

Enhancement of $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Sm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Film Luminescence by Au Nanorods

Yi Tang, Yanling Liu*, Dong Wei, Bianpeng Wu

School of Science, Tianjin Chengjian University, Tianjin
Email: liuyanling2003@163.com

Received: Nov. 9th, 2016; accepted: Nov. 27th, 2016; published: Nov. 30th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Selecting the sol-gol method, we obtained the $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Sm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ luminous films and achieved its luminescence enhancement with Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) of Au-nanorods. The films were analyzed characterized by using scanning electron microscope (SEM), UV-3600 UV-Vis-near infrared spectrophotometer, FSL920 combination of UV-Vis-infrared steady time-resolved photofluorescence spectrometer (PL) and other means of testing. The results show that the uniform surface of $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Sm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ luminous films is slippy. Films can emit orange light whose range is between 600 - 615 nm. With the increase of the excitation wavelength, the films' emission spectrum center has obvious red shift about 50 nm and intensity decrease. When the excitation wavelength is equal to 370 nm, the fluorescence emission of the film is the strongest. Via the LSPR of the Au-nanorods, the luminescence enhancement of the luminescent thin films is realized. The enhancement factor increases to 2.5 times.

Keywords

Sol-Gol Method, Au-Nanorods, $\text{Sm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, Luminous Film

Au纳米棒对 $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Sm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 薄膜发光的增强

唐毅, 刘艳玲*, 魏冬, 吴边鹏

天津城建大学理学院, 天津

*通讯作者。

Email: liuyanling2003@163.com

收稿日期: 2016年11月9日; 录用日期: 2016年11月27日; 发布日期: 2016年11月30日

摘要

本文用溶胶-凝胶法制备了 $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Sm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 发光薄膜, 并通过Au纳米棒的局域表面等离子体共振效应(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)实现了发光薄膜的发光增强。本文采用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)、UV-3600型紫外-可见-近红外分光光度计、FSL920型组合紫外-可见-中红外稳态时间分辨荧光光谱仪(Photoluminescence, PL)等测试手段对薄膜进行了分析表征。结果表明: $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Sm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 发光薄膜表面均一; 薄膜发出600~615 nm范围的橙红光, 随着激发波长的增加, 薄膜的发射光谱中心存在明显的红移, 最大红移范围50 nm, 同时其发光强度降低。在370 nm激发光的激发下, 薄膜的荧光发射强度最大; 利用Au纳米棒的LSPR效应, 实现了发光薄膜的发光增强, 最大增强因子为2.5。

关键词

溶胶-凝胶法, Au纳米棒, $\text{Sm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, 发光薄膜

