

## CIMA 高光谱共聚焦显微镜 (CIMA Hyperspectral Confocal system)

### 在纳米材料领域的运用 (一)

仪器介绍: <https://www.bio-equip.com/show1equip.asp?equipid=4662645>



### Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis of Upconverting and Downshifting Rare-Earth-Doped $\text{LiYF}_4$ Microparticles (微波辅助溶剂热合成稀土掺杂 $\text{LiYF}_4$ 微粒的上转移和下转移)

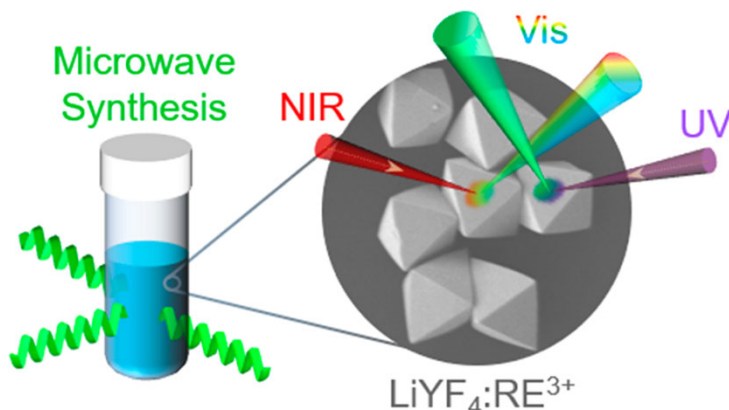
文章来源: Inorganic Chemistry 2018 57 (23), 14920-14929

作者: Nikita Panov, Riccardo Marin, and Eva Hemmer

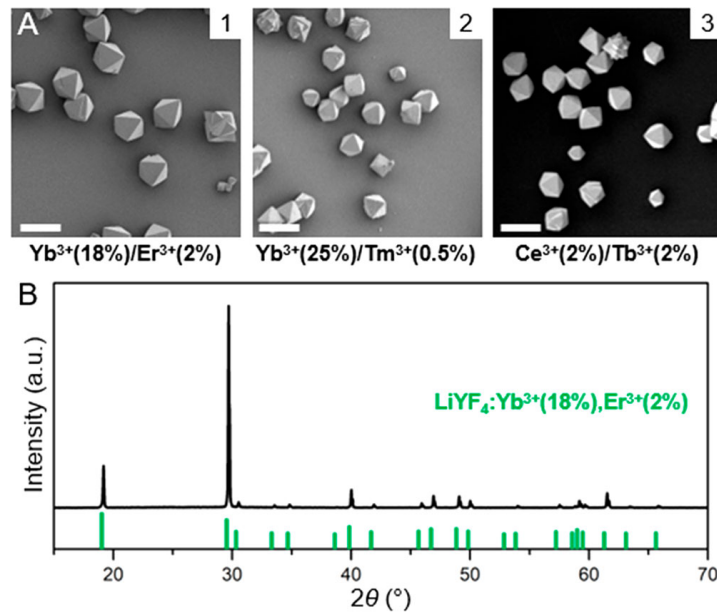
<https://pubs.acs.org/action/showCitFormats?doi=10.1021/acs.inorgchem.8b02697>

文中使用了定制的高光谱显微镜 (PhotonEtc 公司的 CIMA) 在载玻片上散布的干燥样品上获得上转换发射光谱, 该显微镜配备有 980nm 激光二极管 (非偏振; 样品功率范围为  $(4.0 \sim 4.7) \times 108 \text{mw/cm}^2$ , 光点直径约为  $1.45 \mu\text{m}$ ), 倒置光学显微镜、用于彩色成像的宽带摄像机、一套检流计反射镜、单色仪/光谱仪和 CCD 摄像机, 用于检测可见光发射。

**摘要:** 对光学活性材料的日益关注促使人们开发新的合成方法, 以便更可靠、更高效地获得这些系统。在这方面, 微波辅助方法比依赖于对流加热的传统溶剂热方法有了独特的优势: 即显著缩短反应持续时间, 更严谨的反应条件, 因此意味着更高层次的再现性。本文首次报道了一种通过微波辅助溶剂热法快速合成稀土 ( $\text{RE}^{3+}$ ) 掺杂  $\text{LiYF}_4$  上转移



