

Optyczne własności nanokompozytów otrzymywanych metodą mikrowyciągania na bazie szkła NBP i domieszkowanych nanocząstkami Ag i jonami Er³⁺

Barbara Surma, Marcin Gajc, Dorota Anna Pawlak

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych

ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa;

e-mail: barbara.surma@itme.edu.pl

Streszczenie: Opracowano technologię otrzymywania włókien szklanych z Na₅B₂P₃O₁₃ (NBP) oraz włókien NBP domieszkowanych nanocząstkami srebra i jonami Er³⁺ (NBP_Er3_nAg) przy użyciu metody mikrowyciągania. Metoda ta jest interesująca ze względu na możliwość uzyskania trwałych nanokompozytowych struktur 3D. Zbadano własności optyczne otrzymanych struktur. W czystym NBP obserwowano przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku długofalowym (do ~ 250 nm), który wiązany jest ze wzrostem zasadowości optycznej szkła wskutek zmiany wzajemnego stosunku niezmostkowanych do zmostkowanych jonów tlenu. W strukturach NBP_Er3_nAg wzbudzanych linią 325 nm lasera He-Cd obserwowano transfer energii z widma emisyjnego szkła NBP do jonów Er³⁺ i nanocząstek srebra. Stwierdzono około dwukrotny wzrost emisji dla przejść ⁴I_{13/2}-⁴I_{15/2} w obecności nanocząstek Ag w wyniku transferu energii z nAg do jonów Er³⁺. Po raz pierwszy zaobserwowano również w 300K emisję przy 615 nm pochodzącą od przejść ⁴G_{11/2}-⁴I_{11/2}. Ponad pięciokrotne wzmocnienie występuje w obecności silnego pikę związanego z LSPR wskutek transferu energii z nanocząstek nAg na poziom ⁴G_{11/2} jonu erbu. Przy wzbudzaniu rezonansowym dla przejść ⁴I_{15/2}-⁴F_{7/2} linią 488 nm emisja przy 1532 nm pochodzi głównie od wzbudzenia poziomu ⁴I_{13/2} w wyniku relaksacji wielofononowej z poziomu ⁴F_{7/2}, a obserwowane gaszenie emisji przy 1532 nm wynika z transferu energii z jonów Er³⁺ do grupy hydroksylowej OH, transferu pomiędzy jonami erbu oraz transferu do nanocząstek srebra.

Słowa kluczowe: nanokompozyty, plazmonika, emisja, absorpcja

Optical features of nanocomposites obtained by micro-pulling method based on NBP glass containing Er³⁺ and silver nanoparticles

Abstract: A new technology of the manufacturing of Na₅B₂P₃O₁₃ (NBP) glass fibers doped with erbium ions and silver nanoparticles (nAg) was elaborated by using micro-pulling method (μ - PD). The method is interesting as it allows to obtain the solid and stable 3D nanocomposite structures. The optical features of these structures were studied. A "red shift" of the absorption band gap observed for pure NBP fibers was related to the change in the optical basicity of the glass due to the change in the relation between bridging and non-bridging oxygen. In the plasmonic composite doped with nAg and Er³⁺ (NBP:Er3:nAg) excited with 325 nm line of He-Cd laser a radiative energy transfer was observed from matrix emission to Er³⁺ and nAg. Twofold increase of the emission for ⁴I_{13/2}-⁴I_{15/2} transition was stated in presence of nAg. For the first time the emission at 615 nm for ⁴G_{11/2}-⁴I_{11/2} transitions was observed and more than fivefold increase in the intensity of this line occurred in the presence of the strong local surface plasmon resonance (LSPR) due to energy transfer from nAg. During excitation with 488 nm line the intensity of the emission at 1536 nm (⁴I_{13/2}-⁴I_{15/2} transitions) was mainly controlled by the energy transport from Er³⁺ ions to hydrocarboxyl group OH as well as energy migration between erbium ions.

Key words: nanocomposites, plasmonic, emission, absorption

1. Wstęp

Od czasu, gdy po raz pierwszy Malta i inni, [1] stwierdził, że wzmocnienie emisji jonów Eu³⁺ w szkłe w obecności nanocząstek Ag jest wynikiem skwantowanego przestrzennie rezonansu plazmowego zwanego lokalnym plazmonowym rezonansem powierzchniowym (LSPR) prowadzone są intensywne badania nad wyjaśnieniem zarówno samego zjawiska, jak i jego zoptymalizowania ze względu na potencjalne możliwości zastosowania tych materiałów w rozwoju przyrządów optoelektronicznych. LSPR jest kolektywnym drganiem elektronów przewodnictwa, które indukuje wysokie pole elektromagnetyczne w nanocząstkach (NP) metalu szla-

chetnego i otaczającym je dielektryku. Pole to jest źródłem wzmocnienia wielu procesów optycznych. Jednak pomimo opublikowania wielu prac badawczych, wyjaśnienie mechanizmów tego procesu wzbudza jeszcze ciągle wiele kontrowersji. Wzmocnienie emisji przypisywane oddziaływaniu długozasięgowego pola elektromagnetycznego sugerowane było w pracach [1 - 6], natomiast w pracy [7] wzmocnienie przypisywano transferowi energii z dimerów do jonów Er³⁺. Obserwowany był również efekt gaszenia emisji w obecności zwiększonej koncentracji nanocząstek wskutek transferu energii z jonów ziem rzadkich (RE) do nanocząstek w przypadku pokrywania się energii rezonansu plazmowego i energii poziomów jonów wzbudzanych [8] oraz w przypadku wzrostu koncentracji jonów wskutek transferu energii pomiędzy jonami [9]. W tym aspekcie

istotnym problemem staje się zoptymalizowanie dystansu zarówno pomiędzy jonami RE jak i pomiędzy nanocząstkami i jonami RE [10].

Celem tej pracy było zbadanie właściwości optycznych oraz prześledzenie procesów emisyjnych zachodzących we włóknach szklanych $\text{Na}_3\text{B}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$ (NBP) domieszkowanych sferycznymi nanocząstkami srebra i jonami Er^{3+} i otrzymanych metodą mikrowyciągania.

2. Opis eksperymentu

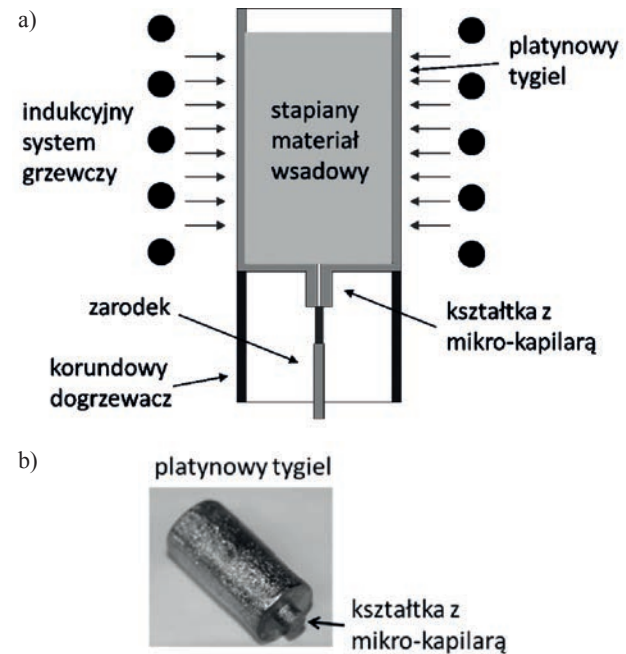
2.1. Otrzymywanie włókien szklanych

Zaproponowana metoda opiera się na mechanizmie kierunkowego zestalania stopionego materiału dielektrycznego (osnowy) z zanurzonymi w nim nanocząstkami plazmonicznymi (mającymi temperaturę topnienia znacznie wyższą od temperatury topnienia osnowy). Wyróżnia się kilka rodzajów metod umożliwiających proces kierunkowego zestalania, są to m.in. metoda Bridgmana, metoda topienia strefowego (*floating zone method*). Jednak do wykonania eksperymentów z nanocząstkami plazmonicznymi została wybrana metoda mikrowyciągania (*micro-pulling down method* – μ -PD). Technika ta polega na kierunkowym wyciągnięciu stopionego materiału wsadowego znajdującego się w tyglu poprzez kapilarę ułożoną w specjalnej kształtce, którą zakończone jest dno tygla. Dzięki kapilarze możliwy jest przepływ laminarny, co pozwala na ograniczenie zjawisk konwekcyjnych mających miejsce np. w metodzie Czochralskiego. Gdy stopiony materiał wypłynie przez kapilarę utrzymuje się on przy dnie tygla dzięki siłom napięcia powierzchniowego i lepkości. Proces wyciągania następuje po zestaleniu materiału na zarodku, który dotyka do dna tygla. Schemat metody μ -PD z indukcyjnym systemem grzewczym został przedstawiony na Rys. 2.1.1a. Na Rys. 2.1.1b przedstawione jest

zdjęcie tygla platynowego używanego w wyżej opisanej metodzie.

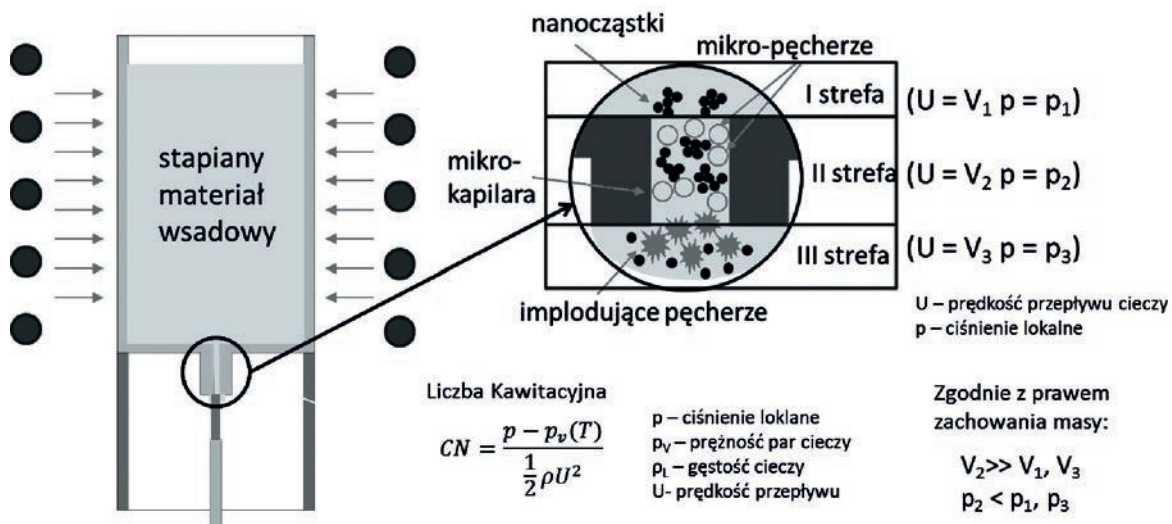
Podczas przesuwania zarodka w dół materiał jest wyciągany z tygla, a następnie stopniowo zastyga w wyniku odprowadzania ciepła poprzez zarodek tworząc zestalony pręt (Rys. 2.1.2).