1. 引言

近年来, 稀土离子掺杂的发光材料在许多领域都有广泛的应用。稀土离子 $\text{Sm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 都具有丰富的能级, 可作为发光领域中重要的发光离子, 而 Sm^{3+} 掺杂的发光材料主要发射橙红光[1] [2]。 $\text{Sm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺的磷酸玻璃在近红外及可见光区域存在较强的吸收峰带[3]; Er^{3+} 掺入钨酸盐荧光粉和 Sm^{3+} 掺入钨酸盐荧光粉分别发出高纯色的绿光和橙光[4]; Sm^{3+} 掺入钼酸盐辐射出橙光而 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺钼酸盐辐射出绿光和上转换红光[5]; 对于 $\text{Sm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 掺入的锡酸盐荧光粉能辐射出橙红光和红外光[6]。类似以上 $\text{Sm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 单掺或共掺的盐类玻璃、薄膜、荧光粉等发光材料中已经被广泛研究。然而, 稀土离子掺杂的发光样品发射效率较低, 为了解决此问题, 加入敏化离子(如 Yb^{3+}), 同时, 利用金属纳米结构产生的表面等离子体共振效应(Surface Plasmon Resonance, SPR)或者局域表面等离子体共振效应(Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR)提高稀土离子再发光过程的辐射跃迁效率已经成为国内外研究热点。在Fukushima 研究组中, 利用Au纳米球的LSPR效应使掺 Er^{3+} 硅酸盐薄膜在近红外的发射强度得到增大[7]; 在Paudel 研究组中, 使用Au纳米球的LSPR效应让 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺发光材料的发射强度增大了3倍[8]; 中国的张华研究组利用Au纳米球的LSPR效应使 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的钠盐薄膜发光增强显著, 增强因子达到了5倍[9]; 对于印度的Kaur 研究组, 将Ag纳米球掺入到稀土离子 Sm^{3+} 的聚乙烯聚合物中, 得到了 Sm^{3+} 的发光增强[10]。因为Au纳米棒具有长径和直径两个吸收峰波长的特点, 其吸收波长覆盖了可见区域和近红外区域[11], 与前文提到的只能覆盖一个发光区域的Au纳米球及Ag纳米球等其他金属纳米颗粒相比, 使用Au纳米棒的LSPR效应增大发光材料的发光强度有着明显的优势。目前我们还没有看到有关将Au纳米棒[12]掺在 $\text{Sm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 三掺磷酸盐发光材料的研究报道。在本研究中, 我们选用溶胶-凝胶法来制备 $\text{Sm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 三掺的磷酸盐发光薄膜, 再通过旋涂方式, 将金纳米棒与发光薄膜相结合, 因为Au纳米棒的LSPR效应, 从而提高了稀土离子的发光效率。

2. 实验部分

我们以 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (天津科密欧化学试剂有限公司), NaOH (上海晶纯生化科技股份有限公司), $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ (上海晶纯生化科技股份有限公司), $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ (上海晶纯生化科技股份有限公司), $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ (上海晶纯生化科技股份有限公司), 柠檬酸钠(天津科密欧化学试剂有限公司)和聚乙二醇(上海晶纯生化科技股份有限公司)为原材料, 用溶胶-凝胶法制备出 $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Sm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 发光薄膜。首先, 配制出一定浓度的 NaOH 溶液, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液和 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 溶液。接着, 充分混合 NaOH 溶液与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液; 向 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中依次加入称量好的 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$, 充分溶解。之后将得到的两种混合液互相混合, 充分搅拌后, 向得到的混合溶液中依次加入一定量的柠檬酸钠和聚乙二醇, 室温下搅拌 24 个小时, 静置分层, 取用下层白色衬底。然后将白色衬底旋涂在石英玻璃片上, 每涂上一层就放置在热板上加热以蒸干水分。连续重复涂膜步骤 3 次, 得到涂有 4 层薄膜的基片。我们用测膜厚度仪器监测得到, 每层的厚度是均匀的。最后把它们放到加热炉中, 在 1000°C 的温度下煅烧 6 个小时。待冷却至室温, 我们在 4 片薄膜样品上分别旋涂 1, 2, 3, 4 层 Au 纳米棒, 于是, 就得到了镀有 Au 纳米棒的 $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Sm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 发光薄膜和未镀 Au 纳米棒的发光薄膜。

3. 分析与讨论

3.1. 实验原理的讨论

我们采用溶胶凝胶法制备 $\text{Sm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 三掺 Na_3PO_4 发光薄膜。以 ErPO_4 作为基质, Yb^{3+} 作为敏化剂[13] [14]来提高 Sm^{3+} 的发光效率, 在液相下将这些原料均匀混合, 并经过水解、缩聚过程, 在溶液中形成稳定的透明溶胶体系, 溶胶经陈化胶粒间缓慢聚合失去流动性, 形成凝胶, 然后将胶体溶液经过甩膜过程形成薄膜材料, 再经干燥、烧结、不同温度下的退火处理, 最后得到发光薄膜。激发光被发光中心 Sm^{3+} 吸收的同时还能被基质或者敏化剂 Yb^{3+} 吸收, 由敏化剂把激发辐射传递给发光中心 Sm^{3+} , 发光中心再从激发态恢复到基态发光。通过激活剂经敏化后发生的能量传递, 可以明显提升材料发光性能。该过程的能级示意图如图 1 所示。 Sm^{3+} 的激发和发射均属于 $4f-4f$ 电偶极跃迁, 在紫外光激发下有很强的可见荧光。

