

铋化物发光玻璃中银表面等离激元对铒离子的发光增强作用

陈晓波¹, 李 崧¹, 赵国营², 龙江迷¹, 郭敬华¹, 孟少华², 郑 东¹,
王水锋¹, 尤佳佳¹, 徐玲芝², 于春雷³, 胡丽丽³

1. 北京师范大学应用光学北京市重点实验室和物理系, 北京 100875
2. 上海应用技术大学材料科学与工程学院, 上海 200235
3. 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800

摘 要 局域表面等离激元可以由自由空间的光直接激发, 这也是局域表面等离激元的优点所在。研究铋化物发光玻璃中纳米银颗粒的表面等离激元对铒离子发光的增强效应、进一步的提高铋化物发光玻璃中铒离子的发光性能很有意义。首先, 测量了(A) $\text{Er}^{3+}(0.5\%)\text{Ag}(0.5\%)$: 铋化物发光玻璃与(B) $\text{Er}^{3+}(0.5\%)$: 铋化物发光玻璃样品的吸收谱, 发现(A) $\text{Er}^{3+}(0.5\%)\text{Ag}(0.5\%)$: 铋化物发光玻璃在约 600.0 nm 处有一个较弱的宽的银表面等离激元共振吸收峰。同时发现两者都有典型的铒离子的吸收峰, 它们的吸收几乎完全一样: 在波峰形状、峰值强度和峰值波长等方面都很相近。测量了(A) $\text{Er}^{3+}(0.5\%)\text{Ag}(0.5\%)$: 铋化物发光玻璃和(B) $\text{Er}^{3+}(0.5\%)$: 铋化物发光玻璃样品的激发谱, 发现有位于 379.0, 406.0, 451.0, 488.0 和 520.5 nm 的 5 个 550.0 nm 可见光的可见激发谱峰, 和位于 379.0, 406.5, 451.0, 488.5, 520.5, 544.0, 651.5 和 798.0 nm 的 8 个 1 531.0 nm 红外光的红外激发谱峰, 容易指出依次为 Er^{3+} 的 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow (^4F_{3/2}, ^4F_{5/2})$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ 和 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ 跃迁的吸收峰, 通过测量发现(A) $\text{Er}^{3+}(0.5\%)\text{Ag}(0.5\%)$: 铋化物发光玻璃相对于(B) $\text{Er}^{3+}(0.5\%)$: 铋化物发光玻璃样品的可见和红外激发谱的最大增强依次分别是 238% 和 133%。最后, 测量了它们的发光谱, 发现有位于 534.0, 547.5 和 658.5 nm 的三组可见发光峰, 容易指出依次为 Er^{3+} 的 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 荧光跃迁。还发现红外发光峰位于 978.0 和 1 531.0 nm, 依次为 Er^{3+} 的 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光跃迁。通过测量发现(A) $\text{Er}^{3+}(0.5\%)\text{Ag}(0.5\%)$: 铋化物发光玻璃相对于(B) $\text{Er}^{3+}(0.5\%)$: 铋化物发光玻璃样品的可见和红外发光谱的最大增强依次分别是 215% 和 138%。对于银表面等离激元增强铒离子发光的机理, 认为主要为纳米银颗粒的局域表面等离激元共振, 造成金属纳米结构附近产生的局域电场的强度要远大于入射光的电场强度, 从而导致了金属纳米结构对入射光产生强烈的吸收和散射, 进而导致了荧光的增强; 即局域表面等离激元共振局域场的场增强效应。

关键词 银纳米颗粒; 发光增强; 铒离子; 表面等离激元; 铋化物的发光玻璃

中图分类号: O462.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)02-0362-06

引 言

直径小于亚波长的金属纳米粒子上, 表面等离激元是不能以波的形式在金属的界面上传播的, 而只能局域在金属纳米粒子的表面附近, 这就是局域表面等离激元^[1-2]; 这种非传播的局域表面等离激元(LSP)和传播型表面等离激元(SPP)最大的区别是局域表面等离激元可以由自由空间的光直接激发, 这也是局域表面等离激元的优点所在^[2-3]。局域

