

基于单个金纳米棒的表面等离子体共振 增强单个纳米晶上转换发光

薛映仙, 戎有英, 马 强, 潘诚达, 陈凌霄, 武 愕, 吴伯涛

华东师范大学精密光谱科学与技术国家重点实验室, 上海 200062

摘要 稀土离子掺杂上转换纳米晶在生物成像和光伏领域具有广泛的应用前景,但其较低的上转换效率限制了其应用。利用原子力显微镜探针在纳米尺度下操控单个金纳米棒与单个上转换纳米晶耦合,通过单颗粒光谱学研究了金纳米棒局域表面等离子体共振对纳米晶上转换发光的影响。结果表明纳米晶上转换发光强度对激发光的偏振方向具有强烈的依赖性。当激发光偏振方向平行于金纳米棒长轴时,纳米晶的绿色和红色上转换发光可以分别获得最大增强倍数为 18 和 40 的发光增强。

关键词 表面光学; 上转换发光; 局域表面等离子体共振; 金纳米棒; 发光增强

中图分类号 O433 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201737.0724002

Surface-Plasmon Resonance-Enhanced Upconversion Luminescence of Single Nanocrystal Based on Single Gold Nanorod

Xue Yingxian, Rong Youying, Ma Qiang, Pan Chengda, Chen Lingxiao, Wu E, Wu Botao

State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200062, China

Abstract Rare-earth ion doped upconversion nanocrystals show wide applications in bioimaging and photovoltaics. However, its low upconversion efficiency limits their applications. The single Au nanorod and single upconversion nanocrystal are coupled in nanometer scale with an atomic force microscope probe manipulation. The effect of localized surface plasmon resonance of Au nanorod on the nanocrystal's upconversion luminescence is studied by single-particle spectroscopy. Results show that the upconversion luminescence intensity of nanocrystal shows strong dependence on the laser polarization direction. When the laser polarization is parallel to the long axis of Au nanorod, the maximum enhancement folds of 18 and 40 are obtained for the green and red upconversion luminescence of nanocrystal.

Key words optics at surfaces; upconversion luminescence; localized surface plasmon resonance; gold nanorod; luminescence enhancement

OCIS codes 240.4350; 160.4236; 160.5690

1 引 言

稀土离子掺杂上转换纳米晶是一种能够将两个或多个较低能量的红外抽运光子转换为一个较高能量的紫外或可见输出光子的发光材料^[1-2]。与传统的有机染料和量子点相比,稀土离子掺杂上转换纳米晶具有低毒性、高光热稳定性、窄且可调的发射带宽、大的反斯托克斯频移等^[3-4]优异的特性,因此在太阳能电池^[5]、生

收稿日期: 2017-03-07; 收到修改稿日期: 2017-03-22

基金项目: 国家自然科学基金(11674099)、上海市自然科学基金(16ZR1409400)、国家自然科学基金重大仪器设备研究专项(61227902)

作者简介: 薛映仙(1989—),女,硕士研究生,主要从事表面等离子体增强荧光方面的研究。

E-mail: 51142000029@ecnu.cn

导师简介: 吴伯涛(1979—),男,博士,副研究员,主要从事表面等离子体纳米光子学方面的研究。

E-mail: btwu@phy.ecnu.edu.cn(通信联系人)

物成像和治疗^[6-7]、显示^[8]等领域有广阔的应用前景。然而,受限于稀土离子禁戒的 4f 轨道跃迁,稀土离子掺杂上转换纳米晶具有较小的吸收截面,因而其上转换效率相对较低。因此,寻找一种有效的方法来提高稀土离子掺杂纳米晶的上转换发光效率十分重要,也是稀土离子掺杂纳米晶向实际应用领域发展的关键所在。

