

Ag 纳米颗粒增强的 $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺铋锗酸盐玻璃的 $2\ \mu\text{m}$ 发光研究*

薛冰¹⁾²⁾ 许银生^{1)†} 李烟堦²⁾ 戚嘉妮¹⁾²⁾ 鲁珊珊²⁾
鲁克伦³⁾ 陈丽艳¹⁾ 张绍骞⁴⁾ 戴世勋¹⁾

1)(宁波大学高等技术研究院, 宁波 315211)

2)(宁波大学材料科学与化学工程学院, 宁波 315211)

3)(宁波大学科学技术学院, 宁波 315211)

4)(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

(2013年12月19日收到; 2014年1月24日收到修改稿)

采用基于传统熔融淬冷技术的热化学还原法制备了系列 Ag 纳米颗粒复合 $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺铋锗酸盐玻璃样品, 研究了 Ag 纳米颗粒含量对玻璃 $2\ \mu\text{m}$ 发光特性的影响. 结果表明, Ag 纳米颗粒的表面等离子体共振带位于 $500\text{--}900\ \text{nm}$, 峰值位于 $650\ \text{nm}$, 透射电子显微镜图像中观察到均匀分布的 Ag 纳米颗粒, 尺寸约为 $5\text{--}10\ \text{nm}$. 通过测试玻璃样品在 $1.7\text{--}2.3\ \mu\text{m}$ 波段的荧光光谱发现, Ag 掺杂后 Ho^{3+} 离子 $2\ \mu\text{m}$ 处的荧光强度得到了极大的提高, 其中 AgCl 掺杂质量分数为 0.3% 时的荧光强度比未掺杂时的荧光强度增强 10 倍, 这归因于 Ag 纳米颗粒的局域场增强作用. 计算得到 Ho^{3+} 离子的吸收截面为 $0.491 \times 10^{-20}\ \text{cm}^{-2}$, 发射截面为 $1.03 \times 10^{-20}\ \text{cm}^{-2}$, 当增益系数为 0.2 时即可实现正的增益.

关键词: Ag 纳米颗粒, 等离子体共振, 中红外发光

PACS: 78.55.-m, 42.70.-a, 78.67.Bf

DOI: 10.7498/aps.63.107802

1 引言

近年来, 人们对工作中在中红外波长的固体激光器研究产生了越来越浓厚的兴趣^[1,2]. $2\ \mu\text{m}$ 激光在人眼安全的激光雷达、医疗手术、大气监测、光通信和环境污染等领域都扮演着越来越重要的角色^[3,4]. 在可产生 $2\ \mu\text{m}$ 激光的材料中, Ho^{3+} 离子的 ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ 跃迁拥有宽的发射带、较大的发射截面以及长寿命的 ${}^5\text{I}_7$ 能级, 这使其成为产生 $2\ \mu\text{m}$ 激光的主要激活离子. 然而, 目前成熟的商用高功率激光器的波长主要有 $800\ \text{nm}$ (GaAs) 和 $980\ \text{nm}$ (InGaAs), 并不能与 Ho^{3+} 离子的能级相匹配, 而且

Ho^{3+} 离子 ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_5$ 或 ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_6$ 跃迁具有较小的吸收截面, 即使采用非标准的激光器也不能进行有效的抽运. 一种较为有效的方案是在基质中引入敏化离子, 用以吸收能量并传递能量给 Ho^{3+} 离子, 这就要求在常见的激光器工作波长处, 敏化离子不仅具有较大的吸收截面, 而且能通过有效的能量传递过程将能量传递给 Ho^{3+} 离子. 常见的敏化离子有 Yb^{3+} 离子和 Tm^{3+} 离子. Yb^{3+} 只有一个激发态, 可以通过 Yb^{3+} 的 ${}^2\text{F}_{5/2}$ 能级向 Ho^{3+} 的 ${}^5\text{I}_5$ 能级进行能量传递, 从而提高抽运效率^[5,6]. 黄栋栋等^[6] 研究了 Yb/Ho 掺杂的 $(\text{YLa})_2\text{O}_3$ 透明陶瓷, 通过能量转移, 在 $980\ \text{nm}$ 激光抽运下获得了波长范围为

* 国家自然科学基金(批准号: 61205181, 61308092)、浙江省自然科学基金(批准号: LQ12E02003)、宁波市自然科学基金(批准号: 2012A610122)、浙江省教育厅科研计划(批准号: Y201120457)、教育部留学回国人员科研启动基金和宁波大学王宽诚幸福基金资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xuyinsheng@nbu.edu.cn

