

# 金/银纳米颗粒对Eu掺杂薄膜发光特性影响的研究\*

王青如<sup>†</sup> 李淑红 史强 王文军

(聊城大学物理科学与信息工程学院, 山东省光通信科学与技术重点实验室, 聊城 252000)

(2013年6月20日收到; 2013年11月29日收到修改稿)

本文将三种金属纳米颗粒(球形银纳米颗粒、三角形银纳米薄片和三角形金纳米薄片)分别置于Eu(TTFA)<sub>3</sub>掺杂的Su8薄膜上研究了它们对铕配合物薄膜发光的影响. 结果显示, 金属纳米颗粒的局域等离子体共振(LSPR)谱对薄膜发光有很好的调控作用. 对于LSPR谱分别与铕配合物激发谱和辐射谱重叠较好的球形和三角形两种银颗粒, 相比于未放置颗粒时薄膜的发光, 放置有颗粒的发光有明显的增强, 其中球形银颗粒的样品的发光增强效果更为明显. 而对于LSPR谱与铕配合物激发谱和辐射谱都不重叠的三角形片状金颗粒, 该颗粒对样品的发光则起到了猝灭作用.

**关键词:** 金银纳米颗粒, 薄膜发光, 增强, 猝灭

**PACS:** 78.67.Bf, 42.70.-a, 81.07.-b

**DOI:** 10.7498/aps.63.057802

## 1 引言

近年来, 金属纳米颗粒与光相互作用产生的局域表面等离子体共振(local surface plasmon resonances, LSPR)效应得到了广泛人们的关注<sup>[1-4]</sup>, 其对发光材料发光特性的影响便是由于LSPR效应的存在而产生的重要现象之一. 如果发光分子附近有金属纳米颗粒存在, 附近的发光分子的发光将会得到调控, 金属纳米颗粒已成为改善发光材料发光的重要手段.

如果将金属纳米颗粒应用到稀土掺杂光学材料中将会对稀土离子的发光起到很好的调控作用<sup>[5-13]</sup>, 金属纳米颗粒可以增强稀土离子周围的局域场从而使处于激发态的稀土离子增多, 或者可以使得辐射跃迁增强, 抑制其他对辐射发光不利的过程, 从而可以提高稀土离子在特定波段的发光效率<sup>[14]</sup>.

在本文中, 我们将采用利用化学方法制备的金或银纳米颗粒放置在大约70 nm厚的Eu<sup>3+</sup>掺杂的Su8薄膜上, 分别研究了球形银纳米颗粒、三角形银纳米薄片和三角形金纳米颗粒三种不同的金属纳米颗粒对发光薄膜的影响.

## 2 实验

### 2.1 样品制备

#### 2.1.1 金属纳米颗粒的制备

实验中, 我们首先利用化学方法制备银纳米小球. 将硝酸银(AgNO<sub>3</sub>)溶液(10 mmol/L, 1 mL)与柠檬酸三钠(trisodium citrate)溶液(10 mmol/L, 3 mL)混合, 然后加入硼化钠(NaBH<sub>4</sub>)溶液, 溶液立即呈现浅黄色, 持续搅拌2 min, 球形银纳米颗粒便已形成, 尺寸在十几个纳米左右.

之后利用光诱导的方法将纳米小球转化为三角形纳米薄片<sup>[15,16]</sup>. 取10 mL制备好的球形银纳

\* 聊城大学博士启动基金、国家自然科学基金(批准号: 61275147)、山东省科技重点项目(批准号: 2010GGX10127)和山东省自然科学基金(批准号: ZR2012AL11).

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: wangqingru@lcu.edu.cn

米颗粒溶液, 加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)(0.4 mL, 6 mg/mL) 作为颗粒稳定剂. 为了防止纳米颗粒的氧化, 整个实验过程在氮气环境下进行. 然后在搅拌的情况下, 用 40 W 的卤素灯照射溶液 72 h, 直至溶液呈现蓝色. 将制备好的溶液利用 Hermite Z323 离心机以 13000 r/min 的速率去除多余的 PVP, 最后将三角形片状银纳米颗粒重新分散在去离子水中. 而三角形金颗粒的制备则是首先将氯金酸( $\text{HAuCl}_4$ ) 溶液在搅拌情况下先加热 30 min, 加入 PVP 溶液, PVP 溶液与氯金酸溶液的摩尔比约在 0.1, 然后加入柠檬酸钠溶液, 其与氯金酸的摩尔比约为 0.5. 最后经过一系列处理, 得到三角形金纳米颗粒.

