

文章编号: 1000-7032(2022)07-1052-09

多激发光窗口下银纳米颗粒表面等离子激元 增强多光子量子剪裁发光

洪锦泉¹, 郑 标^{2*}, 曾睿灵¹, 修亦心¹, 曾瑞雅¹, 林可鑫¹, 陈大钦^{3*}

(1. 闽江学院 物理与电子信息工程学院, 福建 福州 350108;

2. 闽江学院 材料与化学工程学院, 福建 福州 350108; 3. 福建师范大学 物理与能源学院, 福建 福州 350007)

摘要: 通过高温固相法制备了 NaBaPO₄:Er³⁺ 荧光材料。采用化学还原法制备银纳米颗粒(银球与银立方), 并修饰到 NaBaPO₄:Er³⁺ 荧光材料中形成复合材料。利用银纳米颗粒表面等离子激元特性实现了多激发光窗口激发下 NaBaPO₄:Er³⁺ 多光子近红外量子剪裁发光增强。实现了在 377 nm 与 485 nm 光激发下, 银球纳米颗粒表面等离子激元增强 NaBaPO₄:Er³⁺ 四光子与三光子近红外发光; 在 519 nm 光激发下, 银立方纳米颗粒表面等离子激元增强 NaBaPO₄:Er³⁺ 三光子近红外发光。

关键词: 多光子量子剪裁; 表面等离子激元; Er³⁺ 掺杂; Ag 纳米颗粒; 多激发光

中图分类号: O469

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20220138

Multi-photon Near-infrared Quantum Cutting Enhancement By Surface Plasmon of Ag Nanoparticles Under Multi-excitation

HONG Jin-quan¹, ZHENG Biao^{2*}, ZENG Rui-ling¹, XIU Yi-xin¹,ZENG Rui-ya¹, LIN Ke-xin¹, CHEN Da-qin^{3*}

(1. College of Physics and Electronic Information Engineering, Minjiang University, Fuzhou 350108, China;

2. College of Materials and Chemical Engineering, Minjiang University, Fuzhou 350108, China;

3. College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

* Corresponding Authors, E-mail: biao Zheng@mju.edu.cn; dqchen@fjnu.edu.cn

Abstract: NaBaPO₄:Er³⁺ was synthesized by solid-state reaction. Ag nanoparticles (NPs) (including Ag ball and Ag cube) were synthesized by chemical reduction method. The surface plasmon resonance of Ag NPs was utilized to enhance the multi-photon near infrared (NIR) quantum cutting emission intensity under multi-excitation. The surface plasmon resonance of Ag ball NPs was utilized to enhance the NIR emission intensity of four-photon and three-photon under the excitation of 377 nm and 485 nm, respectively. The surface plasmon resonance of Ag cube NPs was utilized to enhance three-photon NIR emission intensity under the excitation of 377 nm.

Key words: multi-photon quantum cutting; surface plasmons; Er³⁺ doping; Ag nanoparticles; multi-excitation

收稿日期: 2022-04-17; 修订日期: 2022-04-30

基金项目: 福建省自然科学基金(2021J011029); 福建省教育厅中青年教师教育科研项目(JAT200405); 福建省大学生创新创业训练计划(202110395009); 闽江学院引进人才科研启动经费(MJY21029)资助项目

Supported by Natural Science Foundation of Fujian (2021J011029); Middle-aged and Young Teachers' Project of Fujian (JAT200405); College Student Innovation and Entrepreneurship Training Program of Fujian (202110395009); Research Start-up Funds for Introducing Talents of Minjiang University (MJY21029)

1 引言

利用太阳能电池进行光伏发电是解决环境问题和能源危机的重要途径。但由于光谱失配导致其光电转换效率较低。如何提高太阳能电池光电转换效率已成为近年来的研究热点^[1-3]。量子剪裁能够将一个高能光子转化为两个或者多个能被太阳能电池有效吸收的低能光子,是提高太阳能电池光电转换效率的重要手段^[4-7]。然而,在大部分稀土掺杂的量子剪裁发光材料中,由于稀土离子的能级跃迁属于4f-4f禁戒跃迁,造成其发光强度较弱,限制了其在太阳能电池方面的应用^[6-9]。因此,提高稀土掺杂材料发光强度是当前的研究重点之一。

近些年来,利用表面等离子元共振(Surface plasmon resonance, SPR),贵金属纳米颗粒被广泛应用于增强稀土发光^[10-14]。这种发光增强机制有两种:激发增强和发射增强,即当贵金属纳米颗粒的SPR波长与稀土离子的激发或发射波长相匹配时,利用贵金属局域表面等离子元(Localized surface plasmons, LSPs)特性,贵金属纳米颗粒可以增加稀土离子的激发效率或辐射跃迁速率^[15]。这种荧光增强方式被称为局域表面等离子元共振(Localized surface plasmons resonance, LSPR)增强。目前,利用贵金属LSPs特性增强稀土发光,主要集中在增强上转换发光,增强量子剪裁发光的研究较少^[16-19]。

2015年,我们课题组首次报道了利用Ag纳米颗粒(Nanoparticles, NPs) LSPR增强KYF₄: Tb³⁺、Yb³⁺近红外量子剪裁发光^[20]。同年, Hu等报道了Ag NPs增强Y₂O₃: Tb³⁺、Yb³⁺近红外发光^[21]。此后,本课题组还报道了贵金属LSPR增强Tb³⁺-Yb³⁺、Eu²⁺-Er³⁺、Eu²⁺-Yb³⁺等掺杂的荧光材料近红外量子剪裁发光^[8,22-23]。这些贵金属LSPR增强近红外量子剪裁发光的研究均是基于物理混合方式实现贵金属纳米颗粒与稀土掺杂发光材料的复合体系制备,结构简单、造价较低、易于实现。但目前大部分贵金属LSPR增强近红外量子剪裁发光的研究主要是集中在利用同一形貌的同种贵金属LSPs特性,增强稀土双掺荧光材料双光子近红外发光。

