs)是由两种或两种以上折射率不同的材料在空间中周期性排列形成的有序结构,按照空间周期数的不同可分为一维、二维和三维光子晶体。其最显著的特征是具有光子禁带(PBG),根据电磁场理论,利用周期介质中麦克斯韦方程组的解来描述光子晶体中光的行为。通过数学分析,它们可以改写为<sup>[15]</sup>:

$$\nabla \times \left[ \frac{1}{\varepsilon(r)} \nabla \times H(r) \right] = \frac{\omega^2}{c^2} H(r), \quad (1)$$

其中  $\varepsilon(r)$  是介电函数,  $H(r)$  是光子的磁场,  $\omega$  是频率,  $c$  是光速。该方程只在某些频率下有解,而在其他频率范围内无解。也就是说,某些频率在周期性介质中是被禁止的,而那些被禁止的频率

是 PBG, 波长位于 PBG 内的光不能透过 PCs, 而被反射回来, 从而会在特定波长位置出现一个反射峰<sup>[16]</sup>。PBG 赋予 PCs 重新分配光态密度(Density of optical states, DOS)的能力, 这导致带隙内 DOS 减少, 带隙边缘 DOS 增加。此外, DOS 与发射极的自发辐射率有着密切的关系<sup>[17]</sup>:

$$W = 2\pi\hbar |V_{fi}|^2 \rho(E_{fi}), \quad (2)$$

根据公式(2)给出的费米黄金法则可知, 对应能级的跃迁速率与其所处局域态的 DOS 成正比。其中,  $W$  为跃迁速率,  $\hbar$  为约化普朗克常数,  $V_{fi}$  为势能矩阵元,  $\rho(E_{fi})$  为跃迁能级的 DOS。在光子晶体内部, 光子带隙内的光子态密度降低或为零, 抑制相应波长的光传播, 因此, 光子晶体具有调控光传播的能力, 在调控发光体的发光性能方面具有很好的应用前景<sup>[18]</sup>。

本文将讨论利用不同类型的光子晶体调控稀土上转换发光的研究进展, 重点论述了利用蛋白石和反蛋白石光子晶体以及不同折射率微球组装的光子晶体调控发光, 稀土掺杂上转换材料与光子晶体的相对位置不同会具有不同的调控效果。最后, 总结了利用光子禁带和等离子体共振的协同作用增强上转换发光强度和调控发光颜色的进展, 并对利用光子晶体调控发光的前景做了展望。

## 2 不同类型的光子晶体调控上转换发光

### 2.1 一维光子晶体

一维光子晶体(One-dimensional photonic crystal, 1-D PCs)一般是两种不同折射率的材料在一个空间方向上的周期性堆叠。利用一维光子晶体调控发光主要有两种方式: 一是将发光体嵌入光子晶体内部<sup>[19]</sup>, 如图 1(a)所示, 稀土掺杂纳米粒子位于一维布拉格堆叠的中间; 二是利用发光体构筑一维光子晶体, 如图 1(b)所示, 与不同的

折射率层共组装制备调控发光的器件<sup>[20]</sup>。

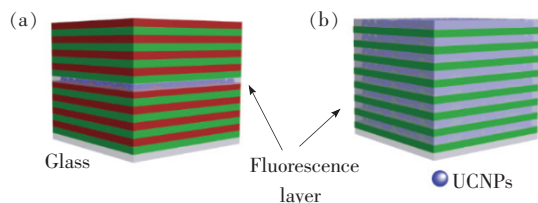


图 1 (a) 稀土发光层位于一维光子晶体内部的结构示意图; (b) 利用发光层构筑一维光子晶体的结构示意图<sup>[19-20]</sup>。

Fig. 1 (a) Fluorescence layer dropped in the middle of one-dimensional photonic crystals. (b) One-dimensional photonic crystals fabricated by upconversion nanoparticles (UCNPs)<sup>[19-20]</sup>.

Hofmann 等<sup>[20]</sup> 利用旋涂的方法制备含有 25%  $\text{NaErF}_4$  上转换颗粒的 PMMA 层和  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒层, 具有不同折射率的两层交替堆叠, 制备了光子禁带中心位于 1 620.5 nm 的一维光子晶体。其中,  $\text{NaErF}_4$  在近红外光 (1 523 nm) 激发下,  $\text{Er}^{3+}$  离子受激发达到激发态能级后, 经过辐射弛豫过程, 跃迁到基态实现发光, 其中包括  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  上转换发光跃迁 (984 nm) 和  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  下转换跃迁 (1 558 nm)。在光子晶体内部, 光子禁带中心位于 1 620.5 nm, 一方面提高了上转换层的吸收, 使得吸收的激发光在一维光子晶体内部传递, 提高了激发能力; 另一方面, 光子禁带抑制了  $\text{Er}^{3+}$  对应波长的红外发射 (1 558 nm), 使得更多的光子布居于  $^4\text{I}_{9/2}$  能级, 从而提高了上转换的发光强度 (984 nm)。作者通过模拟计算分别确定了最佳上转换效率和最高发光强度的堆叠数, 提供了一种利用一维光子晶体调控稀土发光的方法。

一维光子晶体制备的关键是需要严格地控制层加层结构的单层厚度和层间距。化学法制备的单层结构一般是聚合物掺杂纳米粒子组装, 其中纳米粒子不需要形貌规整, 只需要粒径足够小, 不影响第二层组装即可。但是, 很显然, 一个维度的周期结构排列, 光子禁带只在一个方向产生, 对光的调控只能在一个方向起作用, 这在一定程度上限制了其应用的潜力。

## 2.2 二维光子晶体

二维光子晶体 (Two-dimensional photonic crystal, 2-D PCs) 是在两个空间维度上不同折射

率的材料周期排列的结构。利用二维光子晶体调控发光, 发光体的位置一般有两种。一种是将上转换纳米粒子嵌入二维光子晶体内部, 如图 2(a) 所示, Park 等<sup>[21]</sup> 采用等离子体增强化学气相沉积法在石英衬底上沉积了一层厚度为 300 nm 的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜。通过激光干涉光刻获得二维光子晶体光栅图形, 使用  $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  (40:2:2) 反应离子刻蚀  $\text{Si}_3\text{N}_4$  层, 制备得到二维光子晶体模板, 然后将制备的纳米粒子嵌入模板孔洞中。如图 2(b) 所示, 设计的光子晶体/上转换复合器件共振峰在 980 nm 处实现了 12.3 倍的吸收增强, 对比参考样品的典型荧光光谱, 如图 2(c) (蓝色线) 所示, 二维周期结构的上转换纳米粒子 (Upconversion nanoparticles, UCNPs) 样品的荧光强度被放大 50 倍, 获得了更好的可视化效果 (绿色线)。

另一种是将上转换纳米粒子放置在二维光子晶体表面。如图 2(d), 宋等<sup>[22]</sup> 采用两步阳极氧化技术, 在铝基片上制备了高度有序的多孔氧化铝模板, 然后将  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  UCNPs 直接组装在模板表面进行发光调控。作为一种氧化物材料, 阳极氧化铝 (Anodic aluminum oxides, AAO) 基片本身具有较强的散射特性。作者测量了不同厚度的 Al 和 AAO 基板的反射和漫反射光谱, 随着测量波长的增加, 铝基片的反射率逐渐增大, 从 45% 到 70% 不等, 属于典型的金属镜面反射。然而, AAO 阵列的反射与铝基片相比更有所增大, 并表现出依赖基片厚度的振荡特征, 这是二维光子晶体的典型特征。为了验证二维阵列对稀土上转换发光增强作用, 与在玻璃基片上的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  颗粒相比, 在 980 nm 光激发下 (功率密度:  $33 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{Al}$  的整体上转换发光强度增加约 6 倍, 而  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{AAO}/\text{Al}$  的荧光强度显著增强, 其荧光强度增强了约 65 倍 (如图 2(e) 所示)。发光强度的极大增强表明了 AAO 阵列优异的光调控能力, 证明了二维光子晶体对稀土上转换发光调控的潜力。