### 2.1.2 发光薄膜的制备

将稀土配合物( $\text{Eu}(\text{TTFa})_3$ ) 以 3 wt% 的比例加入到 SU8 2000.5 环氧树脂中(购自 MicroChem), 然后将溶液用环戊酮进行稀释, 溶液与环戊酮混合的体积比为 1:8. 取少量上述准备好的溶液利用旋转涂覆机以 3500 r/min 的速率旋涂在已经清洗干净的硅片上, 在 90 °C 下软烘 30 min 得到 Su8 薄膜. 台阶仪(Ambios XP-2)测得薄膜厚度约为 70 nm.

最后将制备好的纳米颗粒胶体溶液滴定在 Su8 薄膜上, 90 °C 下烘干, 得到放置有纳米颗粒的发光

薄膜.

## 2.2 样品测试

利用扫描电子显微镜(SEM)探测纳米颗粒的大小、形状; 利用紫外-可见-近红外分光光度计来测量颗粒的共振吸收谱, 利用颗粒的共振吸收谱来表征颗粒的 LSPR 共振特性; 最后利用荧光光谱仪在 350 nm 氙灯光源激发下探测三种金属颗粒对薄膜发光的影响, 特别是对于发光波段 612 nm 处发光及其荧光寿命的影响.

## 3 结果与讨论

图 1 (a), (b), (c) 分别显示了所制备的三种颗粒的 SEM 图像. 从图中可以看出, 图 1 (a) 中球形纳米银颗粒的尺寸最小, 尺寸在十几个纳米左右, 基本呈现球形, 而且颗粒分散的很好. 图 1 (b) 中的银颗粒为薄片, 呈现三角形且具有光滑的边缘, 颗粒的边长大概在 80—100 nm 范围内, 厚度在 16 nm 左右. 图 1 (c) 中金三角形纳米颗粒的尺寸分布比较均匀, 边长在 90 nm 左右, 但颗粒的分散性不如银颗粒.

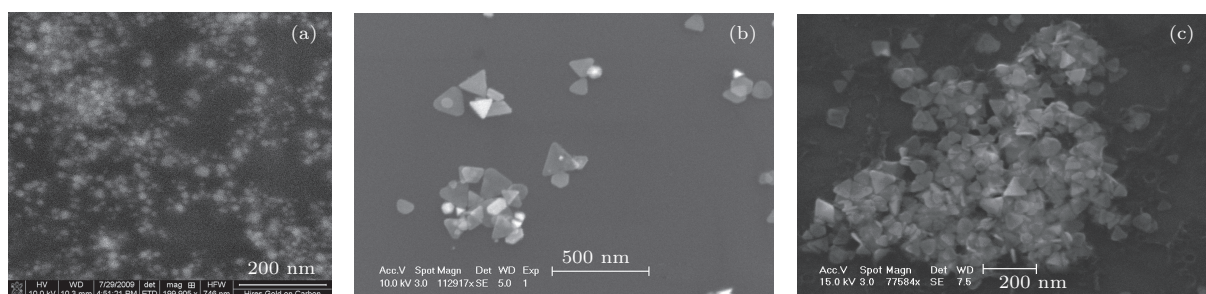


图 1 三种颗粒的 SEM 图像 (a) 球形银纳米颗粒; (b) 三角形银纳米薄片; (c) 三角形金颗粒

图 2 则显示了三种颗粒的共振吸收谱, 颗粒的吸收强弱主要是由于金属颗粒的 LSPR 效应造成的, 通常我们可以利用颗粒的共振吸收谱来表征金属纳米颗粒对应的 LSPR 共振谱. 从图 2 (a) 可以看出, 对于球形银纳米颗粒, 其 LSPR 共振谱的峰值在 370 nm 左右, 500 nm 之后的吸收几乎为零. 铕配合物的激发波长 350 nm 处于球形银纳米颗粒的 LSPR 共振谱的半宽范围内. 图 2 (b) 中的三角形银纳米薄片的 LSPR 共振吸收谱的中心位置在 635 nm 左右, 而且共振带的谱带较宽, 在 350

nm 甚至 370 nm 处的吸收很弱. Eu 离子的辐射波长 612 nm 处于三角形银薄片的 LSPR 共振谱的半宽范围内. 对于较宽的吸收谱带, 这是由于颗粒的尺寸分布范围较大导致的. 故可以判断出, 球形银纳米颗粒的 LSPR 谱与激发波长 350 nm 比较接近. 三角形银纳米薄片, 其 LSPR 共振效应主要集中在薄膜辐射光波段范围内. 而图 2 (c) 中的三角形金纳米颗粒, 其共振吸收峰处于 500 nm 左右, 则其 LSPR 效应既不在铕配合物的激发波段也不处于其辐射波段.

