

三角形银纳米颗粒淬灭八羟基喹啉铝发光研究

叶松¹ 余建立¹ 王向贤¹ 许明坤¹ 侯宜栋² 张志友² 杜惊雷²

(¹巢湖学院电子工程与电气自动化学院, 安徽 合肥 238000)
(²四川大学物理科学与技术学院, 四川 成都 610064)

摘要 基于光学天线原理,通过实验和数值计算研究了三角形银纳米颗粒膜对八羟基喹啉铝(Alq_3)发光的猝灭。 Alq_3 发光猝灭是由于光子能量与三角形银纳米颗粒的面内电四极子发生能量共振耦合。实验中,猝灭因子为0.25~0.5。三角形银纳米颗粒密度增加形成较多二聚体和三聚体等,使近场电场场强增加,激发效率增加,导致猝灭因子减小。数值模拟得到三角形银纳米颗粒对 Alq_3 的平均猝灭因子为0.44,与实验结果基本一致。研究结果为基于三角形银纳米颗粒的分子传感、表面等离子体光学成像等应用提供了有价值的参考。

关键词 表面光学;发光猝灭;Purcell因子;量子效率; Alq_3

中图分类号 O434.14 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201434.1116001

Research of the Emission Quenching of Tris-(8-Hydroxyquinoline) Aluminum by Silver Nanoprisms

Ye Song¹ Yu Jianli¹ Wang Xiangxian¹ Xu Mingkun¹ Hou Yidong²
Zhang Zhiyou² Du Jinglei²

(¹Department of Electrical Engineering and Electrical Automation, Chaohu University, Hefei, Anhui 238000, China)
(²Department of Physics, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610064, China)

Abstract Based on the optical antenna theory, the emission quenching of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3) by silver nanoprisms is investigated by experiments and numerical simulations. The emission quenching is attributed to the coupling between the emission of Alq_3 and the in-plan electric quadrupole resonance of silver nanoprisms. In experiments, the quenching factor is 0.25~0.5. As the density of silver nanoprisms on the substrate increases, the dimers and trimers increase. It enhances the near-field electric field, improves the excitation efficiency and decreases the quenching factor. Numerically, the quenching factor is about 0.44. It is agreement on experimental results. The study is significant to apply the nanoprism for molecular sensor and surface-plasmon-assistant image.

Key words optics at surfaces; luminescence quenching; Purcell factor; quantum efficiency; Alq_3

OCIS codes 160.4236; 240.6680; 300.6280

1 引言

可见光辐照金属纳米颗粒可以诱导金属纳米颗粒表面的电荷密度振荡,导致近场电场增强,增加光子态密度,提高发光材料的辐射速率,并改变其量子效率^[1-4]。例如 Rusell 等^[5]在银纳米线/八羟基喹啉铝(Alq_3)/ Al_2O_3 膜/银膜的多层结构中改变氧化铝膜层的厚度调节近场电场增强,使 Alq_3 的辐射速

率增强。但是,辐射速率和量子效率的增加并不意味着发光材料的发光强度一定会增强。研究表明^[6],金属纳米颗粒与发光材料的距离小于某一范围(5~10 nm),金属纳米颗粒对发光材料的光子能量以吸收为主,导致猝灭;大于该距离的一定范围内,金属纳米颗粒对发光材料的光子能量以散射为主,导致增强。例如,Chen 等^[7-8]在有机发光器件

收稿日期: 2014-05-15; **收到修改稿日期**: 2014-06-19

基金项目: 国家自然科学基金(11305111, 61307039, 61377054)、安徽省高校自然科学基金(KJ2013B163)、巢湖学院自然科学基金(XLZ201201)

作者简介: 叶松(1978—),男,博士,副教授,主要从事微纳光学方面的研究。E-mail: yes_zhu98@126.com

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网 www.opticsjournal.net

(结构: NPB/Alq₃/BPhen/LiF)的 BPhen 层中插入银纳米颗粒层,改变银纳米颗粒层在 BPhen 中的位置会增强或减弱有机发光器件的流明效率。事实上,金属纳米颗粒对发光材料发光强度的增强或猝灭取决于上述两种因素的竞争。