Dużym problemem, z którym trzeba się zmierzyć stosując metodę μ -PD do otrzymywania kompozytów z nanocząstkami jest samoczynna aglomeracja nanocząstek. Nanocząstki ze względu na duży stosunek



Rys. 2.1.1. a) Schemat metody μ -PD z indukcyjnym systemem grzewczym; b) Zdjęcie tygla platynowego wykorzystywanego w metodzie mikrowyciągania.

Fig. 2.1.1. a) Schematic presentation of the μ -PD method and the inductive heating system; b) Picture showing the platinum crucible used in the μ -PD method.



Rys. 2.1.2. Schemat prawdopodobnego procesu rozbijania aglomeratów nanocząstek w procesie μ -PD.

Fig. 2.1.2. Diagram of the probable de-agglomeration process of silver nanoparticles in the μ -PD process.

powierzchni do objętości mają ogromne predyspozycje do tworzenia (złączania się ze sobą) aglomeratów z powodu sił van der Waalsa oraz sił adhezyjnych pomiędzy nimi. Aglomeraty nanocząstek plazmonicznych, w których nanocząstki są w bezpośrednim kontakcie ze sobą w odróżnieniu od skupisk izolowanych (nie będących w kontakcie) nanocząstek w materiale dielektrycznym, nie wykazują wcale lub wykazują słabe zjawiska rezonansowe, co sprawia, że są nieprzydatne w plazmonice. Istnieją metody rozdzielania nanocząstek (zapewnienia ich trwałej izolacji) poprzez zastosowanie płuczek ultradźwiękowych oraz pokrywania ich powierzchni związkami chemicznymi uniemożliwiającymi ich aglomerację. Niestety techniki te mają zastosowanie głównie w przypadku nanocząstek w zawiesinach koloidalnych.

W przypadku cząstek wykorzystywanych w metodzie bezpośredniego domieszkowania powinny znajdować się one w postaci suchego nanoproszku. W literaturze znane są przypadki rozdzielania aglomeratów nanocząstek znajdujących się w cieczach przy użyciu procesów kawitacyjnych. Geometria użytych tygli w metodzie μ -PD pozwalała przypuszczać, że podobne procesy mogą również pojawić się podczas procesu kierunkowego zestalania. Obecność kapilary prawdopodobnie doprowadza do inicjowania procesów kawitacyjnych powodujących rozbijanie sklejonych w postaci aglomeratów nanocząstek Ag (Rys. 2.1.2). Kawitacja jest to proces gwałtownej przemiany fazy ciekłej w fazę gazową na skutek zmian ciśnienia. Prawdopodobieństwo kawitacji może być przybliżone za pomocą tzw. liczby kawitacyjnej (*Cavitation Number* -

a)



b)



Rys 2.1.3 a). Zdjęcie kompozytu szklanego NBP otrzymanego z roztopu zawierającego 0,2 % wag. nanocząstek srebra po zastosowaniu młynka planetarnego; b) Zdjęcie kompozytu szklanego NBP otrzymanego z roztopu zawierającego 0,2 % wag. nanocząstek srebra bez zastosowania młynka planetarnego.
Fig. 2.1.3 a) Image of the NBP nano-composite obtained from the melt containing 0.2 % wt of nAg after using a planar mill; b) Image of the NBP nano-composite obtained from the melt containing 0.2 % wt of nAg without using a planar mill.



Rys. 2.1.4. Zdjęcie kompozytu szklanego NBP otrzymanego z roztopu zawierającego 0,2 % wag. nanocząstek srebra i 3 % wag Er_2O_3 po zastosowaniu młynka planetarnego.
Fig. 2.1.4. Image of the NBP glass composite obtained from the melt containing 0.2 %wt of nAg and 3 % wt of Er_2O_3 using the μ - PD method and a planar mill.

CN). Duża liczba kawitacyjna oznacza niskie prawdopodobieństwo procesu kawitacji. Zmiana ciśnienia może nastąpić w kapilarze (Rys. 2.1.2), gdzie przepływ cieczy zgodnie z prawem zachowania masy jest największy, co jest jednoznaczne ze zmniejszeniem ciśnienia. Utworzone w wyniku kawitacji mikropęcherze wypływając poza obszar kapilary implodują w wyniku wzrostu ciśnienia, co może prowadzić do mechanicznego rozbijania aglomeratów nanocząstek w wyniku utworzonych silnych fal uderzeniowych.

Wykonane zostały pręty szklane $Na_5B_2P_3O_{13}$ (NBP) domieszkowane nanocząstkami srebra i jonami Er^{3+} . W przeprowadzonych eksperymentach mielony materiał o zadanej ilości nanocząstek srebra (0,2 % wag. Ag) mieszany był z proszkiem szklanym. Następnie tak przygotowany zmielony materiał mieszany był z czystym proszkiem szklanym. Włókno plazmoniczne NBP przedstawione na Rys. 2.1.3b jest jednym z pierwszych jakie zostało otrzymane metodą mikrowyciągania. Znaczna poprawa w profilu włókna plazmonicznego pokazanego na Rys. 2.1.3a w stosunku do włókna na Rys. 2.1.3b jest wynikiem uzyskania znaczącej poprawy w dopracowaniu samego procesu technologicznego otrzymywania włókien metodą mikrowyciągania.

Aby poprawić jednorodność rozkładu nanocząstek w włóknie szklanym zmielony szklany proszek wraz z nanocząstkami był dodatkowo mieszany w młynku planetarnym z kulkami z węgla wolframu. Operacja ta przyniosła znaczną poprawę rozkładu nanocząstek srebra co widać porównując rozkład kolorystyczny włókien przedstawionych na Rys. 2.1.3a i 2.1.3b. Niestety nie udało się do końca wyeliminować całkowicie niejednorodności wynikających ze skomplikowanego procesu deaglomeracji sklejonych nanocząstek, który zachodzi podczas procesu mikrowyciągania co potwierdza obserwowana wzdłuż długości zmiana kolorystyki. Obecnie trwają próby polepszenia tego stanu przy użyciu specjalnie skonstruowanego pieca z obracającym się zarodkiem. Dodatkowym problemem technologicznym jest ubywająca ilość cząstek w roztopie w czasie procesu wytwarzania kompozytów, co sprawia, że ilość nanocząstek Ag zatopionych w kompozycie ulega zmianie w trakcie procesu wyciągania. Problem ten może być wyeliminowany poprzez np. zastosowanie ciągłego domieszkowania cząstkami podczas procesu mikrowyciągania, jednak na dzień dzisiejszy nie ma możliwości zastosowania tego procesu w posiadanym urządzeniu μ -PD. Innym sposobem może być zastosowanie dodatkowego mieszania materiału w tygliku w trakcie trwania procesu. Obecnie trwają przygotowania do przeprowadzenia tego typu procesów.

Udało się jednak uzyskać nanokompozyt o własnościach plazmonicznych czyli o izolowanym rozkładzie nAg w matrycy szklanej, w którym obserwuje się LSPR. Obserwowane zmiany kształtu i położenia maksimum piku absorpcyjnego dla LSPR (Rys. 4.1.1), zależne od wymiaru nanocząstki (akapit 3.3) postulują, że w procesie technologicznym w wysokiej temperaturze na skutek sklejanja

się nanocząstek powstają nanocząstki o zwiększonych wymiarach. Bez powodzenia zakończyły się próby obserwacji rozkładu nanocząstek Ag w matrycy NBP przy użyciu scaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), ze względu na proces podtapiania powierzchni szkła wiązką elektronową.

2.2. Pomiary absorpcji i emisji

Pomiary absorpcji wykonano przy pomocy próżniowego spektrofotometru Fouriera firmy Vertex 80 oraz przy użyciu spektrofotometru Carry 500. Pomiary absorpcji wykonano w temperaturze 300 K w zakresie spektralnym 200 – 5000 nm. Prezentowane widma absorpcji to $A = \log(I_0/I)$ gdzie I_0 to intensywność promieniowania padającego na próbkę, a I to intensywność światła przechodzącego przez próbkę. W przypadku pominięcia wielokrotnych odbić, $A = K e^{\gamma d}$, gdzie d oznacza grubość próbki, a γ jest współczynnikiem ekstynkcji będącego sumą współczynnika absorpcji i współczynnika rozpraszania światła.

Do pomiarów emisji zastosowano konfigurację pomiarową określaną jako *back – scattering*. Emisję wzbudzano przy użyciu linii 325 nm lasera He-Cd o mocy 45 mW oraz linii 488 nm 160 mW lasera Ar⁺. Wiązka laserowa została zogniskowana do płamki o średnicy ~ 0,3 - 0,4 mm. Sygnał luminescencyjny analizowany był przy pomocy monochromatora f-my Jobin Ivon HR460, techniki *lock-in* przy użyciu nanowoltomierza f-my EG&G typ 5301, fotopowielacza 9658BM firmy EMI w zakresie 350 - 600 nm oraz fotopowielacza 5509 - 72 firmy Hamamatsu w zakresie 650 - 1700 nm. Pomiary fotoluminescencji wykonano w zakresie 350 – 1700 nm stosując trzy siatki dyfrakcyjne o ilości linii: 2400 l/mm (350 – 650 nm), 1200 l/mm (500 - 1200 nm) i 900 l/m ze zdolnością rozdzielczą 2 meV przy 400 nm (szczelina 0,5 mm). Badano próbki pochodzące z czystych włókien NBP, włókien NBP domieszkowanych bądź jonami Er³⁺, bądź nanocząstkami srebra oraz nanokompozytów zawierających jednocześnie nanocząstki sferyczne Ag oraz jony erbu. Opis badanych próbek przedstawiony jest w Tab. 1.