贵金属纳米颗粒状的形貌不同,其LSPR共振峰也不同^[24]。银球纳米颗粒与银立方纳米颗

粒的共振峰不同,最强的消光峰也不同,可以实现不同激发光激发下Er³⁺掺杂荧光材料近红外发光增强^[25]。Er³⁺掺杂的荧光材料是一种较理想的量子剪裁材料,Er³⁺具有丰富的能级结构,有助于实现在不同激发光激发下的多光子近红外量子剪裁发光^[26]。且Er³⁺离子⁴I_{13/2}与⁴I_{15/2}能级差(~1 535 nm)略高于锗基太阳能电池的禁带宽度,发射的光子可以被锗基太阳能电池有效利用。基于这一策略,我们选择化学稳定性与热稳定性好、制备方法简单的NaBaPO₄为基质,研究了不同激发光(377, 485, 519 nm)激发下,NaBaPO₄: Er³⁺多光子(三光子与四光子)近红外量子剪裁荧光增强特性。通过物理混合方式制备不同形貌的Ag NPs(Ag球与Ag立方)修饰的NaBaPO₄: Er³⁺复合材料。研究了在不同激发光(377 nm与485 nm)激发下,不同Ag球NPs混合浓度对NaBaPO₄: Er³⁺多光子(四光子与三光子)近红外发光的影响;研究了在519 nm光激发下,不同Ag立方NPs混合浓度对NaBaPO₄: Er³⁺三光子近红外发光的影响,最终获得了不同激发光激发下不同形貌的Ag NPs LSPR增强NaBaPO₄: Er³⁺多光子近红外量子剪裁发光。

2 实验

2.1 样品制备

采用高温固相法,按化学比例称量BaCO₃(A. R.)、Na₂CO₃(A. R.)、(NH₄)₂HPO₄(A. R.)和Er₂O₃(99.99%)等试剂,充分研磨后800 °C高温煅烧6 h,即可制备NaBaPO₄: Er³⁺^[8,22]。

采用化学还原法制备Ag球NPs。在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)-乙二醇溶液中,加入Na₂S-乙二醇溶液与AgNO₃-乙二醇溶液,通过控制反应时间制备Ag球NPs^[24,27]。

采用化学还原法制备Ag立方NPs。在1,5-戊二醇溶液、PVP溶液中,加入CuCl₂-AgNO₃-1,5-戊二醇溶液,通过CuCl₂中的Cu²⁺将AgNO₃中的Ag⁺还原为Ag立方NPs^[25,28]。

采用物理混合的方法制备Ag NPs-NaBaPO₄: Er³⁺复合材料。将NaBaPO₄: Er³⁺与适量的银纳米颗粒(二者的比例为量比)置于离子管中,加入乙醇溶液使二者混合,超声15 min后离心10 min,重复三次后倒入培养皿,放入60 °C干燥箱中干燥10 h后取出即可。

2.2 样品表征

采用 Mini Felex II 型 X 射线衍射仪测试样品的 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 图谱, 采用 Fluorolog 3-22 稳态荧光光谱仪测试样品的荧光光谱, 采用 Lambda 950 型紫外/可见/近红外分光光度计测试 Ag NPs 的消光光谱, 采用日立公司的 SU8010 型场发射扫描电子显微镜 (Scanning electron microscopy, SEM) 表征样品的尺寸、形貌与粒径分布情况。所有测试均在室温下完成。

3 结果与讨论

3.1 NaBaPO₄:Er³⁺ 材料物相分析

图 1 为 NaBaPO₄:2.5%Er³⁺ 的 XRD 图及 NaBaPO₄ 的标准卡片。从图中可以看出, 样品的主要衍射峰与 NaBaPO₄ 的标准卡片 (JCPDS No. 81-2250) 一致, 没有发现其他杂质峰。由于 Er³⁺ 的掺杂量很少, Er³⁺ 取代 Ba²⁺ 进入晶格后并不改变 NaBaPO₄ 晶相。

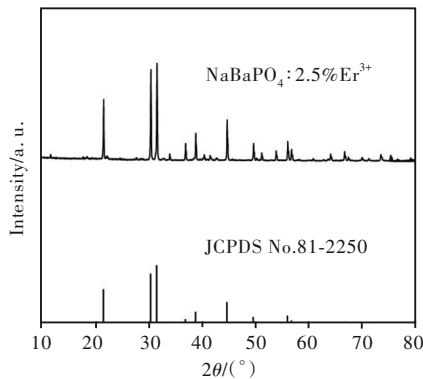


图 1 NaBaPO₄:2.5%Er³⁺ 样品的 XRD 图
Fig.1 XRD pattern of NaBaPO₄:2.5%Er³⁺

3.2 NaBaPO₄:Er³⁺ 材料光谱分析

图 2(a) 为监测 NaBaPO₄:Er³⁺ 1 534 nm 光发射的激发谱 ($\lambda_{em}=1\ 534\ \text{nm}$)。由图中可知, 样品主要的激发峰位于 377, 405, 454, 485, 519, 541 nm, 分别源自于 Er³⁺ 基态 ⁴I_{15/2} 到激发态 ⁴G_{11/2}、²H_{9/2}、⁴F_{5/2}、⁴F_{7/2}、²H_{11/2} 和 ⁴S_{3/2} 的跃迁^[26], 最强激发峰位于 377 nm。图 2(b) 为 NaBaPO₄:Er³⁺ 的近红外发射光谱 ($\lambda_{ex}=377\ \text{nm}$)。在 377 nm 光激发下, 样品主要的近红外发射峰位于 1 534 nm, 对应于 Er³⁺ 激发态 ⁴I_{13/2} 到基态 ⁴I_{15/2} 的辐射跃迁。

根据本课题组早期的研究结果: 当 Er³⁺ 掺杂浓度为 2.5% 时, NaBaPO₄:Er³⁺ 近红外发光 (1 534 nm) 最强^[29]。同时, 为研究 377 nm 光激发下 NaBaPO₄:Er³⁺ 近红外发光的物理机制, 测量了