目前所报道的二维光子晶体多用物理法制备, 包括气相沉积、激光刻蚀等, 这些方法制备有序结构一般需要专业的设备和精确的设计。而利用化学法构筑的二维光子晶体由于结晶质量较差和反射强度的问题, 目前尚未见用于发光

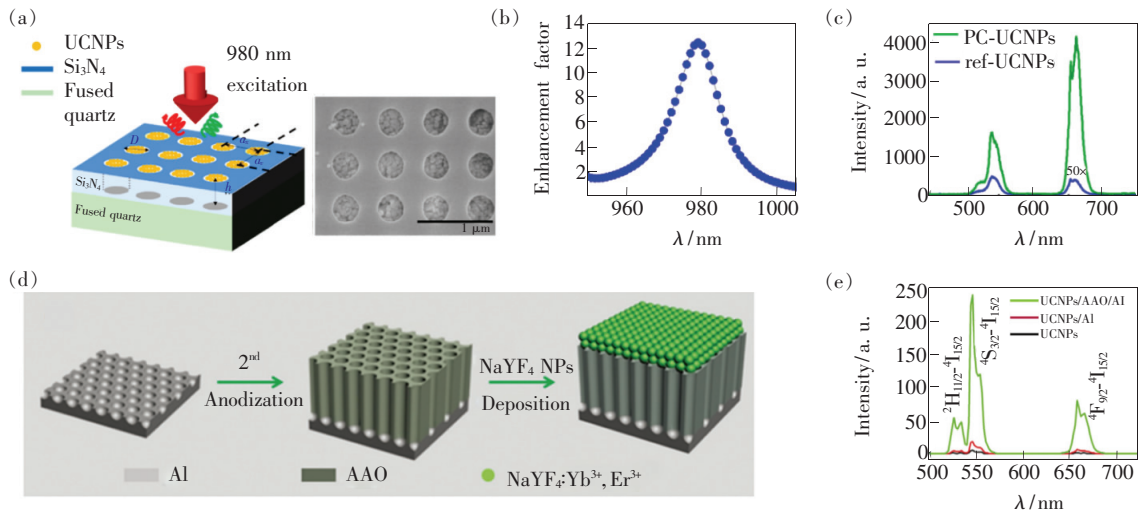


图2 (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  二维光子晶体/上转换(PCs/UCNPs)示意图,右图为上转换颗粒填充孔洞的高分辨透射电子显微镜照片;(b)吸收增强因子(波长的函数);(c)980 nm 激光激发的参考 UCNP 样品(蓝色)和 PCs/UCNPs 样品(绿色)的荧光光谱,参考 UCNP 样品的荧光强度放大了 50 倍;(d)二维光子晶体阳极氧化铝(AAO)的制备工艺及  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}/\text{AAO}/\text{Al}$  杂化阵列结构示意图;(e)不同衬底上沉积  $\text{NaYF}_4$  纳米粒子的上转换光谱比较<sup>[21-22]</sup>。

Fig. 2 (a) Photonic crystal structure schematics, high-magnification SEM image of UCNP-filled holes. Scale bar: 1  $\mu\text{m}$ . (b) Absorption enhancement factor as a function of wavelength. (c) PL spectra of the reference UCNP sample (blue) and PCs/UCNPs sample (green) excited by a 980 nm laser. The PL intensity of the reference UCNP sample is magnified by 50-fold for better visualization. (d) Schematic illustration of the fabrication process of 2D-PC-AAO and the structure of the  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}/\text{AAO}/\text{Al}$  array hybrid. (e) Comparison of the upconversion luminescence (UCL) spectra of different substrate.  $\text{NaYF}_4$  nanoparticles (NPs) deposited on different substrate<sup>[21-22]</sup>.

调控方面的报道。

对于一维和二维光子晶体,它们只能在一个或两个空间方向产生光子禁带,本身对光的调控能力弱。另外,利用简单的化学法构筑一维或二维光子晶体的研究并不深入,而利用物理手段构筑往往需要专业的设备,这也在一定程度上限制了其制备和使用。因此,目前利用以上两类光子晶体调控发光的报道并不常见。

### 2.3 三维光子晶体

三维光子晶体(Three-dimensional photonic crystal, 3-D PCs)是不同折射率介质在 3 个空间维度上周期性分布排列而成的结构,它可以在三维方向都产生光子带隙,从而更好地控制光的传输,因此是目前应用最多最广的一类光子晶体。利用单分散的胶体微球自下而上组装的三维光子晶体我们称之为蛋白石结构,以蛋白石结构为模板,通过渗入高聚物或金属盐溶液,通过光/热固化或者高温烧结后去除模板制备的三维光子晶体称之为反蛋白石结构<sup>[23]</sup>。目前利用两种结构调控稀土上转换的发光都有报道。

三维光子晶体的光子禁带位置可以由布拉格公式描述<sup>[21-22]</sup>:

$$\lambda = 1.633D \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - (\sin\theta)^2}, \quad (3)$$

$$n_{\text{eff}}^2 = n_1^2(1 - \phi) + n_2^2\phi, \quad (4)$$

对于三维面心立方(Face-centered cubic, FCC)组装的蛋白石结构光子晶体,组装微球占比  $\phi$  为 74%, 折射率为  $n_2$ , 剩余部分占比为 26%, 折射率  $n_1$ 。对于反蛋白石结构,对应占比则正好相反。公式中  $\lambda$  为三维光子晶体的光子禁带位置,  $D$  为构筑三维结构的微球粒径,  $n_{\text{eff}}$  为有效折射率,  $\theta$  为观察角或测量角。从上述公式我们可以得出结论,三维光子晶体的光子禁带与构筑微球的粒径密切相关。因此,我们可以通过调控粒径来控制光子晶体的禁带位置,进而通过控制稀土上转换荧光发射峰的相对位置来调控发光。

#### 2.3.1 反蛋白石光子晶体

##### 2.3.1.1 利用上转换材料构筑反蛋白光子晶体

目前,利用化学法构筑的反蛋白石结构需要利用蛋白石结构作为模板,例如利用聚甲基丙烯酸甲酯微球(Polymethyl methacrylate, PMMA)和聚苯乙烯微球(Polystyrene, PS)等有机微球为构筑单元制备的蛋白石结构。

有研究者利用合成的上转换纳米颗粒制备反蛋白石。严等<sup>[24]</sup>首先利用 528 nm 的单分散 PS 胶体球组装成三维光子晶体,然后将掺有  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  纳米颗粒的硅溶胶在真空下滴入光子晶体膜结构中,将所得样品在 500 °C 下煅烧 3 h 除去模板得到三维周期结构。如图 3(a) 所示,所制备的反蛋白石结构由嵌入上转换纳米颗粒(图 3(a)右图的透射电镜图)的二氧化硅骨架和空气组成,其光子禁带位于 545 nm(绿色)。 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  上转换颗粒在 980 nm 激光激发下显示出两个典型的发射带:在 520 ~ 570 nm 处( $^4\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (绿色)的辐射跃迁,以及在 630 ~ 680 nm 处 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (红色)的跃迁。显然,制备的光子晶体的 PBG 与  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  的绿色

发射匹配。PBG 显著的光调控能力源于其周期结构对 DOS 的重新分布,PBG 内部的 DOS 最低,PBG 边缘的 DOS 最高。匹配的 PBG 抑制了稀土上转换对应发光能级的跃迁速率。因此,上转换颗粒的发光光谱受三维有序结构的影响,并且( $^4\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ )的绿色发射被显著抑制。

赵等<sup>[25]</sup>利用聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane,PDMS)模板,通过限域法组装,制备 PS 三维光子晶体,将  $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  纳米晶的环己烷分散液通过毛细作用填充通三维网络。PDMS 模板去除后,图案化的 PS/UCNPs 阵列于 100 °C 下在干燥箱中干燥 2 h,PS 模板可通过溶解于甲苯或煅烧去除,得到  $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  反蛋白光子晶体(Inverse photonic crystals, IPC)。如

