

构建垂直金纳米棒阵列增强 β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶体的上转换发光

高伟 王博扬 韩庆艳 韩珊珊 程小同 张晨雪 孙泽煜 刘琳 严学文 王勇凯 董军

Building vertical gold nanorod arrays to enhance upconversion luminescence of β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanocrystals

Gao Wei Wang Bo-Yang Han Qing-Yan Han Shan-Shan Cheng Xiao-Tong Zhang Chen-Xue Sun Ze-Yu Liu Lin Yan Xue-Wen Wang Yong-Kai Dong Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 184213 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200575

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200575>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

构建核壳结构增强 Ho^{3+} 离子在镧基纳米晶中的红光上转换发射

Enhanced red upconversion fluorescence emission of Ho^{3+} ions in NaLuF_4 nanocrystals through building core-shell structure

物理学报. 2019, 68(17): 174204 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190441>

共掺杂 Ce^{3+} 调控 β - $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 纳米晶体的上转换荧光发射

Tuning upconversion fluorescence emission of β - $\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ nanocrystals through codoping Ce^{3+} ions

物理学报. 2017, 66(20): 204206 <https://doi.org/10.7498/aps.66.204206>

试验优化设计 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}$ 荧光粉及红光上转换发光性质研究

Experimental optimal design of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}$ phosphor and red upconversion luminescence properties

物理学报. 2019, 68(21): 213301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191192>

改变激发环境调控 Ho^{3+} 离子的上转换发光特性

Tuning upconversion emissions of Ho^{3+} through changing excitation conditions

物理学报. 2020, 69(3): 034207 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191333>

基质材料对 Yb^{3+} 浓度调控的上转换荧光红绿比的影响

Effect of host matrix on Yb^{3+} concentration controlled red to green luminescence ratio

物理学报. 2018, 67(8): 084203 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171894>

热注射法合成用于生物成像的核壳上转换纳米晶

Hot injection synthesis of core-shell upconversion nanoparticles for bioimaging application

物理学报. 2020, 69(14): 147801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200347>

构建垂直金纳米棒阵列增强 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶体的上转换发光*

高伟[†] 王博扬 韩庆艳 韩珊珊 程小同 张晨雪 孙泽煜
刘琳 严学文 王勇凯 董军[‡]

(西安邮电大学电子工程学院, 西安 710121)

(2020年4月18日收到; 2020年5月29日收到修改稿)

以金纳米棒垂直阵列 (gold-nanorods vertical array, GVA) 为衬底, SiO_2 为隔离层, 构建 $\text{GVA}@\text{SiO}_2@$ $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米复合结构. 在近红外 980 nm 激发下, 通过改变中间隔离层 SiO_2 的厚度, 研究 GVA 对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶体上转换发光的调控规律. 实验结果表明, 当 SiO_2 层的厚度增大至 8 nm 时, Er^{3+} 离子整体的上转换发射强度增大近 8.8 倍, 且红光强度增强尤为明显, 约为 16.2 倍. 为了进一步证实 GVA 对 Er^{3+} 离子红光发射的增强效果, 以红光发射为主的 $\text{NaYF}_4:40\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 纳米晶体为对象展开研究, 发现 Er^{3+} 离子红绿比由 1.84 增加到 2.08, 证实该复合结构更有利于提高红光的发射强度. 通过对其光谱特性、发光动力学过程的研究并结合其理论模拟, 证实了上转换发光的增强是由激发与发射增强共同作用, 而激发增强占据主导地位. 采用该套复合体结构实现上转换荧光发射的增强, 不仅有效地利用了贵金属的等离激元共振特性, 而且对深入理解等离激元增强上转换发光的物理机理提供理论依据.

关键词: 上转换发光, 金纳米棒垂直阵列, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶体, 等离激元

PACS: 42.70.-a, 78.55.-m, 78.67.-n, 76.30.Kg

DOI: 10.7498/aps.69.20200575

1 引言

稀土上转换纳米发光材料具有独特的发光特性, 使其在纳米光电子学、太阳能电池、癌症治疗、防伪技术、生物成像等领域有着巨大的应用前景^[1-5]. 稀土离子的上转换发光主要源自于 4f-4f 电子跃迁, 而该跃迁属于禁戒跃迁. 当稀土离子在晶体场作用下发生了 J 混效应或者其所处晶场的对称性偏离了反演中心, 导致此禁戒跃迁变为允许时才可实现发光. 同时稀土发光离子自身吸收截面相对较小, 因此, 均不利于提高其发射概率, 增强

其发光强度. 因此提高上转换发光材料的发光强度一度成为大家关注焦点^[6]. 目前增强稀土离子发光强度的主要途径有共掺杂镧系或过渡金属离子^[7]、改变基质结构^[8]、构建核壳结构或复合金属体系结构^[9].

表面等离激元共振效应是外加光场与金属表面自由电子共同作用产生的一种增强金属表面局域电磁场的光学效应^[10]. 当外加光场的频率与金属纳米颗粒表面的本征振荡频率耦合时, 其内部电子则会在金属纳米颗粒的表面产生协同振荡, 即表面等离激元共振, 形成巨大的局域电磁场增强, 从而可有效地调控衬底金属周围荧光物质的发射信

* 陕西省科技新星项目 (批准号: 2019KJXX-058)、陕西省国际交流项目 (批准号: 2019KW-027)、西安邮电大学创新基金 (批准号: CXJJLA2018009)、陕西省自然科学基金 (批准号: 2019JQ-864) 和陕西省教育厅项目 (批准号: 19JK0797) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: gaowei@xupt.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: dongjun@xupt.edu.cn

号^[11]. 因此, 金属纳米颗粒相当于天线, 使入射光聚集, 在表面产生了许多电磁热点, 通过这些局域电磁热点使其发光增强, 理论上可以产生 E^{2n} 倍的增强^[12]. 2009年严纯华课题组^[13]首次利用银纳米线实现了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶体上转换发光的增强. 随后关于贵金属表面等离激元效应增强上转换发光工作, 便引起了广大研究者的关注^[14]. 目前基于等离激元增强上转换发光已构建了多种增强体系结构, 如: 稀土纳米晶体与纳米金属薄膜构建的复合体系结构^[15]、稀土纳米晶体与金属构建的核壳^[16]、金属纳米阵列纳米腔调制上转换发光^[17]等. 如近期 Das 等^[18]组构建可分散的金属-绝缘体-金属结构, 实现超过 1000 倍的上转换荧光增强. 目前, 关于金属增强上转换的机理有两种解释, 分别为金属表面局域热点产生的增强和发射光与金属纳米颗粒吸收峰相耦合产生的局域表面等离激元共振 (local surface plasmon resonance, LSPR) 增强^[19]. 由于 LSPR 效应对局部形状和激发条件较为敏感, 因此贵金属纳米衬底局部形貌包括衬底尺寸、排列角度、粒子间距、稀土纳米晶体和贵金属纳米颗粒的间距均会对稀土上转换纳米晶体荧光发射产生几至上百倍不等的增强^[20-22]. 例如雷党愿课题组^[23]通过调控金纳米棒 (gold-nanorods, GNRs) 的吸收峰以及 SiO_2 的厚度, 在 808 nm 激光下实现金纳米棒纵轴吸收峰与 Nd^{3+} 离子激发波长的匹配, 实现稀土纳米晶体的蓝光、绿光和红光强度的不等倍数的增强及扩大了色域覆盖范围. 然而, 在该体系中, 局域增强电磁场由单个 GNR 产生, 其电磁热点增强强度是有限的, 且增强强度取决于单个 GNR 与稀土纳米晶体的完美匹配程度, 因此其整体荧光增强强度分布不均匀, 从而导致增强及效果不佳.