表面等离激元共振是指在金属纳米结构被光照射时, 金属纳米结构表面的自由电子在外电场的作用下做受迫振动; 当金属纳米结构内部的自由电子振动频率和激发光的频率相匹配时, 就会发生共振, 金属纳米结构会对入射光产生非常强烈的吸收和散射^[4-5], 从而产生共振消光现象, 在金属纳米结构附近产生的局域电场的强度要远大于入射光的电场强度, 这种现象被称为局域表面等离激元共振(LSPR)。影响局域表面等离激元共振(LSPR)的因素有金属纳米颗粒的形状、尺寸、周围的介质环境、纳米颗粒之间的相互作用等。金属

收稿日期: 2019-01-06, 修订日期: 2019-05-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(51472028)和中央高校基本科研业务费专项资金项目(2017TZ01)资助

作者简介: 陈晓波, 1963年生, 北京师范大学应用光学北京市重点实验室教授 e-mail: xbchen@bnu.edu.cn

表面等离子激元不仅能够形成很强的电场近场局域和增强,同时通过结构形貌、成分、结构间距及介电环境等,能够极大的影响结构及近邻材料的光吸收、能量转移、辐射特性、催化以及上转换等;这使金属等离子激元结构在太阳能电池、荧光增强、表面增强拉曼散射、纳米天线、表面增强红外、环境传感器、光探测器、纳米激光器等方面获得广泛应用^[6-7]。

北京大学 Yan Chunhua 和 Yang Zhi, Li zhiqiang 和 Luo Qi^[2]、吉林大学 Song Hongwei 和 Yin Ze 和 Xu Wen^[3], Okamoto K, 广州 He Sailing 和 Zhan Qiuqiang^[4], 中国地质大学和北京大学 Cheng Fangrui 和 Jing Xiping^[1]、日本 Takeho Aisaka, 美国 Maryland 大学的 Lakowicz^[5] 等已经完成了传统 Stokes 发光和上转换发光的发光增强显著很好的结果,最近也有好几个小组完成了铽化物发光玻璃中银纳米表面等离子激元对铽离子发光的增强作用的研究^[8-10],有可能在诸多领域获取广泛的应用。同时,掺铽稀土发光玻璃材料已经在激光技术、光纤通信、激光测距、彩色显示和激光医学等领域获得了广泛的应用,已经推动人类社会实现了很大的发展,为人类提供了很好的服务。目前,掺铽稀土发光玻璃材料研究的一个新热点是具有高增益和宽带宽的重金属氧化物玻璃基质,例如硫酸盐和铽酸盐玻璃等,因为它们具有较高的稀土溶解度和较小的声子能量以及很宽的红外高通光范围。因此研究铽化物发光玻璃中纳米银颗粒的表面等离子激元对铽离子发光的增强效应、进一步的提高铽化物发光玻璃中铽离子的发光性能是很有意义的。本工作利用离子引入法,在铽化物的发光玻璃中引入纳米级的银颗粒,研究了银的局域表面等离子激元对铽离子的可见发光的增强作用。

1 实验部分

铽化物发光玻璃由高纯的 Bi_2O_3 , SiO_2 , Ga_2O_3 与 Er_2O_3 和 AgNO_3 粉末制备而成,充分混合好的原料置于氧化铝坩埚,在 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 下氧气氛中融解 30 min,引入干燥氧气是为了排除羟基。把熔液转移至入一个预热的无污染钢模中,在大约 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的玻璃相变点退火 2 h,退火之后的样品再进行特殊的热处理,热处理程序为:马福炉恒温在 $420\text{ }^\circ\text{C}$ 下,在几秒钟内快速放入样品,恒温 12 h,然后自然降到室温^[10]。样品最后再切割、抛光成 $16\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 5.5\text{ mm}$ 以供光学测量。依照上述方法所制备的样品有:(A) $\text{Er}^{3+}(0.5\%)\text{Ag}(0.5\%)$: 铽化物发光玻璃、(B) $\text{Er}^{3+}(0.5\%)$: 铽化物发光玻璃。其中,样品(A)的分子组成为 $60\text{ Bi}_2\text{O}_3\text{-}20\text{ SiO}_2\text{-}20\text{ Ga}_2\text{O}_3\text{-}0.5\text{ Er}_2\text{O}_3\text{-}0.5\text{ AgNO}_3$ 。

荧光测量所用仪器为 FL3-2iHR 荧光光谱仪(Horiba-JY 公司,日本、美国、法国),激发光源为氙灯,可见、红外探测器分别为 R2658p, H10330-75 光电倍增管。对所有结果,同一个图相同波长处的强度可以直接比较。吸收测量所用仪器为 Lambda 950 紫外可见近红外分光光度计(Perkin Elmer 公司,美国)。荧光寿命测量所用仪器为 Tempro-01 荧光寿命谱仪(Horiba-JY 公司,日本、美国、法国)。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