金属纳米颗粒的近场场强增强和对光的吸收或散射等性质与金属纳米颗粒的几何特征等因素有关。在文献[9]中,观察到球形银纳米颗粒膜增强 Alq₃ 自发辐射,分析表明近场场强增强是 Alq₃ 自发辐射增强的主要原因。而本文在实验上优化合成条件使三角形银纳米颗粒(TrAgNP)的面内电四极子的共振峰与 Alq₃ 的发射峰接近,增加 Alq₃ 自发辐射与面内电四极子的非辐射耦合,观察到 Alq₃ 自发辐射猝灭;猝灭因子随 TrAgNP 密度增加而减小。理论上,采用有限时域差分(FDTD)方法得到 TrAgNP 的近场电场增强因子、非辐射耦合因子、量子效率增强因子和 Purcell 因子。基于光学天线原理得到猝灭因子的平均值为 0.44,与实验相符。

2 实验与数值分析方法

2.1 银纳米颗粒调控 Alq₃ 自发辐射原理

基于光学天线原理,有银纳米颗粒时,Alq₃ 的发射强度增强因子 M 为^[10]

$$M = \frac{I}{I^C} = \left| \frac{E(\omega_{\text{ext}})}{E^C(\omega_{\text{ext}})} \right|^2 \cdot \frac{Q(\omega_{\text{em}}, d)}{Q^C(\omega_{\text{em}})}, \quad (1)$$

式中 $I(I^C)$ 表示有(无)银膜存在时 Alq₃ 自发辐射的峰值强度, I/I^C 是 Alq₃ 自发辐射发射增强因子, ω_{ext} 和 ω_{em} 分别为激发频率和发射频率, d 为 Alq₃ 与银纳米颗粒的距离, $E(E^C)$ 和 $Q(Q^C)$ 分别表示有(无)银纳米颗粒时 Alq₃ 分子处的电场场强和量子效率,

$$Q^C(\omega_{\text{em}}) = \Gamma_r^C / (\Gamma_r^C + \Gamma_{\text{nr}}^C), \quad (2)$$

其中, Γ_r^C 和 Γ_{nr}^C 分别表示 Alq₃ 分子的辐射速率和非辐射速率。

有 TrAgNP 时电偶极子辐射的总能量 $\Gamma = \Gamma_r + \Gamma_{\text{nr}}$, 其中 Γ_r 和 Γ_{nr} 分别表示银纳米颗粒对 Alq₃ 自发辐射散射和吸收的能量。因此,

$$Q(\omega_{\text{em}}, d) = \Gamma_r / (\Gamma_r + \Gamma_{\text{nr}} + \Gamma_{\text{nr}}^C). \quad (3)$$

定义 Purcell 因子和非辐射耦合因子分别为

$$F = \Gamma / \Gamma_r^C, \quad \alpha = 1 - \Gamma_r / \Gamma. \quad (4)$$

由(2)~(4)式得

$$\frac{Q}{Q^C} = \frac{F \cdot (1 - \alpha)}{(F - 1) \cdot Q^C + 1}. \quad (5)$$

由(5)式知道, TrAgNP 存在时, α 为定值, Q/Q^C 随

F 增加而增加, F 为定值, Q/Q^C 随 α 减小而增加。计算中 Q^C 取值为 0.25。

2.2 实验与测试

2.2.1 TrAgNP 的制备

实验中,采用柠檬酸钠(6 mL·38.8 mmol/L)作为稳定剂,双氧水(0.25 mL·8.8 mol/L)作为刻蚀剂,硼氢化钠(0.5 mL·0.1 mol/L)作为还原剂和硝酸银水溶液(100 mL·0.1 mmol/L)作为银源,得到水相 TrAgNP。