Prezentowane w pracy pomiary wykonane zostały na próbkach pochodzących z tego samego włókna. Próbki wycinane były prostopadle do kierunku wzrostu włókna z różnych miejsc wzdłuż długości włókna z uwzględnieniem zmian kolorystycznych włókna świadczących o zmiennym, zarówno pod względem wielkości jak i koncentracji, rozkładzie nanocząstek srebra.

Mnożniki umieszczone na skali widm emisyjnych wskazują ile razy rzeczywiste widmo było intensywniejsze/słabsze od przedstawionego na wykresie (np. x 2 - widmo powiększone dwukrotnie, x 0,1- widmo pomniejszone 10 razy).

Przejęcia absorpcyjne dla jonów Er³⁺ z poziomu podstawowego $^4I_{15/2}$ na poziomy wzbudzone oznaczone są według powszechnie stosowanej nomenklatury zgodnie z pracą [11].

Włókno	Oznaczenie próbki	Nanocząstki sferyczne Ag $\phi = 20$ nm	Er ₃ O ₂
NBP	NBP**	brak	brak
NBP:Er3	Er3	brak	3% wag
NBP:nAg	nAg	2%wag	brak
NBP:Er3:nAg	Er3nAg**	2%wag	3% wag

** - każda próbka dodatkowo oznakowana jest numerem identyfikującym próbkę np. Er3nAg1.

Tab. 1. Opis badanych próbek otrzymanych na bazie szkła.

Tab. 1. Labeling of the samples based on NBP glass.

3. Aktualny stan wiedzy

3.1 Struktura dwuskładnikowego szkła ultrafosforanowego

W prowadzonych badaniach matrycę szklaną stanowiło szkło boranowo-fosforanowe z dodatkiem sodu $(1-x)\text{NaPO}_3 - x\text{B}_2\text{O}_3$ (NBP) dla $x = 30$ %. Należy ono do tzw. szkieł ultrafosforanowych (UP). Podstawowymi jednostkami strukturalnymi czystych amorficznych szkieł fosforanowych są tetragonalne molekule PO_4 powstałe w wyniku hybrydyzacji sp^3 orbitali elektronów walencyjnych fosforu ($3\text{s}^2\text{p}^3$). Piąty elektron przeniesiony jest do orbitalu 3d gdzie tworzy silne wiązanie molekularne typu π z elektronami atomów tlenu z powłoki 2p. Tetraedry fosforanowe łączą się poprzez kowalencyjne mostkowe wiązania jonów tlenu P-O-P (*bridging oxygen*) [12 - 13]. W zależności od ilości zmostkowanych jonów tlenu i w tetraedrze sklasyfikowane zostały one wg terminologii Q^n , w których fosforanowe aniony mają różną walencyjność. Sieć szkieł fosforanowych klasyfikowana jest więc poprzez ilość połączeń P-O-P danego tetraedru z sąsiednimi tetraedrami. Jony tlenu, które nie tworzą wiązania z sąsiednimi tetraedrami fosforanowymi są to tzw. niezmostkowane jony tlenu, O^{2-} , NBO, (*non-bridging oxygen*). Ich obecność decyduje o strukturze sieci szkła jak i o jego własnościach optycznych (krawędź absorpcji) [13 - 14].

Gdy do szkła fosforanowego doda się dodatkowe kationy modyfikujące sieć (w naszym przypadku kationy boru wprowadzone w postaci B_2O_3) grupa fosforanowa $\text{P} = \text{O}$ nie ulega zmianie, natomiast wzrasta liczba zerwanych połączeń P-O-P, a tworzone są wiązania B-O-P, które łączą łańcuchy fosforanowe co prowadzi do depolimeryzacji sieci.

Chociaż podstawową jednostką amorficznego szkła boranowego jest trygonalna molekula BO_3 to w szkiełach boranowo-fosforanowych z nadmiarem fosforu (w naszym przypadku zawartość B_2O_3 wynosiła 30 wag.%) atomy bo-

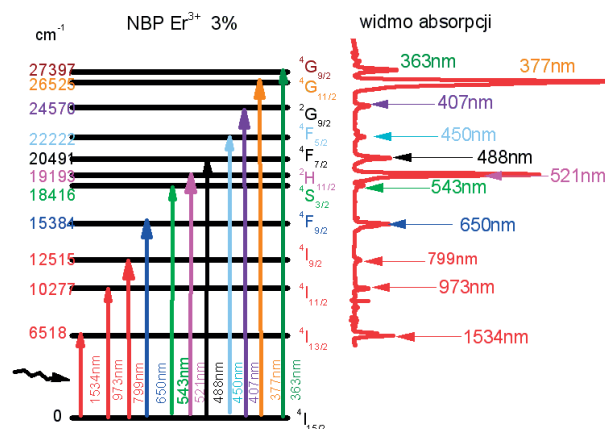
ru wbudowują się głównie w strukturę tetraedryczną B(4) [15]. W rezultacie tworzą się poliedry, w skład których wchodzi atomy B i atomy P. W takiej sieci strukturalna jednostka jaką jest tetraedr fosforanowy będzie charakteryzowana poprzez ilość połączeń z tetraedrami boranowymi i odwrotnie jednostka strukturalna oparta na tetraedrze boranowym będzie charakteryzowana poprzez ilość połączeń z tetraedrami fosforanowymi. Powszechnie używana terminologia Q^i została zastąpiona przez terminologię P_n^i lub B_n^i gdzie i określa ilość zmostkowanych jonów tlenu, a n odpowiednio ilość atomów B lub P znajdujących się w najbliższym sąsiedztwie. Względny stosunek jednostek strukturalnych P_n^i i B_n^i , jak i ich rozkład w matrycy szklanej zależy oczywiście od składu szkła.

Dodanie kationu do szkła fosforanowego, który jest modyfikatorem sieci (w naszym przypadku Na^+) powoduje depolimeryzację szkła. Jon modyfikatora nie zmienia struktury tetraedrycznej, a jedynie prowadzi do zerwania wiązań P-O-P i wzrostu niezmostkowanych wiązań jonów tlenu, które tworzą połączenia z jonami modyfikatora. Ujemny ładunek anionów tlenu kompensowany jest przez dodatni ładunek kationu modyfikatora. W przypadku domieszkowania szkła jonami erbu tworzy on wbudowane w sieć szkła sodowo-boranowo-fosforanowego poliedry, w których otoczony jest sześcioma niezmostkowanymi jonami tlenu.

3.2. Procesy emisyjne w matrycy szklanej z udziałem jonów Er^{3+}

Przejścia elektronowe pomiędzy stanami powłoki 4f w izolowanym jonie erbu są wzbronione. Wpływ niecentrosymetrycznego pola krystalograficznego ligandów wokół jonu Er^{3+} może częściowo znosić tę regułę wskutek czego elektronowe przejścia dipolowe pomiędzy poziomami powłoki 4f stają się dozwolone. Siła pola krystalicznego wokół jonu Er^{3+} , zależna od wzajemnej odległości pomiędzy kationem i anionem, decyduje o wielkości rozszczepienia poziomów energetycznych jonu erbu i prawdopodobieństwie przejść w obrębie powłoki 4f. Amplituda przejść dipolowych w obrębie powłoki 4f jest czuła na zmiany polaryzowalności ligandów i redukcji lokalnej symetrii wokół jonu Er^{3+} . Na Rys. 3.2.1 przedstawione są przejścia absorpcyjne w obrębie powłoki 4f w badanym zakresie spektralnym.

Wzbudzony jon Er^{3+} w ciele stałym może tracić energię na drodze spontanicznej emisji w przejściach promienistych z udziałem fononu, lub w przejściach niepromienistych [16]. Zgodnie z teorią Judd-Ofelt'a, [11] mierzona siła oscylatora dla przejść emisyjnych o charakterze indukowanego dipola elektrycznego jest proporcjonalna do $(n^2 + 2)^2/2$ (gdzie n jest współczynnikiem załamania) oraz do współczynnika absorpcji $\kappa(\lambda)$ dla poszczególnych przejść. Emisji promienistej z udziałem fononu towarzyszy emisja fotonu oraz wygenerowanie lub anihilacja jednego lub więcej fononów



Rys. 3.2.1. Przejścia absorpcyjne ze stanu podstawowego $^4I_{15/2}$ do stanów wzbudzonych jonu Er^{3+} w badanym zakresie spektralnym.

Fig. 3.2.1. Absorption transitions from the ground state $^4I_{15/2}$ to the excited states of Er^{3+} ions for the studied spectral range.

now w wyniku oddziaływania fononów z elektronami z powłoki 4f (oddziaływania wibracyjno - elektronowe), które w szklach są uwarunkowane lokalnym polem wokół wzbudzonego jonu. Konkurencyjnymi procesami dla przejść promienistych (z emisją fotonu) są niepromieniste przejścia wielofononowe, oraz transfer energii pomiędzy jonami. Całkowita szybkość transferu energii K_t z poziomu wzbudzonego jonu Er^{3+} jest sumą wszystkich procesów i wyraża się wzorem (1):

$$K_t = 1/\tau_0 + K_r + K_{mfr} + K_{te}, \quad (1)$$

gdzie:

τ_0 – promienisty czas życia określony procesem emisji spontanicznej, wyliczony w oparciu o teorię Judd-Ofelt'a, K_r , K_{mfr} , K_{te} – są odpowiednio szybkością relaksacji dla przejść promienistych z udziałem fononu, dla przejść wielofononowych i transferu energii pomiędzy jonami.

Szybkość relaksacji wielofononowej [17] niezależnie od matrycy określona jest wzorem (2):

$$K_{mfr} = K_0 \exp(-\alpha \Delta E / \hbar \omega), \quad (2)$$

gdzie:

ΔE – odstęp energetyczny pomiędzy stanem wzbudzonym i najbliższym niżej położonym poziomem do którego zachodzi relaksacja,

$\hbar \omega$ – częstość najwyższej energetycznego fononu sieci,

α – funkcja sprzężenia elektron - fonon,

K_0 – szybkość zaniku fluorescencji dla $\Delta E = 0$ i $T = 0$ i jest ona tym szybsza im ΔE jest mniejsze, a $\hbar \omega$ większe.