为此, 本文以合成 GNRs 溶胶自组装了大规模均一的金纳米棒垂直阵列 (gold-nanorods vertical array, GVA) 衬底, SiO_2 为隔离层, 构建了 $\text{GVA}@ \text{SiO}_2 @ \text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 复合结构. 在近红外光 980 nm 激发下, 通过调控 SiO_2 的厚度, 研究了 GVA 衬底对不同纳米晶体的上转换发光特性影响规律. 通过对吸收光谱、发射光谱、动力学过程的研究并结合其理论的模拟讨论了该复合结构的增强机理, 研究该结构的增强效应及隔离层对发光增强的影响规律, 为深入研究等离激元增强上转换发光的机理提供理论依据.

2 实验

2.1 实验原料

氯金酸、抗坏血酸、硼氢化钠、十六烷三甲基溴化铵 (CTAB) 等购自阿拉丁生化科技股份有限公司; 氢氧化钠、氟化铵、甲醇、无水乙醇、环己烷、硝酸银和盐酸购自国药集团化学试剂有限公司; $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%)、 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%)、 $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%)、十八烯购买于上海麦克林生化科技有限公司; 油酸购买于阿法埃莎公司. 上述化学试剂均为分析纯.

2.2 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶体的制备

采用高温共沉淀法制备 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶体^[24]. 将 $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (20% 和 40% 分别对应 0.15 g 和 0.31 g)、 $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0153 g)、12.0 mL 十八烯和 30.0 mL 油酸加入四口烧瓶中, 充分搅拌并加热至 160 °C, 反应 1 h 后停止加热. 然后缓慢滴加配置在甲醇中的氢氧化钠和氟化铵溶液, 待溶液冷却至 30 °C 时保持 1 h, 并重新升温至 60 °C 后利用真空泵抽取多余的甲醇蒸气, 最后将反应液加热至 310 °C 反应 1 h, 从而得到掺杂相应稀土离子的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 样品. 经环己烷和乙醇清洗离心后干燥、收集. 上述实验过程均在氩气保护下完成.

2.3 金纳米棒及复合结构的构建

金纳米棒是采用晶种法制得^[25], 首先在配制好的 5.0 mL CTAB (10.0 mmol/L) 溶液中加入 0.2 mL 氯金酸 (0.01 mol/L), 随后加入 0.1 mL 硼氢化钠 (0.1 mol/L) 还原得到金种子溶液, 并将其置于 30 °C 烘箱中孵化 2 h. 同时制备生长液, 依次间隔 2 min 加入 CTAB (20.0 mL, 10.0 mmol/L)、氯金酸 (2.0 mL, 0.01 mol/L)、硝酸银 (0.3 mL, 0.01 mol/L)、浓盐酸 (0.3 mL)、抗坏血酸 (0.1 mol/L) 和孵化好的金种子. 将生长液封口后放置 30 °C 烘箱生长 10 h 便得到 GNRs 胶体. 通过水洗进一步纯化, 留存备用.

$\text{GVA}@ \text{SiO}_2 @ \text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 复合构建, 取 10 μL 分散好的 GNRs 胶体滴在硅片表面, 置于特定烘箱, 温度设定 24 °C, 相对湿度设定 80%^[26]. 经过 72 h 缓慢蒸发组装, 可得到排列整齐的 GVA

衬底. 随后以电子束蒸发镀膜仪 (DE Technology Inc) 在 GVA 衬底上蒸镀不同厚度的 SiO_2 隔离层, 并将 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶体均匀旋涂 (转速 500 rad/s) 于蒸镀后的衬底上, 从而构建不同复合纳米体系.

2.4 样品表征与荧光测试

GNRs 与 GVA 均由扫描电子显微镜 (SEM, Carl Zeiss-Sigma) 进行表征. 稀土纳米晶体的晶体结构与形貌分别由 (XRD, Rigaku/Dmax-rB, $\text{Cu K}\alpha$ irradiation, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) 和透射电子显微镜 (TEM) 表征. 光谱测量中激发光源采用 980 nm 半导体固体激光器. 光谱采集和记录用焦距为

0.75 cm 的三光栅单色仪 (SP2750i)、CCD 系统 (ACTON, PIXIS/00)、共聚焦显微镜 (OLYMPUS-BX51) 组成. 荧光寿命采用爱丁堡 FLS980 测试完成. 局域电磁场模拟采用有限元法, 借助 COMSOL Multiphysics 5.0 软件完成.

3 结果讨论

3.1 $\text{GVA@SiO}_2@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 体系构建及表征

图 1(a) 为 $\text{GVA@SiO}_2@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 复合结构构建流程的示意图. 将制备好的 10.0 μL GNRs 胶体滴在干净硅片上, 在 24 $^\circ\text{C}$, 相对湿度

