

纳米 Ag 颗粒表面等离子激元对上转换材料光致发光性能影响的研究*

佟建波¹⁾²⁾ 黄茜^{1)†} 张晓丹¹⁾³⁾ 张存善²⁾ 赵颖¹⁾

1) (南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 南开大学光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室, 光电信息技术科学教育部重点实验室 (南开大学, 天津大学), 天津 300071)

2) (河北工业大学信息工程学院, 天津 300130)

3) (浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2011年5月25日收到; 2011年6月18日收到修改稿)

本文采用共烧结工艺将纳米 Ag 颗粒引入 Yb^{3+} , Er^{3+} 共掺的 NaYF_4 上转换材料中, 利用 X 射线衍射及扫描电子显微镜技术对制备的 NaYF_4 材料进行结构特性和表面形貌的表征, 通过吸收谱及荧光光谱测试技术对 NaYF_4 材料光吸收及光发射特性进行表征. 通过对纳米 Ag 颗粒引入量的优化, 获得了 Yb^{3+} , Er^{3+} 共掺的 NaYF_4 上转换材料荧光发射峰的增强, 300—800 nm 全光谱范围内增益达 28%, 在 544 nm 处获得最大增益 55%, 具有显著的荧光增强效果. 同时分析了不同数量纳米 Ag 颗粒的引入对 NaYF_4 材料吸收谱及光致发光特性影响, 指出了表面等离子激元的光猝灭及共振吸收增强作用机理.

关键词: 纳米 Ag 溶胶, 表面等离子激元, 上转换材料, 共振吸收

PACS: 78.55.-m, 73.20.Mf, 78.40.-q

1 引言

上转换材料是一种利用反斯托克斯 (Anti-Stokes) 效应在长波光子的激发下辐射短波光子的多光子过程发光材料. 通过掺杂在基质中的稀土离子本身能级特性, 经激发态吸收能量激发至高于抽运能量的能级, 辐射跃迁从而发射出上转换荧光^[1].

目前, 通过上转换方式而实现的发光几乎覆盖了可见光的各个波段. 近年来, 上转换发光材料在激光技术^[2]、三维立体显示^[3]、荧光分子生物标记^[4]及光伏技术^[5]等领域表现出良好的应用前景. 然而因其低的荧光效率, 限制了其在各领域的工业化应用进程^[6]. 因此, 探究提高上转换材料荧光效率的有效方式, 对有关物理过程进行深入的分析 and 认识, 具有重要的理论与实用意义^[7].

利用纳米金属颗粒的定域表面等离子激元 (localized surface plasmon resonance, LSPR) 独特的光学与电学特性, 具有对上转换材料荧光效率的调制作用, 近两年已成为相关领域的研究热点^[8]. 金属中存在着大量的自由电子, 其密度高达 $10^{23}/\text{cm}^{-3}$, 由于库仑作用的长程性, 导致电子系统存在着集体激发, 其密度起伏相对于正电荷背景而言, 形成一个正负离子的集体振荡. 金属的表面等离子激元是局域在金属表面的一种自由电子和光子相互作用形成的混合激发态^[9], 可以以多种形式存在, 包括在金属薄膜表面的横向振动形式以及在纳米金属颗粒表面的定域振荡模式. 激发出的表面等离子激元, 在金属表面处形成高能的电场. 纳米尺度的金属颗粒, 由于其表面效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应等, 可以获得高达 600 倍的理论表面电场

* 国家重点基础研究发展计划项目 (批准号: 2011CB201605, 2011CB201606), 国家高技术研究发展规划 (批准号: 2009AA050602), 天津科技支撑项目 (批准号: 08ZCKFGX03500), 国家自然科学基金 (批准号: 60976051), 科技部国际合作重点项目 (批准号: 2009DFA62580), 教育部重点实验室开放课题 (批准号: 2011KFKT06), 中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 65011981) 和教育部新世纪人才计划 (批准号: NCET-08-0295) 资助的课题.

† E-mail: carolinehq@nankai.edu.cn

增益, 具有显著的局域场增强效应^[10].