Depopulacja stanu wzbudzonego jonu w procesie transferu energii zależy jest natomiast od koncentracji jonów i od koncentracji akceptorów spełniających rolę centrów gaszących emisję. Gdy koncentracja jonów przekracza koncentrację gaszącą lub/i obecne są centra gaszące

emisję (np. grupa OH^- [18 - 20] lub Fe^{2+} [19]) ma miejsce transfer energii pomiędzy jonami. Transfer energii z jonu wzbudzonego (donor) do jonu w stanie podstawowym (akceptor) może być całkowity i wówczas mówimy o migracji energii, lub częściowy i wówczas mówimy o procesie relaksacji krzyżowej. Proces migracji energii pomiędzy aktywnym wzbudzonym jonem, Er^{3+*} (donorem), a jonem stanowiącym zanieczyszczenie (akceptorem) jest procesem niepromienistym oraz gaszącym emisję jonu aktywnego. Model zaproponowany przez Forster'a i Dexter'a [21, 18] opisujący transfer energii pomiędzy jonami w oparciu o rezonansowe oddziaływanie dipolowe, który uwzględnia przekrywanie się funkcji emisji donora f_D z funkcją absorpcji akceptora f_A , opisuje zależność (3):

$$K_{DA} = \frac{G}{R_{DA}^6} \int \frac{f_D(\nu)f_A(\nu)}{\nu^4} d\nu, \quad (3)$$

gdzie:

G – stała zależna od składu matrycy,

R_{DA}^6 – odległość pomiędzy donorem i akceptorem,

ν – częstość fali.

Szybkość transferu pomiędzy donorem i akceptorem jest więc funkcją ich wzajemnej odległości, stąd oczywisty wzrost roli tego procesu ze wzrostem koncentracji jonów biorących w nim udział. Zależność ta obowiązuje również w przypadku gdy donorem i akceptorem są jony Er^{3+} , czyli wysoka koncentracja jonów Er^{3+} powoduje tzw. proces samogaszenia luminescencji. Jeśli migracja energii zachodzi pomiędzy jonami tego samego typu (np. $\text{Er}^{3+*} - \text{Er}^{3+}$ czyli transfer ze wzbudzonego jonu erbu do jonu erbu w stanie podstawowym) to z punktu widzenia istoty samego zjawiska nie jest procesem gaszącym. Jednakże w procesie samego przesyłu energii możliwe jest, że zostanie ona przeniesiona do miejsca gdzie gaszenie jest silniejsze (możliwość dalszego transferu do akceptora będącego centrum gaszącym) co sumarycznie daje efekt gaszenia emisji. Przypadek ten w przypadku jonów erbu został potwierdzony eksperymentalnie [9].

3.3. Rezonans plazmonów powierzchniowych w nanocząstkach srebra

W przypadku gdy droga swobodna elektronów w metalu, która dla srebra wynosi 51 nm, jest znacznie większa niż wymiar nanocząstki oddziaływanie światła z chmurą elektronów ujmujemy opis kwantowo-wymiarowy [23 - 25], w którym zakłada się w nanocząstce quasi-stacjonarny rozkład pola elektromagnetycznego fali świetlnej. Wzbudzenie chmury elektronowej światłem o częstości charakterystycznej dla danego metalu generuje kolektywne oscylacje chmury elektronowej względem relatywnie nieruchomych jonów sieci. Oscylacje te zwane są zlokalizowanym rezonansem plazmonów powierzchniowych - LSPR. W efekcie wokół nanocząstki metalicznej umieszczonej w dielektryku indukowane jest silne pole elektromagnetyczne o częstości drgań równej częstości

drgań dipola elektrycznego w nanocząstce. W ten sposób energia padającego światła zostaje zmagazynowana w postaci drgającego dipola. Amplituda indukowanego pola w pobliżu nanocząstki może być ~ 10 razy większa niż amplituda pola fali wzbudzającej wskutek znacznego zagęszczenia w metalu dla częstości rezonansowej linii wektora Poyntinga [22]. Obecność LSPR manifestuje się pojawieniem się w widmie ekstynkcji pików z maksimum odpowiadającym częstości rezonansowej LSPR. LSPR jest zarówno funkcją wymiaru i kształtu nanocząstki jak i stałej dielektrycznej ośrodka, w którym się znajduje [23] i szacunkowo dla cząstek sferycznych określona jest wzorem(4):

$$\omega_{LSPR} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\epsilon_D}}, \quad (4)$$

gdzie:

ω_p – częstość rezonansowa w metalu,

ϵ_D – przenikalność dielektryczna matrycy.

W przypadku obecności nanocząstek o wymiarach porównywalnych lub większych niż droga swobodna elektronów w metalu (w przypadku Ag jest to ~ 20 nm dla zakresu widzialnego) [23] rozkład pola wzbudzającego w nanocząstce nie może być już aproksymowany przybliżeniem quasi-stacjonarnym i mamy do czynienia z tłumieniem rezonansu plazmowego wywołanego takimi procesami jak reemisja (rozpraszanie), generacja par elektron-dziura, rozpraszanie wskutek zderzeń elektron-elektron, elektron-fonon lub rozpraszanie na powierzchni nanocząstki. W takim przypadku strata promieniowania w próbce, ΔI , określana mianem ekstynkcji jest sumą zaabsorbowanego i rozproszonego przez nanocząstkę promieniowania [24 - 25] i wyraża się wzorem (5):

$$\Delta I = I_0 e^{-\gamma d}, \quad (5)$$

gdzie:

I_0 – intensywność padającego promieniowania,

γ – współczynnik ekstynkcji $\gamma = N(\sigma_{abs} + \sigma_{rozpr})$,

N – gęstość nanocząstek w jednostce objętości,

$\sigma_{abs}/\sigma_{rozpr}$ – przekrój czynny na absorpcję/rozproszenie.

Z kolei σ_{abs} i σ_{rozpr} są funkcją polaryzowalności nanocząstki α poprzez zależności:

$$\sigma_{abs} = k \text{Im}(\alpha); \quad \sigma_{rozpr} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2. \quad (6)$$

Ponieważ polaryzowalność jest proporcjonalna do objętości próbki z wzorów na przekrój czynny [26] wynika, że rozpraszanie rośnie z kwadratem objętości nanocząstki, podczas gdy absorpcja zmienia się liniowo z objętością próbki. Ekstynkcja dla małych cząstek jest więc zdominowana poprzez proces absorpcji, a dla cząstek większych poprzez proces rozpraszania. W tym drugim przypadku wraz ze wzrostem wymiarów nanocząstek obserwujemy asymetryczne poszerzenie pików związanego z LSPR, przesunięcie jego maksimum w kierunku niższych energii oraz,

przy założeniu tej samej koncentracji nanocząstek spadek intensywności pików. Szczegółowa analiza tego problemu przedstawiona jest w pracy [27 - 28].

Jeśli dodatkowo w polu wytworzonym przez LSPR znajdzie się molekula, dla której energia przejścia ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego pokrywa się z energią dipola metalicznej nanocząstki to energia dipola może zostać dodatkowo zaabsorbowana przez molekulę. Proces ten może zajść bądź bezpośrednio przez transfer energii pomiędzy nanocząstką i molekulą, bądź poprzez przekazanie molekule energii pola elektromagnetycznego wytworzonego wokół dipola. Rozróżnienie, który z tych procesów jest odpowiedzialny za transfer energii do molekuli jest często trudne do określenia. Wzrost absorpcji w molekule zwiększa ilość procesów rekombinacji ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego co w przypadku przejść promienistych skutkuje wzrostem emisji. Niestety możliwy jest również proces odwrotny. W obecności metalicznej nanocząstki relaksacja ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego molekuli może również zachodzić poprzez niepromienisty kanał transferu energii do plazmonu co skutkuje gaszeniem emisji z molekuli. Który z tych procesów wzmocnienia emisji czy jej gaszenia będzie dominującym zależy między innymi od takich czynników jak przekrój czynnika molekuli na absorpcję, wielkość nanocząstki oraz ich wzajemna odległość. Szczegółowo transfer energii pomiędzy molekulą i metaliczną nanosferą został przeanalizowany w pracy G. Sun i J.B. Khurgin [29].

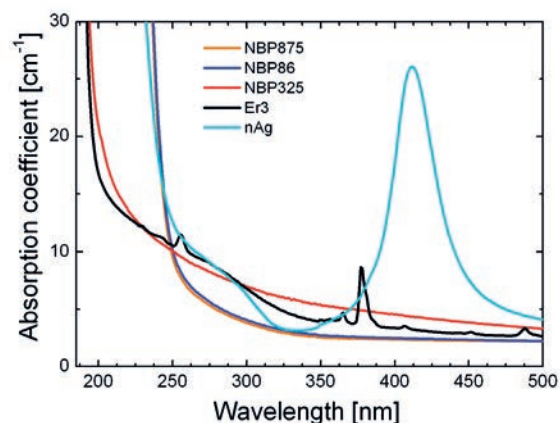
4. Wyniki eksperymentalne

4.1 Pomiary absorpcji czystych włókien szklanych

Na Rys. 4.1.1 przedstawione jest widmo absorpcji dla próbek czystego NBP otrzymanych metodą μ -PD pochodzących z różnych włókien (próbki NBP875 i NBP86). Dla porównania pokazana jest również krawędź absorpcji dla próbki Er3 oraz nAg oraz dla szkła NBP otrzymanego metodą bezpośredniego stopienia w tyglu (NBP325).