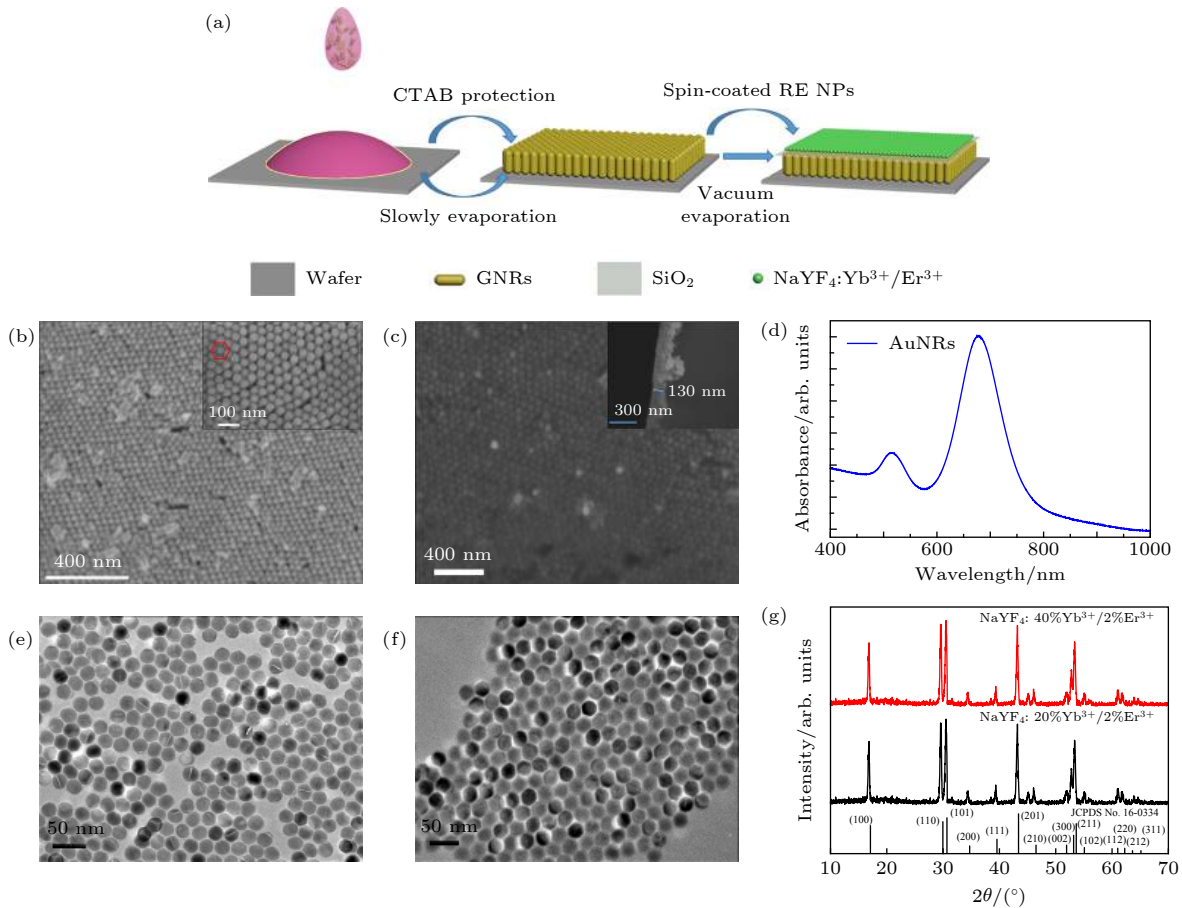


图 1 (a) $\text{GVA@SiO}_2@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 复合发光体系构建的示意图; (b) GVA 大规模 SEM 图; (c) GVA@SiO_2 (8 nm) 的 SEM 图, 右上角的插图为旋涂 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶体后的 SEM 截面图; (d) GNRs 的吸收谱, 插图为相应的 SEM 图; (e) 和 (f) 分别为 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 和 $\text{NaYF}_4:40\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 纳米晶体的 TEM 图; (g) 为 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 和 $\text{NaYF}_4:40\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 纳米晶体的 XRD 图

Fig. 1. (a) Construction scheme of the preparation process of $\text{GVA@SiO}_2@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$; (b) the typical SEM images of the large-scale and corresponding small-scale GVA; (c) the SEM images of the GVA@SiO_2 (8 nm), and the cross-sectional view of the spin-coated $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanocrystals; (d) the ultraviolet-visible absorption spectrum of GNRs; TEM images of (e) $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ and (f) $\text{NaYF}_4:40\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ nanocrystals; (g) XRD patterns of $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ and $\text{NaYF}_4:40\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ nanocrystals.

80%的环境下组装得到的 GVA 衬底, 如图 1(b) 所示, 其覆盖面积约 $3 \mu\text{m}^2$. 从其高倍 SEM 插图可证实金棒呈六边形阵列且周期排布. 图 1(c) 为在 $\text{GVA}@SiO_2$ 结构的 SEM 图, 与图 1(b) GVA 衬底的 SEM 图相比, 其背景颜色明显变暗, 表明其表面已经附着 SiO_2 层, 原因在于这两种基底具有不同的导电性所致. 同时也可发现蒸镀 SiO_2 层过程对 GVA 周期排布并无明显影响. 图 1(c) 右上插图 为 $\text{GVA}@SiO_2$ 旋涂 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 纳米晶体的截面图, 可以看出其厚度约为 130 nm. 图 1(d) 为 GNRs 的紫外吸收光谱, 其吸收峰分别为 520 nm 和 680 nm, 从对应 SEM 插图也可清楚观测到 GNRs 的直径约为 22 nm, 长约为 65 nm, 长径比约为 3:1. 图 1(e) 和图 1(f) 分别给出了 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 和 $\text{NaYF}_4:40\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 纳米晶体的 TEM 图, 表明稀土纳米晶体均为 20 nm 左右的纳米球, 且大小均一. 通过与标准卡 JCPDS No. 16-0334 对比, 证实这两种纳米晶体均为六方相晶体结构, 且没有观测到其他杂峰, 如图 1(g) 所示.

3.2 GNRs 自组装机理

在 GNRs 正常蒸发过程中, 由于液滴边缘蒸发速率相对较快, 而液滴与基底接触线固定, 因此金棒在毛细流动力的带动下到达固体-液滴边缘形成环状沉积, 形成所谓的咖啡环效应^[27]. 为了克服咖啡环效应对 GVA 组装的影响, 根据固体-液滴边缘处作用力的构成, 其主要受范德瓦耳斯力、静电排斥力和耗尽力作用, 总能量可以表示为

$$E_{\text{vdw}} + E_{\text{dep}} + E_{\text{ele}} = E_{\text{total}}, \quad (1)$$

其中, E_{vdw} 和 E_{dep} 都属于引力能, 分别代表范德瓦耳斯能和耗尽力; E_{ele} 代表静电能, 为斥力能; E_{total} 则表示总能量. 当在特定环境下, 降低液滴蒸发速率, 在液滴内部会产生马兰戈尼涡流^[26], 带动一部分金棒沉积在接触线附近, 由于表面修饰剂 CTAB 的保护, 金棒之间的排斥力导致多余的金棒不会沉积, 在马兰戈尼涡流的带动下, 重新回到液滴中心, 随着液滴缓慢蒸发, 接触线逐步后退, 从而在接触线上均匀的聚集适量的金棒. 同时在三力共同作用下, 金棒呈垂直排列. 由于接触线只聚集适量的金棒, 因此, 在液滴缓慢蒸发后, 金棒方可呈单层垂直阵列周期排布.

3.3 $\text{GVA}@SiO_2@NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ 体系的上转换荧光发射特性

为了更好地研究及对比不同 $\text{GVA}@SiO_2@NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ 复合结构的上转换发光特性, 以共聚焦显微光谱系统对其发射光谱进行测试, 如图 2 所示. 在近红外光 980 nm 激发下, 采用该系统可对样品进行选择性的激发, 并准确挑选所要激发的部位, 进而得到相同条件下不同体系间荧光发射及收集信号的对比性, 保证实验测试数据的可靠性.

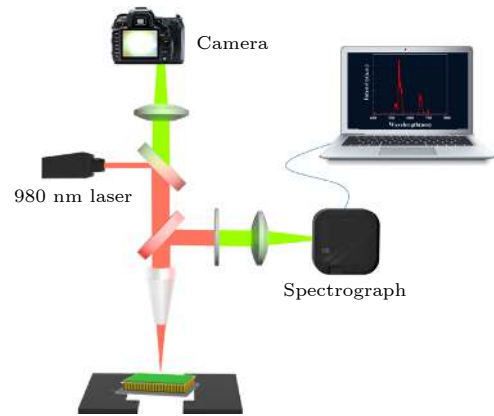


图 2 共聚焦显微测试系统的示意图

Fig. 2. Schematic explanation of confocal microscopy setup.

图 3(a) 给出了 980 nm 激光激发下, $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 纳米晶体及 $\text{GVA}@SiO_2$ (0, 4, 8 nm) $@NaYF_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 复合结构的上转换发射光谱. 实验结果表明: 当增加了 GVA 衬底后, $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 纳米晶体发光强度开始增强, 而当在 GVA 衬底上再蒸镀一层不同厚度的 SiO_2 隔离层后构建了 $\text{GVA}@SiO_2$ 复合衬底, 其发射强度随着 SiO_2 层厚度的增大而明显增强, 如图 3(b) 所示. 当 SiO_2 隔离层厚度增加至 8 nm, 其复合结构整体的发射强度相比单一 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 纳米晶体增强了近 8.8 倍. 图 3(c) 为不同体系结构的绿光及红光峰面积比, 其结果表明绿光及红光的发射强度分别增强了 9.7 和 16.2 倍, 且红光发射增强明显高于绿光发射的增强强度, 其红绿比由 0.3 增加到 0.36, 由此表明 $\text{GVA}@SiO_2$ (0, 4, 8 nm) $@NaYF_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 复合体系结构对红光增强效果明显高于绿光.