纳米金属颗粒定域表面等离子激元的高能局域电场具有对非线性光学过程的共振增强特性, 可以提高上转换材料高能级电子的激发速率, 进而获得辐射光子跃迁概率的增加; 同时激发速率的提高可以改变上转换材料荧光寿命以及量子场效应^[11]. 可见, 纳米金属颗粒表面等离子激元在上转换材料中的应用具有显著的理论意义, 且可运用于不同结构体系的上转换材料中, 具有较佳的实用价值.

当前国际上对纳米 Ag 颗粒表面等离子激元增强上转换荧光效率的实验方面研究处于起步阶段, 且多集中于采用溅射方法将纳米 Ag 颗粒制备于衬底之上, 随后加入上转换材料. 虽取得了一定的效果^[11,12], 但由于纳米 Ag 颗粒与上转换材料间的分立结构, 造成了在整体材料内作用不均匀的问题, 且不利于集成化的应用. 为此, 本文提出将溶胶凝胶法制备的纳米 Ag 颗粒与采用水热法制备的具有优良荧光效率的 NaYF₄ 体系上转换材料相结合, 通过煅烧的方式直接获得纳米 Ag 颗粒与上转换材料的混合材料, 通过对混合材料形貌、结构及光谱特性分析, 获得纳米 Ag 颗粒对 NaYF₄ 上转换材料荧光效率的影响.

2 实验

因银材料 (Ag) 在可见光区具有最小的吸收系数, 具有理想表面等离子激元共振特性, 故选取 Ag 材料作为纳米金属颗粒. 采用溶胶凝胶方法制备纳米 Ag 颗粒: 分别配置一定浓度硝酸银 (AgNO₃) 与柠檬酸钠 (C₆H₅Na₃O₇·2H₂O) 溶液; 充分混合后恒温 (100°C) 1 h; 即可获得纳米 Ag 溶胶, 具体实验步骤可参见文献 [13]. 采用水热法制备上转换材料四氟化钇钠 (NaYF₄): 分别配置一定浓度氯化镱 (YbCl₃)、氯化铒 (ErCl₃)、氯化钠 (NaCl)、氯化钇 (YCl₃) 及乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 溶液; 将上述溶液按 Y³⁺ : Yb³⁺ : Er³⁺ = 40 : 9 : 1 配比溶于乙醇, 加入适量的氟化铵 (NH₄F) 调节其酸碱度, 均匀搅拌后放入聚四氟乙烯高压釜中进行反应; 经 200 °C 烧结 24 h, 即得到 Yb³⁺, Er³⁺ 共掺的 NaYF₄ 上转换材料, 具体实验步骤可参见文献 [14]. 为获得纳米 Ag 颗粒与上转换材料的良好混合, 在烧结前向 YbCl₃, ErCl₃, NaCl, YCl₃ 及 EDTA 混合溶液中加入一定量的纳米 Ag 溶胶, 经烧结后得到纳米 Ag 颗粒与 NaYF₄ 混合材料.

采用 JASSO V570 型紫外 - 可见 - 近红外分光光度计对纳米 Ag 颗粒, 基质 Yb³⁺, Er³⁺ 共掺的 NaYF₄ 上转换材料及混合材料的吸收谱进行测试; 采用 LS4800 FEG 型扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 对基质及混合材料的表面形貌进行测试; 采用 Rigaku D/MAX2500 型 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 对基质及混合材料结晶取向进行分析; 采用 Fluorolog-3 型荧光分光光度计对基质及混合材料光致荧光谱进行测试分析, 根据 Yb³⁺, Er³⁺ 共掺的 NaYF₄ 上转换材料的能带结构^[15], 选择 980 nm 作为荧光光谱的激发波长, 狭缝为 2 mm, 激光功率为 980 mW.

3 结果和讨论

采用吸收光谱对纳米 Ag 颗粒光学特性进行表征, 如图 1 所示. 从图中可见, 采用溶胶凝胶方法制备的纳米 Ag 颗粒具有良好的表面等离子激元共振特性, 其共振吸收峰位于 490 nm 附近, 峰值为 0.41, 且在 410 nm 至 560 nm 范围内具有较大的吸收强度 (大于 0.3). 纳米 Ag 颗粒的表面等离子激元不仅具有独特的光学特性, 还能够在纳米颗粒周围产生高能的局域电场, 耦合形成高能“热点”. 通过我们的研究已经表明, 纳米 Ag 颗粒的光吸收特性包含了表面价电子与入射光子间的相互作用, 可以良好的表征出纳米 Ag 颗粒的表面高能电场特性^[16,17].