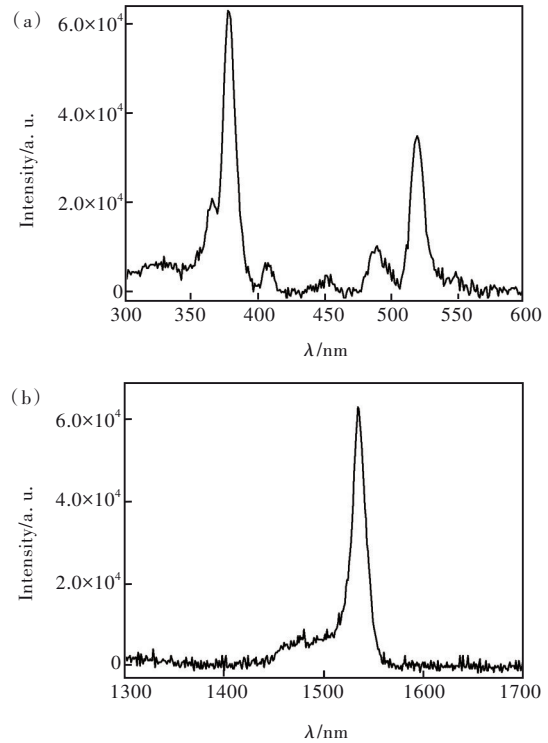


图 2 NaBaPO₄:Er³⁺ 的激发光谱 ($\lambda_{em}=1\ 534\ \text{nm}$) (a) 与近红外发射光谱 ($\lambda_{ex}=377\ \text{nm}$) (b)

Fig.2 Excitation spectrum ($\lambda_{em}=1\ 534\ \text{nm}$) (a) and NIR emission spectrum ($\lambda_{ex}=377\ \text{nm}$) (b) of NaBaPO₄:Er³⁺

377 nm 光激发下 NaBaPO₄:x%Er³⁺ ($x=0.1, 1, 2, 2.5, 4$) 荧光材料中 Er³⁺ 离子 ²H_{9/2} 能级 (408 nm)、⁴S_{3/2} 能级 (547 nm) 与 ⁴I_{9/2} 能级 (808 nm) 的荧光衰减曲线。结果发现, ²H_{9/2} 能级、⁴S_{3/2} 能级与 ⁴I_{9/2} 能级的荧光寿命随着 Er³⁺ 浓度增大而减少^[29]。²H_{9/2} 能级、⁴S_{3/2} 能级与 ⁴I_{9/2} 能级这三个能级荧光寿命的变化说明存在着以这三个能级为起始能级的三步交叉弛豫过程 (Cross-relaxation, CR)。这意味着在 377 nm 光激发下, NaBaPO₄:Er³⁺ 通过三步交叉弛豫过程可实现四光子量子剪裁发光, 其能级跃迁示意图如图 3 所示^[29]。在 377 nm 光激发下, 处于基态 ⁴I_{15/2} 的 Er³⁺ 离子跃迁到激发态 ⁴G_{11/2}, 无辐射弛豫到 ²H_{9/2} 后, 通过三步交叉弛豫过程 (CR1: ²H_{9/2}+⁴I_{15/2}→⁴I_{13/2}+⁴S_{3/2} & CR2: ⁴S_{3/2}+⁴I_{15/2}→⁴I_{9/2}+⁴I_{13/2} & CR3: ⁴I_{9/2}+⁴I_{15/2}→⁴I_{13/2}+⁴I_{13/2}) 跃迁到激发态 ⁴I_{13/2}, 实现四光子近红外量子剪裁发光^[29]。同样地, 在 485 nm 与 519 nm 光激发下, Er³⁺ 离子可通过两步交叉弛豫过程 (CR2&CR3) 实现三光子近红外量子剪裁发光。在后续研究中可通过 Er³⁺ 动力学过程的测试与分析, 更深入地研究量子剪裁发光过程。

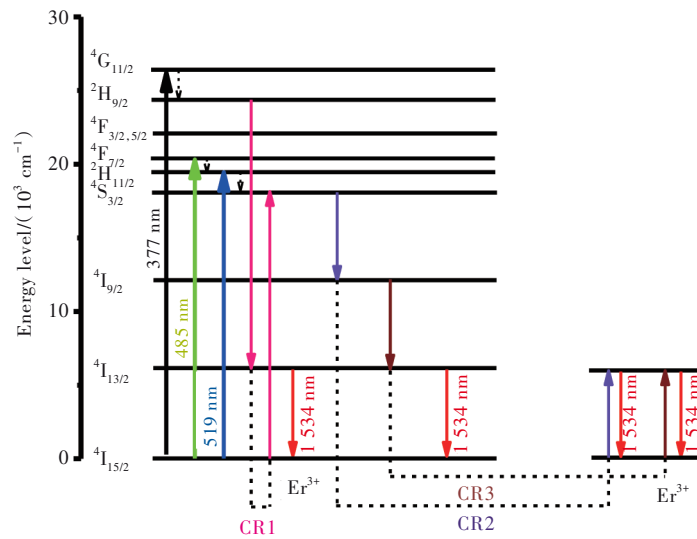


图3 NaBaPO₄:Er³⁺多光子近红外量子剪裁能级跃迁示意图

Fig.3 Schematic diagram of multi-photon QC luminescence of NaBaPO₄:Er³⁺

3.3 Ag球 NPs LSPR 增强 NaBaPO₄:Er³⁺近红外发光

图4为归一化的银球纳米颗粒消光光谱与Er³⁺离子激发光谱(λ_{em}=1 534 nm)。银球 NPs 有一个 320 ~700 nm LSPs 共振带,最强共振峰位于 423 nm,与 Er³⁺ 离子位于 377, 485 nm 的激发峰(λ_{em} =1 534 nm)较好地重叠。插图为 Ag 球 NPs 的 SEM 图,平均尺寸约 100 nm。

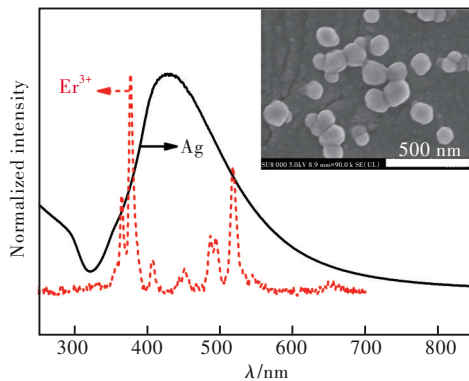


图4 归一化的银球纳米颗粒消光光谱与Er³⁺离子激发光谱(λ_{em}=1 534 nm),插图:银球 NPs 的 SEM 图。

Fig.4 Normalized extinction spectrum of Ag ball NPs and excitation spectrum of Er³⁺ (λ_{em}=1 534 nm). Insert: SEM image of Ag ball NPs.