3.2. 发射光谱的分析

图 2 显示的是在 1000°C 煅烧 6 个小时得到的 $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Sm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 发光薄膜的扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 照片。可以明显看出, 我们得到的都是纳米尺寸的发光薄膜, 发光薄膜表面均一。

图 3、图 4、图 5 表示的是 $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Sm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 薄膜的发光性能测试结果。图 3 显示在 370 nm 激发光激发下, 可以发出橙红光, 波长范围为 600~615 nm, 发光中心 608 nm, 对应的为 Sm^{3+} 的 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ 能级跃迁[15]。相比于未镀上 Au 纳米棒的薄膜, 镀上 Au 纳米棒的薄膜的发光强度有显著的提高, 并随 Au 纳米棒浓度增加, 发光强度提高的更明显, 且发射峰的波长无明显改变。利用 LSPR 效应, Au 纳米棒表面的具有非常特殊的光电性质, 且具有长径和直径两个吸收峰波长的特色, 覆盖可见区域和近红外区域, 来增强薄膜的发光强度, 增强因子达到 2.5 倍。可以看出镀上 4 层 Au 纳米棒的薄膜发光强度最强, 未镀有 Au 纳米棒的薄膜发光强度最低。显示 Au 的 LSPR 在 Sm^{3+} 的发光增强中起了非常重要的作用, 可以有效提高 Sm^{3+} 的发光强度, 且 Au 纳米棒的含量越多, 薄膜的发光强度越高。

图 4 为 $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Sm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 薄膜在 400 nm 激发光激发下, 光谱的发射峰中心在 657 nm 的位置, 对应的是 Sm^{3+} 的 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ 跃迁。与图 3 对比可以得到, 各发射峰强度普遍较低, 并随激发波长的增加,

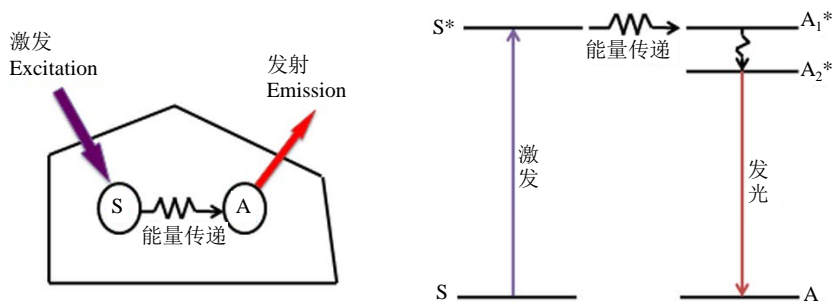


Figure 1. Energy transfer and luminous process of luminescent material
图 1. 发光材料的能量传递及发光过程

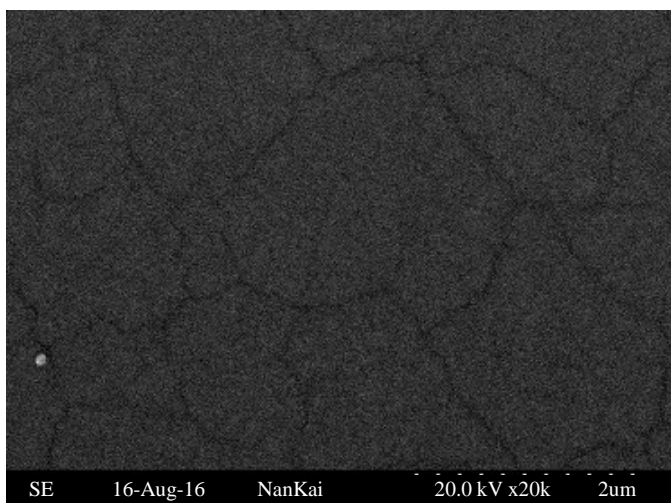


Figure 2. SEM images of $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Sm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ thin films with and without Au-nanorods
图 2. $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Sm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 发光薄膜的 SEM 图