1900—2200 nm 的宽带发射。Tm³⁺ 离子通过 ³F₄ 能级向 Ho³⁺ 离子的 ⁵I₇ 能级转移能量, 其主要机理是激光可以通过 Tm³⁺ 离子从基态 ³H₆ 到激发态 ³H₄ 的吸收跃迁进行抽运, 优化 Tm³⁺ 离子和 Ho³⁺ 离子的比例可以将 ³F₄ 能级上大部分电子通过 Tm³⁺:³F₄+Ho³⁺:⁵I₈ → Tm³⁺:³H₆+Ho³⁺:⁵I₇ 转移到 ⁵I₇ 能级, 最后通过 ⁵I₇ → ⁵I₈ 辐射跃迁产生波长为 2.05 μm 的发光^[7,8]。王金国等^[7] 研究发现, 在 Tm 离子与 Ho 离子浓度比较低时可实现高效的 Tm³⁺:³F₄ 能级至 Ho³⁺:⁵I₇ 能级的能量转移, 从而优化了 Ho³⁺ 离子的 2 μm 发光。

除了无法直接有效抽运外, 制约 Ho³⁺ 离子 2 μm 发光的因素还有基质材料及稀土离子的周围环境。与晶体材料相比, 玻璃具有制备工艺简单、稀土离子溶解度高、成分可调范围广等优点。常见的中红外激光光源的玻璃基质材料有磷酸盐玻璃、碲酸盐玻璃、硫系玻璃等具有低声子能量的玻璃基质材料, 这些玻璃各有优势, 都是目前研究中红外光源的热点材料。在研究基质材料的同时, 另一个重要的思路是改变稀土离子周围环境, 如在玻璃中析出低声子能量的纳米晶 (在氧氟玻璃中析出氟化物晶体), 从而通过晶体场增强作用提高荧光强度。2009 年, Zhang 等^[9] 报道了 Ho³⁺, Tm³⁺ 的 2.0 μm 发光, 通过热处理析出 BaF₂ 纳米晶使其荧光强度增强了 6 倍。近年来, 研究发现利用贵金属 (通常是 Au 或 Ag) 纳米颗粒的表面等离子体共振增强作用可以提高稀土离子掺杂玻璃的荧光性能^[10-14]。一般而言, 当 Au, Ag 等贵金属纳米颗粒直径大于 5 nm 时将会呈现出较强的共振吸收带, 从而通过增强稀土离子周围 1—10 nm 范围内的局域场使得荧光强度得到提高^[15]。换言之, 当入射光波长或出射光波长在金属纳米颗粒表面等离子体共振吸收带附近时, 荧光强度将会大幅增强。佟建波等^[10] 采用共烧结工艺将 Ag 纳米颗粒引入到 NaYF₄ 上转换材料, 使得 Yb³⁺, Er³⁺ 共掺的 NaYF₄ 上转换材料荧光发射峰得到增强, 在 300—800 nm 全光谱范围内增益达到 28%, 在 544 nm 处获得 55% 的最大增益, 具有显著的荧光增强效果。Wu 等^[11] 报道了铋酸盐玻璃中析出 Ag 纳米颗粒对 Er 离子的红色上转换发光和绿色上转换发光都产生了增强作用。Qi 等^[12] 研究了 Ag 纳米颗粒对 Er 离子 1.54 μm 处的近红外发光所产生的荧光增强作用。上述研究主要集中于金属纳米颗粒对可见发光^[10,13]、近红外荧光的增强作

用^[11,12], 而对中红外发光的增强作用几乎未见报道。

通常, 在玻璃中获得金属纳米颗粒的方法有热处理法、溶胶-凝胶法、离子互换法、离子注入法、光辐照法等。2011 年, 文献^[11, 16] 报道了一种利用 Bi 离子的还原性把 Ag⁺ 还原形成 Ag 纳米颗粒的新方法, 简称为热化学还原法, 该方法工艺简单、所制备的纳米颗粒分散性较好, 通过调整玻璃基质, 可获得位于不同波长等离子体共振吸收带的玻璃材料, 在非线性增强、荧光增强方面具有较好的效果。本文通过该方法在 Ho³⁺/Tm³⁺ 共掺铋锗酸盐玻璃中析出 Ag 纳米颗粒, 研究了 Ag 纳米颗粒对 2 μm 发光的荧光增强效应, 并计算了其光谱参数, 结合能级图对 Ho³⁺/Tm³⁺ 共掺复合 Ag 纳米颗粒铋锗酸盐玻璃的发光机理进行了探讨。