为了观察银球纳米颗粒混合的 NaBaPO₄:Er³⁺ 荧光材料的形貌,测量了 NaBaPO₄:Er³⁺ 与 NaBaPO₄:Er³⁺, Ag 荧光材料的 SEM 图,如图 5 所示。由图 5(a)可知,NaBaPO₄:Er³⁺ 尺寸约 20~30 μm。由图 5(b)可知,银球纳米颗粒分散在 NaBaPO₄:Er³⁺ 荧光材料周围,并未发生团簇现象;银球纳米颗粒的

形貌清晰可见,其尺寸约为 100 nm。

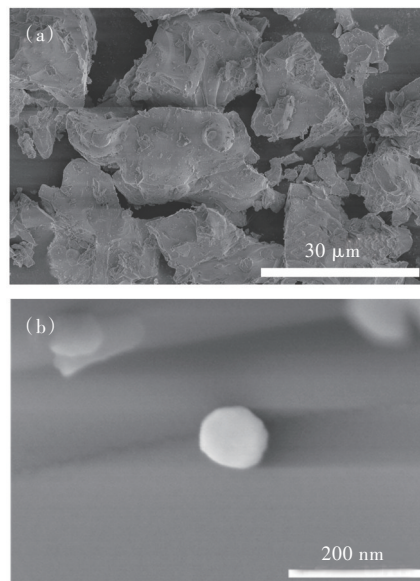


图5 NaBaPO₄:Er³⁺(a)与 NaBaPO₄:Ag,Er³⁺(b)的 SEM 图
Fig.5 SEM images of NaBaPO₄:Er³⁺(a) and NaBaPO₄:Ag,Er³⁺(b)

为探究 Ag 球 NPs 对 NaBaPO₄:Er³⁺ 近红外发光强度的影响,测量了 377 nm 与 485 nm 光激发下,不同银球混合浓度的 NaBaPO₄:2.5% Er³⁺, x% Ag 近红外发射光谱与相应的激发光谱(λ_{em}=1 534 nm),如图 6 所示。由图 6(b)可知,在 377 nm 光激发下,随 Ag 球 NPs 混合浓度增大,样品发射强度先增强后减弱,相应的激发光谱(图 6(a))亦呈现相同规律。当 Ag 球 NPs 混合浓度为 0.3% 时,近红外发射强度最大,此时 Ag 球 NPs 混合浓度为最佳掺杂浓度。定义增强因子 β:

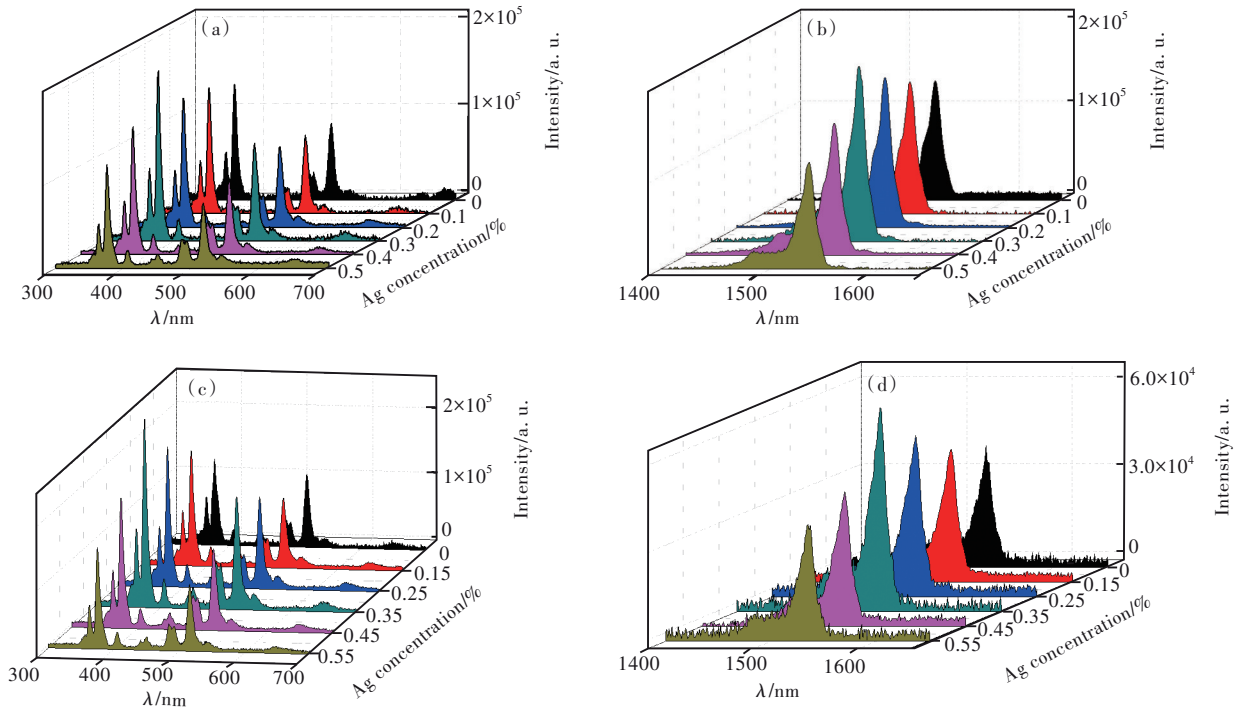


图 6 不同银球混合浓度的 $\text{NaBaPO}_4:2.5\%\text{Er}^{3+}, x\%\text{Ag}$ 的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}}=1534\text{ nm}$) (a) 与相应的近红外发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=377\text{ nm}$) (b)、激发光谱 ($\lambda_{\text{em}}=1534\text{ nm}$) (c) 与相应的近红外发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=485\text{ nm}$) (d)。

Fig.6 Excitation spectra ($\lambda_{\text{em}}=1534\text{ nm}$) (a) and corresponding NIR emission spectra ($\lambda_{\text{ex}}=377\text{ nm}$) (b), excitation spectra ($\lambda_{\text{em}}=1534\text{ nm}$) (c) and corresponding NIR emission spectra ($\lambda_{\text{ex}}=485\text{ nm}$) (d) of $\text{NaBaPO}_4:2.5\%\text{Er}^{3+}, x\%\text{Ag}$ with different Ag concentration.