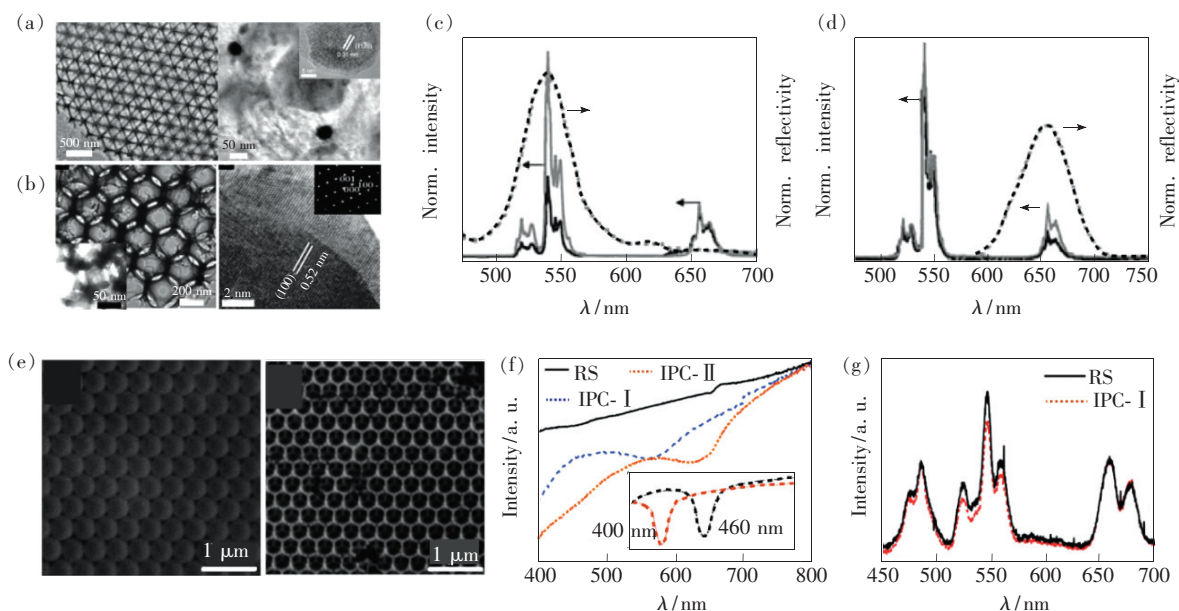


图 3 (a)反蛋白石的透射电镜图像和高倍透射电镜图像,显示了在  $\text{SiO}_2$  反蛋白石壁中的  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  纳米颗粒(插图: $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  纳米颗粒的高分辨透射图像);(b) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  纳米晶体构造的光子晶体的 TEM 图像和  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  纳米晶体的高分辨透射图像;(c)~(d)稀土上转换被光子禁带(灰色点线)位于 520 ~ 570 nm 和 625 ~ 685 nm 调控前后的荧光发射光谱(灰色线:原始光谱,黑色线:调控后的发射光谱);(e)用 400 nm 聚苯乙烯微球构造的蛋白石模板和对应的  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Yb},\text{Er},\text{Tm}$  反蛋白石(IPC-I:光子禁带:560 nm)的扫描电镜照片;(f)IPC-I、IPC-II(光子禁带:650 nm)和参考样品的透射光谱;(g)IPC-I 和参考样品的上转换发射光谱<sup>[24]</sup>。

Fig. 3 (a)TEM image of the inverse opals. High-magnification TEM image showing the  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  nanoparticles in the inverseopal wall. (b)TEM images of  $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  nano-crystal constructed photonic crystal hierarchical array material, HRTEM images of the  $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  nano-crystals. UC emission spectra of  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  nano-crystal constructed photonic crystal hierarchical array materials(H-UPCs) (grey line) for the case of overlap between the stop band(dashed line, 520 to 570 nm(c) and 625 to 685 nm(d)) and the emission band, and for the ground powder sample(black line). (e)SEM images of unitary opal templates constructed with 400 nm of polystyrene microspheres and SEM images of the IPC-I. (f)Transmittance spectra of the IPC-I, IPC-II and reference sample. (g)Upconversion emission spectra of the IPC-I and reference sample<sup>[24]</sup>.

图 3(b) 所示,  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> IPC 的透射照片可以清楚地表明三维结构的形成。高倍透射电镜的晶格条纹表明了上转换的立方晶型。作者通过控制 PS 模板微球的粒径, 制备了光子禁带分别与上转换的绿色和红色发射峰重合以及与发射峰无关的光子晶体。调控结果如图 3(c) ~ (d) 所示, 光子禁带可以改变与上转换重叠的光谱区域中的发射带, 使得对应位置发光强度下降, 同时反蛋白石中 Er<sup>3+</sup> 离子的荧光寿命提高了 37%。光子禁带对 Er<sup>3+</sup> 离子自发辐射的抑制作用, 使得对应的自发辐射跃迁速率下降, 荧光寿命变长。

值得注意的是, 以上方法用到的合成纳米粒子具有较好的晶型和稳定的发光性质。但受到模板结构的限制, 利用直接合成的上转换纳米粒子制备反蛋白石的前提是制备的纳米粒子本身粒径要尽量小, 使其能比较均匀地分布于模板缝隙内。针对纳米粒子分布不均匀可能带来的调控能力变弱的问题, 有研究者利用上转换纳米材料的前驱盐溶液渗入蛋白石模板, 经过高温煅烧制备上转换反蛋白石结构。由于前驱盐溶液为液体, 不同比例的盐溶液更易混匀, 且具有更好的流动性, 因此理论上用前驱盐溶液制备的上转换反蛋白结构更加完整, 分布更均匀。如图 3(e) 所示, 邱等<sup>[26]</sup>利用 PS 微球为模板, 组装成蛋白石光子晶体, 以钛酸四丁酯(C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti)、Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 和 Tm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 为原料, 制备了 Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Yb(10%), Er(5%)Tm(5%)前驱体溶胶, 将制备的前驱体溶液渗透到蛋白石模板的空隙中。通过 670 °C 烧结得到 Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 反蛋白石, 用粒径分别为 400 nm 和 460 nm 的微球构建的蛋白石模板制备的反蛋白石分别表示为 IPC-I 和 IPC-II。采用无序模板法制备了反蛋白石, 作为参考样品, 如图 3(f) 插图所示。蛋白石模板在 960 nm 和 1 225 nm 处出现强的光子带隙, 对应的上转换反蛋白结构的光子禁带位于 560 nm 和 650 nm, 其分别对应 Er<sup>3+</sup> 的上转换绿色发射和红色发射, 调控结果如图 3(g) 所示。对比于参考样品, 与荧光发射峰重合的光子禁带明显对样品的发光强度起到抑制作用。同样地, 邱课题组对不同基质的上转换反蛋白石进行了详细研究, 以不同粒径的 PS 微球为模板, 分别制备了 YBO<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup><sup>[27]</sup>、Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup><sup>[28]</sup>、YbPO<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup><sup>[29]</sup>、TiO<sub>2</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup><sup>[30]</sup>、CaTiO<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>,

Er<sup>3+</sup><sup>[31]</sup>、Pb<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup><sup>[32]</sup>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup><sup>[33]</sup>、SiO<sub>2</sub>: Tb<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup><sup>[34]</sup>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup><sup>[35]</sup>、LaPO<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup><sup>[36]</sup>、Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup><sup>[37]</sup>、CeO<sub>2</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup><sup>[38]</sup>、Pb<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup><sup>[39]</sup> 上转换反蛋白材料, 详细地研究了不同禁带位置对不同基质的上转换发光强度的影响。杨等也制备了 CeO<sub>2</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup><sup>[40]</sup>、SiO<sub>2</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 反蛋白<sup>[41]</sup>, 如前所述, 当制备的光子禁带位置与上转换发射峰位置匹配时, 上转换的自发辐射受到抑制, 当光子禁带位于荧光发射峰边缘时, 由于高的光能态密度, 上转换对应的发射增强。进一步地, 宋等<sup>[42]</sup>使用新型溶剂热法利用 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反蛋白石模板成功制备了 NaYF<sub>4</sub> 反蛋白石, 其光子带隙可以通过改变 pH 值、反应时间和模板粒径进行调节。对比于没有光子禁带的样品, 上转换反蛋白光子晶体的荧光强度得到极大的增强。