2.2.2 Alq₃/PMMA/TrAgNP 的制备

图 1 为 TrAgNP 膜的制备过程示意图。图 1(a)~(c)是去除 K7 玻璃片表面的杂质和玷污;图 1(d)是对 K7 玻璃表面进行亲水处理,图 1(e)是将亲水性的 K7 玻璃片放入 3-氨基丙基三甲氧基硅(APTMS)水溶液中进行硅烷化处理,使其表面带有 NH₄⁺,图 1(f)表示将硅烷化的 K7 玻璃浸没在 TrAgNP 水溶液中, TrAgNP 和氨根离子由于静电作用形成膜层。

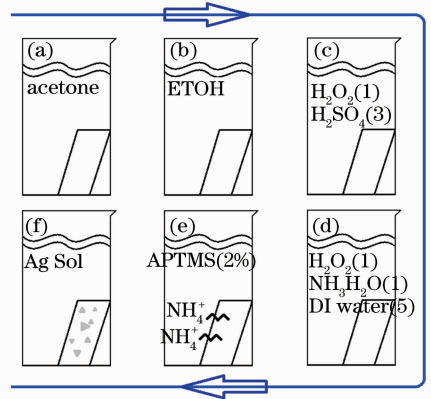


图 1 银纳米颗粒膜制作流程

Fig.1 Processes of a silver nanoprism film

复合薄膜采用旋涂法制备。移取 Alq₃ 澄清溶液(1 mL·2 mg/mL)加入盛有 PMMA(9 mL·1%)澄清溶液的容量瓶。混合均匀后,移取 0.5 mL 上述溶液滴到 TrAgNP 包覆的 K7 玻璃表面旋涂(2000 r/min·30 s)。复合薄膜烘干、固化后待测试。

2.2.3 测试方法

TrAgNP 用 S4800 场发射扫描显微镜(FESEM)表征。TrAgNP 溶液和薄膜的消光特性用岛津 UV-2550 紫外可见分光光度计测试。Alq₃/PMMA/TrAgNP 的发光特性用岛津 RF-5301 荧光分光光度计测试,激发光波长为 365 nm。

2.3 数值模拟

采用 FDTD 方法模拟 TrAgNP 消光特性时需要确定的参数有 TrAgNP 的几何参数和介电系数。基于 FESEM 图片的统计, TrAgNP 的平均边长约

为 50 nm, 厚度为 5~7 nm。Ag 的介电系数采用 CRC 的实验数据^[11]。模拟得到 TrAgNP 的消光谱与实验结果符合。

经典物理中, Alq_3 的辐射跃迁可以用振荡电偶极子的辐射表示。采用 FDTD 方法进行数值模拟时, 用一立方体仅包围振荡电偶极子, 振荡电偶极子的能量 Γ 等于通过该封闭立方体的电磁场能量; 用另一立方体包围振荡电偶极子和 TrAgNP, 辐射到空间的能量 Γ_r 等于通过该立方体的电磁场能量。根据(4)式和(5)式可以得到 Alq_3 辐射跃迁的 Purcell 因子、非辐射耦合因子和量子效率增强因子。实验中, Alq_3 分子随机分布在 PMMA(介电系数为 2.22)中, 有不同的跃迁动量方向。在经典物理模型中, 可以用相互垂直的三个偏振方向的几何平均($\langle P \rangle = \sum_{i=x,y,z} \frac{\langle P_i \rangle}{3}$)表示不同跃迁动量方向的统计平均值。模拟时采用完美匹配层边界。模拟测试表明计算步长不超过 0.4 nm 时, 数值结果偏差小于 5%。为兼顾精度和计算速度, 计算步长取 0.4 nm。对激发过程, 入射波长设定为 365 nm; 对发射过程, 电偶极子波长设定为 490 nm。