为了进一步证实 $\text{GVA}@SiO_2$ 复合衬底对红光发射的增强效果, 在 980 nm 激光激发下, 研究了该复合衬底对 $\text{NaYF}_4:40\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 纳米晶体

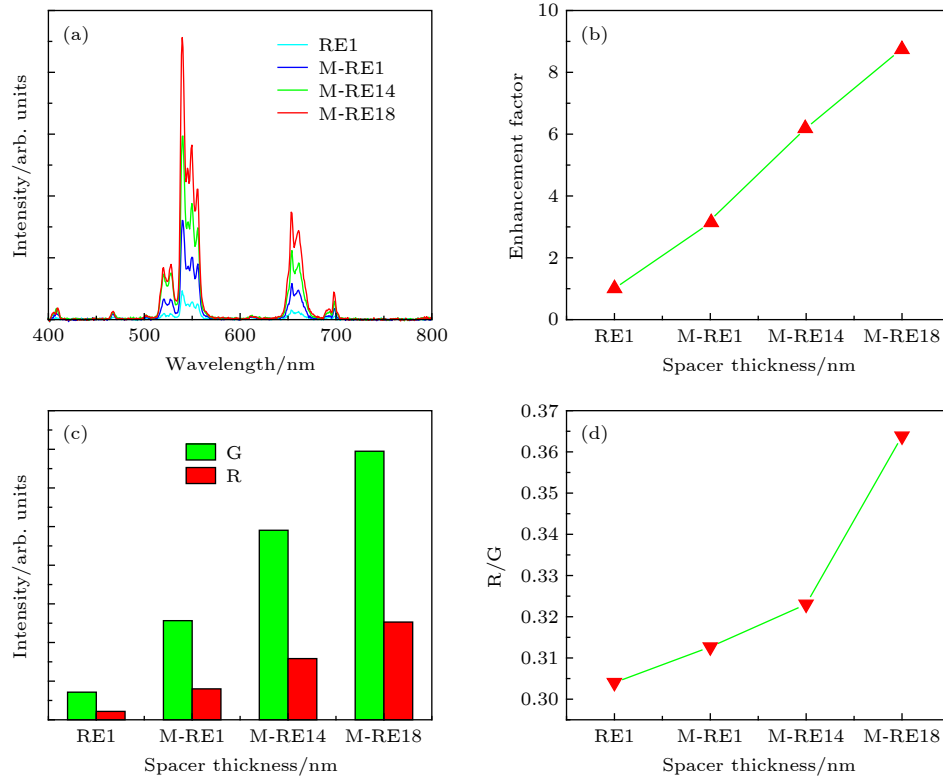


图3 在980 nm激光激发下, (a)不同衬底的 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 纳米晶体上转换发射光谱图; (b)对应的荧光增强因子; (c)和(d)随着衬底变化 Er^{3+} 离子的发射峰面积及对应的R/G比值 (RE1: $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$; M-RE1, M-RE14和M-RE18: $\text{GVA@SiO}_2(0, 4, 8 \text{ nm})@\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$)

Fig. 3. (a) and (b) Upconversion emission spectra and enhancement factor of different systems under 980 nm excitation; (c) and (d) the peak area of the green and red emission intensity and corresponding R/G ratio of the $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ with wafer and different thicknesses of isolation layer about from 0 to 8 nm (RE1: $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$; M-RE1, M-RE14 and M-RE18: $\text{GVA@SiO}_2(0, 4, 8 \text{ nm})@\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$).

发光特性的影响. 从图4(a)可知所制备的 $\text{NaYF}_4:40\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 纳米晶体呈现出明显的红光发射及微弱的绿光发射, 其光谱特性与 $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 纳米晶体是截然不同的. 从图4(a)的光谱图中可清楚观测到 $\text{GVA/SiO}_2(0, 4, 8 \text{ nm})$ 复合衬底对 $\text{NaYF}_4:40\%\text{Yb}^{3+}/2\%\text{Er}^{3+}$ 的上转换荧光发射同样具有明显的增强效果, 其整体发光强度增加了近8.7倍, 和上述图3(b)结果很相近. 从图4(c)绿光及红光积分强度可以清楚发现该复合衬底对红光发射增强效果同样较为明显, 其增强倍数为9.7倍, 相应的红绿比从1.84增大至2.08, 如图4(d)所示.

3.4 等离子元增强上转换荧光发射机理

图5为 Er^{3+} 与 Yb^{3+} 离子相应的能级跃迁图和等离子元共振增强机理图, 在近红外光980 nm的激发下, Yb^{3+} 离子吸收能量并传递至周围的 Er^{3+} 离子, 使其从基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 能级分别跃迁至

$^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ 激发态能级. 当粒子从激发态辐射跃迁至基态时, 产生绿光和红光发射, 分别为 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 绿光发射、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 绿光发射和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 红光发射^[28,29]. 在激发光未饱和的情况下, 上转换荧光增强可以看做激发增强与发射增强的乘积, 表示为^[20]

$$F_{\text{total}} = F_{\text{ex}} \cdot F_{\text{em}}, \quad (2)$$

式中, F_{total} 代表总增强因子; F_{ex} 和 F_{em} 分别表示激发增强因子和发射增强因子, 其中 F_{ex} (激发增强)来源于贵金属表面等离子元效应. 由于入射光与金棒表面自由电子相互作用引起电子振荡, 引起强烈电磁场增强, 并在金属表面产生局域热点(hot spot), 导致衬底周围激发光增强. F_{em} 以 Er^{3+} 发射光与GNRs吸收峰之间耦合产生的LSPR效应改变了离子跃迁速率, 提高了内量子效率, 得到更高的Percell因子, 实现上转换荧光增强^[30]. 部分研究表明激发增强在上转换荧光增强中贡献较大, 发射增强贡献微乎其微^[31].

