

ZnO微米棒基质中铕离子的偏振敏感发光特性

余超 楚学影 姜丽 李金华

Polarization sensitive luminescence properties of europium ions in ZnO microrod matrix

YU Chao, CHU Xue-ying, JIANG Li, LI Jin-hua

引用本文:

余超, 楚学影, 姜丽, 李金华. ZnO微米棒基质中铕离子的偏振敏感发光特性[J]. 中国光学, 2024, 17(4): 742–749. doi: 10.37188/CO.2023–0236

YU Chao, CHU Xue-ying, JIANG Li, LI Jin-hua. Polarization sensitive luminescence properties of europium ions in ZnO microrod matrix[J]. *Chinese Optics*, 2024, 17(4): 742–749. doi: 10.37188/CO.2023–0236

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CO.2023–0236>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

紫外偏振敏感的CsPbBr₃纳米薄膜的可见光发射

Visible light emission of ultraviolet polarization sensitive CsPbBr₃ nano-films

中国光学 (中英文). 2023, 16(1): 202 <https://doi.org/10.37188/CO.2022–0152>

基于AsP/MoS₂异质结的偏振光电探测器

A polarization-sensitive photodetector based on a AsP/MoS₂ heterojunction

中国光学 (中英文). 2021, 14(1): 135 <https://doi.org/10.37188/CO.2020–0189>

激光诱导击穿光谱法测定稀土矿区土壤中钆含量

Measurement of Sm in rare earth mineral soil using laser-induced breakdown spectroscopy

中国光学 (中英文). 2022, 15(4): 712 <https://doi.org/10.37188/CO.2022–0042>

Ag@SiO₂核壳纳米颗粒对Eu-PMMA薄膜的发光增强效应

Luminescence enhancement effect of Ag@SiO₂ coreshell nanoparticles on Eu-PMMA films

中国光学 (中英文). 2021, 14(6): 1341 <https://doi.org/10.37188/CO.2021–0013>

面向偏振成像的超构表面研究进展

Recent advances in metasurfaces for polarization imaging

中国光学 (中英文). 2023, 16(5): 973 <https://doi.org/10.37188/CO.2022–0234>

多尺度奇异值分解的偏振图像融合去雾算法与实验

Multi-scale singular value decomposition polarization image fusion defogging algorithm and experiment

中国光学 (中英文). 2021, 14(2): 298 <https://doi.org/10.37188/CO.2020–0099>

文章编号 2097-1842(2024)04-0742-08

ZnO 微米棒基质中铕离子的偏振敏感发光特性

余超^{1,2}, 楚学影^{1,2*}, 姜丽¹, 李金华^{1,2}

(1. 长春理工大学物理学院, 吉林 长春 130022;

2. 吉林省纳米光子学与生物光子学重点实验室, 吉林 长春 130022)

摘要:针对基质晶格各向异性对稀土离子偏振发光特性的影响, 采用水热法制备了 ZnO 微米棒及铕掺杂 ZnO 微米棒。对照研究发现, 掺杂后的样品长径比增加, 形貌由哑铃型转变为直微米棒。光学性质分析表明, 385 nm 处的束缚激子发光使得 ZnO 微米棒的紫外发光呈明显不对称线形, 550 nm 处观测到一个较弱的可见区发光。掺杂铕离子后, 可见区域发光明显增强。对于 Eu³⁺离子掺杂 ZnO 微米棒, 532 nm 激发下可观测到窄半峰宽的 Eu³⁺离子特征发光峰。调节入射激发的偏振方向时, Eu³⁺离子发光峰强度随偏振光角度呈周期性变化, 且发光偏振度随掺杂浓度的增加而增大。结果表明, 借助 ZnO 微米棒基质晶格可获得对激发光偏振敏感的铕离子发光。掺杂 ZnO 微米棒能够将低维 ZnO 材料的紫外光吸收性能与稀土离子优异的可见发光特性进行整合, 使其在偏振光谱探测等领域具有重要的应用价值。

关键词: ZnO 微米棒; 稀土掺杂; 偏振敏感

中图分类号: O469

文献标志码: A

doi: 10.37188/CO.2023-0236

Polarization sensitive luminescence properties of europium ions in ZnO microrod matrix

YU Chao^{1,2}, CHU Xue-ying^{1,2*}, JIANG Li¹, LI Jin-hua^{1,2}

(1. College of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China;

2. Nanophotonics and Biophotonics Key Laboratory of Jilin Province, Changchun 130022, China)

* Corresponding author, E-mail: xueying_chu@cust.edu.cn

Abstract: Focusing on the influence of the matrix lattice anisotropy on the polarization luminescence of rare earth ions, ZnO microrods and europium-doped ZnO microrods were prepared using a hydrothermal method. Comparative studies have found that the length-to-diameter ratio of doped samples increases, and the morphology of the microrod changes from dumbbell-like to straight. Analysis of the optical properties shows that the bound exciton luminescence at 385-nm makes the UV luminescence of ZnO microrods appear asymmetrical, and a weak luminescence in visible region is observed at 550 nm. After europium ion doping, the luminescence in the visible region is enhanced. For Eu³⁺ doped ZnO microrods, Eu³⁺ ion characteristic luminescence peaks with narrow half width can be observed under 532-nm excitation. When the polarization direction of the incident excitation light is adjusted, the emission of Eu³⁺ ions changes periodically with the angle of the polarized light. The polarization degree increases as the doping concentration increases. These results

