

纳米银米表面等离子激元增强上转换发光

杨 扬^{#1} 王 月^{#2} 丛 妍^{*2} 陈泳岐² 黄云冲²

(¹宁波工程学院,微纳材料与器件创新研究院,宁波 315211)

(²大连民族大学物理与材料工程学院,国家民委新能源与稀土资源利用重点实验室,大连 116600)

摘要: 上转换纳米发光材料因发光效率普遍较低限制了其在应用领域的进一步发展。利用贵金属的局域表面等离子体共振特性调控发射体的局域场成为提高上转换纳米粒子发光性能的有效途径之一。在这个工作中,我们利用合成工艺简单的贵金属米状结构,通过调控上转换纳米颗粒周围的局域场,实现了上转换发光强度的大幅提高。结合三维有限元方法研究了在实际薄膜中Ag米之间可能出现的不同接触方式对所产生的局域场增强效果的影响,同时证实这种局域等离激元耦合所引起的电磁场增强是提高上转换发光性能的重要因素,并且获得了上转换发光将近百倍的增强效果。最后,通过调控等离子层和发光层的厚度,实现上转换发光性能的进一步优化。

关键词: 纳米Ag米; NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺; 等离激元共振

中图分类号: O482.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2022)05-0829-07

DOI: 10.11862/CJIC.2022.084

Surface Plasmon-Enhanced Upconversion Luminescence Properties of Silver Nano-rices

YANG Yang^{#1} WANG Yue^{#2} CONG Yan^{*2} CHEN Yong-Qi² HUANG Yun-Chong²

(¹*Institute of Micro/Nano Materials and Devices, Ningbo University of Technology, Ningbo, Zhejiang 315211, China*)

(²*Key Laboratory of New Energy and Rare Earth Resource Utilization of State Ethnic Affairs Commission, School of Physics & Materials Engineering, Dalian Minzu University, Dalian, Liaoning 116600, China*)

Abstract: Upconversion nanoparticles have been limited to further development in the field of application due to their low luminescence efficiency. Surface plasmon modulation using noble metal has been developed as an effective way to enhance upconversion luminescence. In this work, the noble metal ricelike structure with a simple synthetic procedure was obtained through regulating the localized electric field around upconversion nanoparticles for improving upconversion luminescence intensity. The 3D finite element method was employed to investigate the effect of the different contact modes between Ag rices in the actual films on induced localized electric field enhancement. Further, this enhancement effect caused by plasmon-coupling is a crucial contribution in this upconversion-modulated system. And the upconversion intensity improvement of nearly 100 times was acquired. Finally, the upconversion luminescence performance can be further optimized by adjusting the thickness of the plasmonic layer and luminescence layer.

Keywords: Ag nano-rices; NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺; plasmon resonance effect

收稿日期:2021-11-05。收修改稿日期:2022-02-09。

国家自然科学基金(No.11874055)、辽宁省自然科学基金(No.20180550070, 2020MS133)、辽宁省振兴人才计划(No.XLYC1902113)和辽宁省科技计划项目(No.2020JH2/10100012)资助。

[#]共同第一作者。

^{*}通信联系人。E-mail: congyan@dlmu.edu.cn

0 引言

近年来,稀土掺杂上转换发光纳米材料由于具有无毒、光稳定性好以及发光带窄且可调等优点,在生物成像、太阳能电池、光学温度传感和光催化等领域的研究得到了广泛关注^[1-6]。然而,稀土掺杂的上转换纳米材料具有较小的吸收截面和较大的比表面积存在发光效率较低的显著缺陷。迄今为止,实现高效上转换发光效率的常见策略包括基质和掺杂离子浓度的调节、纳米材料的尺寸和形貌及表面调控、核壳结构的构建以及局域场的调制等^[7-13]。其中利用局域电磁场调控实现稀土掺杂上转换发光效率的增强成为一种有效途径。当入射光作用于金属纳米颗粒表面时,能够在颗粒表面激励电子产生集体振荡,在这种共振频率下,金属纳米颗粒诱导的表面等离激元能够将入射光的能量局域在表面的亚波长区域范围内,从而有效实现周围局域电场的放大^[14-15]。大量研究表明金属纳米颗粒的表面等离激元特性会受颗粒尺寸、形貌、周围环境等因素的影响^[16-20]。