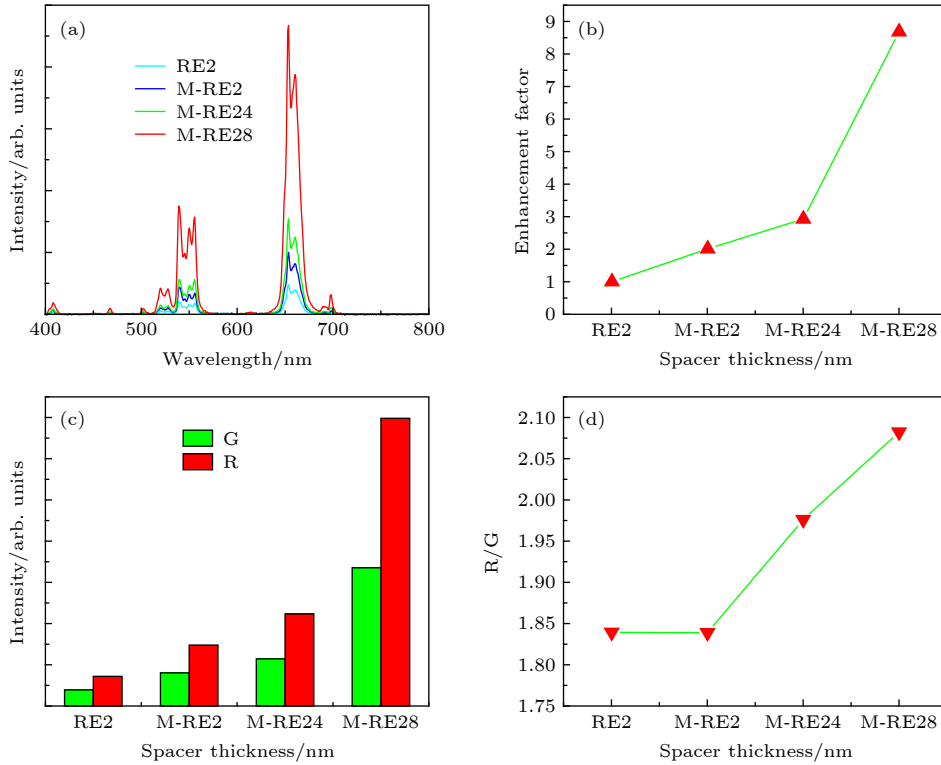


图 4 在 980 nm 激光激发下, (a) 不同衬底的 NaYF₄:40%Yb³⁺/2%Er³⁺ 纳米晶体上转换发光光谱图; (b) 对应的发光增强倍数; (c) 和 (d) 随着衬底变化 Er³⁺ 离子的发射峰面积及对应的 R/G 比值 (RE2: NaYF₄:40%Yb³⁺/2%Er³⁺; M-RE2, M-RE24 和 M-RE28: GVA@SiO₂ (0, 4, 8 nm)@NaYF₄:40%Yb³⁺/2%Er³⁺)

Fig. 4. (a) and (b) Upconversion emission spectra and enhancement factor of different systems under 980 nm excitation; (c) and (d) the peak area of the green and red emission intensity and corresponding R/G ratio of the NaYF₄:40%Yb³⁺/2%Er³⁺ with wafer and different thicknesses of isolation layer about from 0 to 8 nm (RE2: NaYF₄:40%Yb³⁺/2%Er³⁺; M-RE2, M-RE24, and M-RE28: GVA@SiO₂ (0, 4, 8 nm)@NaYF₄:40%Yb³⁺/2%Er³⁺).

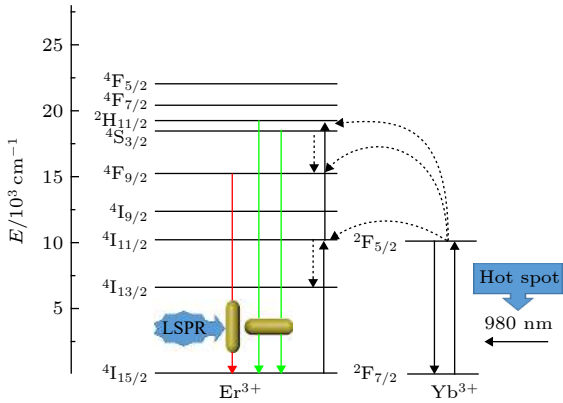


图 5 Er³⁺与 Yb³⁺离子相应的能级跃迁图及等离子激元可能的增强机理

Fig. 5. Energy level transition diagram and enhancement mechanism of LSPR.

为了表明该研究中因局域热点强度变化所导致的激发增强以及发射峰与吸收峰耦合所产生的发射增强这两者之间主次关系. 以不同波长的发射光强度比值与其发光动力学过程, 多角度展现发射增强对其上转换发光增强的作用. 在其增强的作用

机理中, GVA 衬底产生的局域电磁场在增强稀土纳米晶体的发光强度受金棒的尺寸、阵列的间距以及和纳米晶体距离等因素的影响. 当稀土纳米晶体与金属纳米颗粒直接接触会导致光子能量以非辐射弛豫的方式释放, 即荧光猝灭效应, 极大地降低上转换发光强度. 因此采用电子束真空蒸镀不同厚度的 SiO₂ 隔离层可有效地降低猝灭效应^[24]. 但隔离层的加入势必导致稀土纳米晶体与 GVA 衬底之间的间距增大, 使得局域电磁热点减弱, 引起发光信号的增强效果降低^[32,33]. 根据图 3(a) 和 4(a) 光谱可知, 在加入 GVA 阵列后, Er³⁺ 离子的发光强度增大. 但随着 SiO₂ 的厚度从 0 增大至 8 nm 时, 其强度亦随之增大, 并没有减弱. 因此, 当 SiO₂ 的厚度在该范围之内时, 其猝灭效应的效果优于间距增大造成的局域热点减弱带来上转换发光增强倍数降低的效果. 事实上, 若 SiO₂ 的厚度持续增大, 其猝灭效果的减弱以及距离增加导致的局域热点快速减弱, 使得上转换发光的增强效果也会急剧

降低. 相似的实验现象在 AuNPs@Polyelectrolytes @NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺以及 AuNPs@MoO₃@NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ 复合结构中也被观测到 [22,34]. 同时, 根据图 3(b) 和图 4(b) 可知, GVA@SiO₂ 衬底结构对 NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺和 NaYF₄:40%Yb³⁺/2%Er³⁺ 纳米晶体的上转换发光整体的增强倍数近似相等, 分别为 8.7 和 8.8 倍, 进而初步表明局域电磁场强度在上转换荧光增强过程中起决定性作用, 即以激发增强的方式实现上转换发光的增强.

针对发射增强机理中 Er³⁺离子发射波长与金棒吸收峰耦合特性, 由图 3(c) 和图 4(c) 可知, 在 GVA@SiO₂(8 nm)@NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺ 复合结构中, 红光和绿光增强因子分别达到 16.2 和 9.7. 其原因在于 GNRs 吸收峰分别为 520 nm 和 680 nm, 近似耦合于 Er³⁺发射波长 540 nm 和 640 nm. 同时由于 GNRs 的垂直排列特性, 其纵轴吸收峰与红光发射波长 (⁴F_{9/2}—⁴I_{15/2}) 之间的耦合效果远远超过了绿光发射, 与金棒耦合较强, 导致红光增强较为显著 [23]. 改用红光发射较强的 NaYF₄:40%Yb³⁺/2%Er³⁺纳米晶体作为对比时, 同样在 GVA@SiO₂(8 nm)@NaYF₄:40%Yb³⁺/2%Er³⁺体系下, 红光和绿光实现了 9.7 和 8.5 倍的增强. 同时从图 3(d) 和图 4(d) 可以看出两种稀土纳米晶体红绿比从 0.30, 1.84 分别增大至 0.36, 2.10, 其整体的变化并非十分明显. 因此无论是绿光发射为主的 NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺纳米晶体, 还是红光发射为主的 NaYF₄:40%Yb³⁺/2%Er³⁺纳米晶体, 在等离激元增强上转换发光过程中, 发射增强均会对增强结果产生一定影响, 导致红绿比产生差异, 但红绿比变化较小则表明发射增强效果远不如

激发增强.