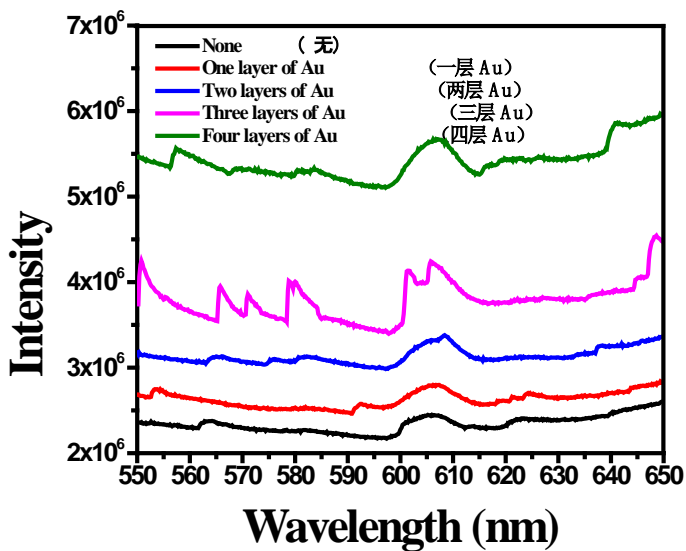


Figure 3. Emission spectrum of $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Sm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ thin films, $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$
图 3. $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Sm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 薄膜的发射光谱, $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$

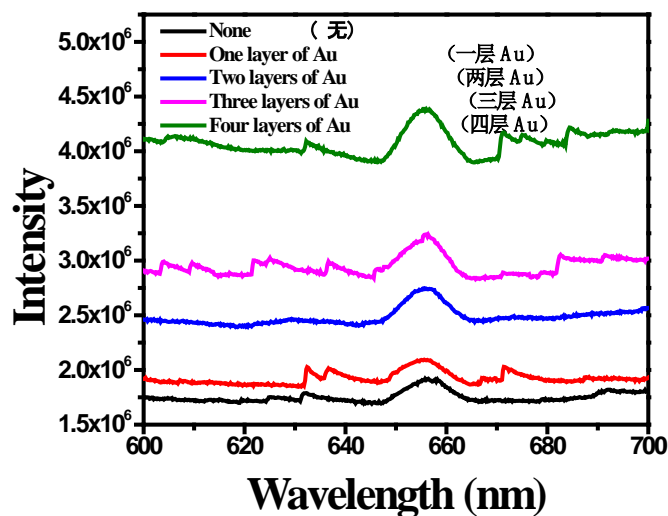


Figure 4. Emission spectrum of $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Sm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ thin films, $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$

图 4. $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Sm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 薄膜的发射光谱, $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$

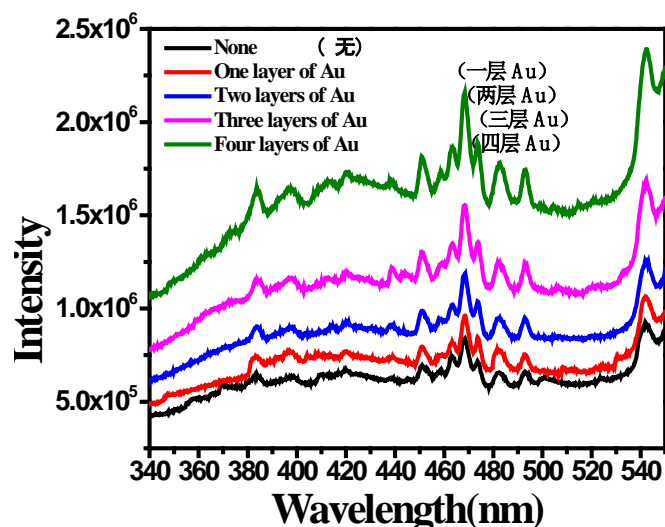


Figure 5. Emission spectrum of $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Sm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ thin films, $\lambda_{\text{ex}} = 600 \text{ nm}$