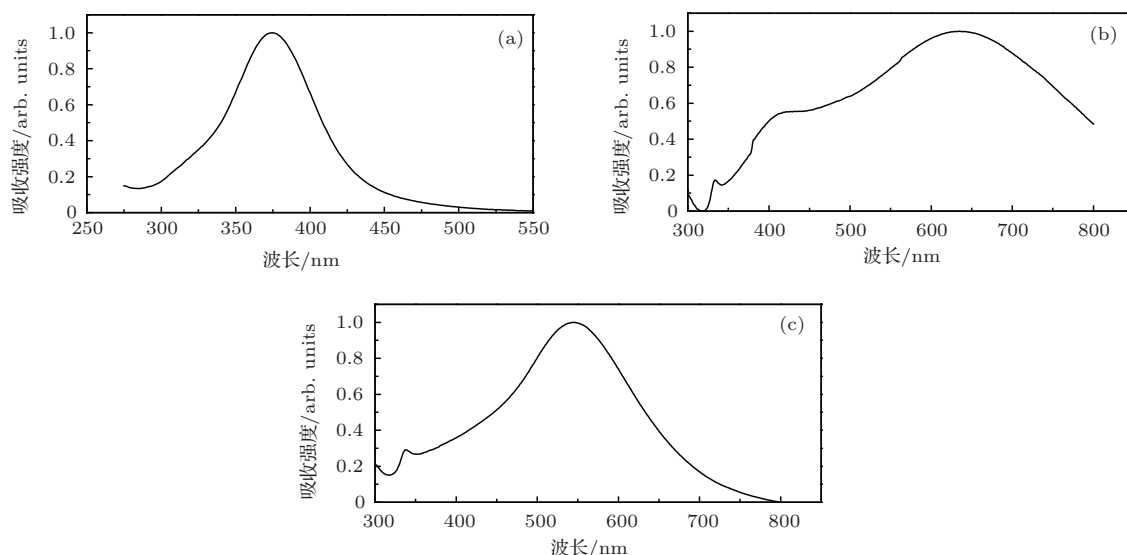


图2 三种不同金属纳米颗粒的共振吸收谱 (a) 球形银纳米颗粒; (b) 三角形银纳米薄片; (c) 三角形金颗粒

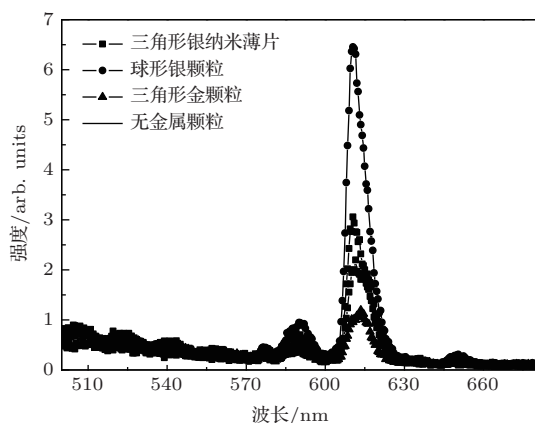


图3 放置三种金属纳米颗粒时铕配合物薄膜材料的发光谱

图3为放置有三种金属纳米颗粒的薄膜材料的发光谱,  $\text{Eu}^{3+}$  的发光主要有 612 nm 和 580 nm 两个波段, 其中 612 nm 处的发光为电偶极子跃迁  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  所产生的, 580 nm 处的发光为磁偶极子跃迁  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  所产生的. 从图中可以看出, 对比没有放置金属纳米颗粒时薄膜材料的发光, 两种银纳米颗粒对 612 nm 处的发光都起到了增强作用, 球形银纳米颗粒的增强效果更为明显, 增强幅度大概在 3 倍左右. 对于  $\text{Eu}$  离子 580 nm 处的发光, 只有球形银纳米颗粒起到了微弱的增强效果. 而三角形金颗粒对 612 nm 和 580 nm 处的发光都起到了一定的猝灭作用, 对 612 nm 处发光的影响更为明显.