Jak widać krawędź absorpcji dla czystych włókien NBP otrzymywanych metodą mikrowyciągania przesunięta jest w kierunku długofalowym w stosunku do włókna otrzymanego metodą bezpośredniego stopienia w tyglu (próbka NBP325). W szklach fosforanowych krawędź absorpcji jest wynikiem przejścia elektronów pomiędzy niezwiązanymi orbitalami 2p tlenu i nieobsadzonymi orbitalami 3d fosforu. Z danych literaturowych wiadomo, że czyste szkła fosforanowe wykazują transmisję do 185 nm [29], a krawędź absorpcji dla szklatego P_2O_5 leży przy ~ 145 nm [32]. Znany jest również fakt przesunięcia krawędzi absorpcji w szklach fosforanowych w kierunku dłuższych fal wraz ze wzrostem koncentracji jonów Ag w wyniku wzrostu siły wiązania Ag-O i zmniejszeniem się odstepu energetycznego pomiędzy zhybrydowanymi

orbitalami tworzącymi wiązania w sieci [30 - 31]. Aby uniknąć ewentualnego niekontrolowanego zanieczyszczenia matrycy jonami srebra, które mogłyby być przyczyną obserwowanego przesunięcia krawędzi absorpcji w włóknach otrzymywanych metodą mikrowyciągania, włókna NBP były wyciągane z czystych tygli, które nie były używane do procesów domieszkowania srebrem. Kontrola zawartości srebra w niedomieszkowanym NBP metodą *Inductive-Coupled - Plasma Atomic Emission Spectroscopy* (ICP-AES) potwierdziły również brak srebra w niedomieszkowanych szklach NBP. Wykonanie włókien NBP z komponentów o czystości 99,999 % również nie wpłynęło na przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku krótkofalowym (Rys. 4.1.1 próbka NBP86).



Rys. 4.1.1 Widmo absorpcji w obszarze przerwy energetycznej dla próbek czystego NBP pochodzących z różnych włókien. Dla porównania przedstawione jest również widmo absorpcji dla próbek Er3 oraz nAg.

NBP875 - metoda μ - PD, czystość komponentów 99,9 %,
 NBP86 - metoda μ - PD, czystość komponentów 99,999 %,
 NBP325 - NBP uzyskane po stopieniu komponentów w tyglu czystość komponentów 99,999 %,
 Er3 - NBP:Er³⁺, metoda μ - PD, czystość komponentów 99,9 %,
 nAg - NBP:nAg, metoda μ - PD czystość komponentów 99,9 %.

Fig. 4.1.1 Absorption spectra at the band gap of different pure NBP fibers. The absorption spectra of NBP : Er and NBP : nAg are also presented for comparison,
 NBP875 (μ -PD method, component purity 99.9%),
 NBP86 (μ -PD method, component purity 99.999%),
 NBP325 (melt in a crucible method, component purity 99.999%),
 Er3 (NBP : Er³⁺, μ -PD method, component purity 99.9%),
 nAg (NBP : Er³⁺, μ -PD method, component purity 99.9%).

Krawędź absorpcji dla próbki NBP325, otrzymanej metodą bezpośredniego stopienia w tyglu, wynosi ~ 185 nm, co jest zgodne z danymi literaturowymi dla szkieł ultrafosforanowych [29]. Wyraźne przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku krótkofalowym obserwuje się również w NBP domieszkowanym jonami erbu (próbka Er3). Poniżej krawędzi absorpcji widoczna jest jednak dodatkowa absorpcja w zakresie 250 nm - 300 nm. Położenie spektralne i jej kształt jest bardzo podobny do absorpcji przypisywanej obecności jonów Fe³⁺ [35 - 37]. Jak wiadomo żelazo jest jednym z głównych za-

nieczyszczeń w szklach, a jego źródłem są komponenty stosowane do ich wytwarzania. Próbką ta pochodziła z włókna otrzymanego z komponentów o czystości 99,9%. Zaskakującym wynikiem jest natomiast przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku dłuższych fal czyli tzw. *red-shift* w przypadku próbek NBP875 i NBP86 pochodzących z czystych włókien NBP otrzymywanych metodą mikrowyciągania. Kształt krawędzi absorpcji nie wykazuje dodatkowej absorpcji związanej z obecnością atomów stanowiących zanieczyszczenia metaliczne. W szklach fosforanowych przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku długofalowym obserwowane było w zależności od składu szkła, stopnia zdefektowania [33], a także obecności grupy hydroksylowej [34].

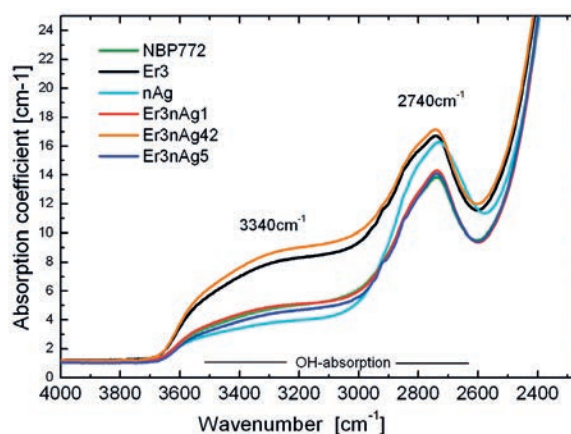
Zmniejszanie się przerwy energetycznej wiązano również z obecnością fosforu o obniżonej walencyjności (P^{3+} , P^0) [35]. Wytworzenie jonów fosforu o tak niskiej walencyjności wymaga jednak prowadzenia procesu otrzymywania szkła w temperaturze >1050 °C [35], co nie jest spełnione w naszym przypadku.

Przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku dłuższych fal interpretowane było również wynikiem zwiększonej zasadowości optycznej szkła. Koncepcja zasadowości optycznej została zdefiniowana przez Duffygo [38] i związana jest ze zdolnością oddania ładunku ujemnego. Zdolność ta zależna jest od charakteru wiązań jaki tworzy jon O^{2-} z jonami fosforu. W przypadku wiązania kowalencyjnego czyli wiązania jonów tlenu w jednostce strukturalnej tworzącej sieć zdolność ta maleje. Czyli im większa kowalencyjność wiązań w szkłe tym zasadowość optyczna mniejsza i krawędź absorpcji przesuwana się w kierunku wyższych energii. Wzrost jonowości (polaryzowalności) wiązań jonów tlenu skutkuje przesunięciem w kierunku dłuższych fal. Zgodnie z pracą [39] wzrost polaryzowalności jonów tlenu jest również bezpośrednim wskaźnikiem koncentracji NBO, które są donorami elektronów. Całkowita zasadowość optyczna szkła zależy więc od wzajemnej proporcji pomiędzy jonami BO i NBO. Zależność ta wskazywałaby, że za tzw. *red shift* krawędzi absorpcji w próbkach NBP875 i NBP86 w porównaniu z próbkami NBP325 i NBP772 może być odpowiedzialny wzrost koncentracji NBO w wyniku zmian strukturalnych jakie mogą zachodzić w szkłe w procesie wpływu roztopu z kapilary. Brak efektu *red shift* obserwowany w próbce domieszkowanej jonami erbu może wynikać z faktu, że część NBO tworząc oktaedryczną strukturę wokół jonów Er^{3+} zmniejsza tzw. „zasadowość optyczną” szkła. Brak długofalowego przesunięcia krawędzi absorpcji w próbce NBP325 otrzymanej metodą bezpośredniego stapiania i otrzymanej z tych samych komponentów co próbka NBP86 wyraźnie sugeruje, że za *red shift* krawędzi absorpcji w szklach NBP otrzymywanych metodą mikrowyciągania odpowiedzialne są zmiany w strukturze szkła powstałe w procesie mikrowyciągania.

4.2. Pomiary absorpcji grupy hydroksylowej

Pomiary absorpcyjne wykonane w zakresie do 2000 cm^{-1} wykazały we wszystkich badanych włóknach otrzymanych metodą mikrowyciągania, obecność absorpcji w zakresie $3700 - 2400\text{ cm}^{-1}$ związanej z zawartością grupy hydroksylowej OH^- (Rys. 4.2.1).

Grupa OH^- jest główną domieszką wprowadzaną niecelowo w szklach fosforanowych [19, 52 - 54]. Wynika to z higroskopowych właściwości anionów fosforanowych. Absorpcja związana z drganiami grupy OH^- ma charakter szerokich pasm absorpcyjnych, które w rzeczywistości składają się z wielu linii ze względu na różne położenie jonów OH^- w sieci [50]. Wcześniejsze badania szkieł fosforanowych [56, 34] i boranowo-fosforanowych [33, 56] pokazały, że pasma absorpcji grup OH^- w szklach tlenkowych można podzielić na trzy grupy: a) pasmo absorpcyjne przy $3700 - 3000\text{ cm}^{-1}$ związane z obecnością swobodnej grupy OH^- , b) pasmo absorpcyjne $2900 - 2700\text{ cm}^{-1}$ związane z grupą OH^- z silnym wiązaniem wodorowym, c) pasmo absorpcyjne $2200 - 2300\text{ cm}^{-1}$ związane z grupą OH^- z bardzo silnym wiązaniem wodorowym. Zgodnie z danymi literaturowymi w szklach fosforanowych otrzymywanych w powietrzu współczynnik absorpcji jonów OH^- dla pasma $3600 - 3000\text{ cm}^{-1}$ wynosi $\sim 3 - 6\text{ cm}^{-1}$ [68]. Otrzymywanie szkieł fosforanowych prowadzone przy zastosowaniu pewnych zabiegów technologicznych [57, 20, 58 - 59] pozwalało na obniżenie koncentracji jonów OH^- i uzyskanie szkła fosforanowego o współczynniku absorpcji $1,5\text{ cm}^{-1}$ [20]. W badanych nanokompozytach otrzymywanych metodą mikrowyciągania wartość współczynnika absorpcji dla pasma $3000 - 3500\text{ nm}$ ulegała zmianie w zależności od składu nanokompozytu (Rys. 4.2.1). W niedomieszkowanym NBP oraz NBP zawierającym nAg wartość współczynnika absorpcji dla pasma $3600 - 3000\text{ cm}^{-1}$ zawierała się w granicach $2 - 4\text{ cm}^{-1}$. Zdecydowany wzrost koncentracji



Rys. 4.2.1. Widmo absorpcyjne związane z obecnością grupy hydroksylowej OH^- . Oznaczenia próbek pokazane są na rysunku.
Fig. 4.2.1. Absorption spectra linked with the presence of the hydrocarboxyl group OH^- composed of the samples from the NBP : Er3 : nAg plasmonic nanocomposite at 300 K. The labels of the samples are shown in the picture.

swobodnej grupy OH^- obserwuje się po wprowadzeniu jonów erbu. Współczynnik absorpcji dla pasma 3600 - 3000 cm^{-1} wzrasta do wartości 5 - 8 cm^{-1} . Wynika to najprawdopodobniej z faktu, że erb wprowadzany jest w postaci Er_2O_3 co zwiększa ilość jonów tlenu w strukturze nanokompozytu. Jak pokazano w akapicie 4.3 obecność jonów OH^- w badanych nanokompozytach stanowi jeden z głównych czynników gaszących emisję z jonów Er^{3+} przy 1532 nm wskutek transferu ze stanu wzbudzonego $^4I_{13/2}$ jonu Er^{3+} do grupy OH^- [60].