测量了(A) $\text{Er}^{3+}(0.5\%)\text{Ag}(0.5\%)$: 铽化物发光玻璃与(B) $\text{Er}^{3+}(0.5\%)$: 铽化物发光玻璃样品的吸收光谱,结果如图 1 所示,从图 1 可以看出两者都有典型的铽离子的吸收峰,(A) $\text{Er}^{3+}(0.5\%)\text{Ag}(0.5\%)$: 铽化物发光玻璃的铽离子的吸收和(B) $\text{Er}^{3+}(0.5\%)$: 铽化物发光玻璃中铽离子的吸收几乎完全一样,这些铽离子的吸收峰是一些半宽很窄的尖锐峰,二样品在波峰形状、峰值强度和峰值波长等方面都很相近;从图 1 可以看出(B) $\text{Er}^{3+}(0.5\%)$: 铽化物发光玻璃中铽离子的吸收位于 $1531.5, 1496.0, 977.5, 798.5, 652.5, 544.5, 521.5$ 和 489.0 nm 。容易指出它们依次是铽离子的 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ 和 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ 的吸收跃迁^[6]。而在波长小于 425 nm 范围出现的是铽化物发光玻璃的很强的基质的吸收,这个范围的铽离子的吸收就完全被基质的吸收给掩盖了。同时可以看出(A) $\text{Er}^{3+}(0.5\%)\text{Ag}(0.5\%)$: 铽化物发光玻璃在约 600.0 nm 处有一个较弱的宽的吸收峰,容易发现它就是银表面等离子激元的表面等离子体共振吸收峰。图 2 给出了能级结构示意图,左侧给出的是铽离子的能级结构,右侧给出的是银表面等离子激元的吸收结构。

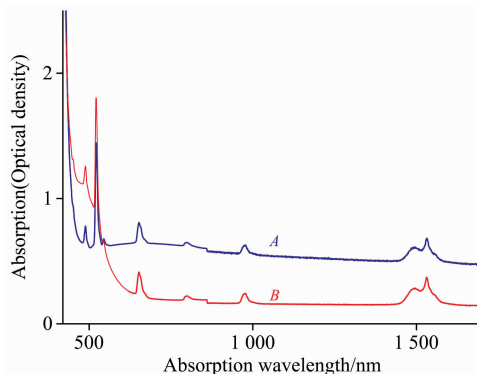


图 1 2500~380 nm 波长范围的(A) $\text{Er}(0.5\%)\text{Ag}(0.5\%)$: 铽化物玻璃(蓝线)和(B) $\text{Er}(0.5\%)$: 铽化物玻璃(红线)的吸收

Fig. 1 The absorption of (A) $\text{Er}(0.5\%)\text{Ag}(0.5\%)$: BiSiGa glass (blue line) and (B) $\text{Er}(0.5\%)$: BiSiGa glass (red line) when measured from 2500 to 380 nm

2.2 激发谱

首先挑选 550.0 nm 可见发光波长作为荧光接收波长,测量了(A) $\text{Er}^{3+}(0.5\%)\text{Ag}(0.5\%)$: 铽化物发光玻璃和(B) $\text{Er}^{3+}(0.5\%)$: 铽化物发光玻璃在 $260.0\sim 530.0\text{ nm}$ 范围的可见激发光谱,测量结果如图 3 所示。发现有位于 $379.0, 406.0, 451.0, 488.0$ 和 520.5 nm 的 5 个激发谱峰,容易指出各峰依次为 Er^{3+} 的 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow (^4F_{3/2}, ^4F_{5/2})$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ 和 $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ 跃迁的吸收峰^[6];实验中发现(A) $\text{Er}^{3+}(0.5\%)\text{Ag}(0.5\%)$: 铽化物发光