$$\beta = \frac{I_m}{I_0}, \quad (1)$$

其中, I_0 与 I_m 分别表示 Ag NPs 混合前、后样品近红外发光强度。显然, β 可以表征银纳米颗粒 LSPs 的增强效应。根据定义, 当 Ag 球 NPs 混合浓度为 0.3% 时, 在 377 nm 光激发下最大增强因子为 1.4。由于 Er^{3+} 近红外发射的激发波长 (485 nm 与 377 nm) 与 Ag 球 LSPs 最强共振峰的匹配程度不同, 为得到最佳的 485 nm 光激发下 Ag 球 NPs LSPR 增强近红外发光倍数, 制备了不同银球混合浓度的 $\text{NaBaPO}_4:2.5\%\text{Er}^{3+}, x\%\text{Ag}$ 样品。由图 6(d) 可知, 在 485 nm 光激发下, 随 Ag 球 NPs 混合浓度增大, $\text{NaBaPO}_4:2.5\%\text{Er}^{3+}$ 近红外发射强度先增大后减弱, 当 Ag 球 NPs 混合浓度为 0.35% 时, 最大增强因子为 1.7。相应的激发光谱亦呈现相同规律 (图 6(c))。但当 Ag 球 NPs 加入量超过最佳浓度时, 对入射光的消光作用增强, $\text{NaBaPO}_4:2.5\%\text{Er}^{3+}$ 近红外发射强度减弱。综上, 通过 Ag 球 NPs 修饰, 实现了 $\text{NaBaPO}_4:\text{Er}^{3+}$ 多光子 (三光子与四光子) 近红外量子剪裁发光增强。

为研究 Ag 球 NPs 对 $\text{NaBaPO}_4:2.5\%\text{Er}^{3+}$ 近红

外发光的增强机理, 通过有限时域差分法 (Finite-difference time-domain, FDTD) 模拟了在 377, 485, 519, 1534 nm 光激发下 ($\lambda_{\text{ex}}=377, 485, 519, 1534\text{ nm}$), 直径为 100 nm 的单个银球纳米颗粒周围的电场分布情况, 如图 7(a) ~ (d) 所示。由图 7(a)、(b) 可知, 在 377 nm 与 485 nm 光激发下, 银球 NPs 周围产生了增强的局域电场。由于银球 NPs 的消光峰与 Er^{3+} 的激发波长相匹配 (如图 4 所示), 增强的局域电场能够增强 Er^{3+} 离子的激发效率, 从而增强 Er^{3+} 离子的近红外发射强度^[8]。由图 7(d) 可知, 在 1534 nm 光激发下, 银纳米颗粒周围产生的局域电场很弱, 这是因为 1534 nm 光与银球 NPs 的 LSPs 共振峰相距较远, 导致二者之间的耦合作用很弱, 因而对 Er^{3+} 离子的近红外发射增强几乎无影响。

3.4 Ag 立方 NPs LSPR 增强 $\text{NaBaPO}_4:\text{Er}^{3+}$ 近红外发光

图 8 为归一化的 Ag 立方 NPs 消光光谱与 Er^{3+} 离子激发光谱 ($\lambda_{\text{em}}=1534\text{ nm}$)。由图 8 可知, Ag 立方 NPs 有一个 310 ~ 800 nm LSPs 共振带, 4 个明显的消光峰分别位于 354, 386, 445, 515 nm。其中位于 515 nm 的消光峰与位于 519 nm 的 Er^{3+}

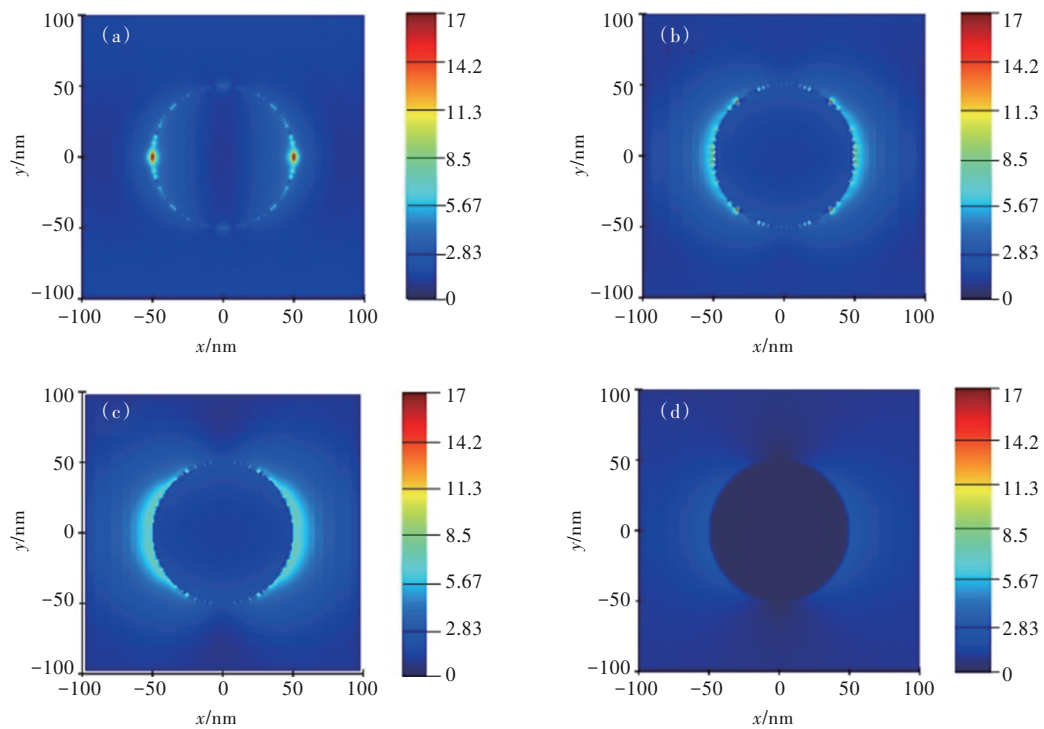


图 7 银球 NP(直径为 100 nm)周围的电场分布情况。(a) $\lambda_{ex}=377$ nm;(b) $\lambda_{ex}=485$ nm;(c) $\lambda_{ex}=519$ nm;(d) $\lambda_{ex}=1534$ nm。

Fig.7 Contour of simulated electric field intensities and distributions around single Ag ball NP with diameter of 100 nm excited at 377 nm(a), 485 nm(b), 519 nm(c) and 1534 nm(d), respectively.