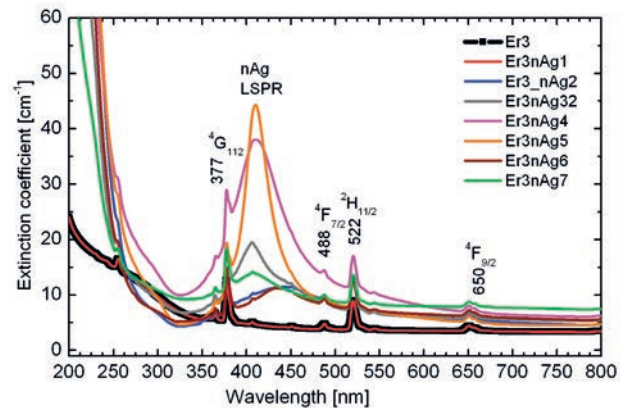
4.3 Pomiary ekstynkcji nanokompozytów NBP:Er3:nAg

Pomiary ekstynkcji w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni wykorzystane zostały do kontroli obecności jonów Er^{3+} oraz kontroli obecności LSPR w nanocząstkach srebra, (nAg). Na Rys. 4.3.1 przedstawiono widmo ekstynkcji dla wybranych próbek z włókien plazmonicznych NBP otrzymanych metodą mikrowyciągania i zawierających jony Er^{3+} oraz sferyczne nanocząstki srebra.

Oznaczenia linii absorpcyjnych dla przejść z poziomu podstawowego $^4I_{15/2}$ do poziomów wzbudzonych w powłoce 4f jonów Er^{3+} są zgodne z ogólnie przyjętymi oznaczeniami [12]. Szerokie pasmo z maksimum ~ 410 nm pochodzi od rezonansu LSPR w nanocząstkach Ag.

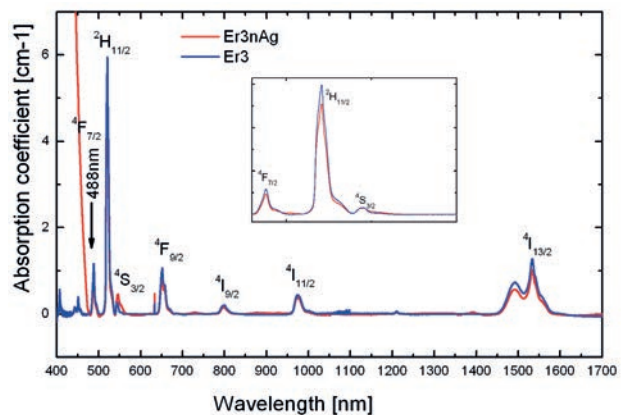
Na Rys. 4.3.2 przedstawiony jest wykres współczynnika absorpcji dla włókna NBP domieszkowanego jonami Er^{3+} oraz dla włókna NBP domieszkowanego jonami Er^{3+} i dodatkowo domieszkowanego nanocząstkami srebra.

Jak widać współczynniki absorpcji dla przejść z poziomu podstawowego $^4I_{15/2}$ do stanów wzbudzonych jonów Er^{3+} w obu próbkach pokrywają się co wskazuje, że koncentracje jonów erbu w obu włóknach są takie same. Widoczne niewielkie różnice, dla niektórych przejść mogą wynikać ze zmian parametrów Judd-Ofelt'a spowodowanych obecnością nanocząstek srebra. W przeciwieństwie do równomiernego rozkładu jonów erbu wzdłuż włókna obserwowane są duże zmiany zarówno w intensywności, położeniu oraz kształcie pików związanego z LSPR. Świadczy to zarówno o nierównomiernym rozmieszczeniu nanocząstek srebra, jak i o dywersyfikacji ich rozmiarów geometrycznych. Zgodnie z przedstawionym wcześniej opisem procesu technologicznego otrzymywania włókien szklanych metodą μ -PD kluczowym zjawiskiem rozbijającym aglomeraty nanocząstek srebra i pozwalającym na sukcesywne domieszkowanie nimi rosnącego włókna jest proces kawitacji. Niestety na obecnym etapie prac technologicznych nie jest możliwa pełna kontrola tego procesu w taki sposób aby wprowadzanie nanocząstek do kapilary odbywało się w sposób kontrolowany czyli zapewniający w miarę równomierny rozkład nanocząstek w ciekłej matrycy jak również zabezpieczający przed ich ewentualnym sklejeniem się. Stąd obserwowane są zmiany w kształcie, położeniu i intensywności pików pochodzącego od LSPR. I tak np. w próbkach Er3nAg4, Er3nAg32,



Rys. 4.3.1. Widmo ekstynkcji dla próbek z włókien plazmonicznych NBP zawierających jony Er^{3+} oraz sferyczne nanocząstki srebra.

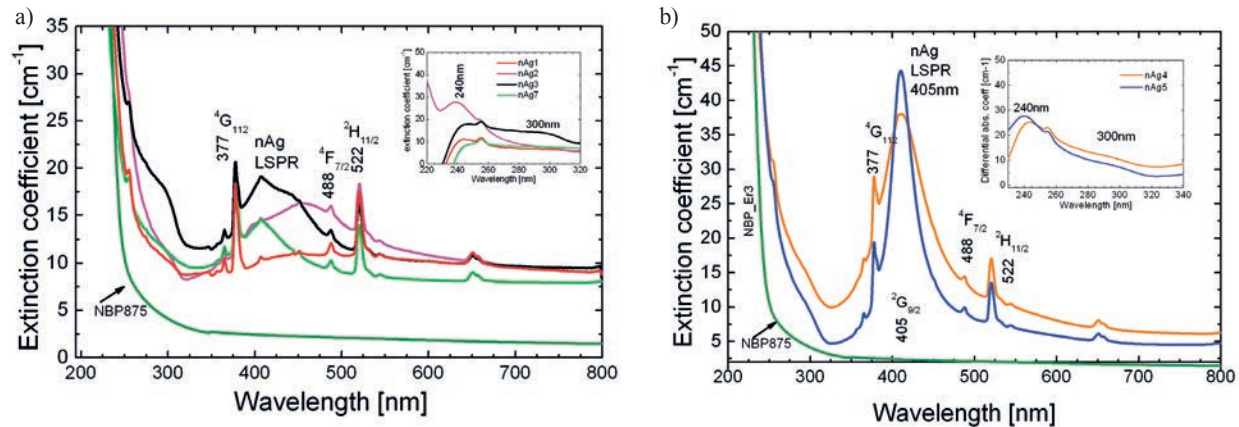
Fig. 4.3.1. Extinction spectra of the samples from the NBP : Er3 : nAg plasmonic nanocomposite at 300 K. The labels of the samples are shown in the picture.



Rys. 4.3.2. Współczynnik absorpcji w $T = 300$ K dla próbki Er3 i próbki Er3nAg5.

Fig. 4.3.2. Absorption coefficient of the Er3 and Er3nAg5 sample at 300 K.

Er3nAg5 i Er3nAg7 maksimum pików pochodzącego od LSPR jest takie same i wynosi 410 nm. Zmienia się natomiast jego intensywność, jak i jego szerokość połówkowa. Najbardziej intensywny pik LSPR z równocześnie najmniejszą szerokością połówkową występuje w próbce Er3nAg5. Świadczy to o tym, że występuje tu relatywnie duża gęstość wymiarowo jednorodnych nanocząstek srebra z równoczesnym w miarę jednorodnym rozkładem ich wymiarów (średnicy). Podobna intensywność pików LSPR występuje w próbce Er3nAg4. Obserwuje się jednak wzrost szerokości połówkowej tego pików, jak również asymetryczne jego poszerzenie od strony długofalowej. Symetryczny wzrost szerokości połówkowej pików wynika z gaussowskiego rozkładu czynników wpływających na położenie pików rezonansowych w tym np. odstępów od kształtu sferycznego nanocząstki lub niewielkich zmian w średnicy nanocząstki. Pojawienie się natomiast ogona od strony długofalowej sugerowałoby pojawienie się nanocząstek o większych wymiarach. W przypadku próbek Er3nAg2 i Er3nAg6 pik LSPR



Rys. 4.3.3. a) Widmo ekstynkcji w zakresie UV-VIS dla próbek Er₃nAg z brakiem lub słabym pikiem rezonansu plazmowego. Wstawka przedstawia widmo różnicowe tych próbek po odjęciu widma absorpcji dla próbki NBP875; b) Widmo ekstynkcji w zakresie UV-VIS dla Er₃nAg charakteryzujących się silnym rezonansem plazmowym. Wstawka przedstawia widmo różnicowe tych próbek po odjęciu widma absorpcji dla próbki NBP875.

Fig. 4.3.3. a) Absorption spectra for the Er₃nAg samples with a relatively weak LSPR absorption. Differential absorption shown in the inset was obtained after subtracting the absorption of the NBP875 sample. The labels of the samples are shown in the picture; b) Absorption spectra of the Er₃nAg samples with a strong LSPR absorption. Differential absorption shown in the inset was obtained after subtracting the absorption of the NBP875 sample. The labels of the samples are shown in the picture.

przesunięty jest w kierunku długofalowym z maksimum przy 437 nm, w sposób istotny spada jego intensywność oraz wzrosła szerokość połówkowa. Zgodnie z tym co zostało omówione w akapicie 3.3 ten obraz pików świadczy o znacznym udziale procesu rozpraszania w mierzonym widmie ekstynkcji, a co za tym idzie o większych wymiarach nanocząstek. W przypadku próbki Er₃nAg1 (Rys. 4.3.1) nie obserwuje się pików związanych z LSPR. Możliwe, że koncentracja nAg jest w tym przypadku tak mała, że nie jesteśmy w stanie go zaobserwować, albo brak jest nanocząstek nAg. Równocześnie obserwuje się przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku krótkofalowym, podobnie jak w przypadku próbki Er₃.