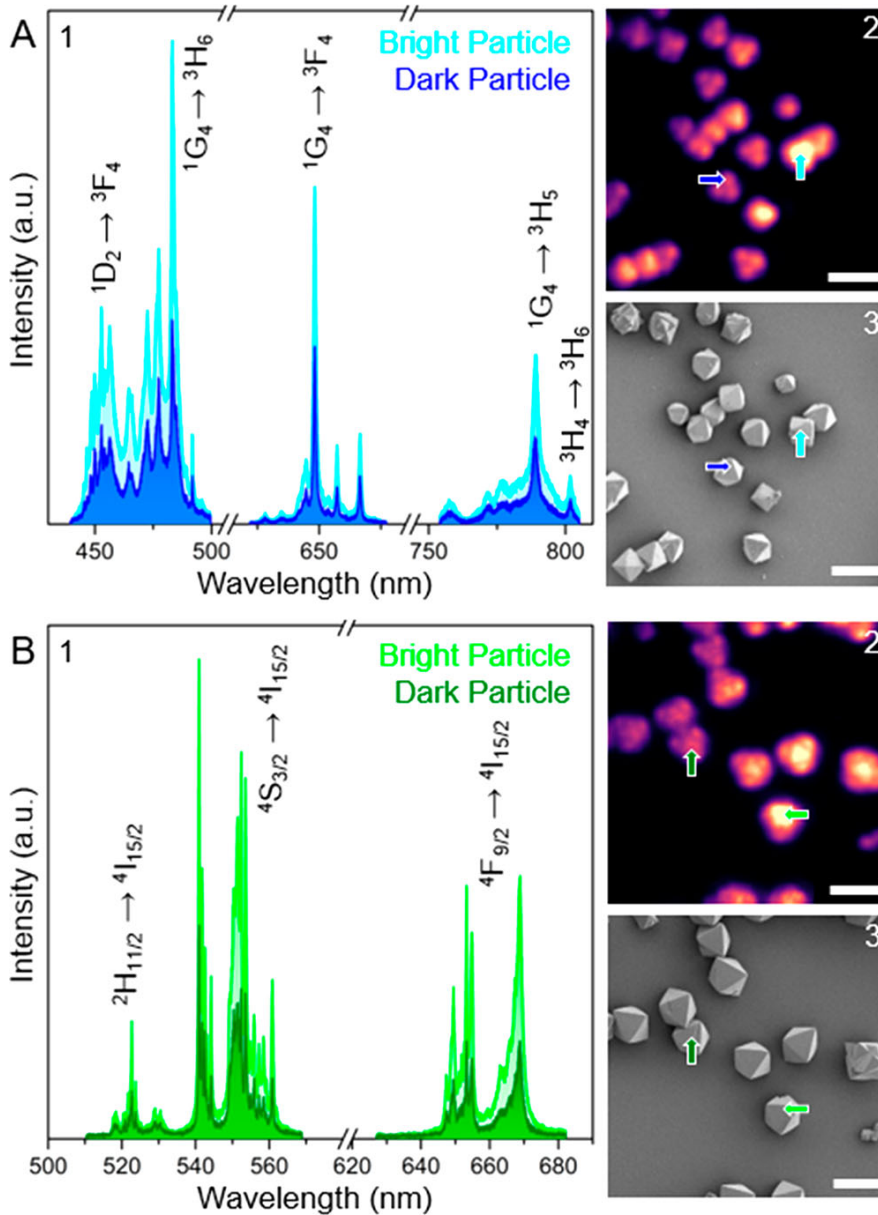
和下转移微粒的方法，该方法具有良好的双锥酰胺结构和良好的粒度分散性。所建议的材料生长机制确定了一个合适的  $\text{Li}^+$  与  $\text{RE}^{3+}$  离子比，丰富的 pH 值敏感的醋酸盐表面封盖配体，适当的反应温度/时间对中间的钇-氟化铵相转变为  $\text{LiYF}_4$  和随后的粒子成熟至关重要。此报道方法的用途广泛性通过其在合成其他最新的  $\text{M}(\text{RE})\text{F}_4$  ( $\text{M}=\text{碱金属}$ ) 光学材料方面的扩展而得到强调：如  $\text{RE}^{3+}$  掺杂的  $\text{LiYbF}_4$  微粒、 $\beta\text{-NaGdF}_4$  和  $\alpha\text{-NaYF}_4$  纳米粒子。所获得的  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  共掺杂的  $\text{M}(\text{RE})\text{F}_4$  材料均表现出特征性的上转换发射，而  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  共掺杂的  $\text{LiYF}_4$  则使材料具有下转移能力。通过对  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  和  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  共掺杂  $\text{LiYF}_4$  的微粒的高光谱成像，进一步研究了单个微粒上转换发射的空间变异性。