我们知道, 上转换纳米晶发光中心到缺陷态的能量转移(Energy transfer, ET)会导致上转换发光的猝灭, 这些缺陷随机分布在发光体的晶格中, 而这个过程强烈地依赖于晶体温度, 毫无疑问, 近红外激发光的长时间激发会导致晶体的温度急剧升高, 导致其发光强度猝灭。据此, 宋等制备了 YVO<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 反蛋白石<sup>[43]</sup>, 在制备的反蛋白石晶格中, 由于 YVO<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 层厚度较薄( ~ 20 nm), 且两层之间存在长周期连通的空腔, 长程 ET 受到较大的抑制。在这种情况下, Er<sup>3+</sup> 和缺陷态之间的 ET 只能发生在一个 YVO<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 层中, 受激发射的光子回到空腔中, 而不是进一步地通过长程 ET 被缺陷态捕获。因此, 在三维结构中热效应被抑制。同样的热效应抑制效果在 ZrO<sub>2</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup><sup>[44]</sup>、LnOF: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> (Ln = La, Y, Gd)<sup>[45]</sup> 和 NaGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup><sup>[46]</sup> 反蛋白石结构中也被报道。

利用稀土上转换前驱体的金属盐溶液为原料, 通过高温煅烧结晶制备反蛋白石, 一定程度上使得制备的上转换材料分布更加均匀, 具有优异的局部三维有序骨架结构。但是显然地, 液体结晶过程会发生体积收缩, 高温过程使得有机微球模板坍塌, 大面积的长程有序结构会产生一定的裂痕, 对发光调控的整体能力产生不利影响。

### 2.3.1.2 利用其他材料构筑反蛋白石

前述反蛋白样品由上转换材料构筑, 其本身

既作为调控基质,也作为发光体。根据光子晶体的布拉格反射原理,其可以对表面的发光介质进行集中的光提取,使得位于结构表面的上转换材料发光增强。因此也有研究者利用其他材料构筑反蛋白进行发光调控。如图 4(a)所示,宋等<sup>[47]</sup>利用 PMMA 三维光子晶体为模板,将钛酸正丁酯前驱液渗入蛋白石模板,500 °C 煅烧 3 h,制备得到 TiO<sub>2</sub> 反蛋白石结构。作者将制备的上转换纳米颗粒进行生物素标记后沉积于 TiO<sub>2</sub> 反蛋白石表面(图 4(b)),利用光子晶体的强光子禁带增强发光。在 980 nm 激光激发下,NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 的上转换发射谱线在近紫外区的两条谱线分别归属于 Tm<sup>3+</sup> 的<sup>1</sup>I<sub>6</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub>(354 nm)和<sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>(367 nm)跃迁,蓝色区的谱线分别来自于<sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub>(457 nm)和<sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>(484 nm)跃迁,红色到红外区的谱线归属于<sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub>(653 nm)、<sup>3</sup>F<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>(703 nm)和<sup>3</sup>F<sub>3</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>(731 nm)跃迁。与玻璃上粒径 5 nm 的 NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 纳米粒子薄膜相比,复合材料的整体上转换荧光强度增加了 43 倍以上。同时作者将制备的复合结构用于检测抗生物素蛋白,极大地拓宽了上转换的应用潜力。

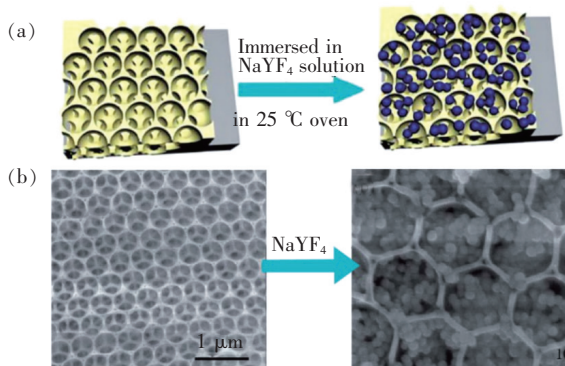


图 4 (a)TiO<sub>2</sub> 反蛋白石/NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 上转换复合结构示意图;(b)TiO<sub>2</sub> 反蛋白石和 35 nm 的 NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> 复合物的扫描电子显微镜照片<sup>[47]</sup>。

Fig. 4 (a)Formation of TiO<sub>2</sub> IPC/NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> UC-NC composites. (b)SEM images of TiO<sub>2</sub> IPCs and 35 nm NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> /TiO<sub>2</sub> composites<sup>[47]</sup>.

## 2.3.2 蛋白石光子晶体

### 2.3.2.1 利用低折射率微球构筑 PCs

蛋白石光子晶体是由单分散的胶体微球构筑,而目前应用最广、最易合成的有机微球为 PS、PMMA 微球等,微球粒径可以通过控制表面活性剂十二烷基硫酸钠(Sodium dodecyl sulfate, SDS)

的量来精确调控<sup>[48-49]</sup>。常见的无机微球为 SiO<sub>2</sub> 微球,可利用 Stober 法合成过程中控制氨水用量控制粒径<sup>[50]</sup>。这些微球的折射率一般在 1.4 ~ 1.6 之间,且在光子晶体的构筑和应用中已得到了广泛的使用。如图 5(a)所示,宋等<sup>[51]</sup>制备了新型 PMMA 蛋白石光子晶体/NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 纳米晶(UCNPs)复合材料,其中,UCNPs 放置在光子晶体的表面,利用强的布拉格反射,增强其特定的发射峰强度。与单独的 NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 薄膜相比,复合薄膜与纳米粒子蓝色发光相匹配的光子禁带使得复合结构的整体上转换强度增加了 32 倍以上。研究者同样发现,即使光子禁带与上转换荧光峰不匹配,在其他 PMMA/NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 复合膜中,上转换强度也比相应的纯 NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 复合膜有明显提高。为了进一步了解 PCs 对 NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 的上转换发光增强作用的本质,研究者测量了不同样品中增强因子随入射光角度的变化。增强因子(EF)定义为荧光强度增强前后的比值。对于 PBG 位于 1 040 nm 的蛋白石样品,由于 PBG 随入射光角度的增加逐渐向激发光位置(980 nm)偏移,EF 随入射光角度的增加而逐渐增大。对于 PBG 为 980 nm 的样品,EF 随入射光角度的变化在 0° ~ 15° 范围内略有增加,随入射光角度的进一步增大而明显减小,这是因为 PBG 的位置远离激发光波长。

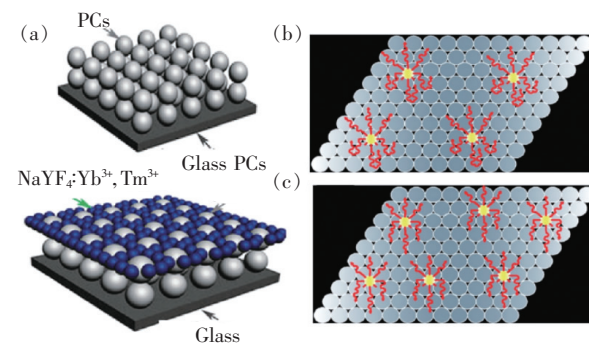


图 5 (a)PMMA 蛋白石和 PMMA/NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> UC-NC 复合材料示意图;(b)位于光子晶体表面的发光体与光子禁带重合时的光路图;(c)位于光子晶体表面的发光体与光子禁带无关时的光路图<sup>[51-52]</sup>。

Fig. 5 (a) Schematic of PMMA PCs/NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> UCNC composites. Schematic illustration of a light emitting source on the surface of a PC film, where the UC emission light produced by the nanoparticles overlaps with the photonic band gap(b) and the UC emission is outside of the photonic bandgap(c)<sup>[51-52]</sup>.