收稿日期: 2023-12-26; 修订日期: 2024-01-18

基金项目: 吉林省自然科学基金面上项目 (No. 20220101031JC)

Supported by Natural Science Foundation of Jilin Province (No. 20220101031JC)

show that the luminescence of the europium ions in the ZnO microrod matrix lattice is sensitive to the polarization of excited light. Doped ZnO microrods can integrate the ultraviolet absorption properties of low-dimensional ZnO materials with the excellent visible luminescence properties of rare earth ions, meaning they have significant application value in fields such as polarization detection.

Key words: ZnO microrods; rare earth doped; polarization sensitive

1 引言

稀土离子具有丰富的电子能级结构,窄的半峰宽及高的荧光量子效率使其成为优异的发光中心^[1-4]。稀土离子掺杂是调控 ZnO 材料发光波段的有效方法^[5-6]。已有报道表明, Ce⁴⁺掺杂 ZnO 一维纳米结构在紫外光激发下能发出蓝绿光^[7]; ZnO:Er 微米棒在 532 nm 激发下能发出绿光^[8]; Y 掺杂的 ZnO 纳米棒在 325 nm 激发下呈现黄光^[9]。Eu³⁺离子 4f 壳内跃迁可在 543~700 nm 处产生窄而强的发射线,因此 Eu³⁺离子掺杂的 ZnO 显示出高效的红色发光特性^[10]。遗憾的是,关于稀土离子偏振发光特性调控的研究还相对较少,目前只在上转换发光领域有少量报道: ZHOU J J 等人通过水热法制备了 Tm、Yb 共掺杂 NaYF₄ 纳米棒,并检测到其在 980 nm 线偏振光激发下的上转换偏振发光^[11]。近期的研究也证实了在 NaYF₄ 基质晶格中观测到 Eu³⁺离子在 394 nm 线偏振光激发下的偏振发光^[12]。然而,关于稀土离子发光各向异性是否仅依赖于 NaYF₄ 基质晶格等问题尚未有答案。

ZnO 为直接带隙宽禁带半导体,对紫外光具有良好的吸收能力,且不含毒性元素,环境友好^[13-15]。其常温下稳定的晶体结构为六方纤锌矿结构,此种结构具有各向异性,使得人们容易获得各向异性形貌的一维 ZnO 结构。因此, ZnO 可以作为探究稀土离子偏振发光的理想基质。文献调研表明,各向异性 ZnO 材料本身具有偏振敏感的光学特性^[16-17]。WETZEL C 等人论述了与 ZnO 材料具有相同晶体结构的 GaN 材料偏振发光特性的内在原因^[18]: 在这类晶体结构中,晶面可分为极性面和非极性面,而在非极性面内,不同方向的光学跃迁概率存在差异,从而使得发光呈现出明显的各向异性。LI H Y 等人测量了单根 ZnO 纳米线的偏振,明确了不同波段下发光偏振状态的差异及其物理原因^[19]。DUAN Y Y 等人制备的手性 ZnO 薄膜可以在 510 nm 处产生圆偏振发

光^[20]。通过调研文献,对于微观尺度下的一维纳米结构,其偏振发光特性主要受到量子限域效应和空间电磁场介电效应影响^[21];而对于宏观尺度下的形貌各向异性材料,空间电磁场非均匀分布对发光的各向异性起主要作用^[22]。因此,以 ZnO 微米棒作为基质晶格,利用其形貌各向异性,有望实现掺杂离子的偏振发光特性调控。

本文采用水热法制备形貌各向异性的 ZnO 微米棒,通过 Eu³⁺离子掺杂调节其发光特性,探究了 ZnO 基质晶格各向异性对稀土离子偏振发光特性的影响。所获得的偏振光敏感的 ZnO:Eu 微米棒为构建微米尺度下高性能偏振器件提供了新的可能性。

2 实验

2.1 实验材料

六水合硝酸锌 (Zn(NO₃)₂·6H₂O, AR) 购自西陇化工股份有限公司、六次甲基四胺 (C₆H₁₂N₄, AR) 购自天津市华东试剂厂、水合醋酸铕 (Eu(OOCCH₃)₃·xH₂O, 99.99%) 购自阿拉丁试剂公司。

2.2 ZnO 微米棒的制备

ZnO 微米棒采用常规水热法制备^[23],主要为将 100 mmol/L 六次甲基四胺 (HMT) 水溶液缓慢滴加到同等浓度的六水合硝酸锌溶液中 $n(\text{Zn}^{2+}):n(\text{HMT})=1:1$, 超声 2 min 后将前驱体溶液放入聚四氟乙烯水热反应釜中,在 180 °C 电热恒温干燥箱中反应 12 h,冷却至室温后取出。经离心后的白色沉淀用去离子水、乙醇反复清洗,最后存放在无水乙醇中并用封口胶封口备用。