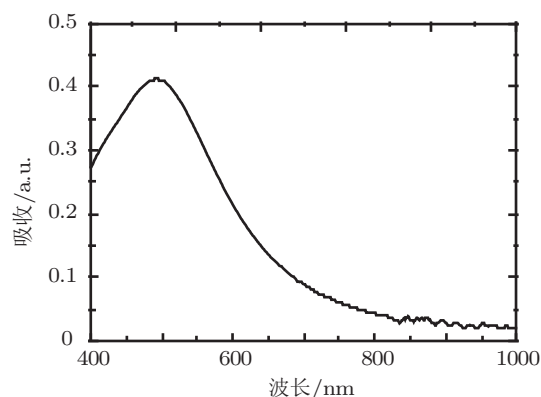


图 1 纳米 Ag 颗粒吸收光谱

为分析纳米 Ag 颗粒对 Yb³⁺, Er³⁺ 共掺的 NaYF₄ 上转换材料光致荧光特性的影响, 将不同数量的纳米 Ag 颗粒分别加入上转换材料的反应液中, 随后在高压反应釜中进行煅烧处理, 制备获得含有不同数量纳米 Ag 颗粒的上转换混合

材料. 其中纳米 Ag 颗粒数量通过纳米 Ag 溶胶的体积进行调控, 实验中引入纳米 Ag 溶胶的体积分别为 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6 及 0.8 ml, 其中 0 ml 表示未添加纳米 Ag 溶胶时的基质材料. 该混合材料的 XRD 散射曲线如图 2 所示. 对比 NaYF₄ 标准 XRD 卡 (ICDD, NO.16-0334) 可知, 采用水热法制备的 NaYF₄ 材料具有良好的六角晶向, 其 (100), (110), (101) 以及 (201) 衍射峰清晰可见. 当反应液中加入纳米 Ag 颗粒后, 未改变 NaYF₄ 材料的择优取向. 且各衍射峰峰强随引入纳米 Ag 颗粒量的改变而发生改变: 当加入较低剂量纳米 Ag 颗粒时, 各衍射峰峰强随引入纳米 Ag 颗粒数量的增加而增大, 表明了 NaYF₄ 材料结晶质量的提高; 而当加入 0.8 ml 纳米 Ag 溶胶时, NaYF₄ 材料各衍射峰峰强发生突降.

为了进一步对其结晶质量进行表征, 对样品进行了扫描电子显微镜 (SEM) 测试, 样品表面形貌如图 3 所示, 放大倍数为 5000 倍. 由图中可以看出采用水热法制备的 NaYF₄ 材料具有微米级结晶尺寸, 呈现出一定的六角盘状形貌, 该形貌已被证明具有较高的荧光转换效率 [18]. 在未引入纳米 Ag 颗粒时, NaYF₄ 六角盘状晶粒尺寸具有较大的不规整度, 最大的晶体直径约为 1.2 μm ; 随着纳

米 Ag 颗粒的引入, NaYF₄ 结晶质量提高, 六角盘状晶体尺寸呈均匀分布, 且直径增大; 当加入纳米 Ag 溶胶体积为 0.6 ml 时, 获得 NaYF₄ 最佳结晶质量, 此时 NaYF₄ 六角盘状晶体直径约为 2.3 μm ; 当加入纳米 Ag 溶胶体积为 0.8 ml 时, NaYF₄ 材料结晶质量显著劣化, 六角盘状晶体直径降至 1.0 μm , 该结果同样体现在 XRD 图中各晶向衍射峰强的显著降低.