根据文献[13]中的报道, 电偶极子跃迁受发光

离子周围的局域环境改变的影响比较明显, 而磁偶极子跃迁几乎不受外界局域环境改变的影响, 故在金属纳米颗粒存在时, 612 nm 处发光所受影响要明显强于颗粒对 580 nm 处发光的影响. 金属纳米颗粒对于发光的增强一般可分为激发增强和辐射增强. 根据球形银纳米颗粒的 LSPR 共振谱, 其对薄膜 612 nm 处发光的增强主要是由激发增强引起的, 颗粒与 350 nm 的激发光相互作用产生 LSPR 效应, 使得颗粒近场范围内的电磁场明显增强, 有效地提高了激发态  $\text{Eu}$  离子的数目并最终实现了荧光的增强. 而三角形银纳米薄片对于 612 nm 处发光的增强, 则主要是由辐射增强引起的. 激发态的  $\text{Eu}$  离子与纳米薄片相互作用, 将能量传递给纳米薄片激发 LSPR, 而 LSPR 又以一定的效率转化为光, 就可以产生辐射光的发光增强. 对于三角形金纳米薄片, 其 LSPR 谱既不处于铕配合物的激发波段也不处于其辐射波段,  $\text{Eu}^{3+}$  将只可能通过非辐射衰减的形式将能量传递给金纳米颗粒激发 LSPR, 那么薄膜材料发光的非辐射衰减速率将会增大, 从而导致一定程度上薄膜材料的发光猝灭. 同时, 非辐射衰减速率的增大也会导致发光寿命的改变.

为了进一步验证三种金属颗粒对薄膜材料发光的影响, 我们测试了薄膜 612 nm 处的荧光寿命. 未放置金属纳米颗粒时, 薄膜 612 nm 处的荧光寿命为 405  $\mu\text{s}$ , 放置球形银纳米颗粒后寿命变化很小, 变为 401  $\mu\text{s}$ ; 而当三角形银纳米薄片存在时荧光寿

寿命变短, 降为 378  $\mu\text{s}$ ; 三角形金纳米颗粒存在时, 寿命变化更为明显, 变为 324  $\mu\text{s}$ .

在球形银纳米颗粒对 Eu 离子发光的激发增强存在时, 由于颗粒导致的光子模式的改变, 也会使得其辐射衰减速率增加, 寿命会出现减小的趋势, 这与诸多报道的实验结果是一致的<sup>[13,17]</sup>. 结合三角形银纳米薄片对 612 nm 处发光的影响, 在发光增强不是特别明显的情况下寿命的改变却很明显, 这就说明银纳米薄片的存在不仅使得 Eu 离子的辐射衰减速率发生变化, 非辐射衰减速率也进一步发生了变化, 最终使得在荧光强度增强不是很大的情况下荧光寿命发生了较大变化. 此时颗粒对于辐射和非辐射衰减速率的具体影响还有待于我们进一步的探索研究. 而对于三角形金纳米颗粒所产生的猝灭效应, 我们将其归因于碰撞猝灭. 通常情况下, 外界分子加入到荧光系统中可以猝灭荧光强度, 减弱量子效率, 这些猝灭物质在进入荧光分子的体系后是通过碰撞猝灭的形式减弱荧光的. 当金纳米颗粒的 LSPR 共振谱与 Eu 离子的激发谱和辐射谱都没有重叠时, 颗粒也就同其他普通颗粒一样通过碰撞猝灭的形式减弱钕配合物的发光强度和荧光寿命.

## 4 结 论

在本文中, 我们研究了球形银颗粒、三角形银纳米薄片和三角形金纳米颗粒三种颗粒对于 Eu 配合物薄膜发光的影响. 研究发现, 颗粒对发光的影响与颗粒的 LSPR 共振谱的位置有很大关系. 如果颗粒的 LSPR 谱与  $\text{Eu}^{3+}$  的激发波段重合, 颗粒将主要影响  $\text{Eu}^{3+}$  的激发过程, 如果颗粒的 LSPR 谱与  $\text{Eu}^{3+}$  辐射谱重合, 颗粒将主要影响  $\text{Eu}^{3+}$  的辐射过程; 如果颗粒的 LSPR 谱与  $\text{Eu}^{3+}$  激发波段和辐

射波段都不重合, 颗粒则同其他普通颗粒一样会猝灭  $\text{Eu}^{3+}$  的发光.