当入射光的角度从  $0^\circ \sim 30^\circ$  变化时, PBG 为 480 nm 的样品的 EF 变化不大, 说明 PBG 与发射光的耦合较弱。可见, PMMA/NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 复合样品中上转换发光的普遍增强主要是由于 PMMA 球对光的随机散射, 而 PBG 为 980 nm 的样品的额外增强则是由于光子禁带效应。

杨等<sup>[52]</sup> 同样在 PS 子晶体薄膜表面沉积 Yb<sup>3+</sup>、Er<sup>3+</sup> 或 Yb<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup> 共掺 NaYF<sub>4</sub> 纳米颗粒。如图 5(b) ~ (c) 所示, 上转换纳米颗粒的荧光发射带在光子晶体的光子带隙范围内时, 纳米颗粒在光子晶体表面的上转换发射被反射明显增强, 否则直接透过。以上结果都表明光子晶体是一种高效的选择性反射镜, 对上转换发光起到明显的增强作用。

有趣的是, 康等<sup>[53]</sup> 利用化学包覆的方法, 在小粒径的 NaYF<sub>4</sub> 颗粒的表面包覆 SiO<sub>2</sub> 形成 NaYF<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 结构, 使得原料粒径符合光子晶体的构筑条件, 使其光子禁带位于可见光区域。作者用浸渍提拉的方法制备了不同禁带位置的光子晶体, 极大地提高了上转换的发光效率。

### 2.3.2.2 利用中高折射率微球构筑 PCs

前面提到, 利用不同折射率的微球构筑的光子晶体对自发辐射具有不同的调控能力。布拉格结构的反射率  $R$  取决于折射率的对比度<sup>[54]</sup>:

$$R = \left[ \frac{n_o - n_s \left( \frac{n_L}{n_H} \right)^{2N}}{n_o + n_s \left( \frac{n_L}{n_H} \right)^{2N}} \right]^2, \quad (5)$$

其中  $n_L$  和  $n_H$  是低折射率和高折射率材料的折射率, 其中  $n_o$  和  $n_s$  是周围介质和基底的折射率,  $N$  是布拉格堆叠数。显然, 构筑材料的折射率对比越大, 理论上光子晶体结构反射率越高, 对光的调控能力越强。

根据光子晶体反射率与构筑微球折射率差的关系, 为了增强光子晶体对光的调控能力, 本课题组设计合成了一系列的中高折射率微球(折射率  $n > 1.7$ ), 包括 CdS( $n = 2.51$ )<sup>[55]</sup>、ZnS( $n = 2.10$ )<sup>[56]</sup>、TiO<sub>2</sub>( $n = 1.88$ )<sup>[57]</sup> 和 Cu<sub>2</sub>O<sup>[58-59]</sup> 微球( $n = 2.70$ ), 并利用这些单分散的胶体微球成功构筑了三维光子晶体。以 CdS 胶体微球为例, 我们对利用 CdS 三维光子晶体调控上转换发光进行了探索。如图 6(a) 所示, 武等<sup>[17]</sup> 利用亲水化改性的 NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 纳米粒子, 与合成的 CdS 纳米微球共

混, 利用热辅助空气对流自组装一步制备了 NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>/CdS 复合光子晶体。当上转换的绿色或红色发射峰分别位于不同复合光子晶体的光子禁带边缘时, 我们观察到了 UCNPs 明显的荧光增强, 与此同时, 绿光和红光发射寿命分别显著降低 28% 和 41%。对比于无序结构, 光子禁带对 DOS 的调控使得上转换的荧光寿命发生显著变化(图 6(b))。同时, 研究者调查了低折射率对比度的 PS 光子晶体对稀土上转换荧光发射的影响, 结果证明复合结构对上转换发光的寿命影响较小。进一步地, 本课题组制备了光子晶体/上转换/光子晶体三明治复合结构<sup>[60]</sup>, 如图 6(c) 所示, 设计了双禁带结构实现 NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 的绿色和红色发射峰分离和增强。在三明治结构中, NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 纳米晶体夹在两层光子晶体之间, 如图 6(d) 所示, 两层光子晶体的带隙分别位于 660 nm 和 530 nm, 与上转换的红色和绿色荧光发射匹配。结构中上层 530 nm 禁带的光子晶体可以过滤掉 NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 的绿色发射, 禁止其向上发射, 同时光子禁带的反射使其绿光的向下发射增强。同样, 下层 660 nm 禁带的光子晶体可以抑制红光的传输, 同时增强红光在相反方向的反射。因此, 我们可以从三明治结构底部观察到增强的绿色发射, 从顶部观察到增强的红色发射。如图 6(e) ~ (f), NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> 的绿色和红色发射被分离和增强, 测试得到单峰的荧光发射光谱, 这意味着更纯的发光。以上结果表明, 高折射率光子晶体是分离和增强稀土上转换发光材料发光性能的理想材料, 类似的现象在低折射率光子晶体中未发现报道。结果证明, 高折射率微球构筑光子晶体结构对发光调控具有重要意义。

## 3 利用光子晶体和等离子体共振协同调控上转换发光

近年来, 除了 PBG 的作用, 本课题组利用贵金属纳米颗粒的表面等离子体共振(Surface plasmon resonance, SPR)和 PBG 协同作用对稀土上转换的发光进行调控<sup>[61-62]</sup>。如图 7(a) 所示, 宋等<sup>[63]</sup> 用直径分别为 335, 410, 500 nm 的 PS 微球为模板制备蛋白石 PC, 利用正硅酸四乙酯和 AgNO<sub>3</sub> 混合溶液灌入模板缝隙, 经高温烧结后制备得到含 Ag 纳米粒子的 SiO<sub>2</sub> 反蛋白石。由 335,

410, 500 nm 蛋白石模板构成的含银纳米颗粒的二氧化硅反蛋白石分别表示为 Ag-IPC-I、Ag-IPC-II 和 Ag-IPC-III, 光子禁带中心分别位于 545, 650, 760 nm。为了证明 Ag 颗粒的 SPR 效果, 作者比较了由相同粒径的蛋白石模板构成的不含银纳米颗粒的二氧化硅反蛋白石。如图 7(b) 所示,  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  在 IPC-I 表面的绿色上转换发

射 EF 为 1.5, 而在 IPC-II 表面的红色上转换发射 EF 约为 1.3, 这明显是光子禁带的反射增强作用。图 7(c) 表明, 与 IPC-I-III 表面的  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  纳米颗粒相比, 由于 Ag 纳米粒子的 SPR 作用对光子禁带的电磁场强度增强, Ag-IPC-I-III 表面  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  的 EF 显著增强 4 倍以上。

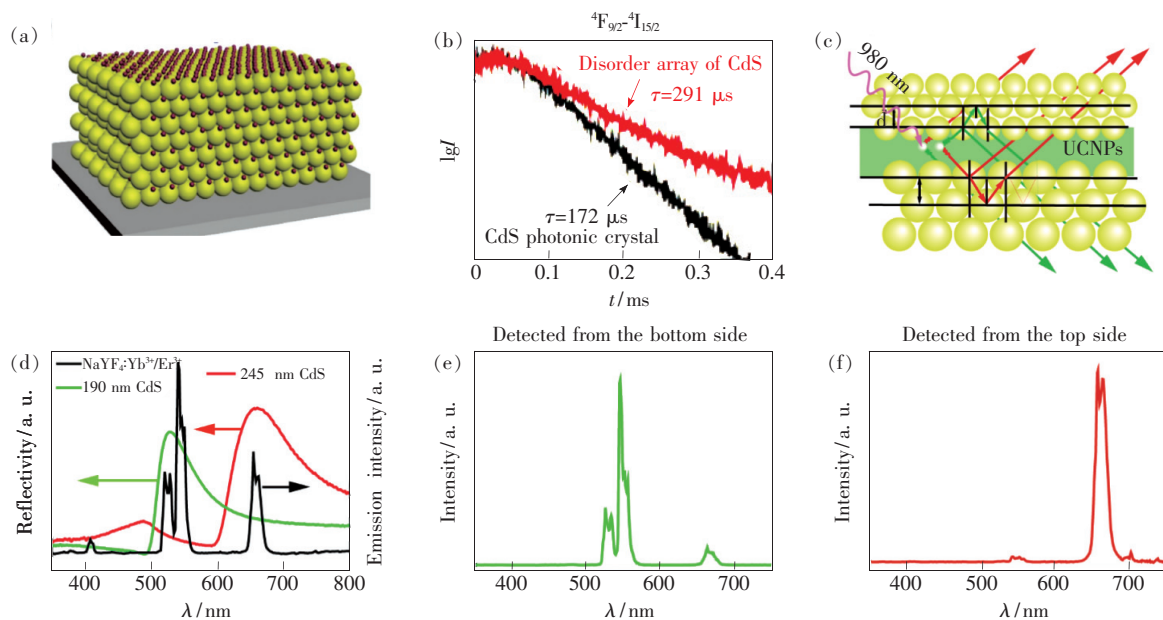


图 6 (a) CdS /  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  复合光子晶体结构示意图; (b) 有序/无序结构调控  $\text{Er}^{3+}$  的自发辐射寿命变化; (c) 三明治结构中 UCNPs 的发射光传播路径示意图; (d)  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  的上转换光谱和分别使用 190 nm CdS 和 245 nm CdS 作为结构单元的光子晶体的反射光谱 (在  $45^\circ$  下测量); 三明治结构从下侧 (e) 和上侧 (f) 测得的上转换光谱。