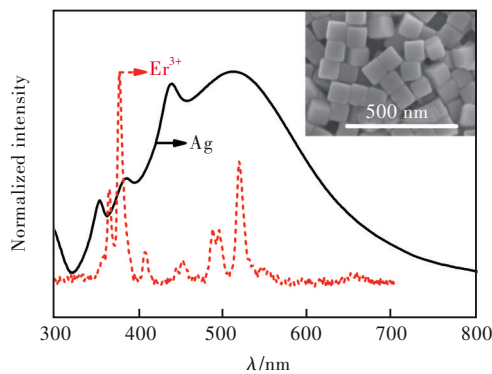


图 8 归一化的银立方 NP 消光光谱与 Er^{3+} 离子激发光谱 ($\lambda_{em}=1534$ nm),插图:银立方 NPs 的 SEM 图。

Fig.8 Normalized extinction spectrum of Ag cube NP and excitation spectrum of Er^{3+} ($\lambda_{em}=1534$ nm). Insert: SEM image of Ag cube NPs.

激发峰 ($\lambda_{em}=1534$ nm) 临近。插图为 Ag 立方 NPs 的 SEM 图,由图可知,Ag 立方 NPs 形貌、大小较均一,尺寸约 90 nm。

为了观察 Ag 立方纳米颗粒混合的 $NaBaPO_4:Er^{3+}$ 荧光材料的形貌,测量了 $NaBaPO_4:Er^{3+}$,Ag 荧光材料的 SEM 图,如图 9 所示。由图 9 可知,Ag 立方纳米颗粒分散在 $NaBaPO_4:Er^{3+}$ 荧光材料周围,并未发生团簇现象;混合的 Ag 立方纳米颗粒的形貌清晰可见,大小约为 90 nm。

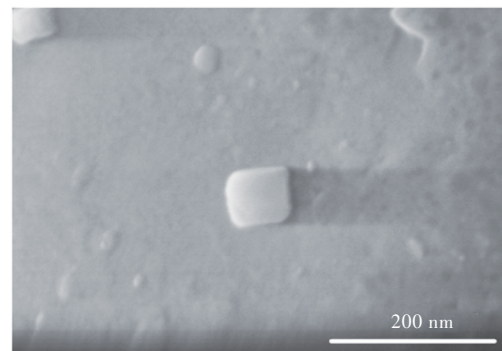


图 9 $NaBaPO_4:Ag,Er^{3+}$ 的 SEM 图

Fig.9 SEM image of $NaBaPO_4:Ag,Er^{3+}$

为探究 Ag 立方 NPs 对 $NaBaPO_4:Er^{3+}$ 近红外发光强度的影响,测量了不同 Ag 立方混合浓度的 $NaBaPO_4:2.5\%Er^{3+},x\%Ag$ 的激发光谱 ($\lambda_{em}=1534$ nm) 与近红外发射光谱 ($\lambda_{ex}=519$ nm),如图 10 所示。在 519 nm 光激发下,随着 Ag 立方 NPs 混合浓度增大,样品的发射强度先增强后减弱,在 Ag 立方 NPs 混合浓度为最佳掺杂浓度(0.2%)时,近红外发射强度最大,最大增强因子为 1.9。相应的激发光谱亦呈现相同规律。但当 Ag 立方 NPs 加入量超过最佳混合浓度时,对入射光的消光作用增强,样品近红外发射强度减弱。综上,通过 Ag 立方 NPs 修饰,实现了 $NaBaPO_4:Er^{3+}$ 三光子近红外量子剪裁发光增

强。与本文工作相比,基于纳米尺寸的荧光基质的贵金属表面等离子激元增强的近红外增强倍数略大。而在微米尺寸的荧光材料中,本文所做工作的增强效果较好。因此,在今后的研究中可通过改进制备方法,制备纳米尺度的 $\text{NaBaPO}_4:\text{Er}^{3+}$ 荧光材料,进一步提高其增强倍数。而采用物理混合的方法实现银 NPs LSPR 增强 $\text{NaBaPO}_4:\text{Er}^{3+}$ 近红外发光强

度,制备方法虽简易,但银 NPs 与 $\text{NaBaPO}_4:\text{Er}^{3+}$ 简单混合,可能导致与银纳米颗粒距离较近的 Er^{3+} 离子发光猝灭,影响其近红外发射的增强效果。若采用发光材料表面原位合成 Ag NPs 可避免这一不足。同时,由于银 NPs 的大小对其 LSPR 共振峰有影响^[24],因此研究不同尺寸的银 NPs 对近红外增强效果的影响也是一项有意义的工作。

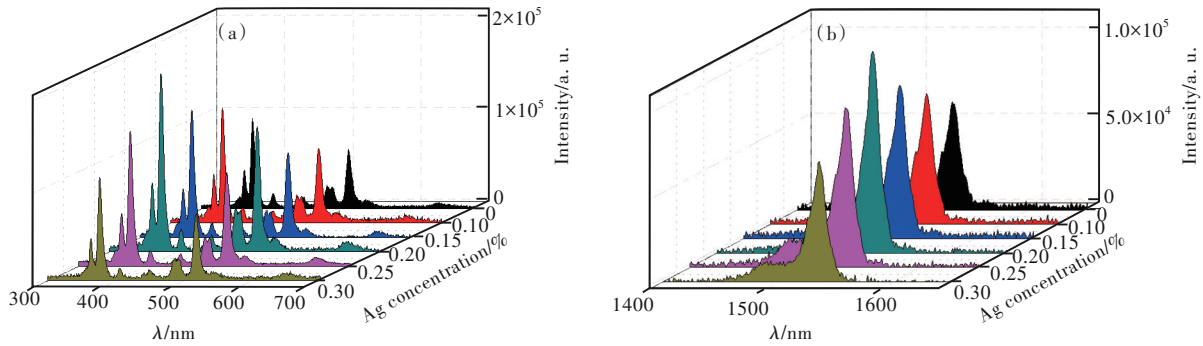


图 10 $\text{NaBaPO}_4:2.5\%\text{Er}^{3+},x\%\text{Ag}$ 的激发光谱($\lambda_{\text{em}}=1\,534\text{ nm}$)(a)与近红外发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=519\text{ nm}$)(b)