目前,科研工作者已提出多种方法来解决稀土离子掺杂纳米晶上转换发光效率较低这一问题。其中利用金属纳米颗粒的表面等离子体共振效应来增强稀土离子掺杂纳米晶的上转换发光效率是一种利用外部条件增强上转换发光效率的有效途径。如将贵金属(金或银)纳米颗粒与上转换纳米晶进行耦合^[9-10],将上转换纳米晶放置在结构化的纳米金属表面^[11-12],构建纳米晶-金属壳结构^[13-14]以及利用镀金探针^[15]等,都可以使稀土离子掺杂纳米晶的上转换发光效率得到较为显著的增强。金纳米棒由于其独特的可见光到红外区域可调谐的表面等离子体共振特性成为热门的表面等离子体纳米材料,已被广泛应用于增强染料分子的荧光和生物传感^[16-17]。最近也有文献报道利用单个或集体金纳米棒增强稀土离子掺杂纳米晶的上转换发光效率^[10,18-19]。Feng 等^[19]通过调控沉积在基板上的金纳米棒集体及置于其上的掺镱/铒氟化钪钠($\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$)纳米晶之间的间距,在间隔为 8 nm 并且金纳米棒纵向表面等离子体共振匹配激发光为 980 nm 波长时,实现了约 22.6 倍的发光增强。Greybush 等^[18]通过模板辅助自组装的方法将单个金纳米棒与单个 $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 纳米晶进行耦合,用单颗粒光谱技术研究了稀土纳米晶的上转换发光,但仅获得了 2~3 倍的发光增强。单颗粒光谱技术能够更清晰地揭示影响金属纳米结构表面等离子体共振效应增强稀土纳米晶上转换发光的各种因素,该方案是对金纳米棒集体研究的有力补充。但是,采用单颗粒光谱技术研究表面等离子体增强稀土纳米晶上转换发光仍然有所局限,而且增强效率不高。

本文利用原子力显微镜(AFM)探针操控技术组装单个金纳米棒与单个 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 纳米晶形成异质二聚体结构,并利用扫描共聚焦显微镜研究了单个稀土离子掺杂纳米晶与单个金纳米棒耦合前后的上转换发光性质。

2 实验材料与表征

实验所使用的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 上转换纳米晶为合肥亨纳生物科技有限公司生产,金纳米棒利用文献[20]中所述的胶体湿化学方法合成。利用 JEM-2100F 场发射透射电子显微镜(TEM)表征纳米晶和金纳米棒的形貌和尺寸,用紫外-可见-近红外分光光度计(JASCO V-570)测量金纳米棒水溶液的消光光谱。为了研究单个金纳米棒对单个纳米晶上转换发光的增强效应,将分散在乙醇溶液中的纳米晶和分散在水溶液中的金纳米棒依次旋涂在干净的玻片上(转速为 2000 r/min,时间为 60 s),二者的平均分布密度均约为 $0.08 \mu\text{m}^{-2}$ 。

金纳米棒和上转换纳米晶的操控耦合及其光谱测量是在 AFM 与扫描共聚焦显微镜的联合系统上进行的,实验装置示意图如图 1 所示。样品放置在 AFM 的压电平台上,激发光源为 980 nm 的连续波激光二极管。激发激光经二向色镜(DM)反射后进入显微物镜。显微物镜为 Olympus 公司生产的油浸物镜(放大倍数为 60,数值孔径为 1.35),将激光束聚焦为半径约为 500 nm 的光斑照射在纳米晶上。激发的荧光信号被半径同一物镜收集后被发送到硅基雪崩光电二极管单光子探测器(APD),用于荧光强度探测;或者激发的荧光信号由折返镜(M3)进入光谱仪(型号 SpectraPro-300i,公司 Acton Research Corporation),用于光谱分析。为了获得较高的信噪比,采用直径为 $75 \mu\text{m}$ 的小孔(PH)进行空间滤波,在探测光路上放置滤波波长为 780 nm 的窄带滤波片(F),以滤去残余的激发光。此外,在波长为 980 nm 的连续波激光二极管后加入格兰棱镜(GP),以确保激发光为完全的线偏振光;利用半波片(HWP)调节激光的偏振方向,以研究纳米晶上转换发光随激发光偏振方向的变化。