Fig. 6 (a) Schematic illustration of the fabrication process of the CdS/ $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  composite photonic crystal films. (b) Remarkable manipulation of the spontaneous emission of  $\text{Er}^{3+}$  with great lifetime attenuation. (c) Schematic illustration of the emitted-light propagation routes of UCNPs in the sandwich structure. (d) Upconversion spectrum of  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  and the reflection spectrum of photonic crystals using 190 nm CdS and 245 nm CdS as building blocks, respectively (measured at  $45^\circ$ ). The upconversion spectrum measured from the bottom side (e) and the top side (f).

进一步地, 宋<sup>[64]</sup>提出了一种有效增强上转换的方法, 利用 PC 结构支撑的周期性岛状银膜提高 UC-NPs 的上转换发光。他们设计了 PMMA 光子晶体/Cap-Ag/ $\text{Ta}_2\text{O}_5$ / $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  (PMIU) 多层膜结构以获得增强的上转换发光。PMIU 示意图和扫描电镜照片如图 7(d) ~ (e) 所示。作者首先通过时域有限差分 (Finite difference time domain, FDTD) 理论计算发现, 随着 Ag 在 PC 表面厚度的增加, 有序结构的电磁场先增大再减小。且周期结构不同区域的局部电磁场变化很大, 最强局域场通常位于样品的 PC 间隙周围, 当 Ag 的厚度为 20 nm 时, 最大的场放大系数接近  $2.3 \times 10^3$  倍, 平均电磁场增加约 13.71 倍。

由于激发场的放大, 有序结构的上转换发光强度最多可增加 187.96 倍。此外, 与无阵列结构的非晶 Ag 纳米薄膜相比, 该阵列平台具有优异的光学性能, 且 PBG 位于 980 nm 的复合膜具有最大的放大效应。结果如图 7(f) 所示, 复合膜的上转换发光相比单独上转换膜具有极大的提高。

该混合结构以半导体氧化物为隔离层, 帽状贵金属为等离子体共振层, PC 作为模板层的同时起到与激发场耦合的作用, 为提高稀土上转换的发光强度提供了良好的平台。另外, 杨等<sup>[65-66]</sup>也利用 Ag 纳米颗粒和光子禁带共同作用, 提高了上转换的发光强度。

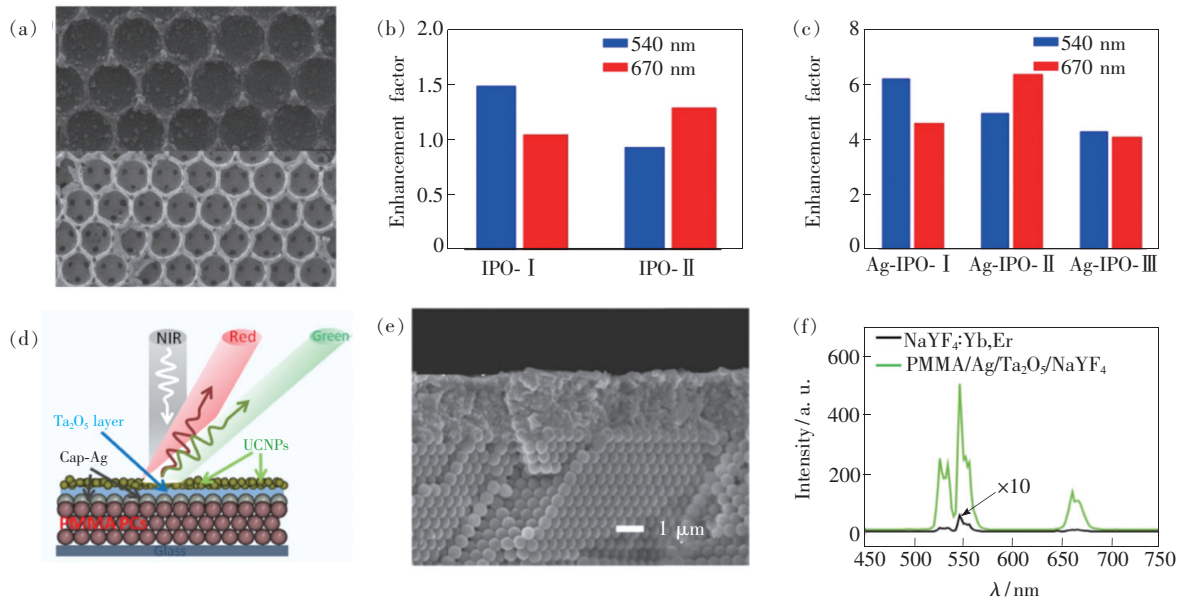


图 7 (a)  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  覆盖的 Ag-IPC-II 和 Ag-IPC-II 的扫描电子显微镜照片,由 335,410,500 nm 蛋白石模板制成的 Ag 纳米粒子掺杂  $\text{SiO}_2$  反蛋白石分别表示为 Ag-IPC-I、Ag-IPC-II、Ag-IPC-III;  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  的上转换发射增强因子(EF);  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  分别在 IPC-I-II (b) 和 Ag-IPC-I-III (c) 的表面; (d) PMIU 结构示意图 (PMMA 光子晶体/Cap-Ag/ $\text{Ta}_2\text{O}_5$ / $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ ); (e) PMIU 的横截面扫描电子显微镜图像; (f)  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  ( $\sim 10$  nm) 和 PMIU 薄膜的上转换荧光光谱,激发功率为  $73 \text{ W/cm}^2$  [63-64]。

Fig. 7 (a) SEM of Ag-IPC-II coated by  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  nanoparticles and Ag-IPC-II, the  $\text{SiO}_2$  inverse opals including Ag nanoparticles made of 335, 410, 500 nm opal templates were denoted as Ag-IPC-I, Ag-IPC-II, Ag-IPC-III respectively. (b) - (c) Enhancement factor (EF) of UC emission of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  on the surface of IPC-I-II and  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  on the surface of Ag-IPC-I-III. (d) Schematic illustration of the PMIU (PMMA PC/Cap-Ag/ $\text{Ta}_2\text{O}_5$ / $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ ). (e) Cross-sectional image SEM image of PMIU. (f) UCL spectra of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  ( $\sim 10$  nm) and PMIU films with an excitation power of  $73 \text{ W/cm}^2$  [63-64].