3 实验与数值分析结果

3.1 TrAgNP 的形貌

图 2(a) 例举了 TrAgNP 膜中典型的聚体, 图 2(b)、(c) 是 K7 玻璃浸没在 TrAgNP 溶液中 6 h 和 9 h 后得到的 TrAgNP 膜。银纳米颗粒主要是三角形, 有部分圆盘和圆角三角形。图 2(b) 中 TrAgNP 密度较低, 有少量的 TrAgNP 聚体, 可以近似地看作是单个 TrAgNP 组成; 图 2(c) 中 TrAgNP 密度增加, 主要由聚体和重叠堆积的 TrAgNP 组成。研究表明, TrAgNP 的三角截面之间存在较强的相互作用, 在洁净的玻璃表面倾向于“站立”^[12]。当玻璃表面存在氨基, 氨基与柠檬酸根的静电作用会克服三角截面之间的相互作用, 使 TrAgNP “躺”在玻璃表面^[13-14]。在 TrAgNP 浓度较大或浸没时间较长时, “躺”在 K7 玻璃表面的 TrAgNP 会吸附溶液中的 AgNP 形成局部的重叠堆积。

3.2 TrAgNP 溶液和膜的消光谱

银纳米颗粒溶液和膜的实验消光谱, 如图 3(a) 和(b)所示, TrAgNP 溶液有三个共振峰分别位于 331、480、770 nm, 而 TrAgNP 膜仅有两个共振峰, 其中 490 nm 附近的消光峰是 TrAgNP 面内电四极

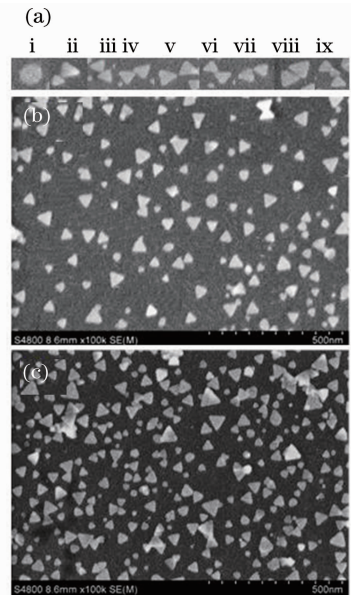


图 2 (a) TrAgNP 中典型的聚体; (b)、(c) K7 玻璃浸没在三角形银纳米颗粒溶液中 6 h 和 9 h 后得到的 TrAgNP 膜

Fig. 2 (a) Typical structure of the dimers and trimmers; (b), (c) typical morphology of TrAgNP films by immersing K7 glass in the colloids for 6 h and 9 h, respectively

子共振吸收峰。图 3(b) 中, TrAgNP 密度增加导致共振消光峰红移是由于银纳米颗粒之间的间隙减小, 近场耦合作用增强^[15]。图 3(c) 和(d) 是采用 FDTD 方法模拟单个 TrAgNP 消光谱的结果。水溶液中, TrAgNP 的消光效率极值在 455、495、775 nm 处; K7 玻璃衬底上, TrAgNP 消光效率极值在 495 nm 和 715 nm 处。

比较图 3(a) 和(b), 331 nm 处的面外电四极子共振消光峰消失。这是因为仅当激发光的偏振方向垂直 TrAgNP 侧面的法向时才能激发面外电四极子共振峰, 而激发光正入射 TrAgNP 时可见光的偏振方向平行三角形截面, 仅能激发面内电偶极子和电四极子。

比较图 3(a) 和(c), 面内电偶极子共振峰(约在 770 nm 处)的半峰全宽实验值要大于 FDTD 模拟结果, 这是因为制备的 TrAgNP 有一定的粒径分布。同样地, 由于粒径分布, 展宽的面外电偶极子(455 nm 处)和面内电四极子共振峰(495 nm 处)发生重叠, 因而实验中只观察到一个共振峰。