2 实 验

实验选取 Bi₂O₃-GeO₂-Na₂O (摩尔分数分别为 53.3%, 33.3%, 13.4%) 为基玻璃, 引入质量分数分别为 0.6% 和 1% 的 Ho₂O₃ 稀土氧化物和 Tm₂O₃ 稀土氧化物以及 AgCl (质量分数分别为 0%, 0.01%, 0.1%, 0.3%, 0.6%, 1%, 2%), 相应的样品分别标记为 Ag0, Ag01, Ag10, Ag30, Ag60, Ag100, Ag200。其中 Ho 离子与 Tm 离子的浓度比是参考 Zhang 等^[9] 的研究工作而确定, 在 2 μm 处具有最佳发光性能。Na₂O 以 Na₂CO₃ 形式引入, 将原料按照配比精确称取, 用研钵充分混合搅拌均匀, 再放入温度为 1000 °C 的刚玉坩埚中熔融 30 min。为了保证 Ag 纳米颗粒在玻璃中均匀分布, 每隔 10 min 搅拌 1 min, 30 min 后浇注在石墨模具上, 移入预热到 450 °C 的马弗炉中退火 2 h, 再以 10 °C/h 的降温速率降至室温。最后将玻璃加工成直径约为 2 cm 的圆形玻璃片, 并将玻璃片两大面抛光, 为便于探测, 样品部分侧边用金刚石线切割机切割成直面抛光。

样品照片采用 Nikon 公司生产的型号为 D7000 数码相机拍摄。X 射线衍射 (XRD) 图样使用 Bruker 公司生产的型号为 D2 PHASER 的衍射仪测试, 采用 Cu Kα 靶, 电压为 30 kV, 电流为 10 mA, 扫描范围为 10°—80°, 扫描间隔为 0.02°。采用美国 FEI 公司生产的 Tecnai F20 型电子显微镜观察样品的微观形貌。吸收光谱采用 Perkin-Elmer 公司生产的 Lambda 950 UV/VIS/NIR 型分光光度计测量, 测

试范围为 400—2500 nm. 荧光光谱利用卓立汉光公司生产的 Omni-3015 型红外单色仪 (采用液氮制冷的 InSb 探测器) 和英国 Scitec 公司生产的 Model 420 型锁相放大器测量. 抽运源为美国相干公司生产的 Mira900-D 型钛宝石飞秒激光器, 抽运光波长为 800 nm, 抽运功率为 0.3 W. 以上所有测试均在室温下进行.

3 结果及讨论

图 1 为制备得到的玻璃样品照片, 基玻璃引入 Ho-Tm 离子后呈现橙黄色, 当加入少量的 AgCl 后, 玻璃样品颜色迅速变黑, 增加 Ag 含量后样品逐渐变得透明黄色. 这可能是由于 Biⁿ⁺ 离子的强还原性将 Ag⁺ 离子还原, 并围绕 Ag 原子形成晶核导致玻璃出现析晶 (这种析晶有待进一步研究, 本文不做深入分析), 随着 AgCl 的继续加入, 分散了这种诱导析晶效应, 从而使得样品变成透明玻璃.

测试样品的吸收光谱发现, 在可见光区域 Ag01 样品和 Ag10 样品完全失透. 图 2 给出了其他样品的吸收光谱, 发现加入 AgCl 后, 吸收光谱中短波截止波长出现了明显的蓝移现象, 约从 515 nm

移动到 432 nm. 一方面, 可能是 AgCl 或者 Ag 的带隙较宽, 其加入到基质中会导致出现上述蓝移现象; 另一方面, 可能是 Ag 纳米颗粒的小尺寸效应及界面效应, 由于玻璃表面 Ag 颗粒增多, 使得界面存在大量缺陷, 有可能形成一些高浓度的色心, 从而出现上述蓝移现象 [11]. 此外, 从吸收光谱可观测到 7 个明显吸收带, 其中 Tm³⁺ 离子有 5 处吸收峰, 分别位于 468, 686, 792, 1207 和 1651 nm, 对应于 Tm³⁺ 离子从基态 ³H₆ 能级到激发态 ¹G₄, ³F_{2,3}, ³H₄, ³H₅ 和 ³F₄ 能级的吸收跃迁. Ho³⁺ 离子存在 7 处吸收峰, 分别位于 453, 473, 484, 538, 651, 1177 和 1945 nm, 对应于 Ho³⁺ 离子从基态 ⁵I₈ 能级到激发态 ⁵G₆+⁵F₁, ⁵F₂, ⁵F₃, ⁵S₂+⁵F₄, ⁵F₅, ⁵I₆ 和 ⁵I₇ 能级的吸收跃迁. Ho³⁺ 离子 ⁵I₇ → ⁵I₈ 跃迁的吸收截面 σ_a 可通过吸收光谱利用下式进行计算:

$$\sigma_a(\lambda) = 2.303F(\lambda)/N_0d, \quad (1)$$

式中, $F(\lambda)$ 为实验测得的波长 λ 处的吸光度, N_0 为单位体积内 Ho³⁺ 离子浓度, d 为样品的厚度. 由于样品中 Ho³⁺ 含量保持不变, 计算可得 1945 nm 处吸收截面 $\sigma_a = 0.491 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-2}$.