2.3 ZnO:Eu 微米棒的制备

在上述 ZnO 微米棒制备过程中,先将水合醋酸铕溶液滴加到六水合硝酸锌溶液中 $[n(\text{Zn}^{2+}):n(\text{Eu}^{3+})=1:0.01]$,使得总金属离子浓度保持为 0.1 M。经充分搅拌后再缓慢加入 HMT 溶液,经上述的水热反应过程得到 Eu 掺杂 ZnO 样品(标记为 1%)。同理调节 Eu³⁺的比例可获得其他掺杂

浓度的 ZnO:Eu 微米棒。

2.4 样品的测试与表征

使用扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM, JSM-6010LA) 表征 ZnO 微米棒形貌。使用 X 射线衍射 (X-ray Diffraction, XRD, Rigaku, D/max-2500 X 50) 表征样品的结构特征。使用 325 nm He-Cd 激光器、532 nm 激光器以及拉曼光谱仪 (Raman, LabRAM HR Evolution) 表征样品光致发光 (PL)。采用紫外-可见分光光度计 (UV-Vis, JASCO V-770) 测定吸收光谱。采用稳态/瞬态荧光光谱仪 (FLS 980-STM) 测定样品荧光寿命。

3 结果与讨论

3.1 形貌与结构分析

如图 1(a) 所示, ZnO 微米棒长度约为 7.0 μm , 直径约为 3.0 μm , 长径比约为 2.3。如图 1(b) 所示, 相同锌离子前驱体浓度下, 所获得的 ZnO:Eu 微米棒 (摩尔浓度: 3%) 的长度约为 66.0 μm , 直径约为 7.0 μm , 长径比约为 9.4。综合以上结果可知, 在向 ZnO 晶格中引入铕离子后, ZnO 微米棒的长度和直径都有所增加, 但长度的增加更为明显。这导致了长径比的增加, 从而使其由哑铃型微米棒转变为直微米棒。

图 1(c) (彩图见期刊电子版) 给出了 ZnO 和 ZnO:Eu 微米棒以及标准卡 (PDF#99-0111) 的 XRD 图谱。可以看到样品在 2θ 角为 31.8° 、 34.4° 、 36.3° 、 47.5° 、 56.6° 、 62.9° 、 66.4° 、 67.9° 、 69.1° 、 72.6° 和 77.0° 处出现了衍射峰。对应六角纤锌矿 ZnO 结构的 (1 0 0)、(0 0 2)、(1 0 1)、(1 0 2)、(1 1 0)、(1 0 3)、(2 0 0)、(1 1 2)、(2 0 1)、(0 0 4)、(2 0 2) 晶面。所有衍射峰峰形对称且较为尖锐, 其中 ZnO:Eu 微米棒 (摩尔浓度: 5%) 由于掺杂浓度较高, 在 2θ 角为 29.7° 和 40.9° 处产生了分相, 分别对应于 Eu_3O_4 的 (0 4 0) 晶面以及 Eu_2O_3 的 ($\bar{5}$ 1 1) 晶面。此外, 在插图中可观测到 (1 0 0)、(0 0 2)、(1 0 1) 晶面的衍射峰向小角度移动。这可归因于铕的离子半径大于锌离子, 掺杂后导致晶格膨胀。对掺杂浓度为 3% 的 ZnO:Eu 微米棒及纯 ZnO 的 (1 0 0)、(0 0 2)、(1 0 1) 晶面的衍射峰强度按照最强衍射峰进行了归一化处理, 对比分析发现掺杂后 (1 0 0) 面衍射峰相对强度由掺杂前的

0.63 减小为 0.59, (0 0 2) 面衍射峰相对强度由 0.48 增加至 0.50, 表明 Eu^{3+} 离子掺杂导致微米棒生长过程中沿 (100) 面的生长受到抑制, 而沿 (002) 面的生长得到加强。这与图 1(a) 和图 1(b) 中 SEM 观察的结果一致。

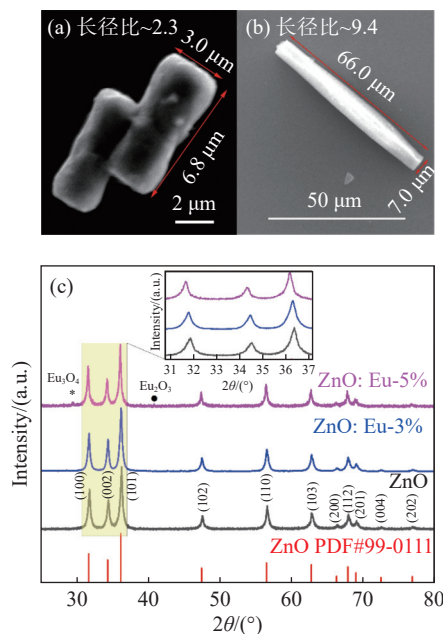


图 1 (a) ZnO 和 (b) ZnO:Eu (3%) 微米棒的 SEM 图; (c) 掺杂前后 ZnO 微米棒的 XRD 谱及标准卡数据 (插图是衍射峰的局部放大图)