3.3 TrAgNP 淬灭 Alq_3 自发辐射

图 4(a) 是 Alq_3 /PMMA/TrAgNP 的发射谱, 发射峰位于 490 nm。图 4(a) 中虚线是 Alq_3 /PMMA 旋涂在空白 K7 玻璃表面时 Alq_3 的自发辐

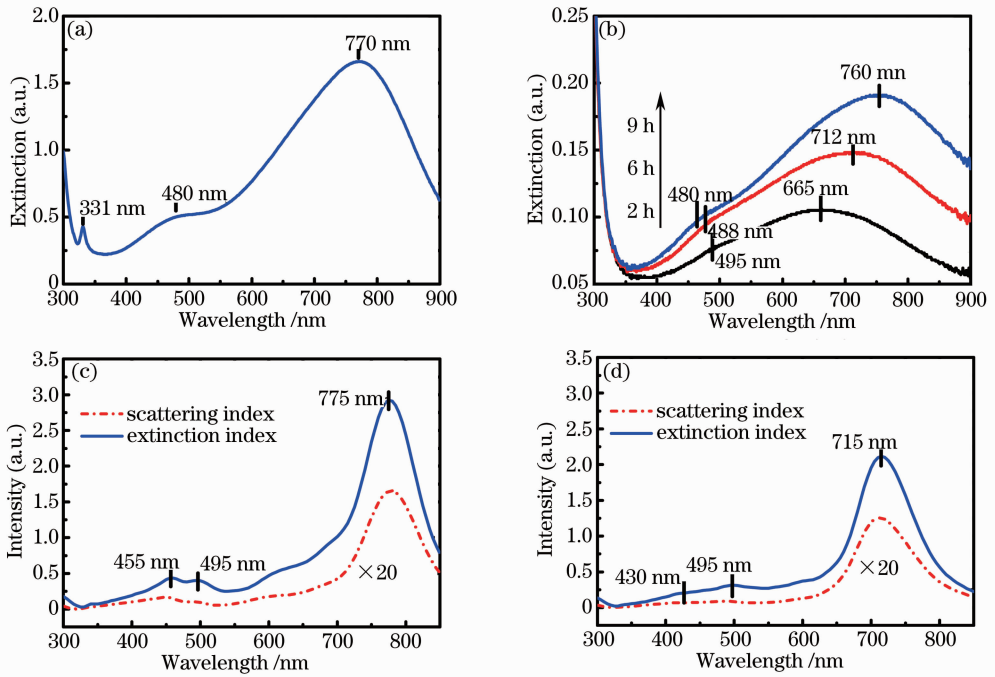


图 3 银纳米颗粒溶液和膜的(a), (b)实验消光谱和(c), (d) FDTD 模拟结果

Fig. 3 (a), (b) Extinction spectra and (c), (d) FDTD simulation results of silver nanoparticles colloids and the silver nanoprism film

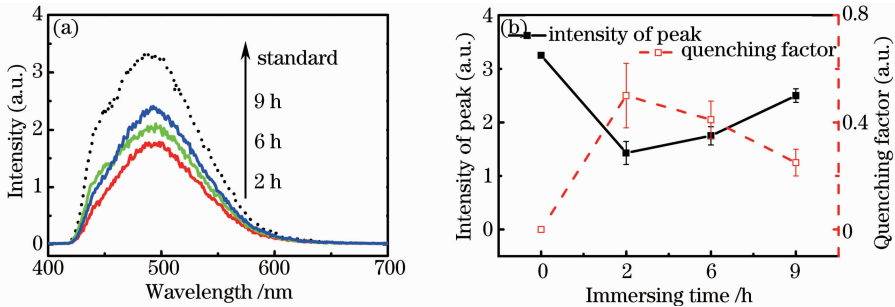


图 4 (a) $\text{Alq}_3/\text{PMMA}/\text{TrAgNP}$ 发光曲线; (b) 发射峰强度和猝灭因子

Fig. 4 (a) Photoluminescence curves of $\text{Alq}_3/\text{PMMA}/\text{TrAgNP}$; (b) intensity of emission peaks and quenching factors