图 5. $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Sm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 薄膜的发射光谱, $\lambda_{\text{ex}} = 600 \text{ nm}$

薄膜的发射光谱出现明显的红移现象。由于发光薄膜表面涂有不同厚度的 Au 纳米棒, 发光强度随涂层厚度的增加而增加, 相比较于未涂 Au 纳米棒的薄膜发光强度都要强。

图 5 显示, 从 $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Sm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 薄膜在波长 600 nm 激发光激发下的发射光谱中看出, 在 350 nm~550 nm 范围内有丰富的谱线, 其中明显的发射峰有 383 nm、446 nm、465 nm、481 nm、492 nm, 分别对应着能级 $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ 、 $^4\text{P}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ 、 $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ 、 $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ 、 $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ 的跃迁, 这些都属于 Sm^{3+} 的 4f~4f 间跃迁。其中峰值最大波长为 465 nm 处。与图 3、图 4 相比, 此波段的发射强度很低, 表明 Sm^{3+} 掺杂的发光薄膜发出的蓝光强度很低, 红光强度很高, 即 Sm^{3+} 主要发红光。我们利用 Au 纳米棒的 LSPR 效应来影响发光薄膜表面的发光分子, 从各发射谱中可以看出, 随着镀 Au 纳米棒含量的增加, 薄膜发光强度更强。

4. 结论

我们通过溶胶-凝胶法制备出 $\text{Sm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 三掺 Na_3PO_4 发光薄膜, 薄膜主要发射红光。从各个波段激发下得到的发射谱中, 利用 Au 纳米棒的 LSPR 效应及敏化离子 Yb^{3+} 的存在, 明显看出 $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Sm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 薄膜的发光强度增大, 且 Au 纳米棒的含量越高, 薄膜的发光强度越强。随着激发光波长的增加, $\text{Na}_3\text{PO}_4:\text{Sm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 薄膜的发射光谱中心会有明显的红移现象, 且发光强度有所降低; 在波长 379 nm 的激发光激发下, 薄膜的荧光发射最强, 发射峰的波长区域无明显改变。

基金项目

本研究由中国国家青年自然科学基金(批准号: 11504261), 天津市应用基础与前沿技术研究计划(批准号: 14JCZDJC38000)支持。

参考文献 (References)