Fig. 1 SEM images of (a) ZnO and (b) ZnO:Eu(3%) microrods; (c) XRD spectra and standard card data of ZnO microrods before and after doping (Inset is a partial magnification of the diffraction peaks)

3.2 光学特性分析

ZnO 材料为宽带隙半导体材料, 采用 325 nm 紫外激光对其 PL 光谱进行分析。结果如图 2(a) (彩图见期刊电子版) 所示。可见, 单根 ZnO 微米棒的紫外波段发光明显不对称。高斯拟合结果表明, 其紫外发光峰由两个发光中心构成: 375 nm 处的带边发射及 385 nm 处的束缚激子发光^[24], 经高斯拟合计算发现, 带边发射的发光强度与束缚激子发光强度之比约为 1.7。另外, 550 nm 处可见到一个因缺陷引起的较弱的可见区发光。而对于铕离子掺杂 ZnO, 相同测试条件下, 紫外波段发光不对称现象更为明显, 掺杂产生了更多的缺陷态, 进而产生了更多的束缚激子, 使得束缚激子发光强度接近带边发射的强度 (发光强度比约为 1.0), 同时可见缺陷发光强度明显提高。但由于 325 nm 激发光激发下, 光子能量无法与铕离子能级跃迁共振, 导致未能观测到铕离子特征

峰。因此,进一步采用 532 nm 的激发光对 ZnO:Eu 微米棒的发光特性进行分析。图 2(b)(彩图见期刊电子版)是在 532 nm 激发下不同掺杂浓度的 ZnO:Eu 微米棒的 PL 图,由图 2(b)可知,所有样

品都显示出 Eu^{3+} 离子 4f 内跃迁特征峰 (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, $J=0, 1, 2, 3, 4$), 并且 Eu^{3+} 离子的特征跃迁发光峰有明显的分立性,并表现出明显的浓度猝灭特性,如图 2(b)插图所示。

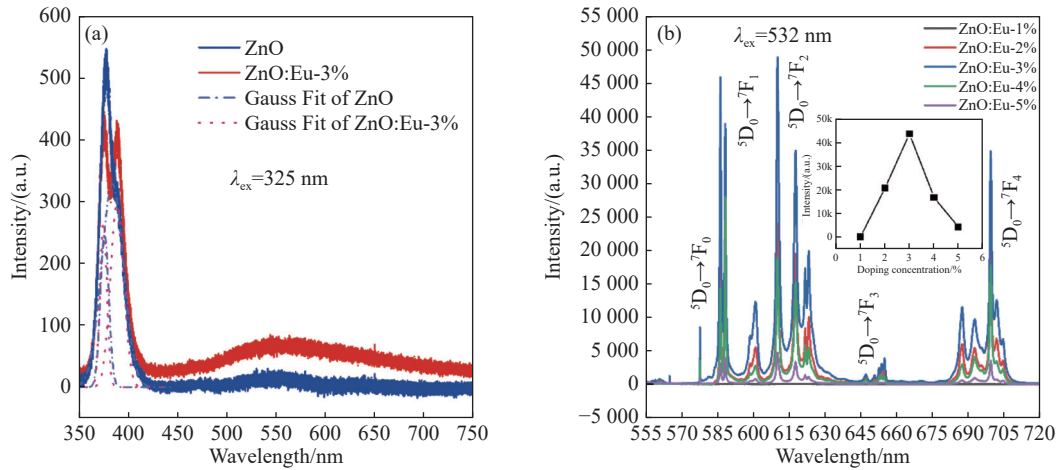


图 2 (a) 325 nm 激发下掺杂前后单个 ZnO 微米棒 PL 光谱图(蓝色点划线是 ZnO 拟合后的分峰,红色点线是 ZnO:Eu-3% 拟合后的分峰); (b) 532 nm 激发下不同掺杂浓度的单个 ZnO:Eu 微米棒 PL 光谱图(插图是浓度猝灭曲线)

Fig. 2 (a) PL spectra of a single ZnO microrod before and after doping under 325-nm excitation (the blue dot line is the peak fitting for ZnO, and the red dot line is the peak fitting for ZnO:Eu-3%); (b) PL spectra of a single ZnO:Eu microrod with different doping concentrations at 532-nm excitation (Inset is the concentration quenching curve)

为分析 Eu^{3+} 离子掺杂前后,样品光吸收能力的变化,以紫外-可见分光光度计测定 ZnO 和 ZnO:Eu 微米棒的吸光度,如图 3(彩图见期刊电子版)所示。可见,掺杂 Eu^{3+} 后样品在 200~400 nm 区域内对紫外光的吸收有所增强,这是因为稀土元素 Eu 的独特的 4f 态作用的结果。电子从 Eu^{3+} 离子的施主能级到连续带之间的电荷转移跃迁以及电子从低能态到高能态跃迁的叠加作用均会导致吸收增强^[25]。