射。实线是 K7 玻璃表面吸附 TrAgNP 后 Alq_3 的自发辐射。如图 4(a)所示, Alq_3 的发光强度小于对比样;当 TrAgNP 密度增加时, Alq_3 的发光强度增加。

为定量地表示 TrAgNP 对 Alq_3 的猝灭效果, 定义猝灭因子 D 为

$$D = 1 - \frac{\bar{I}}{I^c}, \quad (6)$$

式中 \bar{I} 值是测试 4~6 个样品得到的自发辐射强度平均值, 其平均误差在 5%~12%。图 4(b)是实验测量的峰值强度和相应的猝灭因子。猝灭因子为 0.25~0.5。

3.4 数值模拟结果

图 5(a)是激发波长为 365 nm 时 TrAgNP 表面的电场分布。顶点位置处局域电场增强较强, 约为入射光光强的 15 倍; 中心位置处的电场强度最小, 约为

入射光光强的 0.7 倍。图 5(b)表明顶点上方的电场强度随着距离 Z 增加迅速减小, 而中心上方的电场强度先增加后减小。顶点和中心的电场强度增强因子分别在约 $Z=10$ nm 和约 $Z=32$ nm 处接近 1。

图 6(a)中非辐射耦合因子和量子效率增强因子对 Alq_3 在三角平面中的位置不敏感。随着 Alq_3 与 TrAgNP 距离 Z 增加, 非辐射耦合因子趋于 0, 而量子效率增强因子趋于 1 ($Z=32$ nm)。因此可以认为 TrAgNP 与 Alq_3 自发辐射耦合的有效距离为 32 nm。图 6(b)表明 Purcell 因子与 Alq_3 在三角平面中的位置有关, 且随着 Alq_3 与 TrAgNP 之间的距离增加而迅速减小。基于(1)式和(5)式, 计算得到 Alq_3 发射强度增强因子。如图 6(b)所示, Alq_3 发射增强因子仅是距离 Z 的函数。

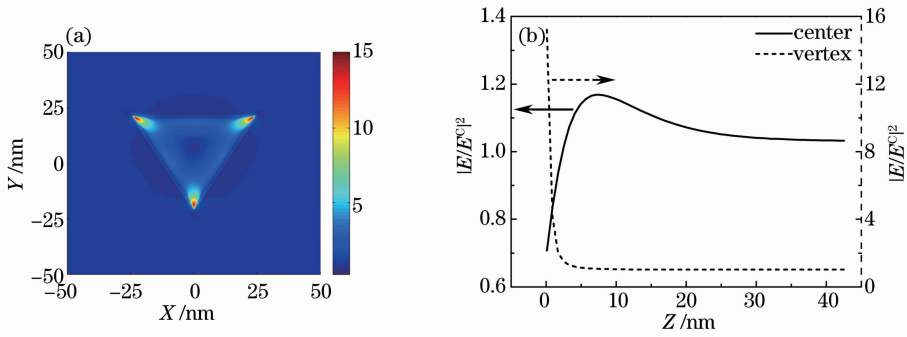


图5 (a)三角形银纳米颗粒表面的电场强度；(b)顶点和中心上方不同距离处的电场强度

Fig. 5 (a) Electric field intensity on the surface of silver nanoprisms; (b) electric field intensities above the vertex and center with distance