贵金属纳米棒因具有较强的表面等离激元共振特性,在局域场增强上转换发光方面得到了广泛的关注^[21-22],其中短轴共振的横向模式对纳米棒的尺寸变化相对不敏感,长轴共振的纵向模式与纳米棒的长径比线性相关。与纳米棒状结构的偶极纵向模式不同的是,准一维纳米Ag米状结构表现出高阶共振的多极纵向模式,由于辐射阻尼较小,高阶共振峰的线宽相对更窄。随着纳米颗粒长度的增加,多阶等离子体共振峰发生红移,共振阶数越高,移动速率越小^[23-24]。我们采用多元醇还原法制备了贵金属纳米Ag米,对其形貌和光学性能进行了表征,并利用三维有限元法(3D-FEM)模拟了在共振激发下不同接触方式的Ag米之间的等离激元耦合效果,进一步通过实验调控发射体周围局域场的最佳作用效果,最终实现了上转换发光强度的极大增强。

1 实验部分

1.1 样品制备

$\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 上转换纳米颗粒($\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 的掺杂浓度分别为20%、1%)通过高温热解过程制备。将六水合氯化钇、六水合氯化镱、六水合氯化铥按化学计量比加入到盛有6 mL油酸和15 mL十八烯的三口烧瓶中混合,抽真空30 min,加热到150℃并

保持20 min后降至室温。随后将提前配好的溶有氟化铵和氢氧化钠的甲醇溶液通过注射泵匀速逐滴加入上述溶液中,通氩气30 min后再将温度升至80℃保温1.5 h排除甲醇,最后,提高温度至305℃反应1.5 h,冷却降至室温,用环己烷/乙醇(1:3, V/V)离心洗涤3次,最终得到 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 纳米粒子。

贵金属纳米Ag米采用多元醇还原法制备。取10 mL的聚乙二醇加入到100 mL的圆底烧瓶中,在搅拌过程中滴入2 mL的 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 聚乙烯醇吡咯烷酮溶液,以及0.2 mL新配制的 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸银溶液,匀速搅拌10~30 min,将圆底烧瓶移到113℃的油浴锅中,磁力搅拌8 h后,冷却降至室温。用无水乙醇反复离心洗涤3~4次,得到纳米Ag米。

$\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 薄膜、纳米Ag米薄膜、 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}/\text{Ag}$ 复合薄膜:将导电玻璃FTO浸没在分散着一定浓度 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 溶液的10 mL环己烷溶液的玻璃瓶中,将玻璃瓶移入烘箱50℃保温6 h,进行简单自组装过程得到 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 薄膜。另外将导电玻璃FTO浸没在分散着一定浓度纳米Ag米溶液的10 mL乙醇溶液的玻璃瓶中,将玻璃瓶移入烘箱50℃保温6 h,进行简单自组装过程得到纳米Ag米薄膜。随后将纳米Ag米薄膜浸没在分散着一定浓度 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 溶液的10 mL环己烷溶液的玻璃瓶中,将玻璃瓶移入烘箱50℃保温6 h,进行简单自组装过程得到 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}/\text{Ag}$ 复合薄膜。

1.2 样品表征

采用日立S-4800场发射扫描电子显微镜(SEM)分析样品的尺寸和形貌,电镜电子加速电压5 kV,二次电子成像分辨率2 nm。采用Lambda 750紫外可见近红外分光光度计对样品的消光性能进行检测。上转换光谱由Olympus ix71倒置显微镜和Jobin Yvon iHR550单色仪联合采集。

1.3 理论计算

通过3D-FEM模拟,对所有样本模型进行了理论计算。模拟样品模型位于折射率为1的均匀介质中。在980 nm激发光的激发下,计算纳米Ag米(直径 $D_2=450\text{ nm}$, $D_3=50\text{ nm}$)不同接触方式的局域电磁场,且2个Ag米间的距离设置为3 nm。外边界散射用一个完美的匹配层(PML)来最小化。将模拟样品模型置于 x - z 平面上,入射光在 z 方向上以 $1\text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$ 的电磁波振幅极化,在 y 方向上传播。

2 结果与讨论

上转换纳米颗粒通过简单自组装法构成的 NaYF_4 纳米薄膜的俯视形貌如图1a所示,由图中可以看出 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 呈现出规则的球状形貌,组装后的颗粒分散不团聚,形貌规则统一,粒径尺寸均匀,纳米球的平均直径为30 nm。从图1b的纳米Ag米自组装薄膜俯视电镜图可以看出,通过多元醇还原法得到的贵金属Ag纳米结构为长度450 nm、直径50 nm的双梭形米状结构,在组装后没有出现堆叠,表现出相对平整的紧密排布,有利于上转换纳米颗粒的沉积。随后,采用同样的方式将 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 随机组装在纳米Ag米薄膜表面,得到 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}/\text{Ag}$ 复合发光薄膜。图1c显示了复合薄膜的截面形貌,可以看到,复合后薄膜的厚度约为120 nm,表面平坦。由于构成发光层的 NaYF_4 和等离子体层的纳米Ag米颗粒尺寸差异较大,较小的 NaYF_4 粒子在Ag米表面形成一薄层的覆盖,因此从电镜的截面图中观察其层状结构并不明显。进