利用基于有限差分域方法的商用理论模拟软件 FDTD Solutions(公司 Lumerical,加拿大)模拟了金纳米棒在空气中置于玻璃基板上的消光光谱及在 980 nm 偏振光沿其长轴辐照时的近场增强图像。金纳米棒置于折射率为 2.14 的平板玻璃基板上,周围环境折射率为 1(空气),金的介电常数取自参考文献[21]。入射的全场散射场(TFSF)光源波长范围为 300~1100 nm,偏振方向沿金纳米棒的长轴方向。通过功率监视器计算流入总场和散射场模拟区域的净功率,估算吸收截面和散射截面,消光截面为吸收截面和散射截面之和。金纳米棒在 980 nm 波长处的纵向近场分布图像是通过频域场监视器得到的。模拟划分的网格尺寸为

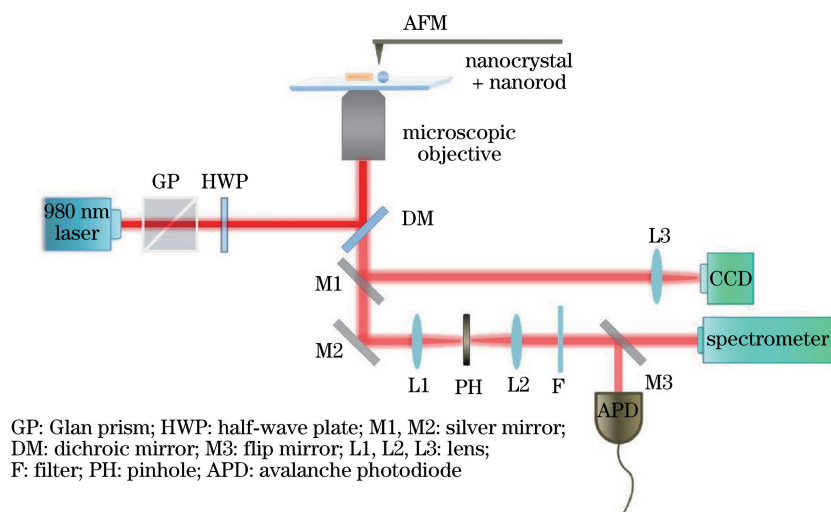


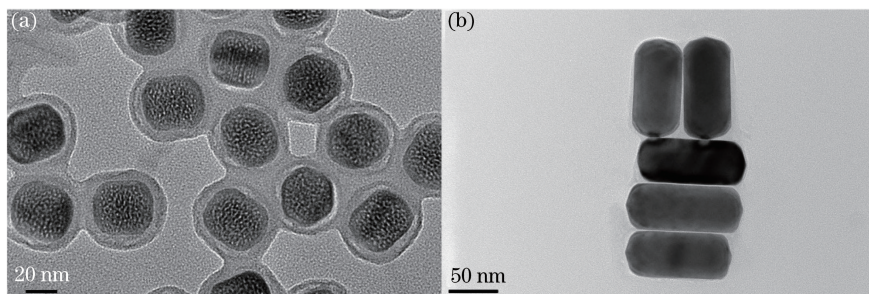
图 1 AFM 与扫描共聚焦显微镜联合系统示意图

Fig. 1 Schematic of combination system of scanning confocal microscope and AFM

0.5 nm, 采用完全匹配层(PML)吸收边界条件。运用对称边界条件可减小计算所需的内存, 缩短计算时间。模拟结果经过了收敛检测。

3 实验结果与讨论

图 2 为包覆二氧化硅(SiO_2)的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 上转换纳米晶和金纳米棒的透射电子显微镜(TEM)图像。由图 2(a)可见, 镱(Yb^{3+})、铒(Er^{3+})和锰(Mn^{2+})离子共掺的 $\beta\text{-NaYF}_4$ 上转换纳米晶的形状为顶端圆弧化的近似方形, 平均边长为 (35.7 ± 2.5) nm, 并且其外面包裹了一层厚度约 7 nm 的 SiO_2 壳层。包覆 SiO_2 壳层的目的是防止在组装上转换纳米晶与金纳米棒的二聚体结构时金纳米棒与纳米晶的直接接触引起荧光淬灭^[9]。由图 2(b)可以看出, 金纳米棒的平均长度和直径分别为 (115.7 ± 11.57) nm 和 (46.7 ± 4.2) nm。图 3 所示为金纳米棒分散到水溶液时测得的消光光谱以及模拟的置于空气中玻璃基板上的金纳米棒在纵向偏振光辐照下的消光光谱。可以看出, 当金纳米棒分散到水溶液时, 其在 525 nm 和 708 nm 两个波长处具有消光峰, 分别对应垂直和平行于金纳米棒长轴方向的横向和纵向表面等离子体共振。