图 3 中,峰值位于 257 nm 左右的吸收可归因于 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 离子电荷迁移带^[26],而 373 nm 附近的吸收主要源于 ZnO 的紫外本征吸收。另外, Eu^{3+} 离子掺杂也使得 464 nm 附近出现了一个较弱的特征吸收峰(如图 3 插图所示)^[27]。

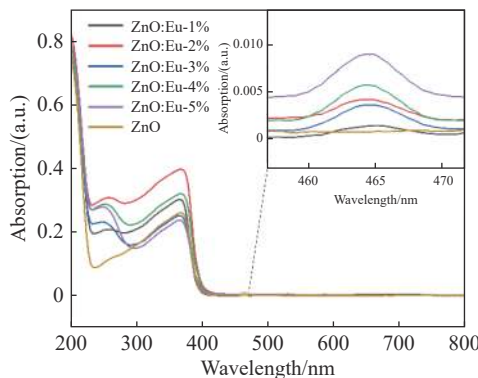


图 3 ZnO 和不同掺杂浓度 ZnO:Eu 微米棒紫外-可见吸收光谱图

Fig. 3 Ultraviolet-visible absorption spectra of ZnO and ZnO:Eu microrods with different doping concentrations

为进一步分析 ZnO 基质晶格的缺陷对铕离子发光的影响机制,针对 550 nm 附近 ZnO 和 ZnO:Eu 的发光特性进行了时间分辨光谱的表征,如图 4(彩图见期刊电子版)所示。研究发现各样品的发光强度的衰减均可用公式(1)按照双指数函数进行拟合^[28]:

$$I(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (1)$$

其中 $I(t)$ 指光照结束后 t 时的发射强度, τ_1 、 τ_2 分别是短、长寿命, A_1 和 A_2 分别代表短寿命和长寿命过程所占百分比。平均荧光寿命可由公式(2)求得^[29]:

$$\tau_{\text{ave}} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (2)$$

如图 4 插图所示,随着 Eu^{3+} 离子掺杂浓度的升高,样品可见区发光寿命逐渐变短,表明掺杂 Eu^{3+} 离子后, ZnO 基质晶格缺陷能级的电子将能量传递给 Eu^{3+} 离子^[30],进而影响 Eu^{3+} 离子发光。根据公式(3)可得能量传递效率^[31]。

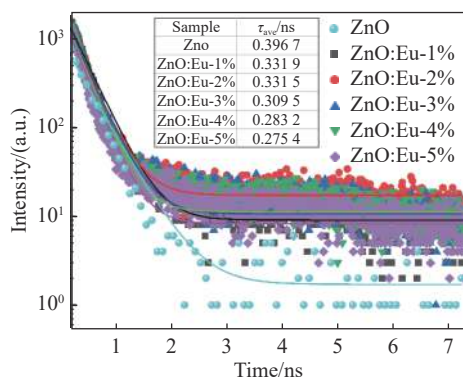


图 4 ZnO 和不同掺杂浓度 ZnO:Eu 微米棒的时间分辨 PL 光谱图。插图是根据 ZnO 和 ZnO:Eu 微米棒的时间分辨 PL 计算的衰减常数

Fig. 4 Time-resolved PL spectra of ZnO and ZnO:Eu microrods with different doping concentrations. The illustration is the attenuation constant calculated from the time-resolved PL of ZnO and ZnO:Eu microrods

$$\eta = 1 - \frac{\tau}{\tau_0}, \quad (3)$$

其中 τ 表示 ZnO:Eu 微米棒的平均荧光寿命, τ_0 表示 ZnO 微米棒的平均荧光寿命。计算可知, 随着 Eu^{3+} 离子掺杂浓度的升高, η 将逐渐增大, ZnO 微米棒到 Eu^{3+} 离子的能量传递效率逐渐升高^[32]。

3.3 ZnO:Eu 微米棒偏振发光特性分析

图 5(a)(彩图见期刊电子版) 为 ZnO:Eu 微米棒偏振敏感发光特性的测试光路图。采用 532 nm 激光器作为光源, 通过旋转对应波长的半波片主轴调节入射线偏振光的偏振方向。光谱采集过程中, 先通过光谱仪的光学成像系统选定某个单根 ZnO:Eu 微米棒, 图 5(a) 中红框内给出了通过光谱采集时观察到的单个 ZnO:Eu 微米棒的典型结果, 将激发光光斑聚焦至微米棒中心区域(图中绿色标记点), 再连续测定不同半波片角度下样品的发光强度。