一步结合复合薄膜的局域放大俯视电镜图,可以清晰地观察到 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 发光纳米颗粒的形貌,并且透过发光层仍能看到被覆盖的Ag米的形貌。这种 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 纳米颗粒薄层均匀地铺设在Ag米表面的结构,很大程度上保证了发光体处于贵金属等离子体局域场的有效作用距离。纳米Ag米的表面等离子激元共振特性则通过图1d消光光谱可以看到,由于类棒状结构,Ag米消光特性表现为峰位约380 nm的横向等离子体共振和纵向等离子体共振。值得注意的是,纵向共振模式是由峰值约为1 450 nm的偶极纵向共振,以及从可见光区一直延伸到近红外光区的多个高阶纵向共振构成,其中近红外区域的消光峰来源于偏振方向平行于长轴的电场(纵向电场),而紫外区域的峰来源于偏振方向垂直于长轴的电场(横向电场)^[25]。

当入射光作用于贵金属纳米Ag米时,Ag米周围形成局域表面等离子激元,产生局域场,并在表面附近形成高电场强度的“热点”,这种“热点”能有效地增强邻近的稀土离子掺杂的上转换发光^[26-27]。

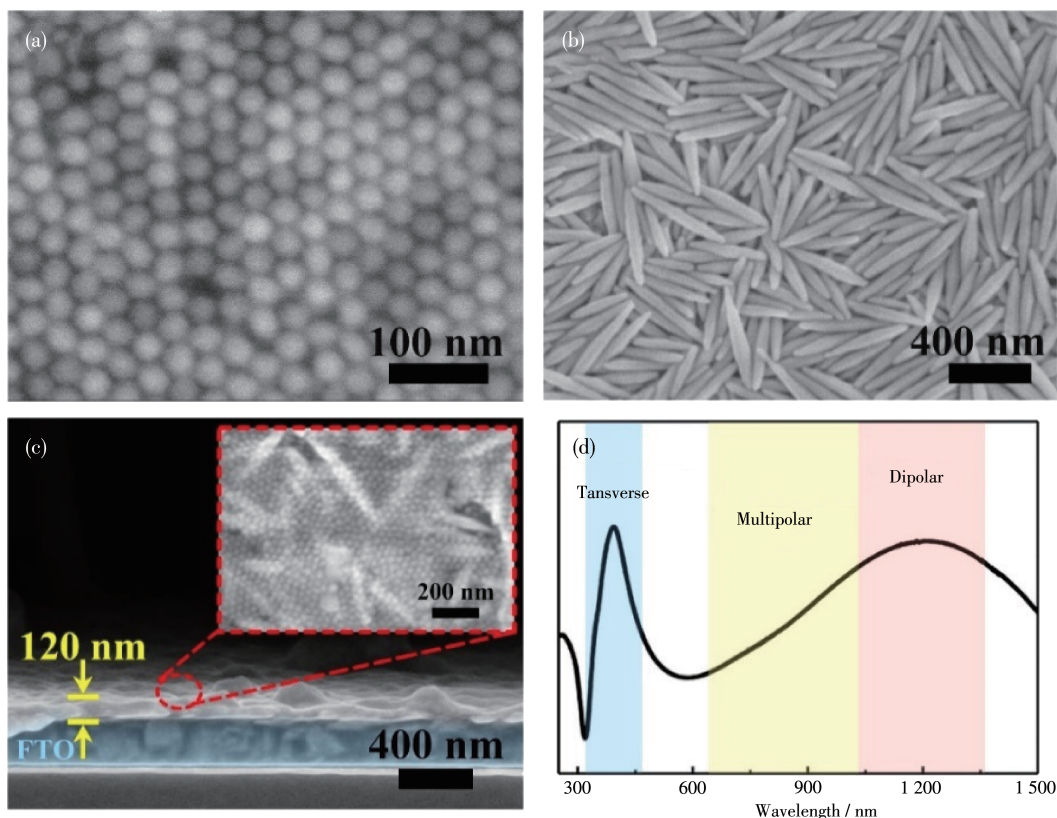


图1 (a) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 薄膜和(b) 纳米Ag米薄膜的俯视SEM图; (c) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}/\text{Ag}$ 薄膜的截面SEM图和俯视SEM局部放大图; (d) 纳米Ag米的消光光谱图