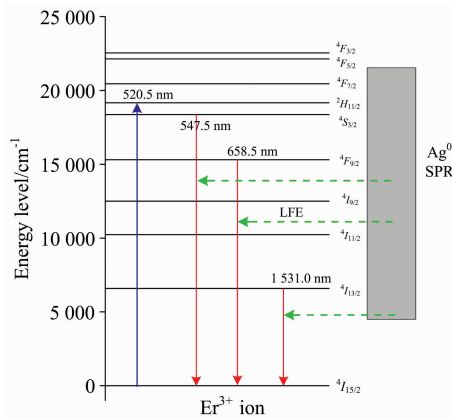


图 2 $\text{Er}^{3+} \text{Ag}^0$: BiSiGa 发光玻璃的能级结构和表面等离激元增强发光过程示意图

蓝线、红线和绿线分别代表吸收、发光和共振散射增强过程

Fig. 2 Schematic diagram of the energy level structure and surface Plasmon enhanced luminescence process of $\text{Er}^{3+} \text{Ag}^0$: BiSiGa glass

The blue line, red line and green line represent the absorption, luminescence and resonant scatter enhancement process respectively

玻璃的 5 个激发谱峰的强度依次为 1.409×10^0 , 1.268×10^0 , 1.643×10^1 , 6.016×10^1 和 1.950×10^2 , (B) Er^{3+} (0.5%): 铋化物发光玻璃的该五个激发谱峰的强度依次则为 2.469×10^0 , 2.212×10^0 , 8.208×10^0 , 2.533×10^1 , 和 1.185×10^2 ; 容易计算出 (A) Er^{3+} (0.5%) Ag (0.5%): 铋化物发光玻璃的 5 个可见激发峰强度依次为 (B) Er^{3+} (0.5%): 铋化物发光玻璃的 57.1%, 57.3%, 200.2%, 237.5% 和 164.6% 倍。从图 3 还能够看出激发谱相对于通常的激发谱的图形有了较大的改变, 虽然各个能级的峰值波长基本不变, 尤其是 379.0 nm 的 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ 的激发谱峰强度降低了很多, 降低了大约 100 倍; 这是由于铋化物发光玻璃的基质吸收带边位于大约 425 nm , 铋化物发光玻璃的基质吸收把小于 425 nm 的 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ 和 $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$ 的激发谱给猝灭了。

挑选 1531 nm 红外发光波长作为荧光接收波长, 测量了 $260.0 \sim 850.0 \text{ nm}$ 范围的红外激发光谱, 测量结果如图 4 所示。发现 379.0 , 406.5 , 451.0 , 488.5 , 520.5 , 544.0 , 651.5 和 798.0 nm 的 8 个激发谱峰, 容易指出它们依次为 Er^{3+} 的 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow (^4F_{3/2}, ^4F_{5/2})$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ 跃迁的吸收峰, 还发现 (A) Er^{3+} (0.5%) Ag (0.5%): 铋化物发光玻璃的 8 个激发谱峰的强度依次为 2.086×10 , 2.080×10 , 1.658×10^2 , 5.286×10^2 , 1.616×10^3 , 2.412×10^2 , 6.365×10^2 和 2.701×10^2 , (B) Er^{3+} (0.5%): 铋化物发光玻璃的该 8 个激发谱峰的强度依次则为 4.208×10 , 4.286×10 , 1.580×10^2 , 3.963×10^2 , 1.456×10^3 , 1.905×10^2 , 5.409×10^2 和 2.089×10^2 ; 容易计算出 (A) Er^{3+} (0.5%) Ag (0.5%): 铋化物发光玻璃的该 8 个红外激发峰强度依次为 (B) Er^{3+} (0.5%): 铋化物发光玻璃的

49.6%, 48.5%, 104.9%, 133.4%, 111.0%, 126.6%, 117.7% 和 129.3% 倍。

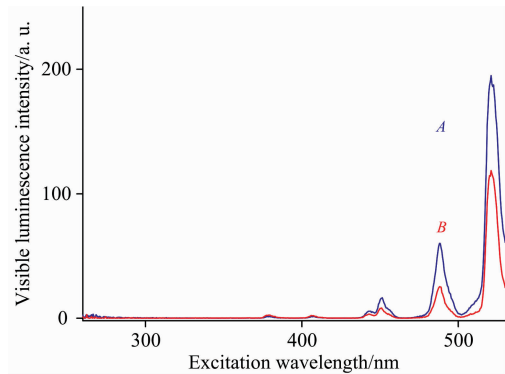


图 3 监测 550 nm 可见发光所获的 (A) Er (0.5%) Ag (0.5%): 铋化物玻璃 (蓝线) 和 (B) Er (0.5%): 铋化物玻璃 (红线) 的 $260 \sim 530 \text{ nm}$ 波长范围的可见激发光谱

