

基于阳极氧化铝模板增强 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 上转换发光研究*

慕立鹏¹⁾ 周姚¹⁾ 赵建行¹⁾ 王丽¹⁾ 蒋礼³⁾ 周见红^{1)2)†}

1) (长春理工大学光电工程学院, 长春 130022)

2) (长春理工大学, 光电测量和光信息传输技术教育部重点实验室, 长春 130022)

3) (中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家研究中心, 北京 100190)

(2023 年 8 月 30 日收到; 2023 年 10 月 16 日收到修改稿)

采用共沉淀法制备了 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺杂的稀土掺杂上转换纳米晶. 并对样品的相结构和形貌进行表征. 结果表明: 制备的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 具有六方晶相, 形貌均一. 利用两步阳极氧化法制备了阳极氧化铝模板. 通过扫描电子显微镜对样品形貌进行表征, 结果表明: 制备的阳极氧化铝模板周期性良好, 孔径均一. 在近红外 980 nm 激发下, 阳极氧化铝模板实现了对上转换纳米晶发光强度的增强, 使 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的红绿光发射强度分别增强了 4.4 倍和 9.0 倍. 运用时域有限差分法探究其增强机制, 结果表明主要增强机制为阳极氧化铝模板的局域表面等离子共振效应. 接着探究了不同入射角度下模板的发光强度, 发现随着入射角度的增大, 上转换纳米晶红绿光的发光强度均先减小后增大. 本研究为上转换纳米晶在防伪领域和太阳能电池领域的应用提供了参考.

关键词: 上转换发光, 阳极氧化铝, 局域表面等离子共振, 时域有限差分法

PACS: 78.55.-m, 33.50.Dq

DOI: 10.7498/aps.73.20231405

1 引言

上转换纳米晶 (up-conversion nanoparticles, UCNPs) 发光材料是一种可以连续吸收两个或多个光子并发射出一个比激发波长短的光子的光致发光材料^[1]. 因其具有低细胞毒性, 大的反斯托克斯位移, 低自发光等优点^[2], 被广泛应用在太阳能电池^[3]、生物医学成像^[4]、防伪^[5]等领域. 但是由于传统材料上转换发光效率低, 其实际应用被极大地限制. 因此, 提高上转换发光效率迫在眉睫. 目前, 已提出大量的研究方法来提高上转换的发光效率, 如核壳结构^[6,7]、离子共掺杂^[8,9]、光子晶体结构^[10-12]、表面等离子共振效应^[13]等. 其中利用表

面等离子共振 (surface plasmon resonance, SPR) 增强上转换纳米晶发光取得了优异的成果, 具体可以通过构建金属纳米阵列^[14,15]、光栅结构^[16]、金属纳米颗粒^[6,17]、金属-核壳结构^[18,19]等实现.

本文提出利用阳极氧化铝 (anodic aluminum oxide, AAO) 孔道结构的局域表面等离子共振特性 (local surface plasmon resonance, LSPR) 实现 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换发光的增强, 还探究了激发光源不同入射角度对 AAO 增强 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 发光的影响, 发现随着入射角度的增大, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的红、绿光发光强度均先减小后增大. 并利用时域有限差分法 (finite-difference time-domain, FDTD) 进行模拟计算, 结果表明 AAO 模板孔道中出现了局域电磁场增强, 并且随着入射角度的增

* 国家自然科学基金 (批准号: 12274042) 和“111”计划 (批准号: D21009, D17017) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zjh@cust.edu.cn

大, 激发波长下 AAO 孔道的增强因子呈下降趋势, 而发射波长下 AAO 孔道的增强因子在入射角 15° 以后有上升趋势.

2 实验与方法

2.1 $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 合成

本文采用共沉淀法合成 UCNPs ($\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$), 将 0.02 mmol 的 $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%)、0.20 mmol 的 $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%) 和 0.78 mmol 的 $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%) 作为溶质溶解于 5 mL 的油酸 (99.9%) 和 16 mL 的 1-十八烯 (99.9%) 中, 室温下混合搅拌直至镧系元素颗粒消失, 将温度升温至 160°C 恒温加热 30 min 后冷却至 30°C 以下, 反应所得溶液作为前驱体溶液备用. 将 2.5 mmol 的 NaOH 、4 mmol 的 NH_4F 和 20 mL 甲醇混合搅拌完成后, 缓慢加入前驱体溶液当中, 在 50°C 下保持 30 min, 以确保形成 $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$. 而后升温至 75°C 除去混合溶液中的液态甲醇, 继续升温至 100°C 除去混合溶液中水蒸气. 当反应溶液中的大量白色气泡消失后, 继续升温至 300°C 恒温加热 30 min 以确保形成 $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, 反应完毕后将反应溶液冷却至室温即可. 样品用无水乙醇进行反复洗涤, 最后分散到甲苯溶液中, 全程反应均在氩气气氛下进行.