实验中将金纳米棒分散到空气中的玻璃基板上时, 金纳米棒周围介质折射率降低, 表面等离子体共振峰将发生蓝移^[22]。利用商用软件 FDTD Solutions 理论模拟了纵向偏振光辐照下金纳米棒置于空气中玻璃基板上的消光光谱, 如图 3 中虚线所示。可以看出金纳米棒纵向等离子体共振峰蓝移至 662 nm 左右, 与纳米晶的红色上转换发光波长(660 nm)相匹配。

图 2 TEM 图像。(a) 包覆 SiO_2 的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 纳米晶; (b) 金纳米棒Fig. 2 TEM images. (a) Silica coated $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ nanocrystals; (b) Au nanorods

采用 AFM 探针的纳米操控技术进行金纳米棒与上转换纳米晶的操控耦合。首先在 AFM 探针的轻巧模式下找到相互靠近的单个金纳米棒和上转换纳米晶, 然后利用 AFM 的接触模式操控探针, 将纳米晶推动至紧贴金纳米棒的长轴端部以形成金纳米棒-纳米晶的异质二聚体的复合结构, 操控过程如图 4(a)~(c)所

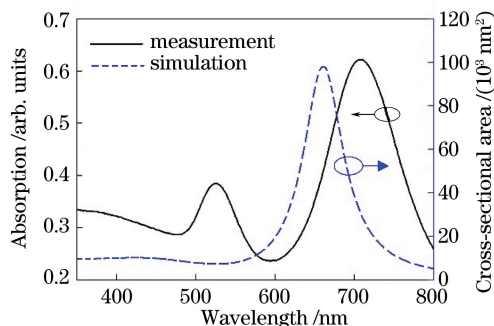


图 3 金纳米棒分散到水溶液时测得的消光光谱以及模拟的置于空气中玻璃基板上的金纳米棒在纵向偏振光辐照下的消光光谱
 Fig. 3 Measured extinction spectrum of Au nanorod dispersed in water and simulated extinction spectrum with longitudinal polarization light illumination when Au nanorods are placed on glass substrate in air

示。图 4(d)给出了金纳米棒-纳米晶异质二聚体结构沿其长轴方向的线分析结果。图 4(a)、(b)中的白色箭头指向操控方向,图 4(d)为沿着图 4(c)中的绿色直线进行分析后所得的结果。由图 4 可以看出,包覆 SiO₂ 的上转换纳米晶的尺寸约为 54 nm,金纳米棒的直径约为 48 nm,与 TEM 所得结果基本一致。