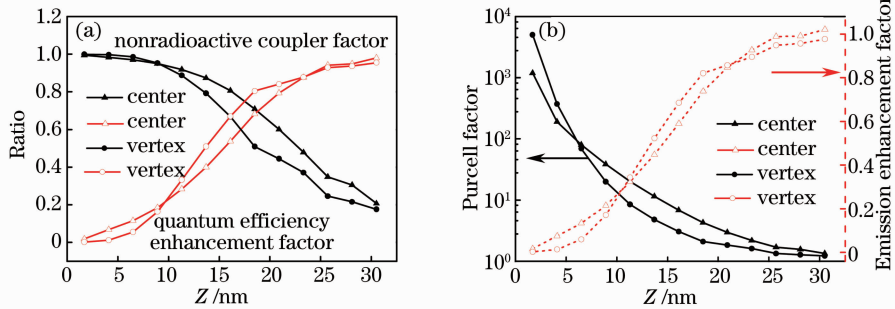


图6 (a)非辐射耦合因子和量子效率增强因子；(b) Purcell因子和发射增强因子

Fig. 6 (a) Nonradioactive coupler factor and quantum efficiency enhancement factor; (b) Purcell factor and emission enhancement factor

4 结果分析

实验中, TrAgNP 的电四极子共振峰约 490 nm, 与分散在 PMMA 中的 Alq₃ 自发辐射峰值一致, 因此在一定的距离范围内会与 Alq₃ 的自发辐射有强烈的耦合。Sun 等^[16]在研究中指出动量为零的高阶偶极子不能将吸收的能量重新辐射, 因此 Alq₃ 自发辐射与 TrAgNP 的电四极子共振耦合后 Alq₃ 发光强度减小。当 TrAgNP 的密度增加, 消光强度增加。消光强度增强主要是由于银纳米颗粒(AgNP)数目增加, 消光截面增加。同时, TrAgNP 的密度增加形成 TrAgNP 聚体, 在其周围近场电场强度比单个 TrAgNP 的更强, 这有利于提高激发效率, 使产生的光子增加, 有利于增加 Alq₃ 发光强度。

数值计算结果表明, 在 $Z=2$ nm 时, Purcell 因子能达到 10^3 , 但 Alq₃ 与 TrAgNP 间的非辐射耦合因子较大, 导致光子能量主要被耦合到电四极子, 此时猝灭因子约为 1; Z 增加时, Alq₃ 与 TrAgNP 间的非辐射耦合因子减小, 耦合到电四极子的光子能量减少, 猝灭因子减小。考虑到 Alq₃ 分子是均匀分

布在 PMMA 中, TrAgNP 对 Alq₃ 分子发射强度的平均增强因子为

$$\frac{\bar{I}}{I^c} = \frac{1}{Z_0} \int_0^{Z_0} \frac{I(Z)}{I^c} dZ = 0.56, \quad (7)$$

式中 Z_0 为 Alq₃ 膜的厚度。因此, 猝灭因子为 0.44。实验中, 当 K7 玻璃表面的 TrAgNP 聚体很少时, 可以认为是单个 TrAgNP 猝灭 Alq₃ 自发辐射, 猝灭因子约为 0.5。

5 结 论

TrAgNP 膜猝灭 Alq₃ 发光是由于其自发辐射的光子能量与 TrAgNP 的面内电四极子发生共振耦合。TrAgNP 膜的密度增加导致 TrAgNP 之间的近场耦合增强, 有利于发光强度增加。数值模拟表明 TrAgNP 对 Alq₃ 发光强度的猝灭是由非辐射耦合因子决定的。非辐射耦合因子减小时猝灭因子也减小。数值模拟得到 TrAgNP 对均匀分布的 Alq₃ 膜的猝灭因子为 0.44, 与实验测量值相符。