2.2 AAO 模板制备

AAO 模板采用两步阳极氧化法进行制备. 首先将 1.5 mm 厚度的纯铝板 (99.9999%) 裁剪为 2 cm^2 铝板, 在马弗炉中高温退火 500°C 保持 2 h 消除铝板本身的内应力, 使其重新结晶化. 退火完成后分别采用无水乙醇、丙酮和去离子水超声清洗 5 min 以去除铝板表面的污渍, 清洗完毕后烘干备用. 电化学抛光采用体积比为 1:4 的 HClO_4 (99.99%) 和无水乙醇混合溶液作为电解液, 在 1°C 和 17 V 电压环境下反应 3 min 去除铝板表面的缺陷. 一次阳极氧化采用 0.3 mol/L 草酸 (99.99%) 溶液作为电解液, 铝板作为阳极, 铂丝作为阴极在 40 V 电压下氧化 7 h. 将一次氧化后样品放入 60°C 的质量分数为 1.8% 的 H_2CrO_4 (99.99%) 与质量分数为 6% 的 H_3PO_4 (99.99%) 混合溶液中静置 1 h 去除氧化层. 二次氧化与一次氧化条件相同, 二次氧化电压为 40 V, 依照氧化速度为 0.61 nm/s, 氧化

时间为 30 min^[20], 将二次氧化结束后的样品放于质量分数为 5% 的 H_3PO_4 静置 1 h 扩孔处理.

2.3 $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ /AAO 制备

首先将 50 μL $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 与甲苯混合溶液滴加在阳极氧化铝样品表面, 静置 10 s 待溶液平铺均匀后以 500 r/min 的速率旋涂 10 s, 使溶液均匀分散在阳极氧化铝样品中心区域. 而后采用 1000 r/min 的速率旋涂 10 s 将阳极氧化铝边缘的混合溶液离心去除, 使溶液更为均匀地分布在阳极氧化铝样品表面. 最后, 在温度为 50°C 空气环境下烘干 2 h.

2.4 样品表征

$\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 与 AAO 使用 (Smart SEM V05.03.00) 场发射扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 来表征微观形貌和特征尺寸, 使用 (JEOL JEM-2100F) 型号的透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 和高分辨率的透射电镜 (high resolution transmission electron microscope, HRTEM) 对 $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的微观形貌和结构尺寸以及晶格间距进行表征, 通过 (Rigaku D/Max-r A) 靶 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 来表征所制备的 $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的相结构, 采用 (LL980G-5W) 980 nm 光纤激光作为激发源, 利用 (IR2000+, Ocean Optics) 型号光谱仪对光谱信号进行采集.

2.5 FDTD 仿真模拟

基于 FDTD 方法对 $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ /AAO 结构进行了数值模拟, 从 AAO 的 SEM 表征结果中获得了 AAO 的结构参数. 仿真采用平面波光源 (plane wave) 波长范围 400—1200 nm, UCNPs 折射率来自文献 [12], Al_2O_3 和 Al 介电常数均来自文献 [21]. 周围环境折射率为 1 (空气), 该结构沿 x, y 方向上采用周期性 (periodic) 边界条件、沿 z 方向采用完美匹配层 (perfectly matched layer, PML) 边界条件, Mesh 精度为 5 nm. 在上述基础上将平面波类型 (plane wave type) 由周期性 (periodic) 边界条件改变为宽带定角光源技术 (broadband fixed angle source technique, BFAST), 改变入射光的 θ 角以探讨斜入射的情况.