Fig.1 Top views of SEM images of (a) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ film and (b) Ag nano-rices film; (c) Side view and locally magnified top view of SEM image of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}/\text{Ag}$ film; (d) Extinction spectrum of Ag nano-rices

为了更深入地理解纳米 Ag 米表面等离子共振特性诱导的周围局域场变化,我们采用 3D-FEM 方法模拟了在 980 nm 激发下的单独 Ag 米在不同电场方向下的局域电磁场分布情况,其中入射光是垂直于 y 轴入射,并沿 z 轴偏振,如图 2 所示。通过计算可以发现当 Ag 米处于横向电场时,颗粒周围的电磁场强度($|E|^2/|E_0|^2$)可以增加原来的 5.31 倍。值得注意的是,当 Ag 米处于纵向电场时,Ag 纳米颗粒的近场分布表现出一个很强的类偶极等离子体共振特性,并在 2 个长尖端“热点”附近获得 268 倍的电磁场强度提高。

为了更好地研究等离子体层对邻近上转换纳米颗粒周围的局域光场的影响,模拟计算了相互临近的 Ag 米之间可能形成的等离激元耦合作用。如图 3 所示,我们把 Ag 米之间接触的相对位置大致分为 3 种接触模式:(a) 并排接触、(b) 交叉接触和 (c) 尖端接触。根据前面提到的单独 Ag 米的电磁场特点,对比不同接触类型的局域电磁场强度分布可以发

现,当 Ag 米模型处于横向电场时,45° 的交叉接触(360 倍)相较于并排接触模式(69.4 倍)和尖端接触模式(17.3 倍)表现出更显著的电磁场增强。当 Ag 米模型处于纵向电场时,Ag 米之间的等离激元耦合作用显著提高,此时尖端接触类型即在 Ag 与 Ag 尖端接触界面对应的“热点”处实现最大局域场增强,可以达到 5 个数量级的增强,远大于处于纵向电场的并排接触(626 倍)和 90° 的交叉接触(441 倍)。对比不同接触类型的局域电磁场强度分布可以看出,当纳米 Ag 米模型处于纵向电场占主导的环境下,能够表现出相对显著的局域场增强,并且此时尖端接触的最大电场增强效果也证实了“热点”处的最佳接触模式。根据模拟增强的电磁场结果我们可以推测,随机分布组装在 FTO 基底上的具有超宽局域表面等离激元特性的纳米 Ag 米之间会发生表面等离激元的耦合,对近红外入射光 980 nm 有强烈的聚焦和放大作用,通过共振将能量传递给上转换纳米颗粒,这种增强的局域场有利于提高上转换发光强度。

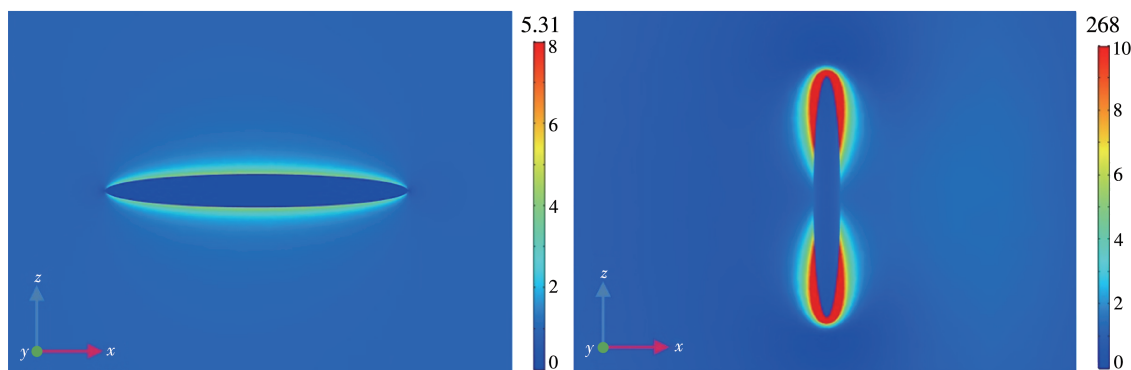


图 2 980 nm 激发下的单个纳米 Ag 米的局域电磁场分布

Fig.2 Localized electromagnetic field distribution of single Ag nano-rice on different electric field direction under 980 nm excitation