W nanokompozytach NBP domieszkowanych jonami erbu i nanocząstkami srebra w obszarze krawędzi absorpcji widoczny jest dodatkowy szeroki garb (Rys. 4.3.3a - b).

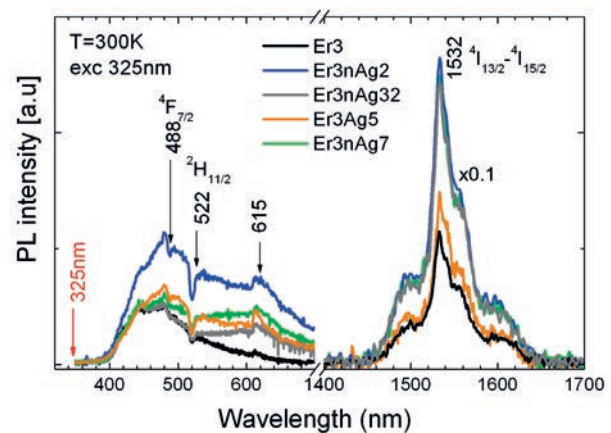
Absorpcja w tym zakresie spektralnym obserwowana była w wielu pracach poświęconych badaniu wpływu jonów srebra na właściwości optyczne krysztalów tlenkowych [40], szkieł [41 - 43] oraz na transfer energii z nanocząstek Ag do jonów Er³⁺ [44 - 45]. Wstawki na Rys. 4.3.3 przedstawiają widmo różnicowe powstałe w wyniku odjęcia widma czystego NBP875. Można w nim wyróżnić dwa dodatkowe pasma z maksimum przy ~ 240 nm i ~ 300 nm. Zgodnie z danymi literaturowymi [46 - 47] pasmo absorpcyjne z maksimum przy 245 - 270 nm przypisywane jest przejściom 4d¹⁰ - 4d⁹5s¹ w jonie Ag⁺. Natomiast absorpcja w rejonie 325 nm związana jest z obecnością dimerów Ag₂²⁺ (Ag⁺ - Ag⁺) [7,19], Ag₃⁺ (Ag⁺ - Ag⁺) [31, 48 - 49] oraz trimerów Ag₃⁺ i Ag₃²⁺ [48,50]. Sugerowałoby to, że w badanych włóknach oprócz wprowadzonych celowo nanocząstek mogą się również znajdować jony oraz małe agregaty jonów srebra. Z doniesień literaturowych [51] wiadomo, że małe agregaty (dimery) jonów srebra działają jak donory w procesie transferu energii do

akceptorów, jakimi są jony Er³⁺. Prawdopodobieństwo tego procesu wzrasta wraz ze zmniejszaniem się odległości donor-akceptor. Proces ten jest w szkiełach fosforanowych silniejszy w porównaniu ze szkiełami krzemionkowymi ze względu na mniejszą odległość donora i akceptora [19] wynikającą ze struktury tych szkieł.

4.4 Badania emisji promieniowania

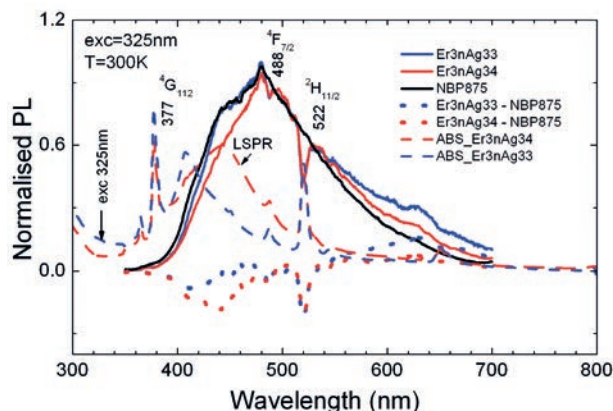
4.4.1 Wzbudzenie laserem He-Cd

Na Rys 4.4.1 przedstawione jest widmo emisyjne dla próbek Er₃nAg w zakresie 350 - 1700 nm w temperaturze 300 K.



Rys. 4.4.1. Widmo emisji w $T = 300$ K w zakresie 350 nm - 1700 nm dla próbek Er₃nAg wzbudzone linią 325 nm. Oznaczenia próbek pokazane są na rysunku.

Fig. 4.4.1. Emission spectra of the Er₃nAg samples excited with a 325 nm He-Cd laser at 300 K in the spectral range 350 - 1700 nm. The labels of the samples are shown in the picture.



Rys. 4.4.2. Znormalizowane widmo emisji dla próbek NBP875, Er3nAg33 i Er3nAg34 wzbudzone linią 325 nm lasera He-Cd. Linie ciągłe - znormalizowane widmo emisji.

Linia przerywana – widmo ekstynkcyjności dla próbek Er3nAg33 i Er3nAg34.

Linia kropkowana - widmo różnicowe emisji dla próbek Er3nAg33 i Er3nAg34 powstałe w wyniku odjęcia emisji dla próbki NBP875.

Fig 4.4.2. Emission spectra of the NBP875, Er3nAg33 and Er3nAg34 samples excited with a 325 nm He-Cd laser at 300 K. Solid lines – emission spectra.

Dashed lines – absorption spectra of the Er3nAg33 and Er3nAg34 samples.

Dotted lines – differential emission of the Er3nAg33 and Er3nAg34 samples after subtracting the emission of the NBP875 sample.

W zakresie widzialnym obserwuje się szerokie pasmo emisyjne z maksimum pomiędzy 450 i 500 nm, w którym widoczna jest ujemna emisja dla energii odpowiadającej przejściom z poziomu podstawowego $^4I_{15/2}$ do poziomów wzbudzonych $^4F_{7/2}$ (488 nm) i $^2H_{11/2}$ (522 nm), jonu Er^{3+} .

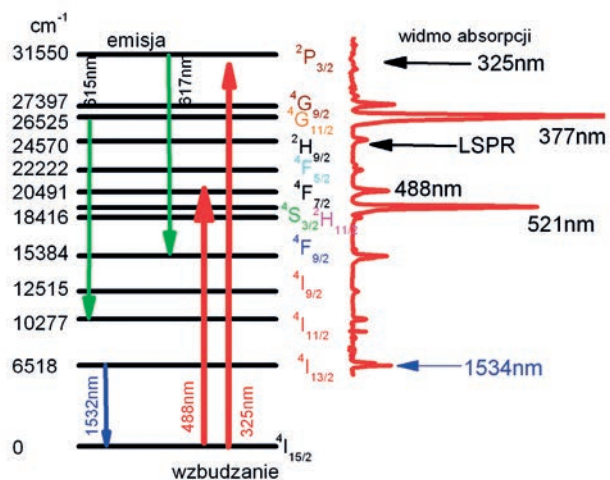
Na Rys. 4.4.2 przedstawione jest znormalizowane do wartości maksimum widmo emisyjne w zakresie widzialnym dla próbek NBP875, Er3 oraz Er3nAg33 i Er3nAg34 wzbudzanych laserem He-Cd. Liniami przerywanymi przedstawione jest widmo ekstynkcyjności dla próbek Er3nAg33 i Er3nAg34. Przedstawione jest również widmo emisyjne obserwowane dla czystego NBP. Linia kropkowana prezentuje widmo różnicowe emisji danej próbki po odjęciu emisji dla próbki NBP875.

Obecność emisji w czystym NBP jest wynikiem zaskakującym. Jak wiadomo niedomieszkowane szkła fosforanowe nie wykazują emisji w zakresie widzialnym, a obserwowane emisje związane są jedynie z zanieczyszczeniami, które równocześnie determinują kolor szkła. W badanych bezbarwnych próbkach niedomieszkowanego NBP otrzymanego metodą mikrowyciągania przy wzbudzeniu laserem He-Cd, pomimo dokładnego wycięcia w wiązce wzbudzającej tła pochodzącego od lasera, a następnie na szczeliny wejściowej monochromatora wycięcia przy pomocy filtru NOTCH wzbudzającej linii 325 nm, rejestrujemy widmo emisyjne w niedomieszkowanym NBP. Obserwowane przesunięcie krawędzi absorpcji do 250 nm z ogonem rozciągającym się do ~ 370 nm (Rys. 4.1.1) może sugerować, że linia 325 nm

wzbudza centra defektowe odpowiedzialne za ogon w widmie absorpcyjnym, które w wyniku relaksacji ze stanu wzbudzonego przechodzą w stan podstawowy z jednoczesną emisją fotonu w wyniku czego obserwuje się szerokie słabe pasmo emisyjne z maksimum w zakresie 450 - 500 nm. Ze względu na kontrowersyjny charakter pochodzenia emisji w czystym szkło NBP otrzymywanym metodą mikrowyciągania zaproponowane wyjaśnienie niewątpliwie wymaga dalszych badań pozwalających na bardziej szczegółową analizę tego problemu.

W próbce zawierającej jony Er^{3+} oraz nanocząstki Ag obserwuje się ujemną emisję w widmie (Rys. 4.4.2 - linia ciągła) w obszarze odpowiadającym przejściom absorpcyjnym z poziomu podstawowego $^4I_{15/2}$ na poziomy $^4F_{7/2}$ (488 nm) i $^2H_{11/2}$ (522 nm). W różnicowym widmie (Rys. 4.4.2 - linia kropkowana) widoczne jest również szerokie pasmo ujemnej emisji, którego kształt jest odbiciem widma absorpcji związanej z LSPR (Rys. 4.4.2 - linia przerywana). Wynik ten pokazuje, że mamy do czynienia z promienistym transferem energii z widma emisyjnego NBP, zarówno do nanocząstek nAg jak i do jonów Er^{3+} . Podobny proces obserwowany był w pracy [61] dla jonów Eu^{3+} .

Poprzez promienisty transfer energii do jonów Er^{3+} zostają one wzbudzone na poziom $^4F_{7/2}$ (488 nm) i $^2H_{11/2}$ (522 nm) (Rys. 3.2.1) skąd wskutek relaksacji wielofononowej obsadzone zostają niższe poziomy, w tym poziom $^4I_{13/2}$, który charakteryzuje się wysokim prawdopodobieństwem emisji spontanicznej z maksimum przy 1532 nm



Rys 4.4.3. Schemat przejść pomiędzy poziomami w jonie erbu. Linie czerwone - przejścia absorpcyjne dla wzbudzających linii 325 nm i 488 nm.