为进一步表明激发增强在上转换发光增强过程中的作用, 在 980 nm 激光激发下, 研究 GVA@SiO₂(8 nm)@NaYF₄:40%Yb³⁺/2%Er³⁺复合结构的功率依赖关系, 其激发功率从 40 mW 至 160 mW, 如图 6(a) 所示. 随着激发功率增大, 处于基态更多的 Er³⁺离子被激发, 从而释放更多的光子导致整体的发射强度会明显增大, 如图 6(b)所示, 表明发光强度随功率增大虽然呈增大趋势, 但其增强效果逐步减弱. 由于在功率较小时, 大部分 Er³⁺均处于基态, 随着功率提高, 发光强度随功率变化呈较大幅度变化, 随着更多的离子逐渐跃迁至激发态, 导致激发态能级逐渐饱和, 抑制了电子往激发态能级的跃迁, 使得荧光增强幅度随着激发功率的增大而减弱. 然而, 实验结果发现随着激发功率增大, 红光增强倍数略低于绿光增强倍数, 红绿比呈下降趋势. 其原因是由于随着功率增大, 离子跃迁至 ⁴I_{11/2} 时, 其衰减速率加快, 绿光发射 ²H_{11/2}—⁴I_{15/2} 和 ⁴S_{3/2}—⁴I_{15/2} 相比红光发射 ⁴F_{9/2}—⁴I_{15/2} 占据优势, 因此较高功率有利于绿光发射, 导致红绿比降低, 相同实验结果在 Gold-Shell@SiO₂@NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺复合结构中也被观测到 [35]. 对比图 4(c) 和图 6(c), 发现在激发功率测试中, 以功率变化模拟激发增强, 导致激发光与 GVA 表面局域电磁场作用产生增强, 而红绿比变化的差异则表明发射增强在上转换发光增强中也具有一定的贡献.

为进一步直观地展示发射增强对上转换发光的增强作用. 在 980 nm 脉冲激发光激发下, 对 NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺纳米晶体的发光动力学进行了测试, 得到不同结构中绿光发射 (540 nm)

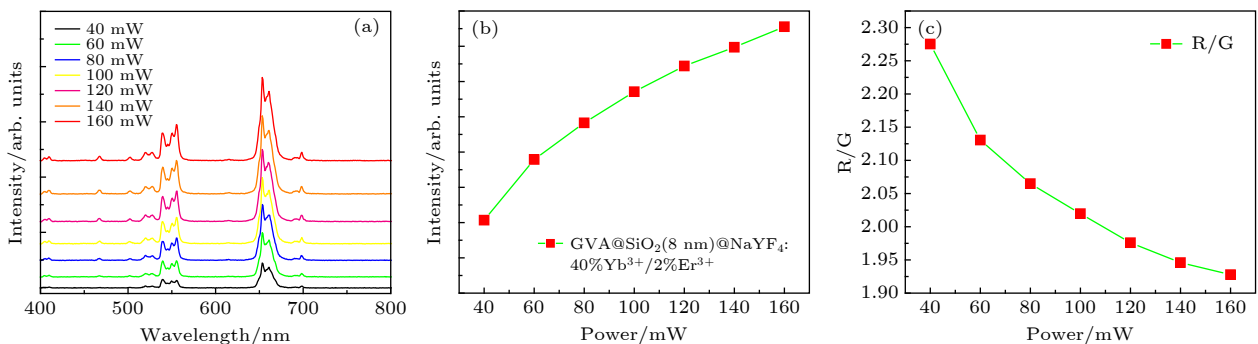


图 6 在 980 nm 激发光下, (a) GVA@SiO₂(8 nm)@NaYF₄:40%Yb³⁺/2%Er³⁺ 纳米体系上转换发光光谱图; (b), (c) GVA@SiO₂(8 nm)@NaYF₄:40%Yb³⁺/2%Er³⁺ 上转换发射强度和光谱的红绿比与其激发功率之间的关系

Fig. 6. (a) Upconversion emission spectra of GVA@SiO₂(8 nm)@NaYF₄:40%Yb³⁺/2%Er³⁺ nanocrystals; (b) and (c) are graphs corresponding to the emission intensity and the red-green ratio as a function of the 980 nm laser excitation power from 40 mW to 160 mW.

表 1 980 nm 脉冲激光激发下 GVA@SiO₂@NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺复合体系中 Er³⁺离子的⁴S_{3/2}能级辐射寿命
Table 1. Luminescence lifetimes of ⁴S_{3/2} energy level (540 nm) in GVA@SiO₂@NaYF₄: 20%Yb³⁺/2%Er³⁺ composite system under 980 nm pulse laser excitation.

Sample	Lifetime/ μ s (540 nm)
a: NaYF ₄ :20%Yb ³⁺ /2%Er ³⁺	361.945 \pm 1.681
b: AuNRs Array/NaYF ₄ :20%Yb ³⁺ /2%Er ³⁺	358.005 \pm 1.679
c: AuNRs array/4 nm SiO ₂ /NaYF ₄ :20%Yb ³⁺ /2%Er ³⁺	342.060 \pm 1.571
d: AuNRs array/8 nm SiO ₂ /NaYF ₄ :20%Yb ³⁺ /2%Er ³⁺	212.075 \pm 0.892

寿命, 即⁴S_{3/2}能级到⁴I_{15/2}能级的辐射寿命, 如图7所示. 通过单指数衰减函数拟合^[36]:

$$I(t) = A \exp(-t/\tau). \quad (3)$$

表1为NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺和GVA@SiO₂(0, 4, 8 nm)@NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺的⁴S_{3/2}能级辐射寿命. 由图7可知, GVA衬底的加入导致Er³⁺离子的⁴S_{3/2}能级的辐射衰减时间呈现小幅度降低, 表明⁴S_{3/2}能级辐射寿命随荧光强度的升高而降低. 由于本文采用的GNRs存在520 nm和680 nm两个吸收峰, 随GVA的加入, 在Er³⁺离子的电子跃迁过程中, GNRs横轴吸收峰与⁴S_{3/2}—⁴I_{15/2}发射光产生的微弱耦合, 导致Er³⁺离子的吸收概率增大, 提高了离子辐射跃迁速率, 进而缩短了NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺纳米晶体中Er³⁺离子的⁴S_{3/2}能级辐射寿命, 但其发光强度却得到进一步提升^[37–39]. 因此, 从发射光强度比值变化及发光寿命的变化可证实发射增强对上转换发光具有一定增强作用, 符合目前大部分研究人员所认同的激发增强与发射增强共同作用, 但激发增强占据主导地位^[34].

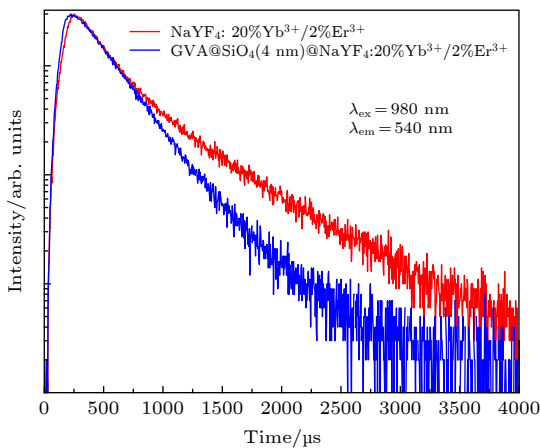


图 7 在 980 nm 激发光激发下, NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺与 GVA@SiO₂(4 nm)@NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺绿光发射(⁴S_{3/2}能级)随隔离层厚度变化的辐射寿命衰减曲线图

Fig. 7. Life decay of green (⁴S_{3/2} level) upconversion emission of NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺ nanocrystal with the thickness of the isolation layer under 980 nm excitation.