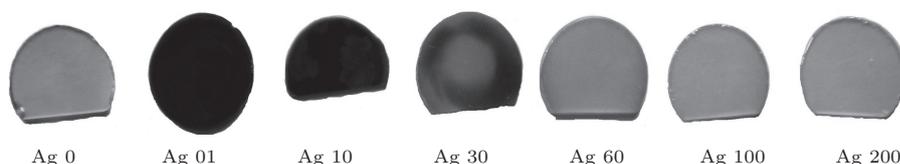


图 1 制备的玻璃样品照片

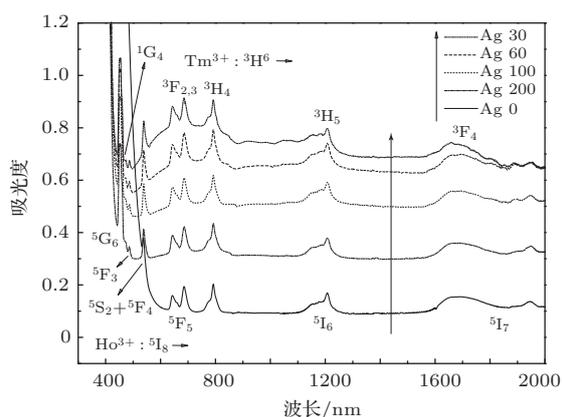


图 2 Tm³⁺/Ho³⁺ 离子共掺玻璃样品的吸收光谱

从图 2 可以看出, 除显示稀土离子本征吸收峰外, 样品的吸收光谱还较好地显示了表征 Ag 纳米颗粒存在的表面等离子体共振带. 实验中还发现 AgCl 含量对等离子体吸收峰强度影响很大. 未掺

杂 AgCl 时, 所获得的样品透明且呈现橙黄色; 当引入低浓度 AgCl (质量分数为 0.01%, 0.1%) 时, 样品却完全失透, 通过 XRD 证实这两个样品已析晶 (图 3 (a)), 析出晶体为 Bi₂GeO₅; 随着 AgCl 浓度增加, 样品逐渐变得透明, XRD 观察到样品的析晶峰逐渐变弱并最终消失. 当 AgCl 的质量分数大于 0.3% 时可以形成玻璃. 此时测试样品的吸收光谱可以观察到一个宽的表面等离子体共振吸收带, 并且这个吸收带随着浓度的增加逐渐变弱. 这可能是由于在低浓度时 AgCl 会引起 Bi₂GeO₅ 晶体的大量出现, 使得玻璃析晶, 而在高浓度时 AgCl 反而成为玻璃形成体, 进入到玻璃网络, 具体的机理还有待进一步深入研究.

一般认为等离子体峰位与玻璃基质折射率相关, 折射率越高, 等离子体特征峰向红外偏移越

大^[12]. 本文选用的基质玻璃折射率为2.2, 故其相应的Ag纳米颗粒等离子体特征峰位置(约为680 nm)明显高于钠钙硅酸盐玻璃系统相应的Ag纳米颗粒等离子体特征峰位置(约为410 nm). 由我们之前对纳米颗粒形状的深入研究^[11]可知, 在玻璃网络中Ag纳米颗粒主要以球形和六边形形式存在. 根据吸收光谱, 实验选取了样品Ag30磨粉, 并对其进行了透射电子显微镜测试, 由于测试使用的是亚微米粉末样品, 在电子束下其容易发生熔融很难获得高分辨图样, 在50万倍放大图样中(图3(b)), 可以观察到纳米颗粒均匀分散在玻璃基质中, 直径介于5—10 nm之间, 图片放大后在粉末样品边缘可以观察到球形或圆形的边缘, 这与文献^[11]的报道一致.