3 结果与讨论

图 1(a) 给出了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的 SEM 图, 结果表明 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 颗粒直径均为 35 nm, 颗粒大小均匀, 插图显示了波长 980 nm 激发下 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 甲苯溶液的发光照片. 为了更清晰地观察 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 颗粒的形貌特征, 通过图 1(b) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的 TEM 图可知 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 颗粒具有六角形特征, 颗粒均匀一致, 粒径大小约为 35 nm, 这与 SEM 表征结果一致. 图 1(c) 为 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的 HRTEM 图, 根据 HRTEM 图计算晶格间距为 0.53 nm, 对应于 $\beta\text{-NaYF}_4$ 的 $\{10\bar{1}0\}$ 晶面组的 d 值^[22]. 插图显示了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的选区电子衍射图 (selected area electron diffraction, SAED) 与 $\beta\text{-NaYF}_4$ 结构一致, 表明了样品的单晶特性. 此外, 由图 1(d) XRD 结果可知, 共沉淀法制备的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 各个离子组分均包含在内, XRD 衍射峰与标准卡 (JCPDS 28-1192) 位置一致, 结果表明 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 具有六方晶相的结构特征. 图 1(e) 为 AAO 的 SEM 图, 通过 SEM 表征结果表明 AAO 的孔径

和孔间距分别为 88 nm 和 100 nm, 且 AAO 孔径大小均匀, 周期性良好. 图 1(f) 为 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{AAO}$ 的 SEM 图, 结果显示 UCNP 可以有效地填充进 AAO 孔洞中. 图 1(g) 是根据图 1(f) 中的 SEM 表征结果绘制的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{AAO}$ 的结构示意图.

研究了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{AAO}$ 的上转换发光强度, 通过对比参考样品 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{Al}$ 发现 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{AAO}$ 的绿光增强了 9.0 倍, 红光增强了 4.4 倍, 增强光谱图如图 2(a) 所示. 同时在 980 nm 激发下还测得了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{AAO}$ 和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{Al}$ 的不同激发功率密度 P 下的上转换发光强度 I_{ucl} , 其结果如图 2(b), (c) 所示. 研究表明, I_{ucl} 和 P 满足此关系式: $I_{\text{ucl}} \propto P^n$, 式中 n 为发射过程中的光子数量, 可用双对数拟合曲线斜率表示^[23]. 从图 2(b), (c) 可以看出, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{Al}$ 与 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{AAO}$ 的绿光 (540 nm) 和红光 (650 nm) 的功率密度曲线斜率均在 2 附近, 证明两种样品的红光和绿光的发射都为双光子吸收过程, 与上转换发射机制吻合. 但图 2(b), (c) 功率密度曲线斜率略大于 2, 这可归因于 980 nm 激光照射下光热效应^[24].