参 考 文 献

- 1 Han Qingyao, Tang Junchao, Zhang Chao, *et al.*. The effects of local density of states on surface plasmon polaritons [J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(13): 135202.
韩清瑶, 汤俊超, 张 弢, 等. 局域态密度对表面等离子体元特性影响的研究[J]. *物理学报*, 2012, 61(13): 135202.
- 2 Zhang Haosu, Zhu Jun, Zhu Zhendong, *et al.*. Bottom-emitting surface-plasmon-enhanced GaN-LED based on the sinusoidal nano-gratings [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, 50(4): 042302.
张洪酥, 朱 钧, 朱振东, 等. 基于正弦微纳光栅的反射式表面等离子体元增强型 GaN-LED [J]. *激光与光电子学进展*, 2013, 50(4): 042302.
- 3 Wu Yi, Xu Tiefeng, Shen Xiang, *et al.*. Influence of silver nanoparticles on the upconversion properties in Tm^{3+}/Yb^{3+} codoped bismuth germanate glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(7): 0730002.
吴 一, 徐铁峰, 沈 祥, 等. 银纳米颗粒对 Tm^{3+}/Yb^{3+} 共掺铋锗酸盐玻璃上转换发光性能的影响 [J]. *光学学报*, 2011, 31(7): 0730002.
- 4 Shi Jianping, Dong Kexiu, Huang Yuang, *et al.*. Scanning near-field optical probe based nano-antennas [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(5): 1459—1463.
石建平, 董可秀, 黄 圆, 等. 基于纳米光学天线的扫描近场光学探针研究 [J]. *光学学报*, 2010, 30(5): 1459—1463.
- 5 K J Russell, T L Liu, S Cui, *et al.*. Large spontaneous emission enhancement in plasmonic nanocavities [J]. *Nat Photon*, 2012, 6(7): 459.
- 6 Ren Yandong, Hao Shujuan, Qiu Zhongyang. Enhancement of emission from ZnO nanobelts via surface plasmons [J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(14): 147302.
任艳东, 郝淑娟, 邱忠阳. 表面等离子体增强氧化锌纳米带发光特性的研究 [J]. *物理学报*, 2013, 62(14): 147302.
- 7 Y C Chen, C Y Gao, K L Chen, *et al.*. Enhancement and quenching of fluorescence by silver nanoparticles in organic light-emitting diodes [J]. *J Nanomater*, 2013. 841436.
- 8 Y C Chen, C Y Gao, C L Chen, *et al.*. Surface plasmon-enhanced localized electric field in organic light-emitting diodes by incorporating silver nanoclusters [J]. *Appl Surf Sci*, 2014, 295: 266.
- 9 Ye Song, Wang Xiangxian, Hou Yidong, *et al.*. Experimental and theoretical study of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3) photoluminescence enhanced by self-assembled silver films [J]. *Acta Physica Sinica*, 2014, 63(8): 087802.
叶 松, 王向贤, 侯宜栋, 等. 自组装银膜增强 8-羟基喹啉铝 (Alq_3) 光致发光的实验和理论研究 [J]. *物理学报*, 2014, 63(8): 087802.
- 10 T Sakashita, Y Miyauchi, K Matsuda, *et al.*. Plasmon-assisted photoluminescence enhancement of single-walled carbon nanotubes on metal surfaces [J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97(6): 063110.
- 11 D R Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* [M]. 87th edition. Boca Raton: Taylor and Francis, 2007.
- 12 Y Bae, N H Kim, M Kim, *et al.*. Anisotropic assembly of Ag nanoprisms [J]. *J American Chem Soci*, 2008, 130(16): 5432—5433.
- 13 C Xue, Z Li, C A Mirkin. Large-scale assembly of single-crystal silver nanoprisms monolayers [J]. *Small*, 2005, 1(5): 513—516.
- 14 K Y Lee, M Kim, S S Kwon, *et al.*. Self-assembled silver nanoprisms monolayers at the liquid/liquid interface [J]. *Mater Lett*, 2006, 60(13-14): 1622—1624.
- 15 S Zhu, T P Chen, Z H Cen, *et al.*. Split of surface plasmon resonance of gold nanoparticles on silicon substrate: a study of dielectric functions [J]. *Opt Express*, 2010, 18(21): 21926—21931.
- 16 G Sun, J B Khurgin. In Impact of high-order surface plasmon modes of metal nanoparticles on emission enhancement [C]. *Lasers and Electro-Optics (CLEO) and Quantum Electronics and Laser Science Conference (QELS)*, 2010.

栏目编辑: 史 敏