尽管从样品的吸收光谱可以观察到在500—900 nm之间出现了等离子体共振吸收带, 且与稀土离子体的吸收峰发生重合, 但其自身的本征吸收峰强度保持不变, 因此通过Judd-Ofelt理论, 计算了在Ag30玻璃样品中Ho³⁺离子的自发辐射跃迁概率*A* (由电偶极跃迁概率*A_{ed}*和磁偶极跃迁概率*A_{md}*构成)、荧光分支比 β 和辐射寿命 τ_{rad} 等光谱参数, 所得结果列于表1. 由表1可知, ⁵I₇能级的辐射寿命为4.37 ms, 低于掺Ho氧氟化物玻璃中⁵I₇能级的辐射寿命(9.2 ms)^[17]和掺Ho氟磷酸盐玻璃⁵I₇能级的辐射寿命(13.31 ms), 这是由于稀土离子的辐射寿命是与玻璃基质的折射率成反比, 而此类玻璃基质的折射率为2.2, 远高于氟化物玻璃, 从而导致此类玻璃样品的辐射寿命较短. 实验测得上述样品的荧光寿命都在3.17 ms左右, 且

AgCl含量的变化对其几乎没有影响, 计算得到其荧光量子效率达到72.5%.

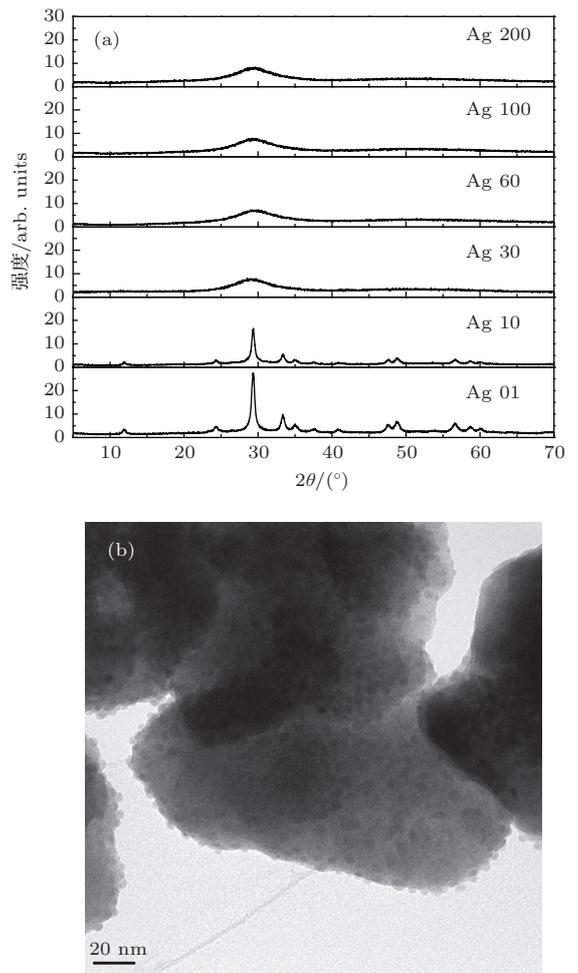


图3 样品的XRD图样及Ag30样品中Ag纳米颗粒的透射电子显微镜照片 (a) XRD图样, θ 为衍射角; (b)透射电子显微镜照片

表1 在Ag30玻璃样品中Ho³⁺离子的光谱参数

跃迁	$\lambda/\mu\text{m}$	$A_{\text{ed}}/\text{s}^{-1}$	$A_{\text{md}}/\text{s}^{-1}$	$\beta/\%$	$\tau_{\text{rad}}/\text{ms}$
⁵ I ₇ → ⁵ I ₈	1.943	175.509	53.555	1.000	4.366
⁵ I ₆ → ⁵ I ₈	1.167	401.385	—	0.846	2.107
⁵ I ₆ → ⁵ I ₇	2.845	44.091	29.113	0.154	—
⁵ I ₅ → ⁵ I ₈	0.900	145.580	—	0.396	2.722
⁵ I ₅ → ⁵ I ₇	1.673	192.306	—	0.524	—
⁵ I ₅ → ⁵ I ₆	3.895	16.120	13.332	0.080	—
⁵ F ₅ → ⁵ I ₈	0.647	4562.020	—	0.767	0.168
⁵ F ₅ → ⁵ I ₇	0.962	1134.405	—	0.191	—
⁵ F ₅ → ⁵ I ₆	1.454	232.123	—	0.039	—
⁵ F ₅ → ⁵ I ₅	2.319	17.823	—	0.003	—

图4给出了在800 nm激光抽运下Tm³⁺/Ho³⁺离子共掺玻璃样品在1.7—2.3 μm间的荧光光谱. 该荧光发射主要由两个发光峰组成, 中心波长分别位于1.96和2.02 μm处, 均是由Ho³⁺:⁵I₇ → ⁵I₈跃迁通过Stark能级劈裂产生. 然而在1.8 μm附近Tm³⁺离子几乎没有发光, 这说明在该稀土离子浓度配比下Tm³⁺离子可将其大部分能量传递给Ho³⁺离子[9].