Fig. 3 The visible excitation spectra of (A) Er (0.5%) Ag (0.5%): BiSiGa glass (blue line) and (B) Er (0.5%): BiSiGa glass (red line) from 260 to 530 nm when monitored at 550 nm

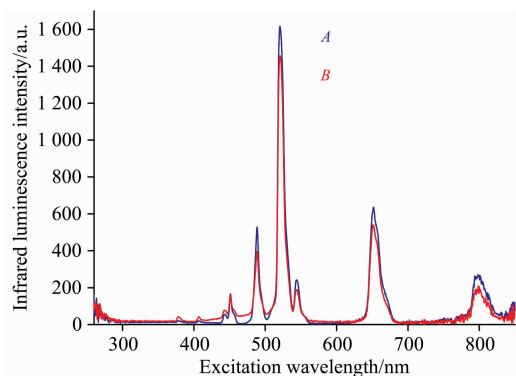


图 4 监测 1531 nm 红外发光所获的 (A) Er (0.5%) Ag (0.5%): 铋化物玻璃 (蓝线) 和 (B) Er (0.5%): 铋化物玻璃 (红线) 的 $260 \sim 850 \text{ nm}$ 波长范围的红外激发光谱

Fig. 4 The infrared excitation spectra of (A) Er (0.5%) Ag (0.5%): BiSiGa glass (blue line) and (B) Er (0.5%): BiSiGa glass (red line) from 260 to 850 nm when monitored at 1531 nm

2.3 发光谱

挑选 520.5 和 488.0 nm 激发峰作为激发波长, 测量了 (A) Er^{3+} (0.5%) Ag (0.5%): 铋化物发光玻璃和 (B) Er^{3+} (0.5%): 铋化物发光玻璃在 $530 \sim 800 \text{ nm}$ 范围的可见发光光谱, 测量结果如图 5 和图 6 所示。发现有位于 534.0 , 547.5 和 658.5 nm 的三组可见发光峰, 容易指出依次为 Er^{3+} 的 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 荧光跃迁^[6]。测量发现 520.5 和 488.0 nm 光激发 (A) Er^{3+} (0.5%) Ag (0.5%): 铋化物发光玻璃所导致的 547.5 nm 的发光峰的强

度依次为 4.284×10^1 和 1.176×10^1 , 测量也发现 520.5 nm 和 488.0 nm 光激发(B) Er^{3+} (0.5%): 铋化物发光玻璃所导致的 547.5 nm 的发光峰的强度则依次为 2.744×10^1 和 5.465×10^0 , 容易计算出 520.5 和 488.0 nm 光激发(A) Er^{3+} (0.5%)Ag(0.5%): 铋化物发光玻璃所导致的 547.5 nm 的发光峰的强度依次是(B) Er^{3+} (0.5%): 铋化物发光玻璃的 156.1% 和 215.2% 倍, 即银的纳米表面等离子激元的引入导致了铋化物发光玻璃中铒离子可见发光增强了 156.1% 和 215.2% 倍。由此可见, 银表面等离子激元对铋化物发光玻璃中铒离子可见发光的最大增强约为 215% 倍。

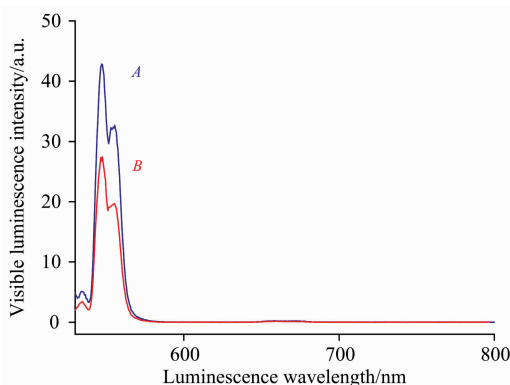


图 5 520.5 nm 光激发(A) $\text{Er}(0.5\%)\text{Ag}(0.5\%)$: 铋化物玻璃(蓝线)和(B) $\text{Er}(0.5\%)$: 铋化物玻璃(红线)的 530~800 nm 波长范围的可见发光光谱

Fig. 5 The visible luminescence spectra of (A) $\text{Er}(0.5\%)\text{Ag}(0.5\%)$: BiSiGa glass (blue line) and (B) $\text{Er}(0.5\%)$: BiSiGa glass (red line) from 530 to 800 nm when excited by 520.5 nm