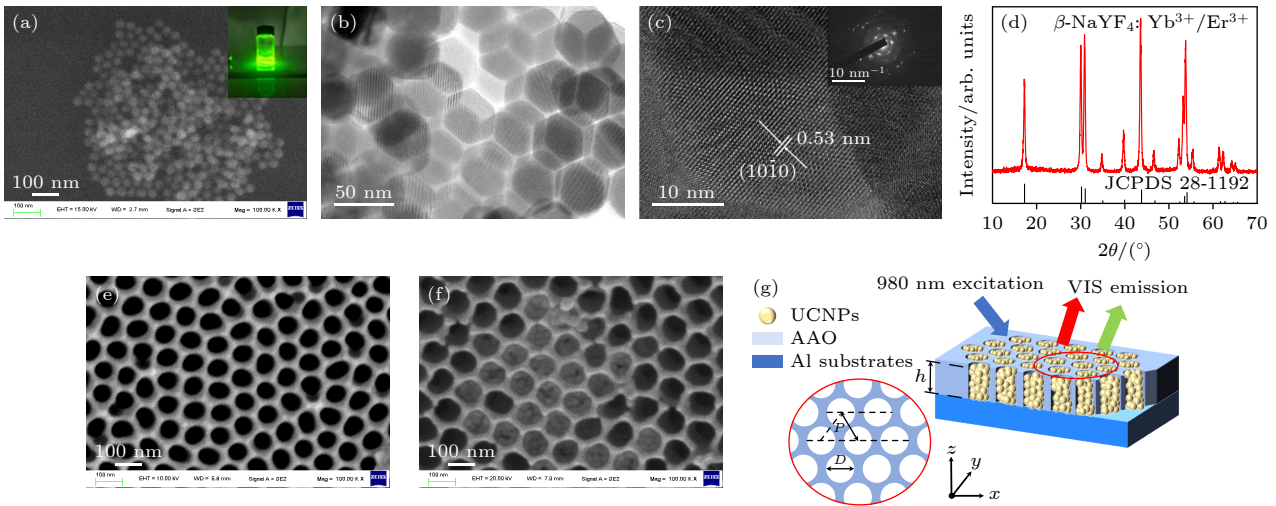


图 1 (a) $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ SEM 图, 插图显示 980 nm 激光激发下纳米颗粒溶液的上转换发光照片; (b) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的 TEM 图; (c) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的 HRTEM 图, 插图显示 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的 SAED 图; (d) $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ XRD 谱图; (e) 氧化电压 40 V 二次氧化时间 30 min 得 $D = 88$ nm, $P = 100$ nm AAO 的 SEM 图; (f) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 填充 AAO 孔道结构 SEM 图; (g) 结构示意图

Fig. 1. (a) Scanning electron microscope image of $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, where the inset is up-conversion luminescence photo of nano-particle solution under 980 nm laser excitation; (b) TEM diagram of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$; (c) HRTEM diagram of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, illustration showing SAED diagram of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$; (d) $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ X-ray diffraction pattern; (e) the SEM images of $D = 88$ nm, $P = 100$ nm AAO obtained by oxidation voltage of 40 V and secondary oxidation time of 30 min; (f) SEM image of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ filled AAO pore structure; (g) structural diagram.

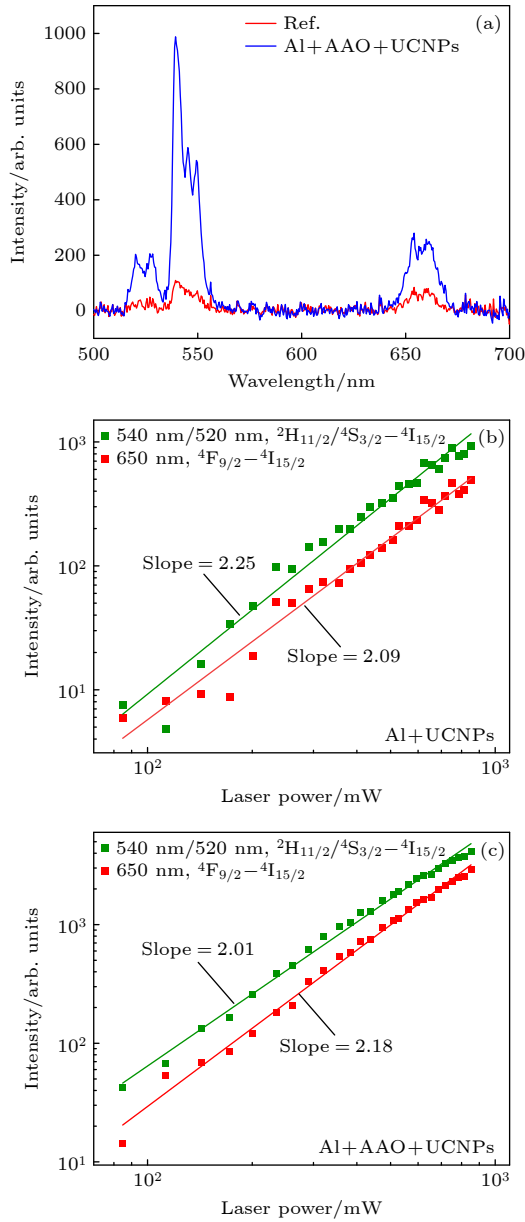


图 2 (a) 增强光谱图; (b) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{Al}$ 功率密度曲线; (c) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{AAO}$ 功率密度曲线

Fig. 2. (a) Enhanced spectral diagram; (b) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{Al}$ power density curve; (c) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{AAO}$ power density curve.