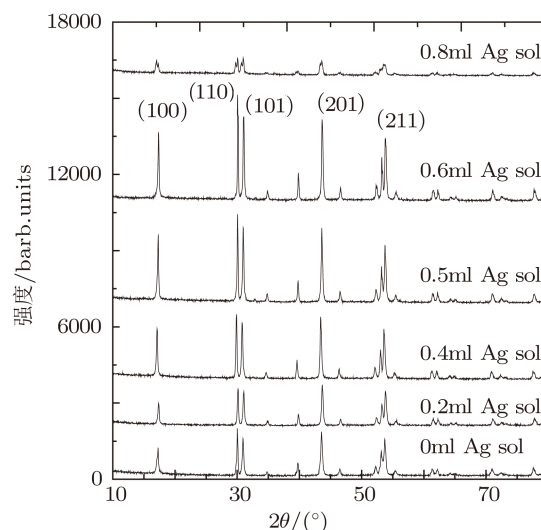


图 2 制备过程中加入不同数量纳米 Ag 颗粒时获得 NaYF₄ 样品的 XRD 衍射曲线

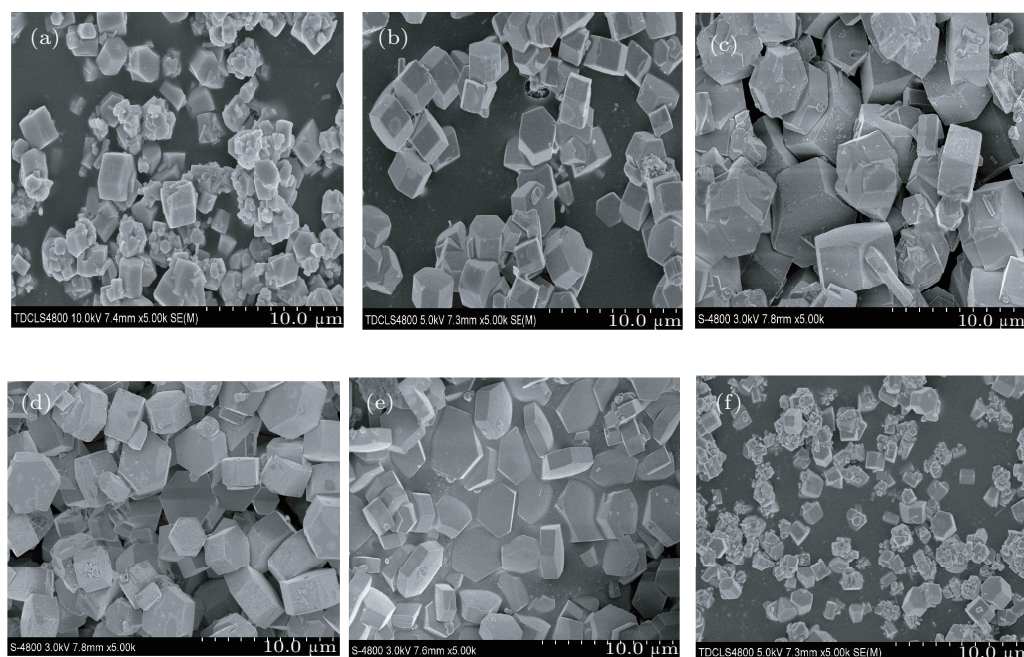


图 3 加入不同数量纳米 Ag 颗粒煅烧获得 NaYF₄ 材料表面形貌 (a) 不加纳米 Ag 溶胶; (b) 加 0.2 ml 纳米 Ag 溶胶; (c) 加 0.4 ml 纳米 Ag 溶胶; (d) 加 0.5 ml 纳米 Ag 溶胶; (e) 加 0.6 ml 纳米 Ag 溶胶; (f) 加 0.8 ml 纳米 Ag 溶胶