- [1] Xu, J., Ju, Z.H., Gao, X.P., An, Y.Q., Tang, X.L. and Liu, W.L. (2013) A Novel Host Lattice for Sm^{3+} -Doped Long Persistent Phosphorescence Materials Emitting Reddish Orange Light. *Inorganic Chemistry*, **52**, 13875-13881. <https://doi.org/10.1021/ic401262w>
- [2] Erdogmus, E., Pekgozlu, I. and Korkmaz, E. (2014) X-Ray Diffraction and Fluorescence Spectroscopy Analysis of Sm^{3+} in Lithium Calcium Silicate. *Spectroscopy*, **29**, 58-61.
- [3] Mazurak, Z., Bodył, S., Lisiecki, R., Gabrys-Pisarska, J. and Czaja, M. (2010) Optical Properties of Pr^{3+} , Sm^{3+} , and Er^{3+} doped P_2O_5 -CaO-SrO-BaO Phosphate Glass. *Optical Materials*, **32**, 547-553. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.11.011>
- [4] Yan, S.A., Wang, J.W., Chang, Y.S., Hwang, W.S. and Chang, Y.H. (2011) Synthesis and Luminescence Properties of Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$) Doped Barium Lanthanum Tungstate BaLa_2WO_7 Phosphors. *Optical Materials*, **34**, 147-157. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.07.028>
- [5] Gao, Z.Y., Wang, Z.Y., Fu, L.L., Yang, X.X., Fu, Z.L. and Wu, Z.J. (2015) $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2: \text{RE}^{3+}$ ($\text{RE}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) Microspheres: The Synthesis and Optical Properties. *Materials Research Bulletin*, **70**, 779-783. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.06.002>
- [6] Gordo, V.O., Arslanli, Y.T., Canimoglu, A., Ayvacikli, M., Gobato, Y.G., Henini, M. and Can, N. (2015) Visible to Infrared Low Temperature Luminescence of Er^{3+} , Nd^{3+} and Sm^{3+} in CaSnO_3 Phosphors. *Applied Radiation and Isotopes*, **99**, 69-76. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2015.02.019>
- [7] Fukushima, M., Managaki, N., Fujii, M., Yanagi, H. and Hayashi, S. (2005) Enhancement of 1.54- μm Emission from Er-Doped Sol-Gel SiO_2 Films by Au Nanoparticles Doping. *Journal of Applied Physics*, **98**, 024316.
- [8] Paudel, H.P., Zhong, L., Bayat, K., Baroughi, M.F., Smith, S., Lin, C.K., Jiang, C.Y., Berry, M.T. and May, P.S. (2011) Enhancement of Near-Infrared-to-Visible Upconversion Luminescence Using Engineered Plasmonic Gold Surface. *Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 19028-19036.
- [9] Zhang, H., Xu, D., Huang, Y. and Duan, X. (2011) Highly Spectral Dependent Enhancement of Upconversion Emission with Sputtered Gold Island Films. *Chemical Communications. Chemical Communications*, **47**, 979-981. <https://doi.org/10.1039/C0CC03566A>
- [10] Kaur, G., Verma, R.K., Rai, D. K. and Rai, S.B. (2012) Plasmon-Enhanced Luminescence of Sm Complex Using Silver Nanoparticles in Polyvinyl Alcohol. *Journal of Luminescence*, **132**, 1683-1687. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.02.014>
- [11] Liu, Q.K., Yuan, Y. and Smalyukh, I.I. (2014) Electrically and Optically Tunable Plasmonic Guest-Host Liquid Crystals with Long-Range Ordered Nanoparticles. *Nano Letters*, **14**, 4071-4077. <https://doi.org/10.1021/nl501581y>
- [12] Zhang, J., Song, F., Lin, S.X., Liu, S.J. and Liu, Y.L. (2016) Tunable Fluorescence Lifetime of Eu-PMMA Films with Plasmonic Nanostructures for Multiplexing. *Optics Express*, **24**, 8228-8236. <https://doi.org/10.1364/OE.24.008228>
- [13] Kim, W.J., Nyk, M. and Prasad, P.N. (2009) Color-Coded Multilayer Photopatterned Microstructures Using Lanthanide(III) Ion Co-Doped NaYF_4 Nanoparticle with Upconversion Luminescence for Possible Applications in Security. *Nanotechnology*, **20**, 185301. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/18/185301>
- [14] Zheng, C.B., Xia, Y.Q., Qin, F., Yu, Y., Miao, J.P., Zhang, Z.G. and Cao, W.W. (2010) Femtosecond Pulsed Laser Induced Synthesis of Ultrafine $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ Nanoparticles with Improved Upconversion Efficiency. *Chemical Physics Letters*, **496**, 316-320. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.07.067>

-
- [15] Xian, J.Q., Yi, S.P., Deng, Y.M., Zhang, L., Hu, X.X. and Wang, Y.H. (2016) Synthesis and Photoluminescence Properties of Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+}$)-Doped $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ Phosphors. *Physica B: Condensed Matter*, **483**, 19-25.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.12.022>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: nat@hanspub.org