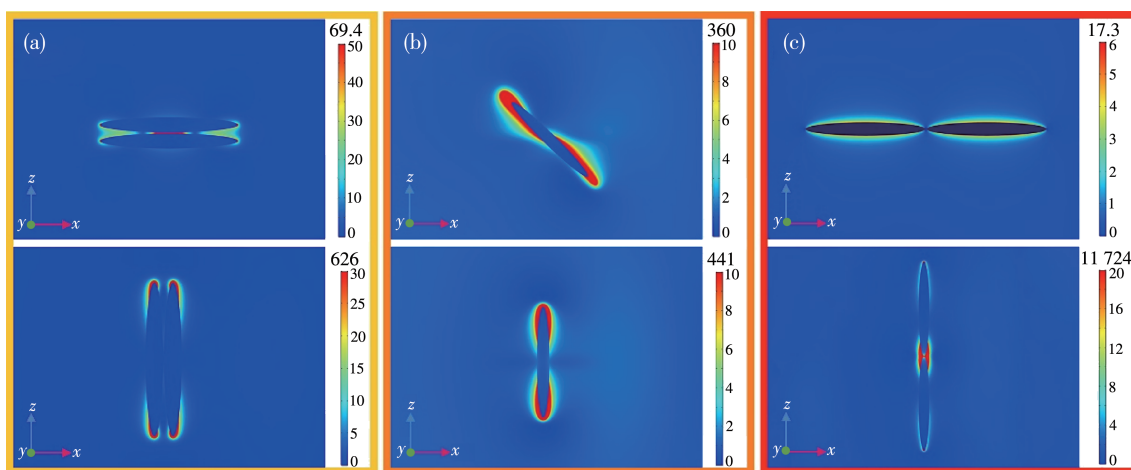


图 3 980 nm 激发下纳米 Ag 米之间的不同接触模式的局域电磁场分布

Fig.3 Localized electromagnetic field distribution between Ag nano-rices with different contact modes under 980 nm excitation

为了可以更直观地了解纳米 Ag 米粒子在形成 Ag 米薄膜后实际的局域场增强情况,根据电镜图 1b 所示的 Ag 米薄膜中 Ag 米随机分布情况,模拟计算了在 980 nm 激发下相互临近的多个 Ag 米之间可能形成的等离激元耦合作用。如图 4 所示,我们可以看到 Ag 米在形成薄膜后,电场分布较为随机,Ag 米间出现了不同接触方式,并产生了不同强度的电场耦合效应,接触热点处最大电场强度增强 6 个数量级左右,多个粒子间等离激元耦合作用效果明显,所以 Ag 米薄膜的电场增强效果远大于单独的 Ag 米粒子,多个粒子构成的 Ag 米薄膜能够产生显著的电磁场增强现象。

在本工作中,我们选定 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 作为用来靠近贵金属纳米 Ag 米的上转换发光体模型,结合电磁场仿真结果,研究对比了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 薄膜和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}/\text{Ag}$ 复合薄膜的发光特性。图 5a 为 980 nm 激光激发下 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 的上转换布

居和发射过程的示意图。 Yb^{3+} 离子充当敏化剂,在 980 nm 入射光激发下产生 $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 跃迁,将吸收的能量转移给发光中心 Tm^{3+} 离子的多重能级,分别为 $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ 和 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 跃迁的蓝光发射、 $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ 跃迁的红光发射,其中 1D_2 能级布居为四光子吸收过程, 1G_4 能级布居为三光子吸收过程^[28]。为了保证对比实验的科学性,我们采用同样的实验条件分别在相同尺寸的 FTO 基底和 Ag 薄膜上沉积了相同尺寸(30 nm)、相同浓度的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 纳米颗粒,最终得到 2 种发光薄膜。通过对比 980 nm 激光作用下等离激元复合前后的发光特性可以看到(图 5b),复合薄膜发光光谱的峰形、峰位与 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 薄膜一致,没有发现其他发光峰,说明贵金属的添加没有影响上转换发光过程的本质。同时,由于引入了具有局域表面等离激元效应的纳米 Ag 米层, $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 的上转换发光强度得到了显著提高,这也证实了复合的贵金属纳米结构确实增强了