Fig.10 Excitation spectra($\lambda_{\text{em}}=1\,534\text{ nm}$)(a) and corresponding NIR emission($\lambda_{\text{ex}}=519\text{ nm}$)(b) of $\text{NaBaPO}_4:2.5\%\text{Er}^{3+},x\%\text{Ag}$

为研究 Ag 立方 NPs 对 $\text{NaBaPO}_4:\text{Er}^{3+}$ 荧光材料近红外发光的增强机理,通过 FDTD 模拟了在 519 nm 光与 1 534 nm 光激发下($\lambda_{\text{ex}}=519, 1\,534\text{ nm}$),直径为 90 nm 的单个 Ag 立方 NP 周围的电场分布情况($\lambda_{\text{ex}}=519\text{ nm}$),如图 11 所示。由图 11(a)可知,在 519 nm 可见光激发下,Ag 立方纳米颗粒周围产生了增强的局域电场。由于银立方纳米颗粒的消光峰与 Er^{3+} 离子位于 519 nm 的激发波长相匹配(如图 8 所示),增强的局域电场能够增强 Er^{3+} 离子的激发效率,从而增强 Er^{3+}

离子的近红外发射强度^[8]。由图 11(b)可知,在 1 534 nm 光激发下,银立方 NPs 周围产生的局域电场很弱,因而对 Er^{3+} 离子的近红外发射增强几乎无影响。同时,通过 FDTD 模拟得到的 519 nm 光激发下银球与银立方纳米颗粒周围电场分布情况可知,银立方纳米颗粒周围电场强度(图 11(a))高于银球纳米颗粒周围电场强度(图 7(c))。这说明,在 519 nm 激发光激发下,采用银立方纳米颗粒 LSPR 增强 $\text{NaBaPO}_4:\text{Er}^{3+}$ 近红外发光效果好于银球纳米颗粒。

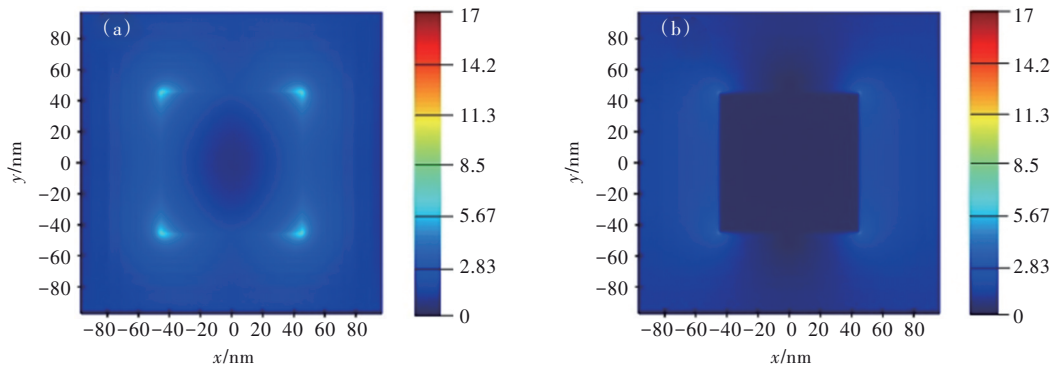


图 11 银立方 NP(边长为 90 nm)周围电场强度分布情况。(a) $\lambda_{\text{ex}}=519\text{ nm}$;(b) $\lambda_{\text{ex}}=1\,534\text{ nm}$ 。

Fig.11 Contour of simulated electric field intensities and distributions around single Ag ball NP with diameter of 90 nm excited at 519 nm(a) and 1 534 nm(b), respectively.

4 结 论

本文采用高温固相法制备了 $\text{NaBaPO}_4:\text{Er}^{3+}$ 荧

光材料,采用化学还原法制备了银球与银立方纳米颗粒。利用银纳米颗粒表面等离子激元特性,实现了不同激发光(377, 485, 519 nm)激发下银球纳

米颗粒 LSPR 增强 NaBaPO₄:Er³⁺近红外多光子(四光子与三光子)量子剪裁发光。本研究成果在锗基太阳能电池上具有潜在的应用。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20220138>.

参 考 文 献:

- [1] ZHENG B, HONG J Q, CHEN B H, *et al.* Quantum cutting properties in KYF₄:Tb³⁺, Yb³⁺ phosphors: Judd-Ofelt analysis, rate equation models and dynamic processes [J]. *Results Phys.*, 2021, 28: 104595-1-7.
- [2] ZHENG B, HONG J Q, LIN L, *et al.* Spectroscopic properties and dynamic analysis of three-photon quantum-cutting luminescence in Er doped NaYF₄ nanoparticles [J]. *J. Lumin.*, 2022, 241: 118532.
- [3] 胡强,白雪,宋宏伟. 稀土离子掺杂钙钛矿纳米晶的光学性质和应用 [J]. *发光学报*, 2022, 43(1): 8-25.
HU Q, BAI X, SONG H W. Rare earth ion doped perovskite nanocrystals [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2022, 43(1): 8-25. (in Chinese)
- [4] FERRO S M, WOBLEN M, EHRLER B. Rare-earth quantum cutting in metal halide perovskites—a review [J]. *Mater. Horiz.*, 2021, 8(4): 1072-1083.
- [5] JOO Y D, MATTHEW D S, MATTHEW J C, *et al.* Yb³⁺ speciation and energy-transfer dynamics in quantum-cutting Yb³⁺-doped CsPbCl₃ perovskite nanocrystals and single crystals [J]. *Phys. Rev. Mater.*, 2020, (4): 1050405.
- [6] ZHANG X Y, LIU Y X, ZHANG M, *et al.* Efficient deep ultraviolet to near infrared quantum cutting in Pr³⁺/Yb³⁺ codoped CaGdAlO₄ phosphors [J]. *J. Alloys Compd.*, 2018, 740: 595-602.
- [7] ZHANG J, MA C L, CHEN G B, *et al.* Quantum cutting in Tm³⁺-activated Ca₉Gd(PO₄)₇ phosphors and effect of Tm³⁺ concentration on emission spectra [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021, 890: 161808.
- [8] HONG J Q, LIN L, LI X Y, *et al.* Plasmon-enhanced broad-band quantum-cutting of NaBaPO₄:Eu²⁺, Er³⁺ phosphors with silver nano-particles [J]. *J. Rare Earths*, 2020, 37(11): 1151-1157.
- [9] YU D C, YU T, BUNNINGEN A J VAN, *et al.* Understanding and tuning blue-to-near-infrared photon cutting by the Tm³⁺/Yb³⁺ couple [J]. *Light Sci. Appl.*, 2020, 9: 107.
- [10] FISCHER S, KUMAR D, HALLERMANN F, *et al.* Enhanced upconversion quantum yield near spherical gold nanoparticles—a comprehensive simulation based analysis [J]. *Opt. Express*, 2016, 24(6): A460-A475.
- [11] MAURYA S K, TIWARI S P, KUMAR A, *et al.* Plasmonic enhancement of upconversion emission in Ag@NaYF₄:Er³⁺/Yb³⁺ phosphor [J]. *J. Rare Earths*, 2018, 36(9): 903-910.
- [12] XU W, CHEN X, SONG H W. Upconversion manipulation by local electromagnetic field [J]. *Nano Today*, 2017, 17: 54-78.
- [13] ZHANG F, BRAUN G B, SHI Y F, *et al.* Fabrication of Ag@SiO₂@Y₂O₃:Er nanostructures for bioimaging: tuning of the upconversion fluorescence with silver nanoparticles [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(9): 2850-2851.
- [14] 苏宛然,冯琳,石林林,等. 表面等离子体增强型光电探测器研究进展 [J]. *发光学报*, 2021, 42(7): 1014-1028.
SU W R, FENG L, SHI L L, *et al.* Research progress in surface plasmon enhanced photodetectors [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(7): 1014-1028. (in Chinese)
- [15] QIN X, NETO A N C, LONGO R L, *et al.* Surface plasmon-photon coupling in lanthanide-doped nanoparticles [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, 12(5): 1520-1541.
- [16] ZHAN Q Q, ZHANG X, ZHAO Y X, *et al.* Tens of thousands-fold upconversion luminescence enhancement induced by a single gold nanorod [J]. *Laser Photon. Rev.*, 2015, 9(5): 479-487.
- [17] LUOSHAN M D, BAI L H, BU C H, *et al.* Surface plasmon resonance enhanced multi-shell-modified upconversion NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺@SiO₂@Au@TiO₂ crystallites for dye-sensitized solar cell [J]. *J. Power Sources*, 2016, 307: 468-473.
- [18] CHEN X, XU W, ZHANG L H, *et al.* Large upconversion enhancement in the “Islands” Au-Ag Alloy/NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺/Er³⁺ composite films, and fingerprint identification [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, 25(34): 5462-5471.
- [19] WANG Y L, ESTAKHRI N M, JOHNSON A, *et al.* Tailoring plasmonic enhanced upconversion in single NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ nanocrystals [J]. *Sci. Rep.*, 2015, 5: 10196.
- [20] ZHENG B, XU S Y, LIN L, *et al.* Plasmon enhanced near-infrared quantum cutting of KYF₄:Tb³⁺, Yb³⁺ doped with Ag nanoparticles [J]. *Opt. Lett.*, 2015, 40(11): 2630-2633.

- [21] SUN Q, ZHAN S C, LIU E Z, *et al.* The preparation and study of fluorescence properties of $Y_2O_3:Tb^{3+}, Yb^{3+}$ doped with silver nanoparticles [J]. *Ceram. Int.*, 2015, 41(10):12644-12650.
- [22] LIN L, CHEN J X, WANG Z Z, *et al.* Plasmon-enhanced broad-band quantum-cutting of $NaBaPO_4:Eu^{2+}, Yb^{3+}$ phosphor decorated with Ag nano-particles [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2017, 93:35-41.
- [23] ZHENG B, LIN L, FENG Z H, *et al.* Plasmon enhanced near-infrared quantum cutting and simulation analysis of $\beta-NaYF_4:Tb^{3+}, Yb^{3+}$ doped with Ag nanoparticles [J]. *Opt. Mater. Express*, 2017, 7(1):224-230.
- [24] HUANG L L, LIN L, ZHENG B, *et al.* Simultaneous excitation and emission enhancement of near-infrared quantum cutting in $\beta-NaYF_4:Er^{3+}$ nanoparticles by double plasmon modes of noble metals [J]. *Opt. Commun.*, 2019, 441:170-175.
- [25] ZHENG B, LIN L, HUANG L L, *et al.* Enhancement of three-photon near-infrared quantum cutting in $\beta-NaYF_4:Er^{3+}$ nanoparticles by Ag nanocubes [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2018, 101:199-204.
- [26] CHEN X B, LI S, WANG K Z, *et al.* Two-photon, three-photon, and four-photon near-infrared quantum cutting luminescence of an Er^{3+} activator in tellurium glass phosphor [J]. *Appl. Opt.*, 2016, 55(12):3343-3350.
- [27] FANG C S, LEE Y H, SHAO L, *et al.* Correlating the plasmonic and structural evolutions during the sulfidation of silver nanocubes [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(10):9354-9365.
- [28] SKRABALAK S E, AU L, LI X D, *et al.* Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages [J]. *Nat. Protoc.*, 2007, 2(9):2182-2190.
- [29] HONG J Q, LIN L, LI X Y, *et al.* Enhancement of near-infrared quantum-cutting luminescence in $NaBaPO_4:Er^{3+}$ phosphors by Bi^{3+} [J]. *Opt. Mater.*, 2019, 98:109471-1-6.



洪锦泉(1985-),男,福建泉州人,博士,讲师,2020年于福建师范大学获得博士学位,主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: jqhong@mju.edu.cn



陈大钦(1978-),男,福建福州人,博士,教授,2008年于中国科学院福建物质结构研究所获得博士学位,主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: dqchen@fju.edu.cn



郑标(1989-),男,福建福清人,博士,副教授,2018年于福建师范大学获得博士学位,主要从事稀土发光材料的研究。

E-mail: biaozheng@mju.edu.cn