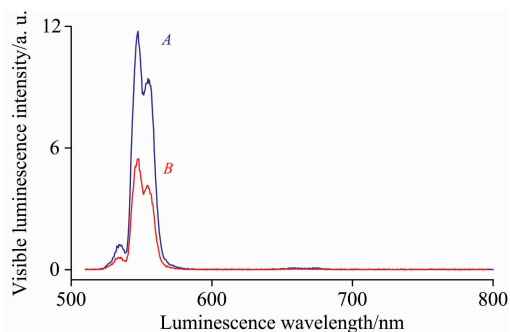


图 6 488.0 nm 光激发(A) $\text{Er}(0.5\%)\text{Ag}(0.5\%)$: 铋化物玻璃(蓝线)和(B) $\text{Er}(0.5\%)$: 铋化物玻璃(红线)的 510~800 nm 波长范围的可见发光光谱

Fig. 6 The visible luminescence spectra of (A) $\text{Er}(0.5\%)\text{Ag}(0.5\%)$: BiSiGa glass (blue line) and (B) $\text{Er}(0.5\%)$: BiSiGa glass (red line) from 510 to 800 nm when excited by 488.0 nm

同样挑选 520.5 和 488.5 nm 激发峰作为激发波长, 测量了(A) Er^{3+} (0.5%)Ag(0.5%): 铋化物发光玻璃和(B) Er^{3+} (0.5%): 铋化物发光玻璃在 928~1 680 nm 范围的红外光谱, 测量结果如图 7 和图 8 所示。发现红外发光峰位于

978.0 和 1 531.0 nm, 依次为 Er^{3+} 的 $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的荧光跃迁^[6]。测量发现 520.5 和 488.5 nm 光激发(A) Er^{3+} (0.5%)Ag(0.5%): 铋化物发光玻璃所导致的 1 531.0 nm 的发光峰的强度依次为 3.859×10^2 和 1.250×10^2 , 测量也发现 520.5 和 488.5 nm 光激发(B) Er^{3+} (0.5%): 铋化物发光玻璃所导致的 1 531.0 nm 的发光峰的强度则依次为 3.398×10^2 和 9.037×10^1 , 容易计算出 520.5 和 488.5 nm 光激发(A) Er^{3+} (0.5%)Ag(0.5%): 铋化物发光玻璃所导致的 1 531.0 nm 的发光峰的强度依次是(B) Er^{3+} (0.5%): 铋化物发光玻璃的 113.6% 和 138.3% 倍, 即银的纳米表面等离子激元的引入导致了铋化物发光玻璃中铒离子红外发光增强了 113.6% 和 138.3% 倍。

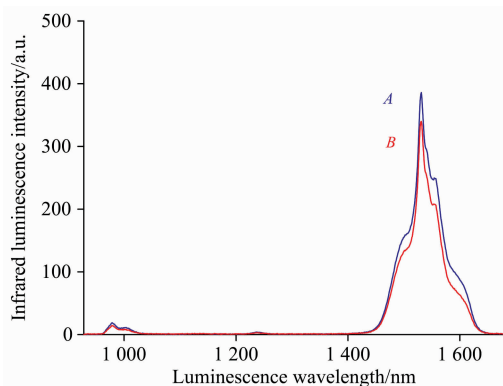


图 7 520.5 nm 光激发(A) $\text{Er}(0.5\%)\text{Ag}(0.5\%)$: 铋化物玻璃(蓝线)和(B) $\text{Er}(0.5\%)$: 铋化物玻璃(红线)的 928~1 680 nm 波长范围的红外发光光谱

Fig. 7 The infrared luminescence spectra of (A) $\text{Er}(0.5\%)\text{Ag}(0.5\%)$: BiSiGa glass (blue line) and (B) $\text{Er}(0.5\%)$: BiSiGa glass (red line) from 928 to 1 680 nm when excited by 520.5 nm

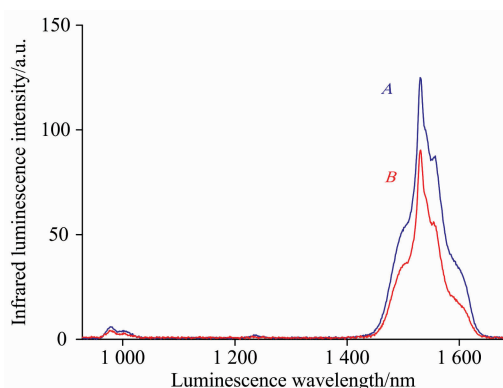
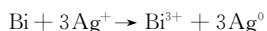