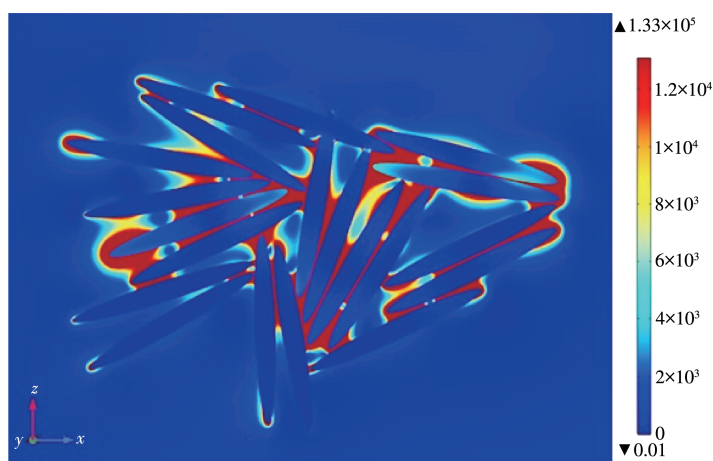


图4 980 nm激发下多个纳米 Ag 米的局域电磁场分布

Fig.4 Localized electromagnetic field distribution of multiple Ag nano-rices under 980 nm excitation

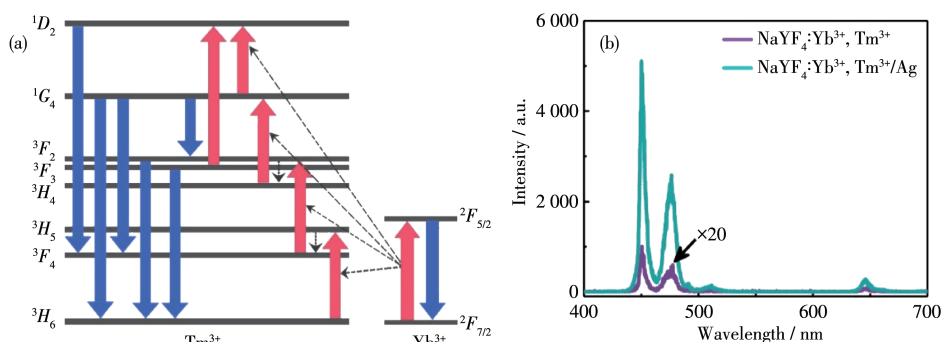


图5 (a) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 上转换发光机理图; (b) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 和 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}/\text{Ag}$ 的发光光谱图

Fig.5 (a) Upconversion luminescence mechanism of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$; (b) Luminescence spectra of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ and $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}/\text{Ag}$

发射体的局域电场,进而实现了发光性能的提升。

考虑到等离子激元增强的近场效应的有效作用距离是有限的(一般小于10 nm),同时根据上转换纳米颗粒在Ag薄膜表面的分布特点(图1c),我们无法直观地通过SEM截面图确定等离子层和发光层的各层厚度,进而准确调节两层间的作用距离来实现局域场的最佳作用效果。因此,为了探究局域场与发光粒子之间的作用距离对荧光增强的影响,我们通过改变组装样品溶液的浓度,实现复合薄膜发光性能的优化。表1给出了980 nm激发下组装不同浓度纳米Ag米溶液的复合发光薄膜在不同发射位置的发光增强倍数,可以看到,当沉积的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 溶液浓度为 $30\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,发光强度随Ag米溶液浓度的增加而提高,并在 $100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时达到最大值,随后发光强度发生猝灭现象,这主要是由于等离子体材料表面载流子共振所带来的热效应大幅度提高。

在确定了制备最佳厚度Ag米层的前驱体溶液

的浓度值($100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)后,我们在相同实验条件下进一步制备了一系列不同 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 溶液浓度的复合发光薄膜。通过表2中给出的发光增强倍数,我们发现当调节 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 溶液浓度为 $40\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时所制备的复合薄膜具有最佳的发光层厚度,可实现最大发光增强效果。也就是说,组装 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}/\text{Ag}$ 薄膜中各层溶液的最佳浓度分别为 $100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag米溶液和 $40\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 溶液,此时发光强度整体增强约89倍,其中发射位置在 $450\text{ nm}(^1D_2\rightarrow^3F_4)$ 处的蓝光增强约105倍,在 $474\text{ nm}(^1G_4\rightarrow^3H_6)$ 处的蓝光增强约90倍,在 $646\text{ nm}(^1G_4\rightarrow^3F_4)$ 处的红光增强约47倍。综上,结合前面的仿真结果,通过实验探究证实了贵金属诱导的电磁场增强确实提高了上转换发光特性,同时优化组装溶液的浓度探究了近场效应对邻近发射体的影响,得到了上转换发光的极大增强效果。

表1 不同Ag米浓度的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}/\text{Ag}$ 薄膜($30\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$)的不同发射位置及整体发光增强倍数