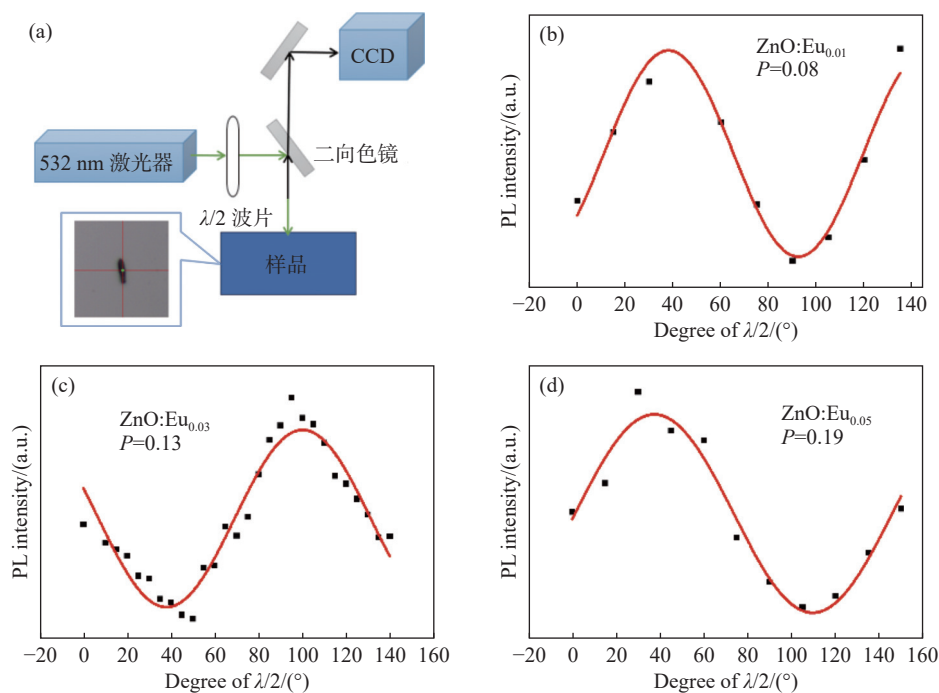


图 5 (a) 偏振敏感的发光特性测试光路图; (b)、(c) 和 (d) 532 nm 激发下不同掺杂浓度 ZnO:Eu 微米棒发光峰值随偏振光角度变化图像

Fig. 5 (a) Experimental setup for measuring the polarization-sensitive luminescence; (b), (c) and (d) The luminescence intensities of ZnO:Eu microrods with different doping concentrations vary with the angle of polarized light under of 532-nm excitation

对于 3 种不同掺杂浓度的 ZnO:Eu 微米棒, 分别探究了 610 nm 处铕离子特征荧光强度随入射偏振光角度的变化关系。图 5(b)~图 5(d) 中 3 种样品的铕离子掺杂浓度分别为 1%、3% 和

5%。可以发现, 3 种掺杂浓度的 ZnO:Eu 微米棒的荧光强度均随入射偏振光角度改变呈现类似正弦的周期性变化规律。根据公式(4)可计算样品在线偏光激发下的发光偏振度^[33]:

$$P = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}}, \quad (4)$$

其中, I_{\max} 和 I_{\min} 分别表示样品发光在一个周期内的最大光强以及最小光强。经计算可得, 在周期性改变入射光偏振角度的情况下, 掺杂浓度为 1% 的 ZnO:Eu 微米棒的荧光偏振度为 0.08, 掺杂浓度为 3% 的 ZnO:Eu 微米棒的荧光偏振度为 0.13, 而掺杂浓度为 5% 的 ZnO:Eu 微米棒的荧光偏振度可达到 0.19。即, 随着掺杂浓度的增大, ZnO:Eu 微米棒的偏振度也随之增大。这种掺杂离子荧光对激发光偏振态敏感的现象主要源于 ZnO 基质晶格的各向异性改变了 Eu^{3+} 离子基质晶格的环境, 即一维 ZnO 的空间电场调制作用^[34]。也有报道表明, 在骆驼抗体上荧光染料的荧光寿命对其荧光偏振检测起重要作用, 因此, 铕离子掺杂导致的荧光寿命改变也可能为不同掺杂浓度下荧光偏振度变化的原因之一^[35]。此外, 一维 ZnO 基质晶格沿着镜像方向和轴向方向的光吸收的差异也可能导致掺杂后样品的激发效率不同, 进而影响荧光偏振度^[36]。

参考文献:

- [1] ZHENG B ZH, FAN J Y, CHEN B, *et al.*. Rare-earth doping in nanostructured inorganic materials[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(6): 5519-5603.
- [2] 卜芄, 李宏亮. 稀土 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 掺杂 $\text{NaGd}(\text{MO}_4)_2$ 荧光粉的制备及其光致发光[J]. *应用化学*, 2023, 40(3): 374-379.
BU P, LI H L. Preparation and upconversion luminescence study of rare earth $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ doped $\text{NaGd}(\text{MO}_4)_2$ phosphors[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2023, 40(3): 374-379. (in Chinese).
- [3] 安正策, 王丽萍, 周博. $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺镱基纳米晶上转换白光调控及应用[J]. *应用化学*, 2023, 40(12): 1623-1629.
AN ZH C, WANG L P, ZHOU B. White-light upconversion and application of $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ Co-doped ytterbium-based nanoparticles[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2023, 40(12): 1623-1629. (in Chinese).
- [4] 张松涛, 王樱蕙, 张洪杰. Nd^{3+} 离子敏化的荧光纳米探针用于近红外二区血管成像[J]. *应用化学*, 2022, 39(4): 685-693.
ZHANG S T, WANG Y H, ZHANG H J. Nd^{3+} sensitized fluorescent nanoprobes for vascular imaging in the second near infrared window[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2022, 39(4): 685-693. (in Chinese).
- [5] 文飞, 涂大涛, 廉纬, 等. 稀土掺杂无序结构晶体的局域位置对称性与发光调控[J]. *发光学报*, 2023, 44(7): 1202-1219.
WEN F, TU D T, LIAN W, *et al.*. Local site symmetry and luminescence manipulation of lanthanide doped disordered crystals[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2023, 44(7): 1202-1219. (in Chinese).
- [6] 宋宏伟, 周东磊, 白雪, 等. 稀土掺杂铅卤钙钛矿发光、光电材料与器件研究进展[J]. *发光学报*, 2023, 44(3): 387-412.
SONG H W, ZHOU D L, BAI X, *et al.*. Advances in rare earth doped lead halide perovskite luminescence, optoelectronic materials and devices[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2023, 44(3): 387-412. (in Chinese).
- [7] SATPATHY S K, PANIGRAHI U K, BISWAL R, *et al.*. Investigation on the microstructural, optical and magnetic properties of Ce doped ZnO nanorods[J]. *Materialia*, 2022, 25: 101536.

4 结 论

本文通过水热法获得了 ZnO 和 ZnO:Eu 微米棒。形貌表征结果表明, 铕离子掺杂后样品的长径比增加, 形貌由哑铃型微米棒转变为直微米棒。在 532 nm 激发下, Eu^{3+} 离子的特征跃迁发光峰分立性明显。掺杂后的样品在紫外以及可见光波段的吸收能力都有所增强。随着掺杂浓度的增加, ZnO:Eu 微米棒的荧光寿命逐渐减少。ZnO:Eu 微米棒的偏振敏感发光测试表明, 在绿光激发下, ZnO:Eu 微米棒荧光发光强度随激发光偏振角度呈周期性变化。同时, 随着掺杂浓度的增加, ZnO:Eu 微米棒的偏振度也随之增大。此外, 稀土离子掺杂可有效调节 ZnO 材料的光学性质。然而, 目前大多数的研究都集中在颗粒、薄膜等结构上, 对于一维结构的相关报道较少。将稀土元素的发光特性与一维 ZnO 的优势相结合, 利用 ZnO 基质晶格来调节稀土离子的偏振敏感发光特性具有重要的研究意义, 尤其对于偏振光谱探测等领域有着潜在的应用价值。