Yb^{3+} , Er^{3+} 共掺的 NaYF_4 上转换材料具有多光子吸收特性. 在 980 nm 激光照射下, Yb^{3+} 离子起敏化剂作用, $^2F_{7/2}$ 基态能级电子俘获 1.265 eV (980 nm) 光子后跃迁至 $^2F_{5/2}$ 能级, 随后经一定时间迟豫跃迁回基态, 并将能量传递给 Er^{3+} 离子的基态 $^4I_{15/2}$ 能级电子 [19]. Er^{3+} 离子 $^4I_{15/2}$ 能级电子吸收多个光子, 跃迁至 $^4I_{11/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ 或 $^4F_{9/2}$ 能级, 经一定时间弛豫, 高能电子发生跃迁, 产生明亮的绿色和红色荧光 [20]. 可见样品在 980 nm 处的吸收强度可表征出上转换材料的吸收特性, 进而对其辐射跃迁光子数产生影响. 图 4 给出了加入不同数量纳米 Ag 颗粒 NaYF_4 材料 980 nm 归一化吸收系数. 由图 1 给出的纳米 Ag 颗粒的吸收曲线可见, 在 980 nm 处纳米 Ag 颗粒表面等离子激元的吸收可以忽略不计, 即在此处的吸收表现为上转换材料的吸收特性. 由图中可见, 随纳米 Ag 颗粒引入量的增大, 上转换材料在 980 nm 处的吸收呈不断增大的趋势, 表现出共振吸收增强特性. 纳米 Ag 颗粒的表面电子通过俘获光子, 形成高能表面等离子激元振荡模式, 产生高能局域电场, 因此在表面等离子激元共振波段附近具有较强的吸收系数. 当一定数量近红外光子 (980 nm) 激发 Yb^{3+} , Er^{3+} 共掺的 NaYF_4 上转换材料时, NaYF_4 材料通过反斯托克斯效应向外辐射高能可见光子. 在高能可见光子的激发下, 纳米 Ag 颗粒表面电子共振形成表面等离子激元, 通过颗粒间局域电场的耦合作用, 形成高能“热点”[21–23]. 此时高能“热点”具有很高的电场强度 [24], 对非线性光学过程起到共振吸收增强作用, 提高上转换材料高能级电子的激发速率, 光吸收概率获得提高 [25–27]. 随纳米 Ag 颗粒数量的增加, 高能“热点”密度增大, 该共振吸收增益提高, 使得上转换材料在 980 nm 处的吸收不断增强. 而当纳米 Ag 溶胶的加入量提高到 0.8 ml 时, 由于纳米 Ag 颗粒的引入造成 NaYF_4 材料结晶质量的下降, 进而造成了光吸收概率的降低. 且图中可见, 即便 NaYF_4 材料结晶质量具有大幅度降低 (纳米 Ag 溶胶的引入量为 0.8 ml 时), 在 980 nm 处的光吸收概率依然大于未引入纳米 Ag 颗粒前的基质材料.

上转换材料吸收低能 (980 nm) 光子, 并向外辐射高能可见光子, 其光致发光特性可以通过荧光光谱进行表征. 采用 980 nm 近红外激光光源对样品进行激发, 采集 300–800 nm 波段上的发光光谱, 各波长处发光峰的强度表明了不同波长处辐射