相较于传统光子禁带增强稀土上转换发光,利用光子禁带和金属粒子的等离子体共振协同作用极大地增强了稀土的发光强度,为我们利用物理手段增强发光提供了新的思路。

#### 4 结论与展望

本文总结了近年来利用光子晶体调控稀土上转换发光的研究进展,综述了一维、二维和三维光子晶体对稀土发光的控制,重点讨论了可以在 3 个空间维度上都产生光子禁带的三维光子晶体。由于光子禁带可以对光能态密度进行重新分布,因而可以有效地对发光体发光进行控制。利用上转换材料本身构筑三维光子晶体时,当光子禁带与特定位置的发射峰重合时,上转换材料对应发光能级的跃迁会受到抑制;当发射峰位于光子禁带边缘时,上转换的荧光强度明显增强。利用其他材料构筑三维光子晶体时,根据布拉格镜面反

射原理,位于光子晶体表面与光子禁带匹配的上转换发光材料的发光强度明显增强。根据构筑材料折射率与光子晶体的禁带强度的关系,高折射率微球的合成与高折射光子晶体的构筑具有重要的意义。本课题组利用高折射率的三维光子晶体成功实现了对稀土上转换发射峰的分和增强,拓展了应用的潜力。另外,利用贵金属的表面等离子体共振和光子禁带的协同作用调控稀土发光,同样也实现了发光的极大增强。

因此我们可以展望,利用高折射率微球构筑的三维光子晶体具有更强的光调控能力,利用三明治结构或者多层禁带叠加结构对光进行分离和放大可以极大地提高稀土发光的纯度和亮度。此外,利用光子禁带和贵金属的等离子体共振协同作用提高稀土发光强度也具有很大的可操作性,利于对稀土上转换的发光和应用进行积极的探索。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] TIAN G, GU Z J, ZHOU L J, *et al.*. Mn<sup>2+</sup> dopant-controlled synthesis of NaYF<sub>4</sub>: Yb/Er upconversion nanoparticles for *in vivo* imaging and drug delivery [J]. *Adv. Mater.*, 2012, 24(9):1226-1231.
- [ 2 ] LI Z Q, ZHANG Y, JIANG S. Multicolor core/shell-structured upconversion fluorescent nanoparticles [J]. *Adv. Mater.*, 2008, 20(24):4765-4769.
- [ 3 ] IDRIS N M, LI Z Q, YE L, *et al.*. Tracking transplanted cells in live animal using upconversion fluorescent nanoparticles [J]. *Biomaterials*, 2009, 30(28):5104-5113.
- [ 4 ] HE M, PANG X C, LIU X Q, *et al.*. Monodisperse dual-functional upconversion nanoparticles enabled near-infrared organolead halide perovskite solar cells [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55(13):4280-4284.
- [ 5 ] YU J, YANG Y L, FAN R Q, *et al.*. Enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells using a new photoelectrode material: upconversion YbF<sub>3</sub>-Ho/TiO<sub>2</sub> nanoheterostructures [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(7):4173-4180.
- [ 6 ] CHEN X, XU W, SONG H W, *et al.*. Highly efficient LiYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> upconversion single crystal under solar cell spectrum excitation and photovoltaic application [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(14):9071-9079.
- [ 7 ] METZ P W, MARZAHN D T, MAJID A, *et al.*. Efficient continuous wave laser operation of Tb<sup>3+</sup>-doped fluoride crystals in the green and yellow spectral regions [J]. *Laser Photonics Rev.*, 2016, 10(2):335-344.
- [ 8 ] DENG R R, QIN F, CHEN R F, *et al.*. Temporal full-colour tuning through non-steady-state upconversion [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2015, 10(3):237-242.
- [ 9 ] LEI L, DAI X R, CHENG Y, *et al.*. Dual-mode color tuning based on upconversion core/triple-shell nanostructure [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(11):3342-3350.
- [ 10 ] LIU H L, XU J H, WANG H, *et al.*. Tunable resonator-upconverted emission (TRUE) color printing and applications in optical security [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(15):1807900.
- [ 11 ] GAO D L, ZHANG X Y, CHONG B, *et al.*. Simultaneous spectra and dynamics processes tuning of a single upconversion microtube through Yb<sup>3+</sup> doping concentration and excitation power [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19(6):4288-4296.
- [ 12 ] SHI R K, LING X C, LI X N, *et al.*. Tuning hexagonal NaYbF<sub>4</sub> nanocrystals down to sub-10 nm for enhanced photon upconversion [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(36):13739-13746.
- [ 13 ] WANG F, WANG J, LIU X G. Direct evidence of a surface quenching effect on size-dependent luminescence of upconversion nanoparticles [J]. *Angew. Chem.*, 2010, 122(41):7618-7622.
- [ 14 ] HAN S Y, DENG R R, XIE X J, *et al.*. Enhancing luminescence in lanthanide-doped upconversion nanoparticles [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53(44):11702-11715.
- [ 15 ] LÓPEZ C. Materials aspects of photonic crystals [J]. *Adv. Mater.*, 2003, 15(20):1679-1704.
- [ 16 ] WU S L, LIU T F, TANG B T, *et al.*. Structural color circulation in a bilayer photonic crystal by increasing the incident angle [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11(10):10171-10177.
- [ 17 ] SU X, SUN X Q, WU S L, *et al.*. Manipulating the emission intensity and lifetime of NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> simultaneously by embedding it into CdS photonic crystals [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(22):7666-7673.
- [ 18 ] WU S L, XIA H B, XU J H, *et al.*. Manipulating luminescence of light emitters by photonic crystals [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(47):1803362.
- [ 19 ] GENG D L, CABELLO-OLMO E, LOZANO G, *et al.*. Photonic structuring improves the colour purity of rare-earth nanophosphors [J]. *Mater. Horiz.*, 2018, 5(4):661-667.
- [ 20 ] HOFMANN C L M, HERTER B, FISCHER S, *et al.*. Upconversion in a Bragg structure: photonic effects of a modified local density of states and irradiance on luminescence and upconversion quantum yield [J]. *Opt. Express*, 2016, 24(13):14895-14914.
- [ 21 ] MAO C C, MIN K, BAE K, *et al.*. Enhanced upconversion luminescence by two-dimensional photonic crystal structure [J]. *ACS Photonics*, 2019, 6(8):1882-1888.
- [ 22 ] WANG H, YIN Z, XU W, *et al.*. Remarkable enhancement of upconversion luminescence on 2-d anodic aluminum oxide photonic crystals [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(19):10004-10009.
- [ 23 ] STEIN A, LI F, DENNY N R. Morphological control in colloidal crystal templating of inverse opals, hierarchical structures, and shaped particles [J]. *Chem. Mater.*, 2008, 20(3):649-666.