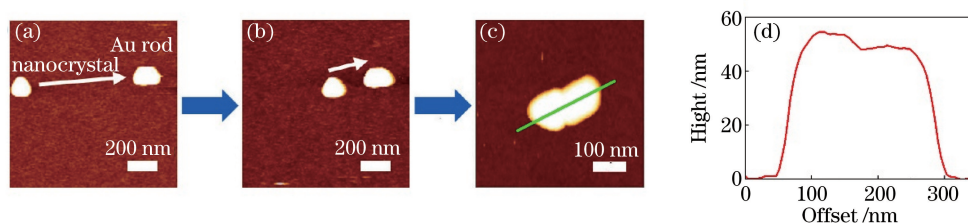


图 4 (a)~(c)金纳米棒与上转换纳米晶在不同操控耦合阶段的 AFM 图像;(d)金纳米棒-纳米晶异质二聚体结构沿长轴方向的线分析结果

Fig. 4 (a)-(c) AFM images of Au nanorod and upconversion nanocrystal at different manipulation coupling stages; (d) line analysis result of Au nanorod-nanocrystal heterogeneous dimer along long axis

图 5 为当 980 nm 激光的激发功率为 2.5 mW 时,单个纳米晶和金纳米棒-纳米晶异质二聚体结构在纵向和横向偏振激光激发下的上转换发光光谱,左上插图更为精细的光谱结构,右下插图为模拟的金纳米棒在 980 nm 纵向偏振光激发下的近场增强图像。单个 NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Mn²⁺ 纳米晶主要存在位于 550 nm 附近很弱的绿色和位于 660 nm 附近较强的红色两个发射峰。与金纳米棒耦合后,NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Mn²⁺ 纳米晶的上转换绿色和红色发光强度得到明显增强,尤其是当激发光的偏振方向平行于金纳米棒的长轴时,纳米晶的绿色和红色上转换发光可以分别获得最大增强倍数为 18 和 40 的发光增强。由图 5 左上插图可以看出,与金纳米棒耦合后,纳米晶除了发光强度得到增强外,还出现了更精细的光谱结构。在偏振态平行于金纳米棒长轴的偏振光激发下,其他波长如 486,501,613,696 nm 等的发光峰

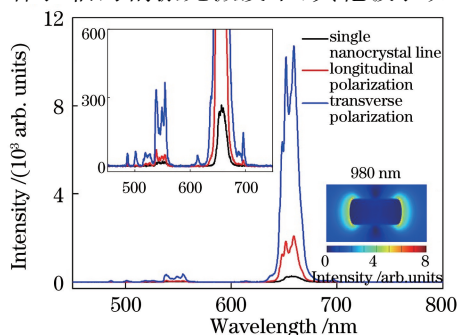


图 5 单个纳米晶和金纳米棒-纳米晶异质二聚体结构在纵向和横向偏振激光激发下的上转换发光光谱

Fig. 5 Upconversion emission spectra of single nanocrystal and Au nanorod-nanocrystal heterogeneous dimer under excitation light with longitudinal and transverse polarizations

在金纳米棒的表面等离子体共振作用下也显现出来,而这些波长位置的发光在单个纳米晶的光谱中是观测不到的。

纳米晶上转换发光强度增强的可能原因主要有以下 2 方面:

1) 由金纳米棒的局域表面等离子体共振(LSPR)导致的局域场增强使得发射速率提高。由图 5 可以看出纵向偏振激光激发下的发光增强幅度相对较大,而横向偏振激发下的发光增强幅度相对较小。出现该现象的可能原因是:纳米晶的红光发射波长(660 nm)与金纳米棒的纵向表面等离子体共振峰较为匹配,从而发生共振,且在纵向偏振激发下的局域场增强幅度大于在横向偏振激发下的局域场增强幅度,该增强电场导致周围稀土离子的辐射速率明显提高,从而使纵向激发下的发光增强更强^[18]。

2) 尽管金纳米棒的纵向 LSPR 峰(约为 662 nm)远离激发波长(980 nm),但由近场模拟图像(图 5 右下插图)可见,980 nm 的纵向偏振激光激发下金纳米棒的尖端可以产生较为明显的近场增强,从而提高稀土离子对 980 nm 光的吸收,即非共振增强对激发光的吸收,因而也可以提高纳米晶的发光强度^[9]。