(A, 1–3) 扫描电镜 (SEM) 下的显微照片：最佳微波辅助溶剂热条件下获得的  $\text{RE}^{3+}$ -掺杂的  $\text{LiYF}_4$  微粒 (pH 5.3,  $\text{Li}^+:\text{RE}^{3+} = 4.3$ ,  $200^\circ\text{C}$ , 10 min), 比例尺： $4\ \mu\text{m}$ 。(B) 代表 (A) 中所示材料的 X 射线衍射图 (XRD)

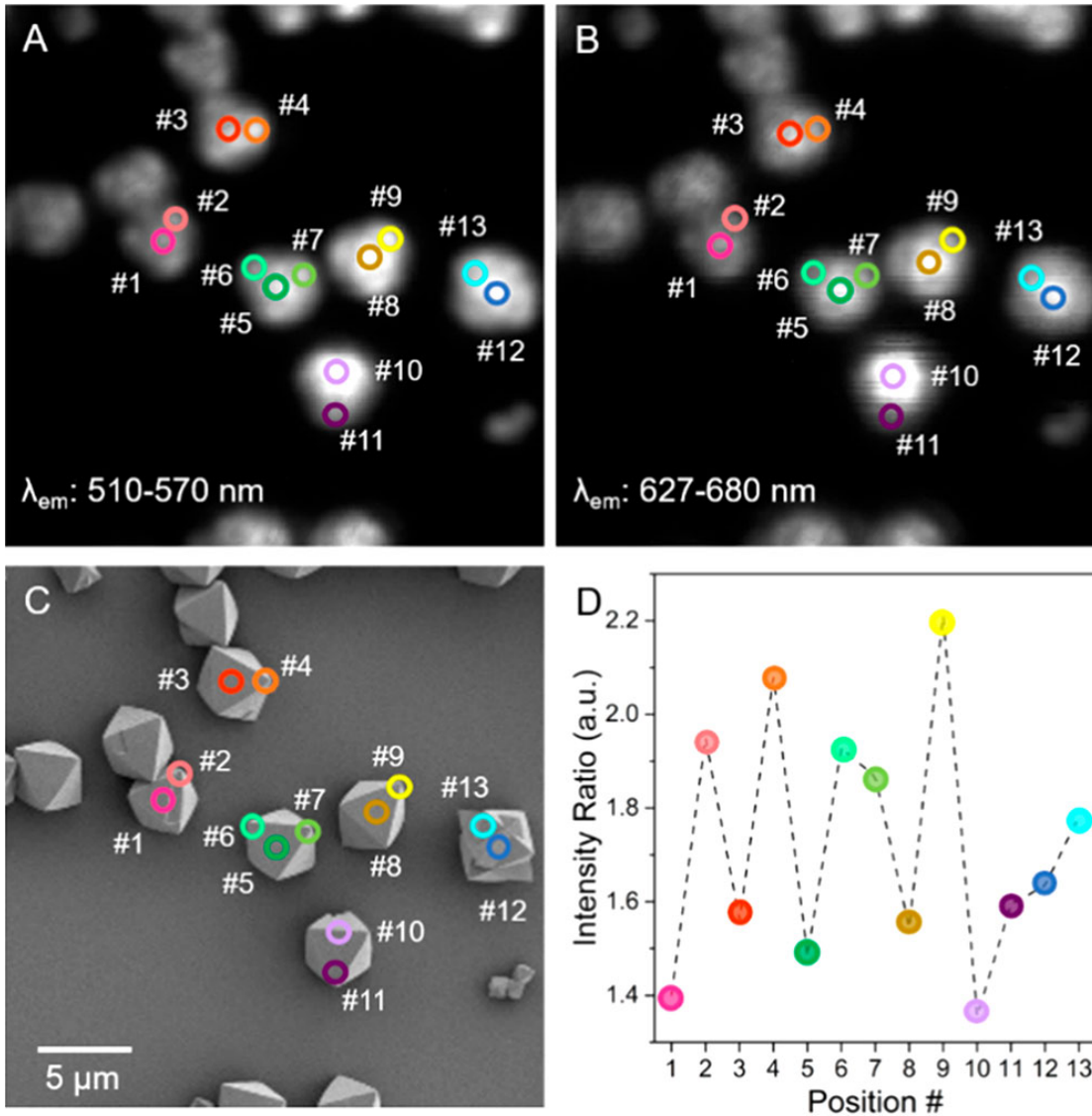


以下为 PhotonEtc 公司高光谱显微镜获得的实验数据和图片：



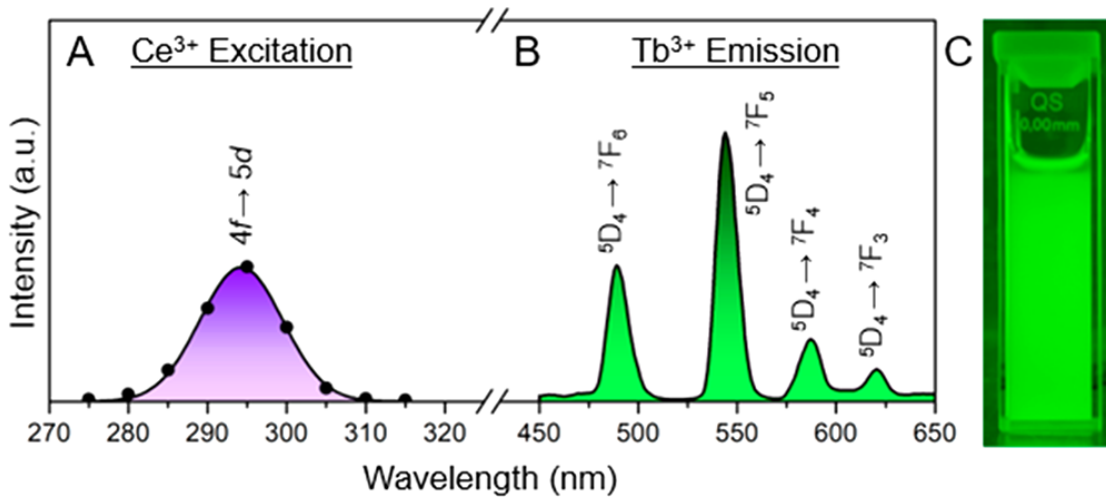
(A)  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -和 (B)  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -共掺  $\text{LiYF}_4$  微粒的单粒子光致发光研究： (1) 从高光谱多维数据集中提取的上转换发射光谱（对应的图像如 (2) 所示）在两个感兴趣的区域显示来自  $\text{RE}^{3+}$  掺杂  $\text{LiYF}_4$  微粒的更亮或更暗的发射光（感兴趣的区域用浅蓝、深蓝；浅绿、深绿箭头在 (2) (3) 中对应）； (2) 蓝色  $\text{Tm}^{3+}$  (440-500nm) 和绿色  $\text{Er}^{3+}$  (510-570nm) 的假彩色高光图像发射光（颜色代码：深色颜色表示低发射光强度，明亮的颜色表示高发射光强度）； (3) 相同微粒的扫描电镜光学研究照片。比例尺：5 $\mu\text{m}$ 。