光子的数目. 通过在烧结过程中引入一定量的纳米 Ag 颗粒, 本实验获得了 NaYF_4 基质上转换材料光致荧光效率的有效增强. 图 5 给出了未加入及加

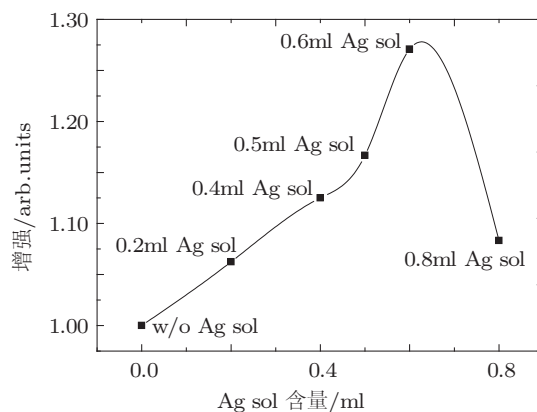


图 4 加入不同数量纳米 Ag 颗粒后 NaYF_4 材料 980 nm 处归一化吸收系数

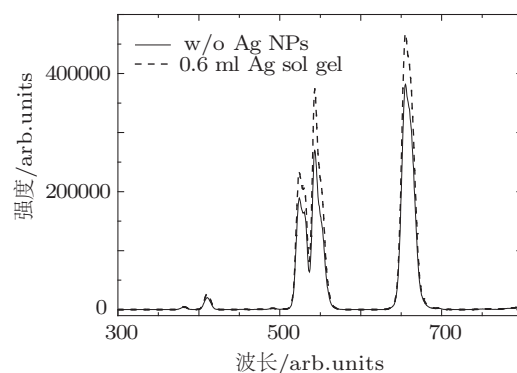


图 5 加入纳米 Ag 溶胶前后制备获得 NaYF_4 基质上转换材料光致荧光光谱

入量为 0.6 ml 纳米 Ag 溶胶时制备获得 NaYF_4 基质上转换材料和混合材料的光致荧光光谱, 由图中可以看出 NaYF_4 基质上转换材料主要具有 411 nm, 524 nm, 544 nm 和 657 nm 四个发光峰, 411 nm 的紫光由 Er^{3+} 的 $^3H_{9/2}$ 能级电子向基态 $^4I_{15/2}$ 跃迁产生, 524 nm 和 544 nm 的绿光分别对应于 Er^{3+} 离子 $^2H_{11/2}$, $^2S_{3/2}$ 能级电子向基态的跃迁; 657 nm 的红光由 Er^{3+} 离子 $^4F_{9/2}$ 能级电子跃迁产生 [20,28]. 当引入一定量纳米 Ag 颗粒后, 各发光峰的强度均获得增强. 同时由图可见, 当在烧结过程中加入一定量纳米 Ag 颗粒后, 未改变 Yb^{3+} , Er^{3+} 共掺的 NaYF_4 上转换材料的发光峰位及半高宽, 表明纳米 Ag 颗粒的引入未引起上转换材料跃迁能级位置的改变, 及此条件下对上转换材料辐射光子跃迁迟豫时间的影响还较为微弱.

为进一步分析纳米 Ag 颗粒对上转换材料光致荧光的影响机理,图 6 给出了在 NaYF₄ 上转换材料烧结过程中引入一定量纳米 Ag 颗粒对 NaYF₄ 材料荧光强度的影响,混合材料在 300—800 nm 波长范围内的荧光积分强度值,其中以未掺入纳米 Ag 颗粒时 NaYF₄ 材料的荧光积分数值作归一化处理.由图中可以看出,随纳米 Ag 颗粒引入量的变化,NaYF₄ 材料荧光光谱呈现出与吸收谱不同的变化趋势:当引入少量 (0.2—0.4 ml) 纳米 Ag 颗粒时,NaYF₄ 材料荧光强度发生一定程度的衰减;增大纳米 Ag 颗粒的引入量 (0.5—0.6 ml),NaYF₄ 材料荧光强度获得增强,增益因子达 28%;继续增大纳米 Ag 颗粒的引入量 (0.8 ml),NaYF₄ 材料荧光强度发生突降.

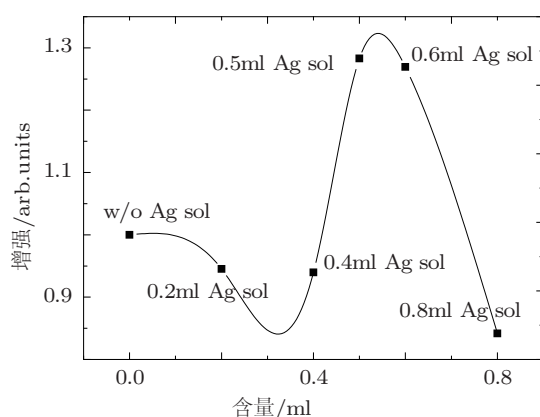


图 6 纳米 Ag 颗粒对 NaYF₄ 材料荧光强度的影响

当引入少量纳米 Ag 颗粒 (0.2 ml) 时,纳米 Ag 颗粒以低密度形式在 NaYF₄ 材料中分布,伴随着 NaYF₄ 材料反斯托克斯效应高能光子的辐射过程,纳米 Ag 颗粒吸收其可见光子激发出表面等离子激元,而由于此时纳米 Ag 颗粒密度过低,形成的高能“热点”数量少且能量低,因此其共振增强效果不显著,总体上呈现出 NaYF₄ 材料的荧光猝灭现象^[29],荧光强度降低.进一步增加纳米 Ag 颗粒的引入量,纳米 Ag 颗粒在 NaYF₄ 材料中的分布密度提高,形成的高能“热点”能量提高、数目增大,共振吸收增强效果提高,促进了 NaYF₄ 材料低能光子向高能级的跃迁,并伴随辐射跃迁光子数的增大,表现为四发光峰上的荧光强度增加.当纳米 Ag 颗

粒的引入量增至 0.8 ml 时,由于纳米 Ag 颗粒的引入使得 NaYF₄ 材料的结晶质量大幅度下降,造成了其荧光强度的降低.但通过比较图 5、图 6 与图 2 可知,此时荧光强度及吸收强度的降低程度远低于其结晶质量的恶化程度,表明纳米 Ag 等离子激元形成的高能电场对混合上转换材料的吸收及荧光效果有一定的增强作用,使 NaYF₄ 材料的荧光强度并不与 NaYF₄ 材料结晶质量降低成比例下降.