从图4可以看出, 当在玻璃基质中引入AgCl后, 发光强度得到了极大增强, 强度增加了近10倍, 而当AgCl的质量分数从0.3%增加至2%时, 样品荧光强度反而逐渐降低. 在吸收光谱中我们观察到表面等离子体共振峰强度也呈逐渐减弱的趋势, 两者变化规律一致, 说明荧光强度的变化与表面等离子体共振峰的变化有关.

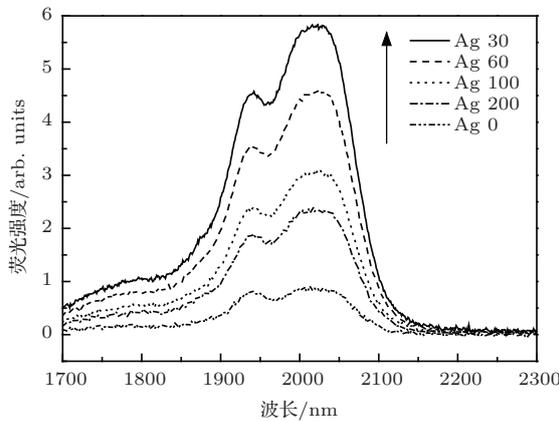
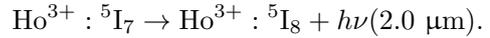
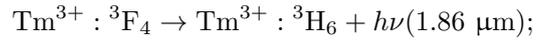
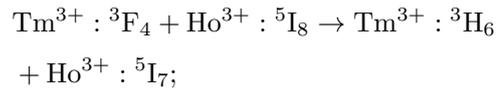
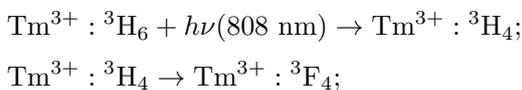


图4 Tm³⁺/Ho³⁺离子共掺玻璃样品的荧光光谱

根据样品的吸收光谱可以确定Tm³⁺和Ho³⁺在基质玻璃中的能级, 涉及的主要能级如图5所示. 在808 nm激光抽运下, Tm³⁺离子的电子吸收光子从基态³H₆能级跃迁到³H₄能级. 然后部分电子从³H₄能级无辐射跃迁至³F₄能级, 并通过能量转移过程将能量传递给Ho³⁺:⁵I₇能级, 从而产生2.03 μm的荧光. 从发射光谱可以观察到, 在1.86 μm处Tm³⁺离子的发光峰几乎不存在, 这与文献[9]的研究结果一致, 在该稀土离子浓度配比下, 可以认为Tm³⁺离子将大部分能量转移给Ho³⁺离子. 在上述过程中, Ag纳米颗粒产生的等离激元共振效应主要对抽运光进行了激励振荡, 提高了抽运过程中玻璃样品对抽运光的吸收效率, 从而增强了荧光强度. 整个过程可简化表示为



这里ν为光子频率.

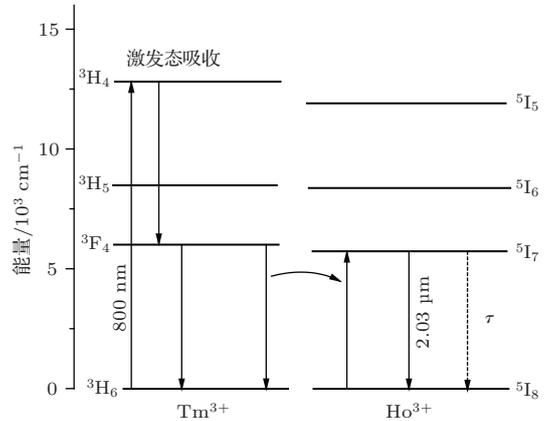


图5 Tm³⁺/Ho³⁺离子的跃迁能级图

在玻璃中加入AgCl对稀土离子吸收峰积分强度的影响较小, 因此以Ag30样品为例, 计算得到其在2 μm处的吸收截面σ_a为0.491 × 10⁻²⁰ cm⁻². 受激发射截面σ_e可采用Füchtbauer-Landenburg公式计算, 即

$$\sigma_e = \frac{\lambda_p^4}{8\pi n^2 c \Delta\lambda \tau_{\text{rad}}} g(\lambda), \quad (2)$$

式中, λ_p为发射峰波长, g(λ)为归一化的发射光谱, n为玻璃基质的折射率, c为光速, Δλ为发射峰的半高全宽, τ_{rad}为荧光寿命. 对于样品Ag30, λ_p为2030 nm, Δλ为168 nm, n为2.02, τ_{rad}的测量值为3.17 ms, 计算得到最大发射截面σ_e为1.03 × 10⁻²⁰ cm⁻².