通过旋转激发激光的偏振方向,研究了单个纳米晶及金纳米棒-纳米晶异质二聚体结构的红色上转换发光强度对激发光偏振方向的依赖关系,如图 6 所示。图 6(b)是正弦函数拟合的结果。由图 6 可以看出单个纳米晶上转换发光强度对激光偏振方向不太灵敏,其轮廓大致反映出纳米晶呈近似四方的形状。然而,对于金纳米棒-纳米晶异质二聚体结构,当激发光的偏振方向平行和垂直于金纳米棒长轴时,上转换发光强度分别达到最大和最小,其偏振特性可以由偏振对比度 P 来计算, P 可表示为

$$P = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}}, \quad (1)$$

式中 I_{\max} 和 I_{\min} 分别为探测到的最大和最小上转换发光强度。根据图 5 所示的实验数据,可以得到金纳米棒-纳米晶异质二聚体结构上转换发光的偏振对比度约为 0.72,表明金纳米棒-纳米晶异质二聚体结构对激发光的偏振方向具有较高的偏振敏感度。

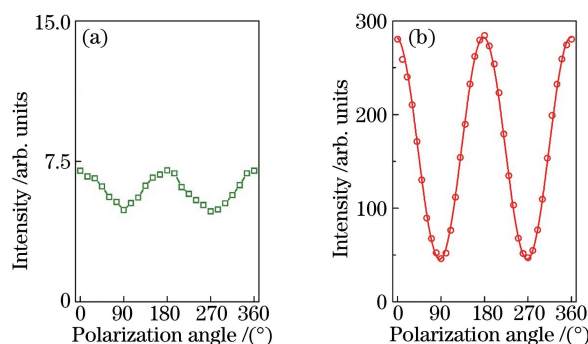


图 6 (a)单个纳米晶和(b)金纳米棒-纳米晶异质二聚体结构的红色上转换发光对激发光偏振方向的依赖关系

Fig. 6 Dependence of red up-conversion luminescence of (a) single nanocrystal and (b) Au nanorod-nanocrystal heterogeneous dimer on excitation laser polarization direction

4 结 论

将 AFM 纳米操控技术与扫描共聚焦显微镜结合,通过单颗粒光谱测量研究了单个 NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Mn²⁺ 纳米晶与单个金纳米棒耦合前后的上转换发光性质。研究发现当 980 nm 激发光偏振方向沿着金纳米棒长轴方向时,纳米晶可以获得最大增强倍数分别为 18 和 40 的绿色和红色上转换发光增强,而当激发光偏振方向垂直于金纳米棒长轴时发光增强最小,即纳米晶上转换发光强度对激发光的偏振非常敏感,其偏振对比度约为 0.72。纳米晶上转换发光增强的可能原因是金纳米棒 LSPR 提高了上转换发射速率和激发光吸收速率。

参 考 文 献

[1] Zeng J H, Su J, Li Z H, *et al.* Synthesis and upconversion luminescence of hexagonal-phase NaYF₄:Yb, Er³⁺