4 结论

采用共烧结工艺将纳米 Ag 颗粒引入 Yb³⁺, Er³⁺ 共掺的 NaYF₄ 上转换材料中,采用 XRD 及 SEM 测试分析表征出少量纳米 Ag 颗粒的引入,能够改善 NaYF₄ 材料的结晶质量.通过吸收谱及荧光光谱测试分析表征出纳米 Ag 颗粒引入有利于提高 NaYF₄ 混合材料的近红外光吸收概率及荧光效率.通过对不同纳米 Ag 颗粒密度下各荧光发射峰强度的分析指出,表面等离子激元对辐射跃迁光子数量存在先猝灭后增强的作用:当纳米 Ag 颗粒密度较低时,纳米 Ag 颗粒形成的高能“热点”数量少且能量低,使其共振增强作用不足以弥补共振处的光吸收损失,表现出荧光猝灭效果;增大纳米 Ag 颗粒密度,形成的高能“热点”数目增大,其共振增强效果提高,荧光效率得到提高.

通过对纳米 Ag 颗粒引入量的优化,获得了 Yb³⁺, Er³⁺ 共掺的 NaYF₄ 上转换材料荧光发射峰的增强,300—800 nm 全光谱范围内增益达 28%,在 544 nm 处获得最大增益 55%,具有显著的荧光增强效果.同时,本文亦提出共烧结工艺的局限性,当纳米 Ag 颗粒的引入量超过一定范围时,会引起 NaYF₄ 材料结晶质量的显著恶化.该局限性限制了高密度高能“热点”对非线性光学作用的共振增强,阻碍了荧光效率的进一步增强.因此在今后的实验中,将进一步改进工艺,在获得纳米 Ag 颗粒与上转换材料有效混合的同时,争取实现上转换材料的可控生长.

感谢北京交通大学鲁启鹏博士对本论文荧光光谱的测试帮助.

- [1] Courrol L C, Ranieri I M, Baldochi S L, Samad R E, Freitas A Z, Gomes L, Vieira N D 2007 *Journal of Luminescence* **121** 474
- [2] Heumann E, Bär S, Rademaker K, Huber G, Butterworth S, Dienting A, Seelert W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 061108
- [3] Downing E, Hesselink L, Ralston J, Macfarlane R 1996 *Science* **273** 1185
- [4] Li Z, Zhang Y 2006 *Angew. Chem. Int. Ed* **45** 7732
- [5] Saxena V N 1983 *Indian J. Pure Appl. Phys.* **21**(5) 306
- [6] Gibart P, Auzel F, Guillaume J C, Zahraman K 1995 13th EPVSEC (Nice France) p85
- [7] Aisaka T, Fujii M, Hayashi S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 132105
- [8] Tao A, Sinsersuksakul P, Yang P 2007 *Nat. Nanotechnol* **2** 435
- [9] Raether H 1988 *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Grating. Springer Tracts in Modern Physics* Vol.88, Springer, Berlin.
- [10] Shlager K L, Schneider J B 1995 *IEEE Antennas Propagation Magazine* **37** No.4
- [11] Zhang H, Xu D, Huang Y, Duan X F 2011 *Chem. Commun.* **47** 979
- [12] Wei H Y, Lin J, Feng Z B, Li D W, Ma Y, Huang W H 2010 *Materials Science and Engineering B* **172** 321
- [13] Wang Y H, Zhou J, Wang T 2007 *Chinese Journal Of Inorganic Chemistry* **23** No.8
- [14] Jin X, Zhang X D, Lei Z F, Xiong S Z, Song F, Zhao Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4580 (in Chinese) [金鑫, 张晓丹, 雷志芳, 熊绍珍, 宋峰, 赵颖 2008 物理学报 **57** 4580]
- [15] Auzel F 2004 *Chem. Rev.* **104** 139
- [16] Huang Q, Wang J, Cao L R, Sun J, Zhang X D, Geng W D, Xiong S Z, Zhao Y 2009 *Acta Phys.* **58** 1980 (in Chinese) [黄茜, 王京, 曹丽冉, 孙建, 张晓丹, 耿卫东, 熊绍珍, 赵颖 2009 物理学报 **58** 1980]
- [17] Huang Q, Zhang X D, Ji W W, Wang J, Mi J, Li L N, Sun J, Geng W D, Geng X H, Zhao Y 2010 *Acta Phys.* **59** 536 (in Chinese) [黄茜, 张晓丹, 纪伟伟, 王京, 倪攀, 李林娜, 孙建, 耿卫东, 耿新华, 赵颖 2010 物理学报 **59** 536]
- [18] Wang L Y, Li Y D 2006 *Chem. Commun.* **42** 2557
- [19] Liu L S, Lv S C, Sun J T 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6637 (in Chinese) [刘丽莎, 吕树臣, 孙江亭 2010 物理学报 **59** 6637]
- [20] Li C R, Xu W, Dong B, Li S F, Ding J H, Cheng Y Q, Yin H T 2010 *Chin. Phys. B* **19** 047901
- [21] Hao E, Schatz G C 2004 *Chem. Phys.* **120** 357
- [22] Kneipp K, Kneipp H, Itzkan I, Dasari R R, Feld M S 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** R597
- [23] Xu H X, Aizpurua J, Käll M, Apell P 2000 *Phys. Rev. E* **62** 4318
- [24] Bozhevolnyi S I, Beermann J, Coello V 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 197403
- [25] Maier S A, Atwater H A 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 011101
- [26] Feng W, Sun L D, Yan C H 2009 *Chem. Commun.* **42** 4393
- [27] Bardhan R, Grady N K, Cole J R, Joshi A, Halas N J 2009 *ACS Nano* **3** 744
- [28] Zhang H, Li Y J, Ivanov I A, Qu Y Q, Huang Y, Duan X F 2010 *Angew. Chem., Int. Ed.* **49** 2865
- [29] Schietinger S, Aichele T, Wang H Q, Nann T, Benson O 2010 *Nano Lett.* **10** 134