图 8 488.5 nm 光激发(A) $\text{Er}(0.5\%)\text{Ag}(0.5\%)$: 铋化物玻璃(蓝线)和(B) $\text{Er}(0.5\%)$: 铋化物玻璃(红线)的 928~1 680 nm 波长范围的红外发光光谱

Fig. 8 The infrared luminescence spectra of (A) $\text{Er}(0.5\%)\text{Ag}(0.5\%)$: BiSiGa glass (blue line) and (B) $\text{Er}(0.5\%)$: BiSiGa glass (red line) from 928 to 1 680 nm when excited by 488.5 nm

2.4 分析

在高温下熔制玻璃时, 氧化铋容易分解, 进而生成金属铋原子。同时, 玻璃基质组分为 $60 \text{ Bi}_2\text{O}_3-20 \text{ SiO}_2-20 \text{ Ga}_2\text{O}_3$, 氧化铋的质量分数很高, 因此高温度的熔制过程中, 铋原子很容易析出, 并且的以单质形式存在, 因此制作得到的玻璃中存在着大量的金属铋原子。但是, 银纳米颗粒在高温温度下熔制的时候, 因为受到周围氧气的氧化气氛的影响, 高温下的银离子析出成为银原子的可能性是很小的。银离子析出成为银原子的唯一可能通道是在于退火热处理过程, 其可能的自发还原反应过程为



即在退火热处理过程中, 铋原子 Bi 还原银离子 Ag^+ 成为银原子 Ag^0 , 同时铋原子 Bi 自身被氧化成为铋离子 Bi^{3+} 。

对于银表面等离子体增强铋离子发光的机理, 可能主要为纳米银颗粒的局域表面等离子体共振, 造成金属纳米结构附近产生的局域电场的强度要远大于入射光的电场强度, 从而导致了金属纳米结构对入射光产生非常强烈的吸收和散射, 进而导致了荧光的增强; 这也就是局域表面等离子体共振局域场的场增强效应。同时还能看出, 可见发光波长比较

靠近 600.0 nm 的银表面等离子体共振吸收峰, 可见发光增强就比较, 可见发光最大增强约为 215% 倍。而红外发光波长距离 600.0 nm 的银表面等离子体共振吸收峰比较远, 红外的发光增强比较小, 红外的发光最大增强约为 138% 倍。

3 结 论

首先, 发现 (A) $\text{Er}^{3+}(0.5\%)\text{Ag}(0.5\%)$: 铋化物发光玻璃的吸收谱在约 600.0 nm 处有一个较弱的宽的银表面等离子体共振吸收峰。其次, 发现 (A) $\text{Er}^{3+}(0.5\%)\text{Ag}(0.5\%)$: 铋化物发光玻璃相对于 (B) $\text{Er}^{3+}(0.5\%)$: 铋化物发光玻璃样品的可见和红外激发谱的最大增强依次分别是 238% 和 133%。最后, 发现 (A) $\text{Er}^{3+}(0.5\%)\text{Ag}(0.5\%)$: 铋化物发光玻璃相对于 (B) $\text{Er}^{3+}(0.5\%)$: 铋化物发光玻璃样品的可见和红外发光谱的最大增强依次分别是 215% 和 138%。对于银表面等离子体增强铋离子发光的机理, 分析认为主要因纳米银颗粒的局域表面等离子体共振, 金属纳米结构附近的局域电场较大增强的场增强效应所导致。

References

- [1] Cheng F R, Jing X P, Wang Z Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17(5): 3689.
- [2] Luo Q, Chen Y R, Li Z Q, et al. *Nanotechnology*, 2014, 25(18): 185401.
- [3] Yin Z, Xu W, Song H W, et al. *Advanced Materials*, 2016, 28(13): 2518.
- [4] Zhan Q Q, Zhang X, He S L, et al. *Laser & Photonics Rev.*, 2015, 9(5): 479.
- [5] Fu Y, Zhang J, Lakowicz J R. *Chem. Commun.*, 2012, 48(78): 9726.
- [6] SONG Zeng-fu(宋增福). *Principle and Application of Atomic Spectroscopy and Crystal Spectroscopy(原子光谱和晶体光谱原理与应用)*. Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1987.
- [7] LIU Shao-ding(刘绍鼎). *Surface Plasmon Resonance and Its Application in Metal-Nanometer System(金属纳米体系表面等离子体共振及应用)*. Beijing: National Defense Industry Press(北京: 国防工业出版社), 2013.
- [8] Wu Y, Shen X, Dai S X, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115(50): 25040.
- [9] Qi J N, Xu T F, Wu Y, et al. *Opt. Materials*, 2013, 35(12): 2502.
- [10] Kassab L R P, Kumada D K, da Silva D M, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, 2018, 498: 395.