为了更好探究 AAO 增强 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 上转换发光的主要机制, 本文利用 FDTD 方法对 AAO 增强 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 进行模拟计算. 图 3(a) 为在空气环境下 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 置于 AAO 孔道当中的吸收光谱图, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{AAO}$ 在波长 980 nm 处存在一个吸收峰, 峰值为 13.8%. 样品吸收率 A 由公式 $A = 1 - R - T$ 定义, 其中 R 为反射, T 为透射. 接着研究 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{AAO}$ 在此吸收峰下的电场分布, 其结果如图 3(b)

所示. 由图 3(b) 可知, 在 980 nm 波长下, AAO 孔道 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 所在位置的电磁场得到增强, 产生这种现象可归因于局域表面等离子共振的产生. 目前理论研究表明, 上转换发光增强对增强因子 EF 具有 4 次方 ($|E/E_0|^4$) 的依赖性, 而不是平方 ($|E/E_0|^2$) 的依赖性^[9,25]. 由此可知, AAO 孔道的增强因子 $|E|^2/|E_0|^2$ 为 3.8, 其 EF 在理论上可达到 14.4 倍, 其中 $|E|$ 和 $|E_0|$ 是激发电场强度和入射电场强度. 综上所述, AAO 增强 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 发光的主要作用机制为局域表面等离子共振效应.

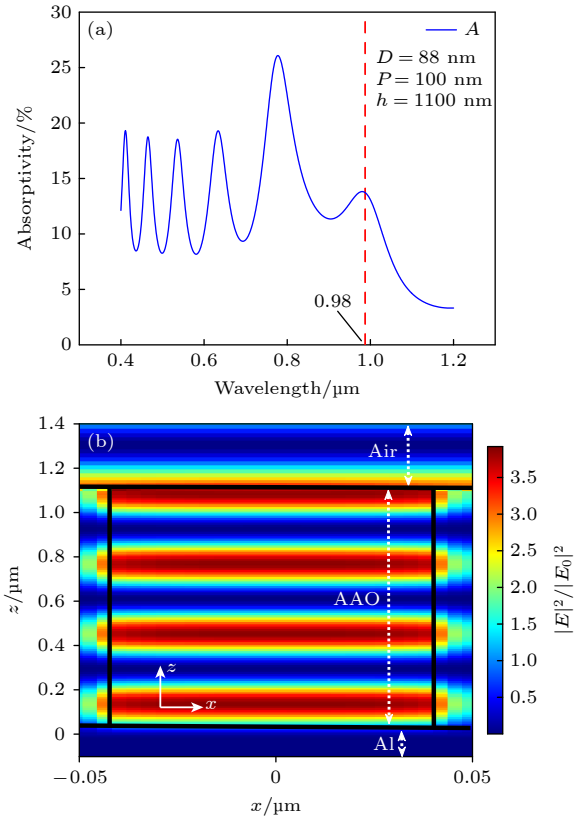


图 3 (a) 吸收光谱图; (b) 波长 980 nm 近场增强图像

Fig. 3. (a) Absorption spectrogram; (b) near-field enhancement image with wavelength 980 nm.

在上述实验的基础上, 又研究了波长 980 nm 激发光源不同入射角对 AAO 增强 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 发光强度的影响. 图 4(a) 为测试光路示意图, 设定激发光源与法线的夹角为入射角 θ , 通过旋转 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{AAO}$ 样品以达到改变激发光源入射角 θ 的目的. 图 4(b) 为不同激发光源入射角度下的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{AAO}$ 的红绿光的上转换发光强度曲线. 由图 4(b) 可知, 随着激发光源入射角的增大, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{AAO}$ 的红绿光