Effect of surface plasmon polariton of Ag nanoparticles on the photoluminescence property of up-conversion materials*

Tong Jian-Bo¹⁾²⁾ Huang Qian^{1)†} Zhang Xiao-Dan¹⁾³⁾ Zhang Cun-Shan²⁾
Zhao Ying¹⁾

1) (*Institute of Photo Electronics thin Film Devices and Technique of Nankai University, Key Laboratory of Photo Electronics Thin Film Devices and Technique of Tianjin, Key Laboratory of Opto Electronic Information Science and Technology, Ministry of Education, Tianjin 300071, China*)

2) (*School of Information Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300071, China*)

3) (*State Key Lab of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

(Received 25 May 2011; revised manuscript received 18 June 2011)

Abstract

Silver nanoparticles are added into Yb^{3+} and Er^{3+} co-doped NaYF_4 up-conversion materials using co-sintering process. Changes in diffraction intensity and surface morphology are inspected by X-ray diffraction and scanning electron microscope measurement, respectively. The optical absorption and Photoluminescence spectra are measured using UV/visible spectrophotometer and photoluminescence measurements. By optimizing the quantity of Ag nanoparticles, we obtain obvious enhancements of the photoluminescence intensities of Yb^{3+} and Er^{3+} co-doped NaYF_4 materials, which shows a 28% enhancement in 300—800 nm wavelength range and a 55% enhancement at 544 nm. Different mechanisms are proposed for light quenching and surface plasmon enhanced absorption with Ag nanoparticles adjustment.

Keywords: Ag nanoparticles, surface plasmon, resonance absorption, up-conversion materials

PACS: 78.55.-m, 73.20.Mf, 78.40.-q

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2011CB201605, 2011CB201606), the Hi-Tech Research and Development Program of China (Grant No. 2009AA050602), the Science and Technology Supporting Project of Tianjin (Grant No. 08ZCK-FGX03500), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60976051), the International Cooperation Project between China-Greece Government (Grant No. 2009DFA62580), Ministry of education key laboratory of topics(Grant No. 2011KFKT06), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. 65011981), and the Program for New Century Excellent Talents in University of China (Grant No. NCET-08-0295).

† E-mail: carolinehq@nankai.edu.cn