假设在Ho³⁺离子周围的电子处于⁵I₈能级或⁵I₇能级, 那么其在2.0 μm处的增益系数G(λ)可由下式计算得出:

$$G(\lambda) = N[p\sigma_e(\lambda) - (1-p)\sigma_a(\lambda)], \quad (3)$$

式中, N为Ho³⁺离子总浓度, N = 1.185 × 10²⁰ cm⁻³; p为⁵I₇能级反转粒子数与总浓度之比. 根据Ag纳米颗粒增强的Tm³⁺/Ho³⁺离子共掺玻璃在⁵I₈ → ⁵I₇跃迁的吸收(发射)截面数据(图6(a))和设定的p值(p的取值范围为0—1)可计算出此样品的增益系数, 结果如图6(b)所示, 当p = 0.2时即可产生增益.

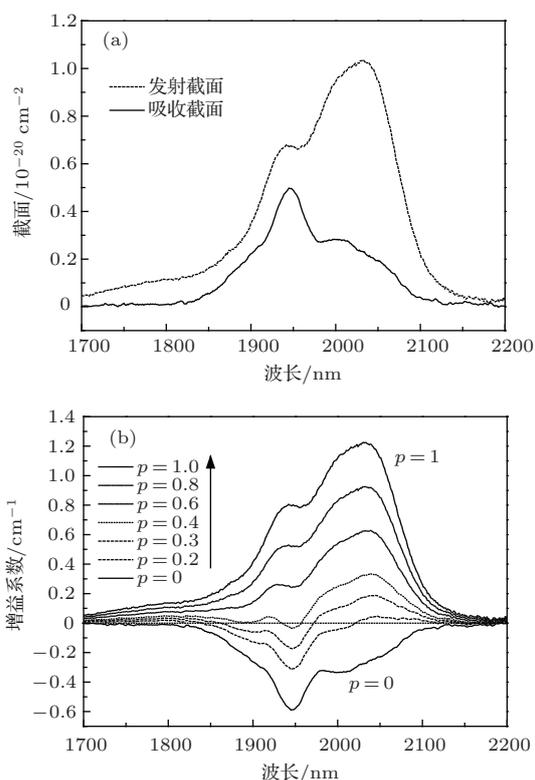


图6 $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ 离子共掺玻璃样品在 ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ 跃迁的吸收截面、发射截面及增益系数 (a) 吸收截面和发射截面; (b) 增益系数

4 结 论

本文通过基于传统熔融淬冷技术的热还原法制备了系列 $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺复合 Ag 纳米颗粒铋锆酸盐玻璃样品, 并研究了 Ag 纳米颗粒对 Ho^{3+} 离子发光的影响. 吸收光谱显示出 Ag 纳米颗粒的表面等离子体共振带位于 500—900 nm, 从透射电子显微镜图像观察到均匀分布的 Ag 纳米颗粒, 尺寸约为 5—10 nm. 在 808 nm 激光抽运下含 Ag 纳米颗粒的玻璃样品在 2.0 μm 处的荧光强度得到了极大的提高, 其中 AgCl 掺杂质量分数为 0.3% 时的荧光强度比未掺杂时的荧光强度增强 10 倍. 计算得到其 Ho^{3+} 离子的吸收截面为 $0.491 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-2}$, 发射截面为 $1.03 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-2}$, 当 $p = 0.2$ 时即可实现正的增益. 该 Ag 纳米复合玻璃样品制备工艺简单, 并且 Ag 纳米颗粒对 2.0 μm 发光有着明显的

增强作用, 有望用于 2 μm 波段放大器或作为激光增益介质.