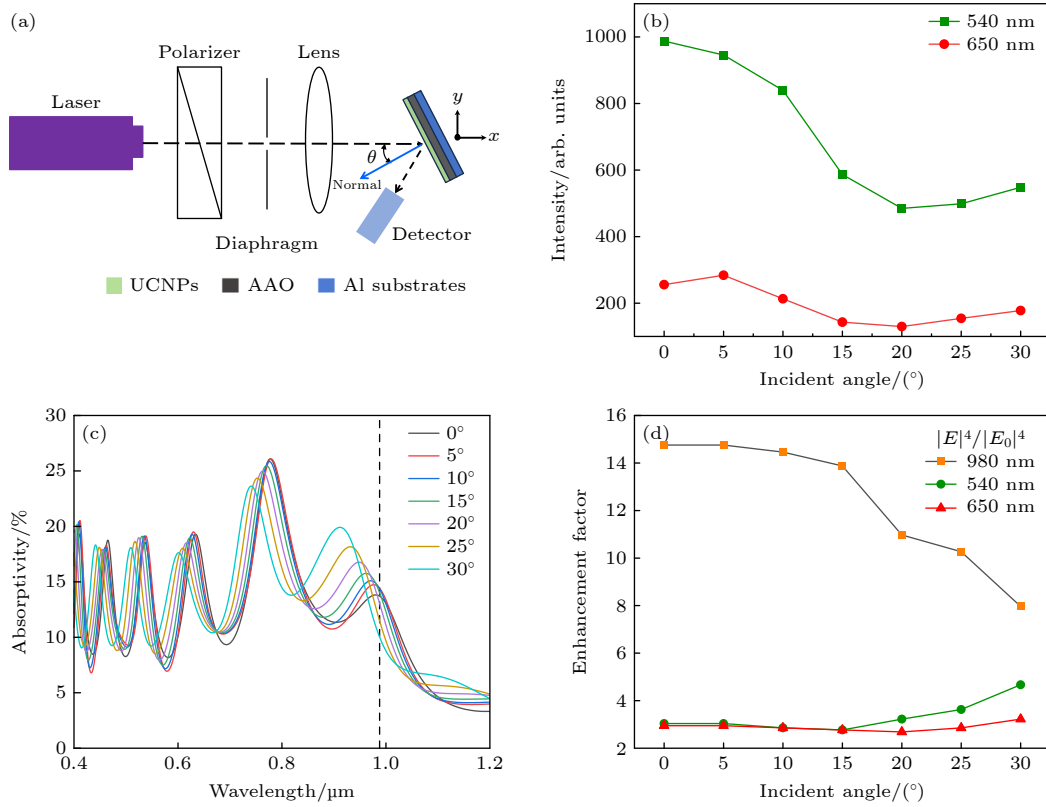


图 4 (a) 测试光路示意图; (b) AAO 增强 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 的红绿上转换发光对入射角度的依赖关系; (c) FDTD 仿真模拟计算不同入射角下 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ /AAO 吸收曲线; (d) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ /AAO 的 980 nm, 650 nm, 540 nm 电场增强因子与入射角度的关系

Fig. 4. (a) Test optical path schematic; (b) the dependence of the red-green up-conversion luminescence of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ /AAO on the angle of incidence; (c) the absorption curves of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ /AAO at different incidence angles calculated by FDTD simulation; (d) 980 nm, 650 nm, 540 nm electric field enhancement factor vs. incidence angle curve of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ /AAO.

上转换发光强度整体出现先降低后略微升高的趋势, 绿光的发光强度始终强于红光, 当 $\theta = 5^\circ$ 时, 红光出现了增强. 为了解释此变化趋势, 利用 FDTD 方法计算了激发光源不同入射角度下 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ /AAO 的吸收曲线. 由图 4(c) 吸收曲线可知, 当 $\theta = 5^\circ$ 时 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ /AAO 对 650 nm 发射峰有一定的共振增强作用, 导致红光出现了略微的增强. $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 发光增强不仅与激发波长 (980 nm) 共振耦合有关, 也与发射波长 (540 nm, 650 nm) 的共振耦合相关. 因此探究激发波长 (980 nm) 和发射波长 (540 nm, 650 nm) 下的 AAO 孔道电场增强因子与光源入射角的关系. 如图 4(d) 所示, 对于 980 nm 波长下 AAO 的电场增强因子随入射角的增大有所下降趋势; 当入射角大于 15° 时, 540 nm 和 650 nm 波长 AAO 孔道的电场增强因子随着入射角的增大有明显的增大. 结合图 4(b), 当入射角大于 20° 时, 540 nm 和 650 nm 电场强度对上转换发光强度起主要调制作用. 通过实验与仿

真结果来看 AAO 孔道结构中的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 发光对激发光源入射角度存在一定的依赖关系, 对红绿光的增强强度起到了一定的调制作用.

4 结 论

本文制备了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ /AAO 结构, 在近红外 980 nm 激发光源激发下, 相对于 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ /Al 上转换发光强度, 其绿光和红光分别增强了 9.0 倍和 4.4 倍. 利用 FDTD 方法模拟计算证实了 AAO 增强 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 发光的主要机制为局域表面等离子共振效应. 同时发现 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ /AAO 上转换发光强度受激发光源入射角的影响, 并运用 FDTD 方法进行探究, 发现入射角小于 20° 时, 980 nm 电场强度对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 发光强度起主要作用, 当入射角大于 20° 时, 540 nm 和 650 nm 电场强度对 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 发光强度起主要作用. 综上, 此研究结果为 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$,

Er³⁺在医疗成像、太阳能电池以及防伪等领域的相关应用提供了新思路.