- [8] SENAPATI S, NANDA K K. Ultrahigh-sensitive optical temperature sensing based on quasi-thermalized green emissions from Er: ZnO[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(3): 2346-2352.
- [9] 夏冬林, 郭锦华, 秦可. 钇掺杂多孔结构氧化锌纳米棒的制备与性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2020, 49(2): 264-269,275.
XIA D L, GUO J H, QIN K. Preparation and properties of yttrium-doped porous zinc oxide nanorods[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2020, 49(2): 264-269,275. (in Chinese).
- [10] LI P, ZHANG H Y, LI ZH J, *et al.*. Effect of surfactants on morphology, structure and photoluminescence properties of Eu-doped ZnO microsphere[J]. *Optoelectronics Letters*, 2020, 16(4): 293-297.
- [11] ZHOU J J, CHEN G X, WU E, *et al.*. Ultrasensitive polarized up-conversion of Tm^{3+} - Yb^{3+} doped β -NaYF₄ single nanorod[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(5): 2241-2246.
- [12] 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.
- [13] 彭友元, 邱雨琴, 叶新滔, 等. 纳米氧化锌分子印迹电聚合光电化学传感器检测双酚 A[J]. *分析化学*, 2023, 51(7): 1154-1162.
PENG Y Y, QIU Y Q, YE X T, *et al.*. Photoelectrochemical sensor for determination of bisphenol A based on zinc oxide and electropolymerized molecularly imprinted polypyrrole film[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2023, 51(7): 1154-1162. (in Chinese).
- [14] 王闯, 覃露媛, 李冬梅, 等. 纳米材料在激光解吸电离质谱技术中的应用进展[J]. *分析化学*, 2023, 51(2): 172-183.
WANG CH, QIN L Y, LI D M, *et al.*. Application advance of nanomaterials in laser desorption/ionization mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2023, 51(2): 172-183. (in Chinese).
- [15] 王弘, 苏星松, 周飞, 等. 氧化锌单层空心球阵列薄膜的制备及其紫外光驱动下对二氧化氮的超快气敏响应[J]. *分析化学*, 2022, 50(7): 1112-1121.
WANG H, SU X S, ZHOU F, *et al.*. Preparation of zinc oxide monolayer porous hollow sphere array and its ultra-fast response to NO₂ at room temperature under ultraviolet irradiation[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2022, 50(7): 1112-1121. (in Chinese).
- [16] GUO R Q, MATSUMOTO M, MATSUMOTO T, *et al.*. Aligned growth of ZnO nanowires by NAPLD and their optical characterizations[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(24): 9671-9675.
- [17] VALENTE P, SERÉ A, PEREYRA C J, *et al.*. Depolarizing optical effect by ZnO nanowire arrays[J]. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2019, 114: 113600.
- [18] WETZEL C, ZHU M, SENAWIRATNE J, *et al.*. Light-emitting diode development on polar and non-polar GaN substrates[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310(17): 3987-3991.
- [19] LI H Y, RÜHLE S, KHEDOE R, *et al.*. Polarization, microscopic origin, and mode structure of luminescence and lasing from single ZnO nanowires[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(10): 3515-3520.
- [20] DUAN Y Y, HAN L, ZHANG J L, *et al.*. Optically active nanostructured ZnO films[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(50): 15170-15175.
- [21] VEZZOLI S, MANCEAU M, LEMÉNAGER G, *et al.*. Exciton fine structure of CdSe/CdS nanocrystals determined by polarization microscopy at room temperature[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(8): 7992-8003.
- [22] JING CH J, PAN Z Y, ZOU H Y, *et al.*. ZnO micron rods as single dielectric resonator for optical sensing[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1109: 107-113.
- [23] CHU X Y, HONG X, LI X H, *et al.*. Microphotoluminescence investigation on single ZnO microrods with different morphologies[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(12): 123109.
- [24] SAMUEL J, RAJESH T S F, BIJU C S, *et al.*. Synthesis, structural, photoluminescence, ultraviolet blocking and antibacterial performances of Ba-doped ZnO nanostructures[J]. *Results in Optics*, 2023, 12: 100482.
- [25] 高伟, 杨平. 基于第一性原理的 Ga-Eu 共掺 ZnO 光电性质的研究[J]. *半导体光电*, 2019, 40(3): 380-384,419.
GAO W, YANG P. Investigation on electronic and optical properties of Ga-Eu codoped ZnO based on the first principle[J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2019, 40(3): 380-384,419. (in Chinese)
- [26] WEI Y, YANG H, GAO ZH Y, *et al.*. Strategies for designing antithermal-quenching red phosphors[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(8): 1903060.
- [27] SENAPATI S, NANDA K K. Designing dual emissions via co-doping or physical mixing of individually doped ZnO

- and their implications in optical thermometry[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(19): 16305-16312.
- [28] GUPTA A K, HSU C H, PURWIDYANTRI A, *et al.*. ZnO-Nanorod processed PC-SET as the light-harvesting model for plasmontronic fluorescence Sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 307: 127597.
- [29] ZOU T, XING X X, YANG Y, *et al.*. Water-soluble ZnO quantum dots modified by (3-aminopropyl)triethoxysilane: the promising fluorescent probe for the selective detection of Cu²⁺ ion in drinking water[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 825: 153904.
- [30] NTWAEABORWA O M, MOFOKENG S J, KUMAR V, *et al.*. Structural, optical and photoluminescence properties of Eu³⁺ doped ZnO nanoparticles[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, 182: 42-49.
- [31] LU W, HAO ZH D, ZHANG X, *et al.*. Tunable full-color emitting BaMg₂Al₆Si₉O₃₀: Eu²⁺, Tb³⁺, Mn²⁺ phosphors based on energy transfer[J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(16): 7846-7851.
- [32] 覃辉军. Tm³⁺/Eu³⁺掺杂 ZnO 微晶玻璃的制备及发光性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- QIN H J. Preparation and photoluminescence properties of Tm³⁺/Eu³⁺ doped glass ceramics containing ZnO nanocrystals[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015. (in Chinese).
- [33] WANG X B, WANG Y, GAO W Y, *et al.*. Polarization-sensitive halide perovskites for polarized luminescence and detection: recent advances and perspectives[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(12): 2003615.
- [34] MCDONALD M P, VIETMEYER F, KUNO M. Direct measurement of single CdSe nanowire extinction polarization anisotropies[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3(16): 2215-2220.
- [35] HENDRICKSON O D, TARANOVA N A, ZHERDEV A V, *et al.*. Fluorescence polarization-based bioassays: new horizons[J]. *Sensors*, 2020, 20(24): 7132.
- [36] CUNNINGHAM P D, SOUZA JR J B, FEDIN I, *et al.*. Assessment of anisotropic semiconductor nanorod and nanoplatelet heterostructures with polarized emission for liquid crystal display technology[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(6): 5769-5781.

作者简介:



楚学影(1982—),女,吉林长春人,博士,副教授,2011年于东北师范大学获得博士学位,主要从事半导体纳米材料制备及光电特性应用方面的研究。E-mail: xueying_chu@cust.edu.cn