Table 1 Luminescence enhancement factors of different emission peaks and overall in $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}/\text{Ag}$ film ($30\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$) with different Ag nano-rices concentrations

Luminous position / nm	Concentration of Ag nano-rices / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)			
	50	100	150	200
450	39	75	55	50
474	29	74	55	37
645	17	47	37	20
Overall	30	67	49	38

表2 不同 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 浓度的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}/\text{Ag}$ 薄膜($100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag米)的不同发射位置及整体发光增强倍数

Table 2 Luminescence enhancement factors of different emission peaks and overall in $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}/\text{Ag}$ film ($100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag nano-rices) with different $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ concentrations

Luminous position / nm	Concentration of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)				
	20	30	40	50	60
450	37	75	109	79	56
474	41	74	97	77	57
645	19	47	47	61	51
Overall	33	67	89	75	56

3 结论

通过采用多元醇还原法制备了贵金属纳米Ag米,研究了自组装方法得到的薄膜的形貌及光学性质。同时利用3D-FEM手段对纳米Ag米相互之间不同的接触方式所产生的局域电磁场强度进行了

细致的分析。模拟结果表明,当纳米Ag米模型处于纵向电场占主导的环境下,能够表现出局域电磁场5个数量级的大幅度提高。通过复合贵金属纳米Ag米和上转换纳米颗粒 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 构成复合发光薄膜,同时优化发光层与等离子层的厚度,获得了上转换发光强度将近百倍的增强效果。

参考文献:

- [1]Liu Q, Feng W, Yang T S, Yi T, Li F Y. Upconversion Luminescence Imaging of Cells and Small Animals. *Nat. Protoc.*, **2013**,**8**(10):2033-2044
- [2]Han S K, Gu C, Zhao S T, Xu S, Gong M, Li Z Y, Yu S H. Precursor Triggering Synthesis of Self-Coupled Sulfide Polymorphs with Enhanced Photoelectrochemical Properties. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, **138**(39):12913-12919
- [3]He M, Pang X C, Liu X Q, Jiang B B, He Y J, Snaith H, Lin Z Q. Monodisperse Dual-Functional Upconversion Nanoparticles Enabled Near-Infrared Organolead Halide Perovskite Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**,**55**(13):4280-4284
- [4]Deng R R, Qin F, Chen R F, Huang W, Hong M H, Liu X G. Temporal Full-Colour Tuning through Non-Steady-State Upconversion. *Nat. Nanotechnol.*, **2015**,**10**(3):237-242
- [5]Zhang J H, Hao Z D, Li J, Zhang X, Luo Y S, Pan G H. Observation of Efficient Population of the Red-Emitting State from the Green State by Non-multiphonon Relaxation in the Er^{3+} - Yb^{3+} System. *Light Sci. Appl.*, **2015**,**4**:e239
- [6]Liu K C, Zhang Z Y, Shan C X, Feng Z Q, Li J S, Song C L, Bao Y N, Qi X H, Dong B. A Flexible and Superhydrophobic Upconversion-Luminescence Membrane as an Ultrasensitive Fluorescence Sensor for Single Droplet Detection. *Light Sci. Appl.*, **2016**,**5**(8):e16136
- [7]Saboktakin M, Ye X C, Oh S J, Hong S H, Fafarman A T, Chettiar U K, Engheta N, Murray C B, Kagan C R. Metal-Enhanced Upconversion Luminescence Tunable through Metal Nanoparticle-Nanophosphor Separation. *ACS Nano*, **2012**,**6**(10):8758-8766
- [8]Wang F, Han Y, Lim C S, Lu Y H, Wang J, Xu J, Chen H Y, Zhang C, Hong M H, Liu X G. Simultaneous Phase and Size Control of Upconversion Nanocrystals through Lanthanide Doping. *Nature*, **2010**,**463** (7284):1061-1065
- [9]Govorov A O, Richardson H H. Generating Heat with Metal Nanoparticles. *Nano Today*, **2007**,**2**(1):30-38
- [10]Vetrone F, Naccache R, Mahalingam V, Morgan C G, Capobianco J A. The Active-Core/Active-Shell Approach: A Strategy to Enhance the Upconversion Luminescence in Lanthanide-Doped Nanoparticles. *Adv. Funct. Mater.*, **2009**,**19**(18):2924-2929
- [11]Pelton M. Modified Spontaneous Emission in Nanophotonic Structures. *Nat. Photonics*, **2015**,**9**(7):427-435
- [12]Yin Z, Li H, Xu W, Cui S B, Zhou D L, Chen X, Zhu Y S, Qin G S, Song H W. Local Field Modulation Induced Three-Order Upconversion Enhancement: Combining Surface Plasmon Effect and Photonic Crystal Effect. *Adv. Mater.*, **2016**,**28**(13):2518-2525
- [13]Zilio P, Dipalo M, Tantussi F, Messina G C, Angelis F D. Hot Electrons in Water Injection and Ponderomotive Acceleration by Means of Plasmonic Nanoelectrodes. *Light Sci. Appl.*, **2017**,**6**(6):e17002
- [14]Fuku K, Hayashi R, Takakura S, Kamegawa T, Mori K, Yamashita H. The Synthesis of Size- and Color-Controlled Silver Nanoparticles by Using Microwave Heating and Their Enhanced Catalytic Activity by Localized Surface Plasmon Resonance. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**,**52**(29):7446-7450
- [15]He J J, Zheng W, Ligmajer F, Chan C F, Bao Z Y, Wong K L, Chen X Y, Hao J H, Dai J Y, Yu S F, Lei D Y. Plasmonic Enhancement and Polarization Dependence of Nonlinear Upconversion Emissions from Single Gold Nanorod@ SiO_2 @ CaF_2 : Yb^{3+} , Er^{3+} Hybrid Core-Shell-Satellite Nanostructures. *Light Sci. Appl.*, **2017**,**6**(5):e16217
- [16]Rycenga M, Cobley C M, Zeng J, Li W Y, Moran C H, Zhang Q, Qin D, Xia Y N. Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications. *Chem. Rev.*, **2011**,**111**(6):3669-3712
- [17]Cobley C M, Rycenga M, Zhou F, Li Z Y, Xia Y N. Controlled Etching as a Route to High Quality Silver Nanospheres for Optical Studies. *J. Phys. Chem. C*, **2009**,**113**(39):16975-16982
- [18]Eustis S, El-Sayed M A. Why Gold Nanoparticles are More Precious than Pretty Gold: Noble Metal Surface Plasmon Resonance and Its Enhancement of the Radiative and Nonradiative Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem. Soc. Rev.*, **2006**,**35**(3):209-217
- [19]Mock J J, Barbic M, Smith D R, Schultz D A, Schultz S. Shape Effects in Plasmon Resonance of Individual Colloidal Silver Nanoparticles. *J. Chem. Phys.*, **2002**,**116**(15):6755-6759
- [20]Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, Schatz G C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**(3):668-677
- [21]Zhang W N, Li J, Lei H X, Li B J. Plasmon-Induced Selective Enhancement of Green Emission in Lanthanide-Doped Nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,**9**(49):42935-42942
- [22]Bujak Ł, Narushima K, Sharma D K, Hirata S, Vacha M. Plasmon Enhancement of Triplet Exciton Diffusion Revealed by Nanoscale Imaging of Photochemical Fluorescence Upconversion. *J. Phys. Chem. C*, **2017**,**121**(45):25479-25486
- [23]Zhang S P, Chen L, Huang Y Z, Xu H X. Reduced Linewidth Multipolar Plasmon Resonances in Metal Nanorods and Related Applications. *Nanoscale*, **2013**,**5**(15):6985-6991
- [24]Zhang Z, Lin M S. High-Yield Preparation of Vertically Aligned Gold Nanorod Arrays via a Controlled Evaporation-Induced Self-Assembly Method. *J. Mater. Chem. C*, **2014**,**2**(23):4545-4551
- [25]Liang H Y, Yang H X, Wang W Z, Li J Q, Xu H X. High-Yield Uniform Synthesis and Microstructure-Determination of Rice-Shaped Silver Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**(17):6068-6069
- [26]Fang X N, Song H W, Xie L P, Liu Q, Zhang H, Bai X, Dong B, Wang Y, Han W. Origin of Luminescence Enhancement and Quenching of Europium Complex in Solution Phase Containing Ag Nanoparticles. *J. Chem. Phys.*, **2009**,**131**(5):054506
- [27]Kang F W, He J J, Sun T Y, Bao Z Y, Wang F, Lei D Y. Plasmonic Dual-Enhancement and Precise Color Tuning of Gold Nanorod@ SiO_2 Coupled Core-Shell-Shell Upconversion Nanocrystals. *Adv. Funct. Mater.*, **2017**,**27**(36):1701842
- [28]Huang L H, Liu X R, Xu W, Chen B J, Lin J L. Infrared and Visible Luminescence Properties of Er^{3+} and Yb^{3+} Ions Codoped $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ Glass under 978 nm Diode Laser Excitation. *J. Appl. Phys.*, **2001**,**90**(11):5550-5553