- phosphors of controlled size and morphology[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(17): 2119-2123.
- [2] Ye Shuai, Song Jun, Chen Linchun, *et al.* Research on photoluminescence of Nd³⁺ doped NaYF₄:Yb, Er/Tm upconversion nanoparticles[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(8): 0816005.
叶 帅, 宋 军, 陈林春, 等. Nd³⁺ 掺杂的 NaYF₄:Yb, Er/Tm 上转换纳米颗粒的光谱分析[J]. *光学学报*, 2015, 35(8): 0816005.
- [3] Wang F, Liu X G. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(4): 976-989.
- [4] Zhou J, Liu Q, Feng W, *et al.* Upconversion luminescent materials: Advances and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(1): 395-465.
- [5] Huang X R, Han S Y, Huang W, *et al.* Enhancing solar cell efficiency: The search for luminescent materials as spectral converters[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(1): 173-201.
- [6] Li C X, Yang D M, Ma P G, *et al.* Multifunctional upconversion mesoporous silica nanostructures for dual modal imaging and *in vivo* drug delivery[J]. *Small*, 2013, 9(24): 4150-4159.
- [7] Chen G Y, Qiu H L, Prasad P N, *et al.* Upconversion nanoparticles: Design, nanochemistry, and applications in theranostics[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(10): 5161-5214.
- [8] Liu X F, Dong G P, Qiao Y B, *et al.* Transparent colloid containing upconverting nanocrystals: An alternative medium for three-dimensional volumetric display[J]. *Applied Optics*, 2008, 47(34): 6416-6421.
- [9] Saboktakin M, Ye X, Oh S J, *et al.* Metal-enhanced upconversion luminescence tunable through metal nanoparticle-nanophosphor separation[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(10): 8758-8766.
- [10] Yin Z, Zhou D L, Xu W, *et al.* Plasmon-enhanced upconversion luminescence on vertically aligned gold nanorod monolayer supercrystals[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(18): 11667-11674.
- [11] Lu D W, Cho S K, Ahn S, *et al.* Plasmon enhancement mechanism for the upconversion processes in NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ nanoparticles: Maxwell versus Förster[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(8): 7780-7792.
- [12] Li A H, Lü M Y, Guo L, *et al.* Enhanced upconversion luminescence of metal-capped NaGd_{0.3}Yb_{0.7}F₄:Er submicrometer particles[J]. *Small*, 2016, 12(15): 2092-2098.
- [13] Zhang H, Li Y J, Ivanov I A, *et al.* Plasmonic modulation of the upconversion fluorescence in NaYF₄:Yb/Tm hexaplate nanocrystals using gold nanoparticles or nanoshells[J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 122(16): 2927-2930.
- [14] Liu J M, Liu Y Y, Zhang D D, *et al.* Synthesis of GdAlO₃:Mn⁴⁺, Ge⁴⁺@ Au core-shell nanoprobe with plasmon-enhanced near-infrared persistent luminescence for *in vivo* trimodality bioimaging[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(44): 29939-29949.
- [15] Chen G X, Ding C J, Wu E, *et al.* Tip-enhanced upconversion luminescence in Yb³⁺-Er³⁺ codoped NaYF₄ nanocrystals[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2015, 119: 22604-22610.
- [16] Khatua S, Paulo P M R, Yuan H, *et al.* Resonant plasmonic enhancement of single-molecule fluorescence by individual gold nanorods[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(5): 4440-4449.
- [17] Li Ming, Li Kaiwei, Dai Fang, *et al.* Highly sensitive optical nanofiber sensor based on gold nanorod amplification[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(12): 1206001.
李 明, 李凯伟, 代 方, 等. 基于金纳米棒放大的高灵敏度纳米光纤生化传感器[J]. *光学学报*, 2015, 35(12): 1206001.
- [18] Greybush N J, Saboktakin M, Ye X C, *et al.* Plasmon-enhanced upconversion luminescence in single nanophosphor-nanorod heterodimers formed through template-assisted self-assembly[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(9): 9482-9491.
- [19] Feng A L, You M L, Tian L M, *et al.* Distance-dependent plasmon-enhanced fluorescence of upconversion nanoparticles using polyelectrolyte multilayers as tunable spacers[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 07779.
- [20] Ye X C, Zheng C, Chen J, *et al.* Using binary surfactant mixtures to simultaneously improve the dimensional tunability and monodispersity in the seeded growth of gold nanorods[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(2): 765-771.
- [21] Palik E D. *Handbook of optical constants of solids*[M]. New York: Academic Press, 1984: 290-295.
- [22] Mock J J, Smith D R, Schultz S. Local refractive index dependence of plasmon resonance spectra from individual nanoparticles[J]. *Nano Letters*, 2003, 3(4): 485-491.