## 参考文献

- [1] Zayats A V, Smolyaninov I I 2003 *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **5** s16
- [2] Tong L M, Xu H X 1992 *Acta Phys. Sin.* **41** 582 (in Chinese) [童廉明, 徐红星 1992 物理学报 **41** 582]
- [3] Li G L, He L J, Li J, Li X S, Liang S, Gao M M, Yuan H W 2012 *Acta Phys. Sin.* **62** 197202 (in Chinese) [李国龙, 何力军, 李进, 李学生, 梁森, 高忙忙, 袁海雯 2012 物理学报 **62** 197202]
- [4] Gabudean A M, Focsan M, Astilean S 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 12240
- [5] Wang Y, Zhou X, Wang T, Zhou J 2008 *Mater. Lett.* **62** 3582
- [6] Mertens H, Polman A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 211107
- [7] Seong Min Lee, Kyung, Cheol Choi 2010 *Opt. Exp.* **18** 12144
- [8] Aisaka T, Fujii M, Hayashi S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 132105
- [9] Hayakawa T, Selvan S T, Nogami M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1513
- [10] Qingru Wang, Feng Song, Shangxin Lin 2011 *Opt. Exp.* **19** 6999
- [11] Qiu D J, Fan W Z, Weng S, Wu H Z, Wang J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 087301 (in Chinese) [邱东江, 范文志, 翁圣, 吴惠楨, 王俊 2011 物理学报 **60** 087301]
- [12] [王青如, 宋峰, 张超, 赵红艳, 刘加东, 明成国, 林赏心, 潘裕斌 2012 中国光学学会 2010 年光学大会论文集天津, 2010, 3801-3808]
- [13] [王青如 2011 博士学位论文 (天津: 南开大学)]
- [14] Tam F, Goodrich G P, Johnson B R, Halas N J 2007 *Nano Lett.* **7** 496
- [15] Jin R, Cao Y, Mirkin C A, Kelly K L, Schatz G C, Zheng G J 2001 *Science* **294** 1901
- [16] Chil Seong Ah, Yong Ju Yun, Hyung Ju Park, Wan-Joong Kim, Dong Han Ha, Wan Soo Yun 2005 *Chem. Mater.* **17** 5558
- [17] Nabika H, Deki S 2003 *Eur. Phys. J. D* **24** 369

# Influences of gold/silver nanoparticles on fluorescence of europium-doped films<sup>\*</sup>

Wang Qing-Ru<sup>†</sup> Li Shu-Hong Shi Qiang Wang Wen-Jun

(School of Physical Science and Information Engineering, Liaocheng University, Shandong Provincial Key Laboratory of Optical Communication Science and Technology, Liaocheng 252000)

( Received 20 June 2013; revised manuscript received 29 November 2013 )

## Abstract

Spherical silver (Ag) nanoparticles, triangular Ag nanoprisms, and triangular gold (Au) nanoparticles were separately deposited on the Eu(TTFA)<sub>3</sub>-doped Su8 films. Compared with the fluorescence of films without nanoparticles, the fluorescence of the doped films was greatly enhanced by the two kinds of the Ag nanoparticles, the enhancement is greater for the spherical Ag nanoparticles than that for the triangular Ag nanoprisms. The fluorescence was quenched for the film with Au nanoparticles. Results show that the nanoparticles can both enhance and quench the fluorescence of the films, which depend mainly on the local surface plasmon resonance (LSPR) of the nanoparticles. When the LSPR of nanoparticles overlaps with the excitation or the emission spectrum of the films, the fluorescence would be enhanced. Otherwise the fluorescence of the films would be quenched.

**Keywords:** metal nanoparticles, fluorescence of films, enhancement, quenching

**PACS:** 78.67.Bf, 42.70.-a, 81.07.-b

**DOI:** 10.7498/aps.63.057802

---

<sup>\*</sup> Project supported by Liaocheng University Doctor Startup Foundation, National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61275147), the Key Project of Science and Technology of Shandong Province of China (Grant No. 2010G-GX10127), and the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2012AL11).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: wangqingru@lcu.edu.cn