参考文献

- [1] Zhu J, Dai S X, Peng B, Shen X, Wang X S, Xu T F, Nie Q H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5803 (in Chinese) [朱军, 戴世勋, 彭波, 沈祥, 王训四, 徐铁峰, 聂秋华 2010 物理学报 **59** 5803]
- [2] Dai S X, Peng B, Le F D, Wang X S, Shen X, Xu T F, Nie Q H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3547 (in Chinese) [戴世勋, 彭波, 乐放达, 王训四, 沈祥, 徐铁峰, 聂秋华 2010 物理学报 **59** 3547]
- [3] Richards B, Shen S, Jha A, Tsang Y, Binks D 2007 *Opt. Express* **15** 6546
- [4] Zhang X L, Wang Y Z, Shi H F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1787 (in Chinese) [张新陆, 王月珠, 史洪峰 2006 物理学报 **55** 1787]
- [5] Yi L, Wang M, Feng S, Chen Y, Wang G, Hu L, Zhang J 2009 *Opt. Mater.* **31** 1586
- [6] Huang D D, Yang Q H, Wang Y G, Zhang H J, Lu S Z, Zou Y W, Wei Z Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 037801
- [7] Wang J G, Zhang Z G, Xu J Z, Xu J R, Fu P M, Chen X B 2000 *Chin. Phys.* **9** 210
- [8] Wei S, Xu Y, Dai S, Zhou Y, Lin C, Zhang P 2013 *Physica B* **416** 64
- [9] Zhang W J, Zhang Q Y, Chen Q J, Qian Q, Yang Z M, Qiu J R, Huang P, Wang Y S 2009 *Opt. Express* **17** 20952
- [10] Tong J B, Huang Q, Zhang X D, Zhang C S, Zhao Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 047801 (in Chinese) [佟建波, 黄茜, 张晓丹, 张存善, 赵颖 2012 物理学报 **61** 047801]
- [11] Wu Y, Shen X, Dai S, Xu Y, Chen F, Lin C, Xu T, Nie Q 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 25040
- [12] Qi J, Xu T, Wu Y, Shen X, Dai S, Xu Y 2013 *Opt. Mater.* **35** 2502
- [13] Guo H, Wang X, Chen J, Li F 2010 *Opt. Express* **18** 18900
- [14] Yu W, Wang X Z, Dai W L, Lu W B, Liu Y M, Fu G S 2013 *Chin. Phys. B* **22** 057804
- [15] Eichelbaum M, Rademann K 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 2045
- [16] Chen F, Dai S, Xu T, Shen X, Lin C, Nie Q, Liu C, Heo J 2011 *Chem. Phys. Lett.* **514** 79
- [17] Tikhomirov V K, Méndez-Ramos J, Rodríguez V D, Furniss D, Seddon A B 2007 *J. Alloys Compd.* **436** 216

Ag nanoparticles enhanced 2 μm luminescences of $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ codoped bismuth germanate glasses*

Xue Bing¹⁾²⁾ Xu Yin-Sheng^{1)†} Li Yan-Yuan²⁾ Qi Jia-Ni¹⁾²⁾ Lu Shan-Shan²⁾
 Lu Ke-Lun³⁾ Chen Li-Yan¹⁾ Zhang Shao-Qian⁴⁾ Dai Shi-Xun¹⁾

1) (Advanced Technology Research Institute, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

2) (School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

3) (College of Science and Technology, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

4) (Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

(Received 19 December 2013; revised manuscript received 24 January 2014)

Abstract

The $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ codoped bismuth germanate glasses containing Ag nanoparticles (NPs) are synthesized by a chemical reduction method based on the conventional melting-quenching technique. The effect of concentration of Ag NPs on the 2 μm emission is studied. The absorption band related to the surface plasmon resonance (SPR) of the Ag NPs is located in a range from 500 to 900 nm. Transmission electron microscopic image clearly reveals homogeneously dispersed Ag NPs with the sizes ranging from 5 to 10 nm. The luminescence spectra in a range of 1.7–2.3 μm are collected. With the addition mass fraction of the AgCl up to 0.3%, the intensity of emission band of Ho^{3+} ions, centered at 2.03 μm , is increased by 10 folds. The enhancement of 2 μm luminescence is attributed to the enhanced local field induced by SPR of Ag NPs. The calculated absorption cross section and emission cross section are $0.491 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-2}$ and $1.03 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-2}$, respectively. When the gain coefficient $p = 0.2$, the positive gain would be realised.

Keywords: Ag nanoparticles, surface plasmon resonance, middle infrared luminescence

PACS: 78.55.-m, 42.70.-a, 78.67.Bf

DOI: 10.7498/aps.63.107802

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61205181, 61308092), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. LQ12E02003), the Natural Science Foundation of Ningbo, China (Grant No. 2012A610122), the Scientific Research Program of Education Bureau of Zhejiang Province, China (Grant No. Y201120457), the Scientific Research Starting Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars of Ministry of Education, China, and K. C. Wong Magna Foundation in Ningbo University, China.

† Corresponding author. E-mail: xuyinsheng@nbu.edu.cn