为了更好地反映 GVA 衬底阵列的局域电磁场分布, 采用有限元法建立最小单元为六边形的 GVA 衬底模型, 模拟了不同 SiO₂ 的厚度对金属表面局域电场强度影响关系. 图 8(a) 和图 8(b) 为

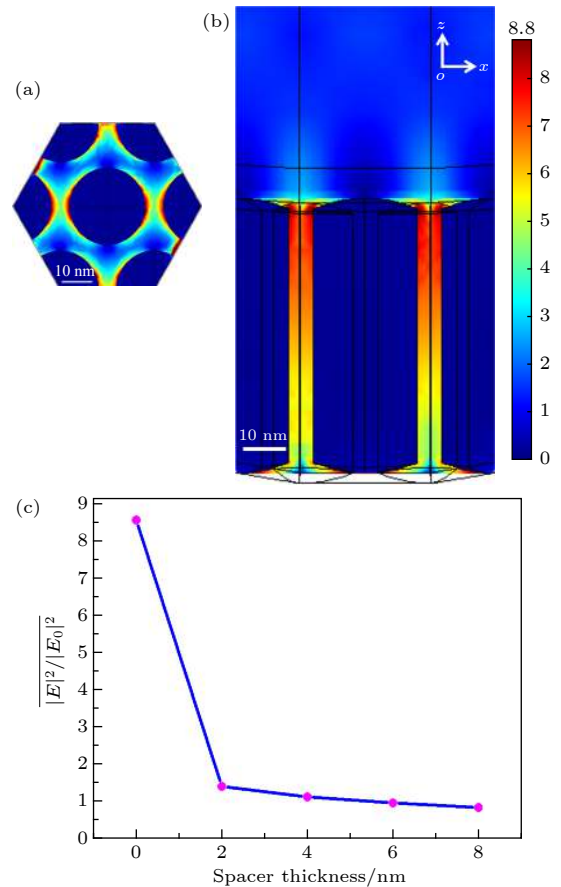


图 8 在 980 nm 激发光下, 模拟了 GVA@SiO₂ 结构最小单元的局部电磁场分布 (a) $x-y$ 平面的局域电磁场分布图; (b) GVA@SiO₂(2 nm) 的 $x-z$ 截面局域电磁场分布图; (c) SiO₂ 厚度的变化与其上表面由局域等离激元效应产生的局域电磁场热点强度变化图

Fig. 8. Local electromagnetic field distribution of the smallest unit of the GVA@SiO₂ system is simulated under 980 nm excitation: (a) The local electromagnetic field distribution map of the $x-y$ plane; (b) the GVA@SiO₂(2 nm) of $x-z$ cross-section local electromagnetic field distribution diagram was illustrated; (c) the intensity of the localized electromagnetic field hot spot produced by the LSPR with the SiO₂ thickness changed.

SiO₂ 厚度为 2 nm 的横截面和剖面图的电场强度分布. 由于 GVA 衬底的垂直排列特性, 确保了纵向等离激元共振与激发波长匹配. 同时相比散乱的金棒排列, 其顶端局域电磁场得以叠加, 得到 GVA 衬底的平均电场强度增强因子为 8.8 倍^[40]. 根据图 8(c) 结果表明金棒表面产生的局域热点在金棒尖端上表面最强, 且随 SiO₂ 厚度增大, 其上表面局域电场随之减小, 同时结合荧光猝灭效应从有到无的变化过程, 证实了借助金属衬底等离激元增强纳米晶体的上转换发光时, 不仅要考虑局域电磁场的变化, 还要注意荧光猝灭效应发生, 进而有效地增强稀土纳米颗粒的上转换发射强度^[41].

4 结论

本文采用晶种法制备了尺寸均一, 长径比约为 3:1 的金纳米棒, 通过蒸发自组装完成了 GVA 衬底的构建, 并以电子束真空蒸镀方法在其表面加入 SiO₂ 隔离层, 最后将制备约为 20 nm 的 NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ 纳米晶体旋涂于 SiO₂ 隔离层上, 构建出了一系列 GVA@SiO₂@NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ 复合体系. 同时以 SEM 及 TEM 对该体系不同的组分进行表征, 证实该结构的构建. 借助高分辨共聚焦显微光谱测试系统, 在 980 nm 激发下, 通过调控隔离层 SiO₂ 的厚度, 实现了 NaYF₄ 纳米晶体上转换发射的增强, 其增强倍数均为 8.8 倍. 同时随着 SiO₂ 厚度的变化, 实现了荧光红绿比的调控. 通过功率依赖、发光动力学过程并结合其发光能级跃迁图对其等离激元增强上转换发光机理进行证实, 明确了贵金属纳米颗粒在增强上转换发光过程中是由激发增强和发射增强机共同作用来实现的. 最后, 通过对该衬底建模分析, 其仿真结果与实验增强数据吻合, 明确了激发增强在等离激元增强上转换发光过程中起主导作用. 通过该套复合体系不仅实现上转换荧光发射的增强, 而且拓展了上转换发光材料在医学成像、指纹识别等方面的应用.

参考文献

[1] Runowski M, Stopikowska N, Szeremeta D, Goderski S, Skwierczyńska M, Lis S 2019 *ACS. Appl. Mat. Inter.* **11** 13389
 [2] Hassan A M, Wu X, Jarrett J W, et al. 2019 *Biomed. Opt. Express* **10** 584
 [3] Zhou B, Shi B Y, Jin D Y, Liu X G 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 924
 [4] Wang M, Li M, Yu A, Wu J, Mao C 2015 *ACS. Appl. Mat. Inter.* **7** 28110
 [5] Gong G, Song Y, Tan H H, Xie S W, Zhang C F, Xu L J, Xu