Luminescence Enhancement of Erbium Doped Bismuth Glass by Silver Surface Plasmon

CHEN Xiao-bo¹, LI Song¹, ZHAO Guo-ying², LONG Jiang-mi¹, GUO Jing-hua¹, MENG Shao-hua², ZHENG Dong¹,
WANG Shui-feng¹, YOU Jia-jia¹, XU Ling-zhi², YU Chun-lei³, HU Li-li³

1. Applied Optics Beijing Area Major Laboratory, Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

2. School of Materials Science and Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235, China

3. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

Abstract The localized surface plasmon can be directly excited by light in free space. This is also the advantage of local surface plasmon. So, it is very meaningful for us to study enhancement effect of erbium ion luminescence by surface plasmon of silver nanoparticles in bismuth luminescent glass, to further improve the luminescent properties of erbium ions. First, this paper measured the absorption spectra of (A) Er^{3+} (0.5%)Ag(0.5%): BiSiGa glass and (B) Er^{3+} (0.5%): BiSiGa glass sample. It was discovered that there is a weak broad resonance absorption peak of silver surface plasmon in the position of about 600 nm for (A) Er^{3+} (0.5%)Ag(0.5%): BiSiGa glass. It was also found that both have typical absorption peaks of erbium ions. Their absorptions were almost exactly the same. They were similar in peak shape, peak intensity and peak wavelength. Second, we measured the excitation spectra of (A) Er^{3+} (0.5%)Ag(0.5%): BiSiGa glass and (B) Er^{3+} (0.5%): BiSiGa glass sample. Five visible excitation peaks, in the positions of 379.0, 406.0, 451.0, 488.0 and 520.5 nm respectively, have been found when monitored in 550.0 nm visible light. Same, eight infrared excitation peaks, in the positions of 379.0, 406.5, 451.0, 488.5, 520.5, 544.0, 651.5 and 798.0 nm respectively, have also been found when monitored in 1 531.0 nm infrared light. It was easy to identify them as the absorption peaks of ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$, ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$, ${}^4I_{15/2} \rightarrow ({}^4F_{3/2}, {}^4F_{5/2})$, ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$, ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$, ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$, ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, and ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ of Er^{3+} ions in turn. It is discovered by measurement that the maximum enhancement of visible and infrared excitation spectra was 238% and 133% respectively for (A) Er^{3+} (0.5%)Ag(0.5%): BiSiGa glass relative to (B) Er^{3+} (0.5%): BiSiGa glass. Finally we measured the luminescence spectra. Three sets of visible emission peaks at 534.0, 547.5 and 658.5 nm were found. It was easy to identify them as fluorescent transitions of ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ and ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ of Er^{3+} ions in turn. It was also found that the infrared emission peaks were at 978.0 and 1 531.0 nm. They were fluorescence transitions of ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ and ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ of Er^{3+} ions in turn. It was discovered by measurement that the maximum enhancement of visible and infrared luminescence spectra was 215% and 138% respectively for (A) Er^{3+} (0.5%)Ag(0.5%): BiSiGa glass relative to (B) Er^{3+} (0.5%): BiSiGa glass. For the mechanism of erbium ion emission enhanced by silver surface plasmon, we think it is mainly that local surface plasmon resonance of silver nanoparticles causes the fact that the local electric field intensity generated near the metal nanostructure is much stronger than the electric field intensity of the incident light. This leads to metal nanostructures generating extremely strong absorption and scattering for incident light. This leads to enhance fluorescence. This is just the field enhancement effect of the local field of local surface plasmon resonance.

Keywords Silver nanoparticles; Enhanced luminescence; Er^{3+} ion; Surface plasmon; Bismuth emitting glass

(Received Jan. 6, 2019; accepted May 15, 2019)