- [24] LI Z X, LI L L, ZHOU H P, *et al.*. Colour modification action of an upconversion photonic crystal [J]. *Chem. Commun.*, 2009, 2009(43):6616-6618.
- [25] ZHANG F, DENG Y H, SHI Y F, *et al.*. Photoluminescence modification in upconversion rare-earth fluoride nanocrystal array constructed photonic crystals [J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20(19):3895-3900.
- [26] YAN D, ZHU J L, WU H J, *et al.*. Energy transfer and photoluminescence modification in Yb-Er-Tm triply doped  $Y_2Ti_2O_7$  upconversion inverse opal [J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(35):18558-18563.
- [27] YANG Z W, YAN D, ZHU K, *et al.*. Color tunability of upconversion emission in  $YbO_3:Yb,Er$  inverse opal [J]. *Mater. Lett.*, 2011, 65(8):1245-1247.
- [28] YANG Z W, YAN L, YAN D, *et al.*. Color tunable upconversion emission in Yb,Er co-doped bismuth titanate inverse opal [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, 94(8):2308-2310.
- [29] YANG Z W, ZHU K, SONG Z G, *et al.*. Effect of photonic bandgap on upconversion emission in  $YbPO_4:Er$  inverse opal photonic crystals [J]. *Appl. Opt.*, 2011, 50(3):287-290.
- [30] YANG Z W, ZHU K, SONG Z G, *et al.*. Preparation and upconversion emission properties of  $TiO_2:Yb,Er$  inverse opals [J]. *Solid State Commun.*, 2011, 151(5):364-367.
- [31] YANG Z W, ZHU K, SONG Z G, *et al.*. Significant reduction of upconversion emission in  $CaTiO_3:Yb,Er$  inverse opals [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(16):5696-5699.
- [32] YANG Z W, ZHU K, SONG Z G, *et al.*. Photonic band gap and upconversion emission properties of Yb,Er co-doped lead lanthanum titanate inverse opal photonic crystals [J]. *Appl. Phys. A*, 2011, 103(4):995-999.
- [33] YANG Z W, YAN D, SONG Z G, *et al.*. Preparation and upconversion emission properties of  $Y_2O_3:Er,Yb$  inverse opal [C]. *Proceedings of 2012 Symposium on Photonics and Optoelectronics, Shanghai*, 2012:1-3.
- [34] YANG Z W, YAN D, SONG Z G, *et al.*. Investigation of luminescence properties in  $SiO_2:Tb,Yb$  upconversion inverse opal [J]. *J. Lumin.*, 2012, 132(6):1550-1552.
- [35] YANG Z W, YAN D, WU H J, *et al.*. Photoluminescence in  $Gd_2O_3:Er^{3+},Yb^{3+}$  upconversion inverse opal [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2012, 73(11):1278-1281.
- [36] YANG Z W, YAN D, ZHU K, *et al.*. Modification of the upconversion spontaneous emission in photonic crystals [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2012, 133(2-3):584-587.
- [37] YANG Z W, ZHU J L, YAN D, *et al.*. Preparation and upconversion emission properties of Yb,Er co-doped  $Y_2Ti_2O_7$  upconversion inverse opal [J]. *Opt. Mater.*, 2012, 34(11):1771-1775.
- [38] YANG Z W, WU H J, LIAO J Y, *et al.*. Infrared to visible upconversion luminescence in  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  co-doped  $CeO_2$  inverse opal [J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 2013, 178(15):977-981.
- [39] YANG Z W, YAN D, SONG Z G, *et al.*. Synthesis and upconversion emission properties of  $Pb_{0.9}La_{0.1}TiO_3:Yb,Tb$  inverse opals by sol-gel technique [J]. *Mater. Technol.*, 2013, 28(4):187-191.
- [40] WU H J, YANG Z W, LIAO J Y, *et al.*. Upconversion luminescence properties of three-dimensional ordered macroporous  $CeO_2:Er^{3+},Yb^{3+}$  [J]. *J. Alloys Compd.*, 2014, 586:485-487.
- [41] YANG J Z, YANG Z W, WANG Y D, *et al.*. Upconversion luminescence enhancement of  $SiO_2:Yb^{3+},Tb^{3+}$  inverse opal photonic crystal by gold nanoparticles [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2016, 437:53-57.
- [42] YANG Y D, ZHOU P W, XU W, *et al.*.  $NaYF_4:Yb^{3+},Tm^{3+}$  inverse opal photonic crystals and  $NaYF_4:Yb^{3+},Tm^{3+}/TiO_2$  composites; synthesis, highly improved upconversion properties and nir photoelectric response [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(4):659-662.
- [43] ZHU Y S, XU W, ZHANG H Z, *et al.*. Inhibited local thermal effect in upconversion luminescence of  $YVO_4:Yb^{3+},Er^{3+}$  inverse opals [J]. *Opt. Express*, 2012, 20(28):29673-29678.
- [44] QU X S, SONG H W, BAI X, *et al.*. Preparation and upconversion luminescence of three-dimensionally ordered macroporous  $ZrO_2:Er^{3+},Yb^{3+}$  [J]. *Inorg. Chem.*, 2008, 47(20):9654-9659.
- [45] TAO L, XU W, ZHU Y S, *et al.*. Modulation of upconversion luminescence in  $Er^{3+},Yb^{3+}$ -codoped lanthanide oxyfluoride ( $YOF,GdOF,LaOF$ ) inverse opals [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2(21):4186-4195.
- [46] WANG Y F, XU W, CUI S B, *et al.*. Highly improved upconversion luminescence in  $nagd(WO_4)_2:Yb^{3+}/Tm^{3+}$  inverse opal photonic crystals [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(4):1363-1373.
- [47] XU S, XU W, WANG Y F, *et al.*.  $NaYF_4:Yb,Tm$  nanocrystals and  $TiO_2$  inverse opal composite films: a novel device for upconversion enhancement and solid-based sensing of avidin [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(11):5859-5870.

- [48] MENG Z P, WU S L, TANG B T, *et al.*. Structurally colored polymer films with narrow stop band, high angle-dependence and good mechanical robustness for trademark anti-counterfeiting [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(30):14755-14762.
- [49] MENG Z P, HUANG B T, WU S L, *et al.*. Bio-inspired transparent structural color film and its application in biomimetic camouflage [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(28):13377-13384.
- [50] STÖBER W, FINK A, BOHN E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1968, 26(1):62-69.
- [51] YIN Z, ZHU Y S, XU W, *et al.*. Remarkable enhancement of upconversion fluorescence and confocal imaging of pmma opal/NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> nanocrystals [J]. *Chem. Commun.*, 2013, 49(36):3781-3783.
- [52] LIAO J Y, YANG Z W, WU H J, *et al.*. Enhancement of the up-conversion luminescence of Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> or Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> co-doped NaYF<sub>4</sub> nanoparticles by photonic crystals [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1(40):6541-6546.
- [53] ZHU C, ZHOU W Y, FANG J J, *et al.*. Improved upconversion efficiency and thermal stability of NaYF<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> photonic crystal film [J]. *J. Alloys Compd.*, 2018, 741:337-347.
- [54] BONIFACIO L D, LOTSCH B V, PUZZO D P, *et al.*. Stacking the nanochemistry deck: structural and compositional diversity in one-dimensional photonic crystals [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21(16):1641-1646.
- [55] SU X, JIANG Y, SUN X Q, *et al.*. Fabrication of tough photonic crystal patterns with vivid structural colors by direct hand-writing [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(45):17877-17883.
- [56] WU Y, REN J, ZHANG S F, *et al.*. Nanosphere-aggregation-induced reflection and its application in large-area and high-precision panchromatic inkjet printing [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(9):10867-10874.
- [57] XIA H B, WU S L, SU X Q, *et al.*. Monodisperse TiO<sub>2</sub> spheres with high charge density and their self-assembly [J]. *Chem. Asian J.*, 2017, 12(1):95-100.
- [58] SU X, XIA H B, ZHANG S F, *et al.*. Vivid structural colors with low angle dependence from long-range ordered photonic crystal films [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(9):3002-3009.
- [59] BI J J, WU S L, XIA H B, *et al.*. Synthesis of monodisperse single-crystal Cu<sub>2</sub>O spheres and their application in generating structural colors [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2019, 7(15):4551-4558.
- [60] LIU B Q, MENG Z P, WU S L, *et al.*. Separating and enhancing the green and red emissions of NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> by sandwiching them into photonic crystals with different bandgaps [J]. *Nanoscale Horiz.*, 2018, 3(6):616-623.
- [61] XU W, ZHU Y S, CHEN X, *et al.*. A novel strategy for improving upconversion luminescence of NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er nanocrystals by coupling with hybrids of silver plasmon nanostructures and poly(methyl methacrylate) photonic crystals [J]. *Nano Res.*, 2013, 6(11):795-807.
- [62] YIN Z, LI H, XU W, *et al.*. Local field modulation induced three-order upconversion enhancement: combining surface plasmon effect and photonic crystal effect [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(13):2518-2525.
- [63] SHAO B, YANG Z W, WANG Y D, *et al.*. Coupling of ag nanoparticle with inverse opal photonic crystals as a novel strategy for upconversion emission enhancement of NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> nanoparticles [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(45):25211-25218.
- [64] WANG H, LI M C, YIN Z, *et al.*. Remarkable enhancement of upconversion luminescence on cap-Ag/PMMA ordered platform and trademark anticounterfeiting [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(42):37128-37135.
- [65] LIAO J Y, YANG Z W, LAI S F, *et al.*. Upconversion emission enhancement of NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er nanoparticles by coupling silver nanoparticle plasmons and photonic crystal effects [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(31):17992-17999.
- [66] LI J, YANG Z W, CHAI Z Z, *et al.*. Preparation and upconversion emission enhancement of SiO<sub>2</sub> coated YbPO<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup> inverse opals with Ag nanoparticles [J]. *Opt. Mater. Express*, 2017, 7(10):3503-3516.



孟志鹏(1994 - ),男,山东济南人,博士研究生,2012年于青岛科技大学获得学士学位,主要从事稀土掺杂上转换纳米材料和光子晶体的研究。

E-mail: mengzhipeng@mail.dlut.edu.cn



武素丽(1972 - ),女,辽宁葫芦岛人,博士,教授,博士研究生导师,2007年于大连理工大学获得博士学位,主要从事稀土掺杂上转换纳米材料、量子点、光子晶体及其在传感器、太阳能电池和显示设备中应用的研究。

E-mail: wusuli@dlut.edu.cn