J X, Zheng J 2019 *Compos. Part B-Eng.* **179** 107504
 [6] Chen G Y, Damasco J, Qiu H L, et al. 2015 *Nano. Lett.* **15** 7400
 [7] He E J, Zheng H R, Gao W, et al. 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 237803 (in Chinese) [何恩节, 郑海荣, 高伟, 等 2013 物理学报 **62** 237803]
 [8] Dong J, Zhang J, Han Q, Zhao X, Yan X W, Liu J H, Ge H B, Gao W 2019 *J. Lumin.* **207** 361
 [9] Dong J, Gao W, Han Q, Wang Y K, Qia J X, Yan X W, Sun M T 2018 *Rev. Math. Phys.* **4** 100026
 [10] Han Q Y, Gao W, Qi J X, Zhang C Y, Zhao X, Zhang Z L, Dong J, Zheng H R 2018 *Sci. Sin-Phys. Mech. Astron.* **48** 82 (in Chinese) [韩庆艳, 高伟, 祁建霞, 张成云, 赵星, 张正龙, 董军, 郑海荣 2018 中国科学: 物理学 力学 天文学 **48** 82]
 [11] Dong J, Zhang Z L, Zheng H R, Sun M T 2015 *Nanophotonics-Berlin* **4** 472
 [12] Park W, Lu D W, Ahn S 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2940
 [13] Feng W, Sun L D, Yan C H 2009 *Chem. Commun.* **29** 4393
 [14] Dong J, Zhao X, Cao E, et al. 2020 *Mater. Today* **9** 100067
 [15] Clarke C, Liu D, Wang F, et al. 2018 *Nanoscale* **10** 6270
 [16] Wang Q R, Zhang J, Sang X, Zhang D, Shi Q, Li S H, Wang W J 2018 *J. Lumin.* **204** 284
 [17] Zong H, Mu X J, Sun M T 2019 *Appl. Mater. Today* **15** 43
 [18] Das A, Mao C C, Cho S, Kim K, Park W 2018 *Nat. Commun.* **9** 4828
 [19] He E J, Yu J J, Wang C, Jiang Y, Zuo X Z, Xu B, Wen J, Qin Y F, Wang Z J 2020 *Mater. Res. Bull.* **121** 110613
 [20] Xu W, Chen X, Song H W 2017 *Nano. Today* **17** 54
 [21] Ji Y N, Xu W, Li D Y, Zhou D L, Chen X, Ding N, Li J, Wang N, Bai X, Song H W 2019 *Nano. Energy* **61** 211
 [22] Yin Z, Zhou D L, Xu W, Cui S B, Chen X, Wang H, Xu S H, Song H W 2016 *ACS. Appl. Mat. Inter.* **8** 11667
 [23] Kang F W, He J J, Sun T Y, Bao Z Y, Wang F, Lei D Y 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1701842
 [24] Gao W, Wang B Y, Han Q Y, Gao L, Wang Z J, Sun Z Y, Zhang B, Dong J 2020 *J. Alloy. Compd.* **818** 152934
 [25] Nikoobakht B, El-Sayed M A 2003 *Chem. Mater.* **15** 1957
 [26] Dong J, Zhao X, Gao W, Han Q Y, Qi J X, Wang Y K, Guo S D, Sun M T 2019 *Nanoscale. Res. Lett.* **14** 118
 [27] Man X K, D oi, M 2016 *Phys Rev Lett.* **116** 066101
 [28] Gao W, Kong X Q, Han Q Y, et al. 2018 *J. Lumin.* **196** 187
 [29] Gao W, Dong J 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 204206 (in Chinese) [高伟, 董军 2017 物理学报 **66** 204206]
 [30] Liu X, Lei D Y 2015 *Sci. Rep-Uk.* **5** 15235
 [31] Rohani S, Quintanilla M, Tuccio S, et al. 2015 *Adv. Opt. Mater.* **3** 1606
 [32] Wang T, Siu C K, Yu H, et al. 2018 *Inorg. Chem.* **57** 8200
 [33] Saboktakin M, Ye X C, Oh S J, et al. 2012 *ACS Nano* **6** 8758
 [34] Feng A L, You M L, Tian L M, Singamaneni S, Lin M, Duan Z F, Lu T J, Xu F, Lin M 2015 *Sci. Rep-Uk.* **5** 7779
 [35] Green K, Wirth J, Lim S F 2016 *Nanotechnology* **27** 135201
 [36] Yan X W, Wang Z J, Wang B Y, et al. 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 174204 (in Chinese) [严学文, 王朝晋, 王博扬, 等 2019 物理学报 **68** 174204]
 [37] Elrafi S A, Kandas I, Shehata N, Samir E, Okaz A, Rizk M 2018 *J. Lumin.* **204** 581
 [38] Schietinger S, Aichele T, Wang H Q, Nam T, Benson O 2009 *Nano Lett.* **10** 134
 [39] Saboktakin M, Ye X C, Chettiar U K, Engheta N, Murray C B, Kagan C R 2013 *ACS Nano* **7** 7186
 [40] Zhao X, Dong J, Cao E, Han Q Y, Gao W, Wang Y K, Qi J X, Sun M T 2019 *Appl. Mater. Today* **14** 166
 [41] Jung K 2019 *B Korean Chem. Soc.* **40** 91

Building vertical gold nanorod arrays to enhance upconversion luminescence of β -NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺ nanocrystals*

Gao Wei[†] Wang Bo-Yang Han Qing-Yan Han Shan-Shan
 Cheng Xiao-Tong Zhang Chen-Xue Sun Ze-Yu Liu Lin Yan Xue-Wen
 Wang Yong-Kai Dong Jun[‡]

(School of Electronic Engineering, Xi'an University of Posts and Telecommunications, Xi'an 710121, China)

(Received 18 April 2020; revised manuscript received 29 May 2020)

Abstract

The plasmon resonance effect is one of the effective ways to enhance the upconversion (UC) luminescence, which is realized by enhancing the electromagnetic field from incident light interacting with free electrons of AuNRs surface. In this work, a series of GVA@SiO₂@NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ composite structures with different thickness values of SiO₂ isolation layer is successfully built from self-assembled gold nanorods, steamed SiO₂, and spin-coating rare-earth nanocrystals. The results of the SEM indicate that the size of gold-nanorods is approximately 22 nm in diameter and 65 nm in length. The X-ray diffraction and transmission electron microscope results demonstrate that the NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ nanocrystals possess hexagonal-phase structure with a size of about 20 nm. Under 980 nm near-infrared (NIR) excitation, the UC emission characteristics of GVA@SiO₂@NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ composite structure are studied by using a confocal microscope spectroscopic test system, and regulated by changing the thickness of SiO₂ isolation layer. The results indicate that the UC emission intensity of NaYF₄:20%Yb³⁺/2%Er³⁺ nanocrystals is enhanced by about 8.8 times, and the enhancement factor of red UC emission intensity is about 16.2. In order to further prove the enhancement effect of the red UC emission, the GVA@SiO₂@NaYF₄:40%Yb³⁺/20%Er³⁺ composite structure with red UC emission is constructed in the same way. It can be found that the UC emission intensity of NaYF₄:40%Yb³⁺/20%Er³⁺ nanocrystals is enhanced by 8.7 times and the red UC emission intensity is raised by about 9.7 times under the 980 nm NIR excitation. The corresponding excitation enhancement mechanism is simulated according to the power excitation dependence. And it is found that the rate of UC emission decreases and the R/G ratio also decreases with the excitation pump power increasing. The analysis of the above results shows that the excitation enhancement plays a leading role and is accompanied by emission enhancement. Meanwhile, the study of Er³⁺ ion dynamic process indicates that the Er³⁺ ion transition rate is accelerated due to the coupling from UC emission peaks and gold nanorod absorption peaks in GVA@SiO₂@NaYF₄:40%Yb³⁺/20%Er³⁺ composite structure. The enhancement mechanism of UC emission is also simulated, which further proves that the excitation enhancement is dominant. This kind of composite structure can not only help us to further understand the physics mechanism of the plasmon-enhanced UC luminescence but also promote the applications of rare-earth materials in medical imaging and fingerprint recognition.

Keywords: upconversion emission, gold-nanorods vertical array, NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ nanocrystals, plasmon

PACS: 42.70.-a, 78.55.-m, 78.67.-n, 76.30.Kg

DOI: 10.7498/aps.69.20200575

* Project supported by the Shaanxi Provincial Research Plan for Young Scientific and Technological New Stars, China (Grant No. 2019KJXX-058), the Shaanxi Province International Cooperation and Exchange Program, China (Grant No. 2019KW-027), the Research Plan of Xi'an University of Posts and Telecommunications, China (Grant No. CXJJLA2018009), the Natural Science Basic Research Plan in Shaanxi Province of China (Grant No. 2019JQ-864), and the Natural Science Foundation of Shaanxi Provincial Department of Education, China (Grant No. 19JK0797).

[†] Corresponding author. E-mail: gaowei@xupt.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: dongjun@xupt.edu.cn