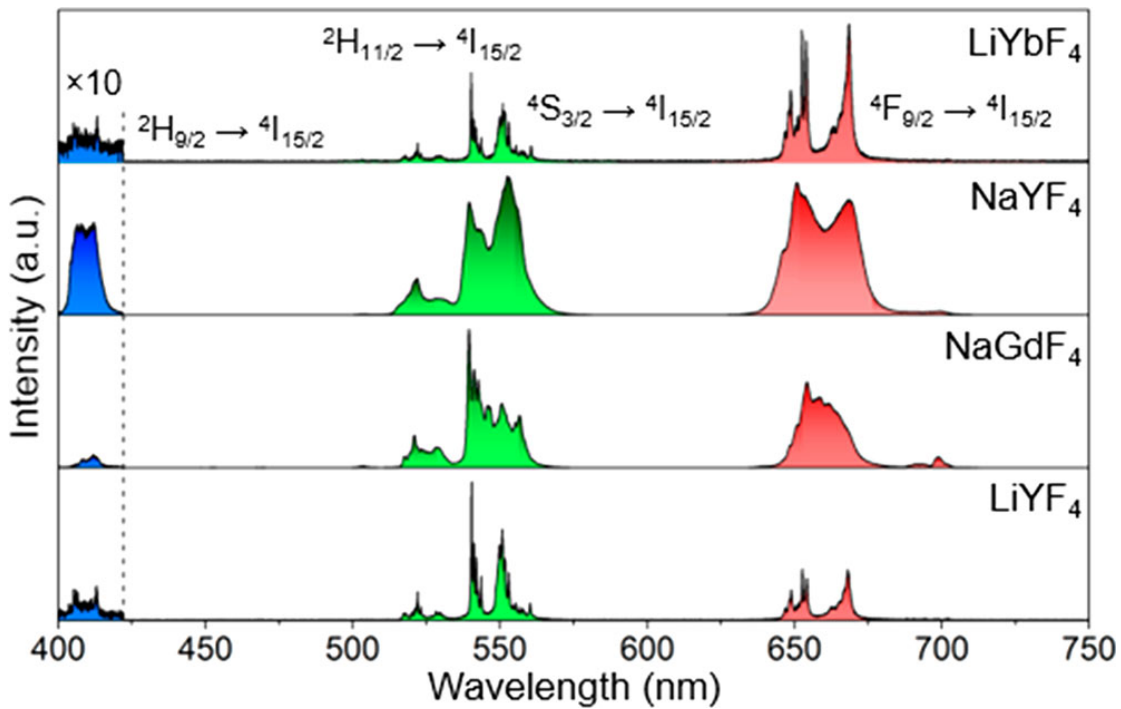


Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>共掺 LiYF<sub>4</sub>微粒的高光谱图像显示的特征空间分布 (A) 绿色 (510-570nm) 和 (B) 红色 (627-680nm) 上转换发射光。(C) 同一感兴趣区域的扫描电镜显微照片。(D) 强度比 (<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) 绿色: (<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) 红色, 由特定位置获得的光谱信息推断, 位置由 (A) - (C) 中的彩色圆圈表示。





(A)  $\text{LiYF}_4$  基质中  $\text{Ce}^{3+}$  的激发光谱。(B) 295nm 激发光下,  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -共掺  $\text{LiYF}_4$  微粒下转移发射光谱。(C) 照片显示  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺  $\text{LiYF}_4$  微粒在宽带紫外激发 (280-400nm) 下的绿光的下转移发射光。使用了一个 (541-583nm) 的带通滤波器来获取照片。



在 980nm 近红外激发下, 从  $\text{Er}^{3+}$ 掺  $\text{LiYbF}_4$  和  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺  $\alpha\text{-NaYF}_4$ 、 $\beta\text{-NaGdF}_4$  和  $\text{LiYF}_4$  获得的归一化上转换发射光谱。