参考文献

- [1] Haase M, Schäfer H 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 5808
- [2] Shao B, Yang Z W, Li J, Yang J Z, Wang Y D, Qiu J B, Song Z G 2017 *Opt. Mater. Express* **7** 1188
- [3] Zhang J, Shen H O, Guo W, Wang S H, Zhu C T, Xue F, Hou J F, Su H Q, Yuan Z B 2013 *J. Power Sources* **226** 47
- [4] He L, Dragavon J, Cho S, Mao C, Yildirim A, Ma K, Chattaraj R, Goodwin A P, Park W, Cha J N 2016 *J. Mater. Chem. B* **4** 4455
- [5] Kumar A, Tiwari S P, Esteves Da Silva J C G, Kumar K 2018 *Laser Phys. Lett.* **15** 075901
- [6] Janjua R A, Iqbal O, Ahmed M A, Al-Kahtani A A, Saeed S, Imran M, Wattoo A G 2021 *RSC Adv.* **11** 20746
- [7] Chen D, Huang P 2014 *Dalton Trans.* **43** 11299
- [8] Zhu W, Wu Q, Zhao S, Liang Z, Yang Y, Zhang J, Xu Z 2016 *Opt. Mater. Express* **6** 3001
- [9] Gao W, Dong J, Wang R B, Wang Z J, Zheng H R 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 084205 (in Chinese) [高伟, 董军, 王瑞博, 王朝晋, 郑海荣 2016 物理学报 **65** 084205]
- [10] Niu W, Su L T, Chen R, Chen H, Wang Y, Palaniappan A, Sun H, Yoong Tok A I 2014 *Nanoscale* **6** 817
- [11] Xu W, Zhu Y, Chen X, Wang J, Tao L, Xu S, Liu T, Song H 2013 *Nano Res.* **6** 795
- [12] Wang H, Zhan S, Wu X, Wu L, Liu Y 2021 *RSC Adv.* **11** 565
- [13] Gao W, Wang B Y, Han Q Y, Han S S, Cheng X T, Zhang C X, Sun Z Y, Liu L, Yan X W, Wang Y K, Dong J 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 184213 (in Chinese) [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 2020 物理学报 **69** 184213]
- [14] Verhagen E, Kuipers L, Polman A 2009 *Opt. Express* **17** 14586
- [15] Saboktakin M, Ye X, Chettiar U K, Engheta N, Murray C B, Kagan C R 2013 *ACS Nano* **7** 7186
- [16] Chu A, He H, Yin Z, Peng R, Yang H, Gao X, Luo D, Chen R, Xing G, Liu Y J 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 1292
- [17] Xue Y X, Rong Y Y, Ma Q, Pan C D, Chen L X, Wu E, Wu B T 2017 *Acta Opt. Sin.* **37** 0724002 (in Chinese) [薛映仙, 戎有英, 马强, 潘诚达, 陈凌霄, 武愕, 吴伯涛 2017 光学学报 **37** 0724002]
- [18] Yin D, Wang C, Ouyang J, Zhang X, Jiao Z, Feng Y, Song K, Liu B, Cao X, Zhang L, Han Y, Wu M 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 18480
- [19] Yuan P, Lee Y H, Gnanasammandhan M K, Guan Z, Zhang Y, Xu Q H 2012 *Nanoscale* **4** 5132
- [20] Sen L Y 2012 *Ph. D. Dissertation* (Guangzhou: South China University of Technology of China) (in Chinese) [刘忆森 2012 博士学位论文 (广州: 华南理工大学)]
- [21] Smith D Y, Shiles E, Inokuti M, Palik E D 1997 *Handbook of Optical Constants of Solids* (Burlington: Academic Press) pp369–406
- [22] Li C, Quan Z, Yang P, Huang S, Lian H, Lin J 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 13395
- [23] Tang H, Xu Y, Cheng X 2020 *J. Solid State Chem.* **285** 121229
- [24] Bhiri N M, Dammak M, Carvajal J J, Aguiló M, Díaz F, Pujol M C 2022 *Mater. Res. Bull.* **151** 111801
- [25] Zhan S, Wu X, Tan C, Xiong J, Hu S, Hu J, Wu S, Gao Y, Liu Y 2018 *J. Alloys Compd.* **735** 372

Enhancement of $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ up-conversion luminescence based on anodized alumina template*

Mu Li-Peng¹⁾ Zhou Yao¹⁾ Zhao Jian-Xing¹⁾ Wang Li¹⁾

Jiang Li³⁾ Zhou Jian-Hong^{1)2)†}

1) (School of Photoelectric Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

2) (Key Laboratory of Optoelectric Measurement and Optical Information Transmission Technology of Ministry of Education, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

3) (Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 30 August 2023; revised manuscript received 16 October 2023)

Abstract

Up-conversion nanoparticle (UCNP) can collect near-infrared (NIR) light and convert it into visible light. Therefore, UCNPs have potential applications in fields such as biomedicine, anti-counterfeiting, and solar cells. However, the efficiency of traditional UCNP in the above-mentioned fields is relatively low, greatly limiting its use in related fields. Therefore, enhancing the up-conversion luminescence intensity of up-conversion nanoparticles is particularly important and urgently needed. In this work, anodic alumina templates are used to enhance the luminescence intensity of up-conversion nanocrystals. $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ with a diameter of 35 nm is prepared by using co-precipitation method. Single pass AAO templates with pore size and pore spacing of 88 nm and 100 nm are prepared by using two-step anodization method. Finally, $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{AAO}$ composite structures are formed by using spin coating method. The red green light emission intensity of $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{AAO}$ sample can increase 4.4 and 9.0 times that of $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{Al}$ reference sample, respectively. The enhancement mechanism is explored by using the finite difference time domain method, and the results show that the primary source of enhancement is the localized surface plasmon resonance effect of the pores in the anodic alumina template. At the same time, the relationship between the up-conversion luminescence intensity of $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{AAO}$ sample and the incident angle is investigated. The experimental results show that as the incident angle increases, the luminescence intensity of the red and green light of $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{AAO}$ samples first decrease and then increase. Due to the coupling of the local surface plasmon resonance with the excitation wavelength and emission wavelength, the up-conversion luminescence intensity of the sample can be affected. The relationship of AAO channel enhancement factor with incident angle at excitation wavelength and emission wavelength is studied by using the finite difference time domain method. The results indicate that as the incident angle increases, the enhancement factor at the excitation wavelength decreases, while the enhancement factor at the emission wavelength increases after being illuminated at an incident angle of 15° . Therefore, when the incident angle is less than 20° , the electric field intensity at 980 nm dominates, but when it is greater than 20° , the electric field intensity at 540 nm and 650 nm takes precedence. The above results provide a reference for putting them into practical applications in the fields of anti-counterfeiting and solar cells.

Keywords: up-conversion luminescence, anodized aluminum, local surface plasmon resonance, finite-difference time-domain solutions

PACS: 78.55.-m, 33.50.Dq

DOI: [10.7498/aps.73.20231405](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231405)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12274042) and “111” Program (Grant Nos. D21009, D17017).

† Corresponding author. E-mail: zjh@cust.edu.cn

基于阳极氧化铝模板增强 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 上转换发光研究

慕立鹏 周姚 赵建行 王丽 蒋礼 周见红

Enhancement of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ up-conversion luminescence based on anodized alumina template

Mu Li-Peng Zhou Yao Zhao Jian-Xing Wang Li Jiang Li Zhou Jian-Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 037803 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231405

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231405>

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

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

物理学报. 2020, 69(18): 184213 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200575>

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>

构建 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Ce}^{3+}@ \text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 纳米核壳结构增强 Ho^{3+} 离子的上转换红光发射

Enhancing red upconversion emission of Ho^{3+} ions through constructing $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Ce}^{3+}@ \text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ core-shell structures

物理学报. 2021, 70(15): 154208 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210118>

试验优化设计 $\text{GdTaO}_4:\text{RE}/\text{Yb}$ (RE=Tm, Er)荧光粉制备及上转换发光特性研究

Preparation and upconversion luminescence properties of $\text{GdTaO}_4:\text{RE}/\text{Yb}$ (RE=Tm, Er) phosphor through experimental optimization design

物理学报. 2022, 71(16): 163301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220474>

Ho^{3+} 离子掺杂单颗粒氟化物微米核壳结构的上转换发光特性

Upconversion luminescence characteristics of Ho^{3+} ion doped single-particle fluoride micron core-shell structure

物理学报. 2022, 71(3): 034207 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211719>

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>