Linie zielone - ewentualne przejścia odpowiedzialne za obserwowaną emisję przy 615 nm.

Linia niebieska - przejście związane z emisją przy 1532 nm.

Fig. 4.4.3. Energy level diagram of the transitions within the 4f shell of Er^{3+} ions.

Green lines – probable transitions related to the observed emission at 615 nm.

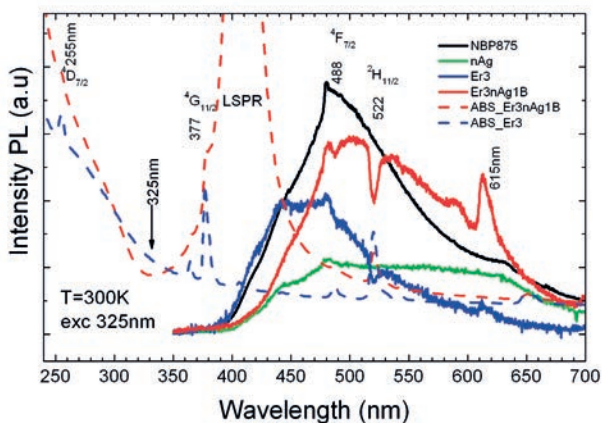
Red lines - transitions related to the absorption of Er^{3+} ions when excited with 325 nm and 488 nm lines.

Blue line - transition related to the emission at 1532 nm.

i w widmie luminescencji obserwujemy emisję dla przejść ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$ (Rys. 4.3.1). Mnożnik 0,1 dla emisji przy 1532 nm wskazuje, że intensywność tego pików jest 10 razy silniejsza niż intensywność emisji w obszarze widzialnym.

Na Rys. 4.4.3 przedstawiono schemat poziomów jonu Er^{3+} w skali proporcjonalnej do energii poszczególnych poziomów. Linie czerwone odpowiadają odległości energetycznej dla linii 325 nm lasera He-Cd i linii 488 nm lasera argonowego użytych do wzbudzenia emisji w badanych kompozytach.

Jak widać energia wzbudzenia linią 325 nm jest zbliżona do energii poziomu wzbudzonego ${}^2P_{3/2}$. Zgodnie z teorią Judd-Ofelt'a teoretyczna wartość siły dipola dla przejść absorpcyjnych ${}^4I_{15/2} - {}^2P_{3/2}$ (317 nm) jest jednak relatywnie mała co potwierdza brak pików absorpcyjnego przy 317 nm w badanych próbkach (Rys. 4.3.1). Należy więc wnioskować, że przy wzbudzeniu laserem He-Cd nie następuje bezpośrednie wzbudzenie jonów Er^{3+} lub jest ono bardzo słabe, a pojawienie się emisji dla przejść ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$ jest wynikiem obsadzenia poziomu ${}^4I_{13/2}$ wskutek depopulacji poziomów ${}^4F_{7/2}$ (488 nm) i ${}^2H_{11/2}$ (522 nm), która ma miejsce w wyniku niepromienistej relaksacji wielofononowej. Dla próbek Er3nAg2, Er3nAg7 i Er3nAg32, które wykazywały absorpcję związaną z obecnością LSPR (Rys. 4.3.1) uzyskano prawie dwukrotne wzmocnienie fluorescencji przy 1532 nm. Wynik ten sugeruje, że emisja przy 1532 nm w tych próbkach pochodzi nie tylko od wzbudzenia samych jonów erbu, ale wzmocniona jest obecnością nanocząstek srebra bądź wskutek bezpośredniego transferu energii z nAg, bądź wskutek wzmocnienia pola wokół jonu erbu, co skutkuje zwiększeniem przekroju czynnego na absorpcję. Nie obserwowano wzmocnienia emisji przy 1532 nm dla



Rys. 4.4.4. Widmo emisji w 300 K w zakresie widzialnym dla próbek NBP875, Er3, nAg i Er3nAg1B wzbudzone linią 325 nm lasera He-Cd.

Linie ciągłe - widmo emisji.

Linia przerywana - widmo ekstynkcji dla próbki Er3nAg1B i próbki Er3.

Fig. 4.4.4. Emission spectra in the visible spectral range of the NBP875, Er3 and Er3nAg1B samples excited with a 325 nm He-Cd laser.

Solid lines - emission spectra.

Dashed lines - absorption spectra for Er3 and Er3nAg1B samples.

próbki Er3nAg1 (ze względu na przejrzystość wykresu wynik dla tej próbki nie jest pokazany na rysunku, gdyż pokrywa się on z widmem dla próbki Er3) co koreluje z faktem braku w widmie absorpcyjnym pików związanego z obecnością LSPR. W przypadku próbek wykazujących bardzo silny pik związany z LSPR (próbka Er3nAg5 Rys. 4.3.1) obserwuje się bądź brak wzmocnienia (próbka Er3nAg5), bądź jego spadek dla emisji przy 1532 nm. Wynik taki sugeruje, że przy zwiększonej koncentracji nanocząstek srebra odległość pomiędzy nAg i jonami erbu maleje i w konsekwencji może zachodzić transfer energii z Er^{3+} do nAg. W widmie różnicowym emisji dla próbek Er3nAg32 (Rys. 4.4.2) widoczny jest niewielki wzrost emisji w obszarze powyżej 550 nm. Emisja w zakresie 320 - 600 nm związana z obecnością jonów lub nanocząstek Ag w szklach obserwowana była w szeregu prac [30, 47, 46, 62 - 64]. Szerokie pasmo emisyjne było superpozycją przejść pochodzących od izolowanego jonu Ag^+ (330 nm), dimerów $Ag^+ - Ag^+$ (520 nm) $Ag^+ - Ag^0$ (450 nm) oraz większych nanocząstek typu Ag_m^{m+} (600 nm). W świetle tego obserwowany przez nas wzrost emisji w zakresie powyżej 550 nm (Rys. 4.4.1) wiążemy z re-emisją ze wzbudzonych plazmonów w nAg.

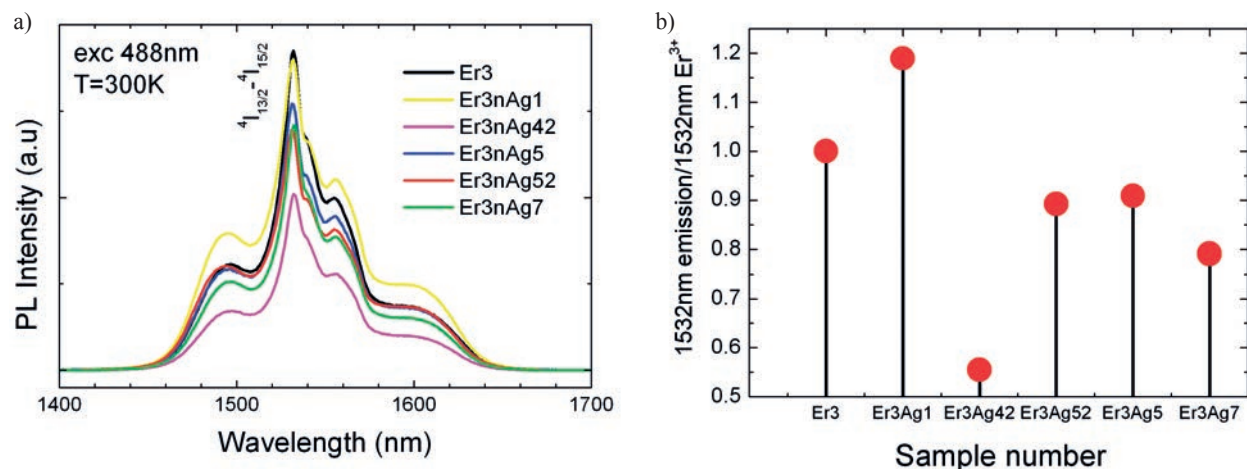
Na Rys. 4.4.4 przedstawione jest znormalizowane widmo emisji w zakresie widzialnym dla próbki NBP875, Er3, oraz próbki Er3nAg1B charakteryzującej się silnym pikiem związanym z obecnością LSPR. Krzywe przerywane przedstawiają widmo ekstynkcji dla próbki Er3nAg1B i Er3.

W próbkach domieszkowanych jonami erbu w zakresie widzialnym widoczny jest dodatkowy pik przy 615 nm. Brak tego pików w próbce nAg oraz w NBP875 (Rys. 4.4.4) świadczy o tym, że związany jest on z przejściami w powłoce 4f jonów Er3. Emisja taka odpowiadałaby przejściom ${}^4G_{11/2} - {}^4I_{11/2}$ (Rys. 4.4.3) [11]. W próbce Er3 emisja przy 615 nm widoczna jest w stopniu śladowym. Ponad pięciokrotne wzmocnienie (5.5 razy) występuje jednak w próbce Er3nAg1B, w której w widmie absorpcji widoczny jest silny pik związany z rezonansem plazmowym. Szerokie widmo rezonansu plazmowego pokrywa się z energią poziomu ${}^4G_{11/2}$ (377 nm). Możliwy jest więc transfer energii z plazmonów w nAg do jonów Er^{3+} i wzbudzenie jonów erbu na poziom ${}^4G_{11/2}$. W literaturze [11] istnieje pojedyncza wzmianka o emisji związanej z przejściem ${}^4G_{11/2} - {}^4I_{11/2}$ z maksimum przy 615 nm i to jedynie w niskiej temperaturze. Siła oscylatora dla przejść z poziomu podstawowego ${}^4I_{15/2}$ na poziom ${}^4G_{11/2}$ jest bardzo duża. Określona w pracy [65] w oparciu o teorię Judd-Ofelt'a [11] dla jonów Er^{3+} w LaF_3 wynosi 198×10^{-6} , a w fluoro-telurowym szkłe $23,8 \times 10^{-6}$ [66]. W badanych próbkach Er3 absorpcja związana z przejściem ${}^4I_{15/2} - {}^4G_{11/2}$ (377 nm) jest również najsilniejsza (Rys. 4.4.3). Istnieje więc duże prawdopodobieństwo transferu energii z plazmonu na poziom ${}^4G_{11/2}$ jonu Er^{3+} . Natomiast zgodnie z teorią Judd-Ofelt'a prawdopodobieństwo emisji spontanicznej dla przejść dipolowych ${}^4G_{11/2} - {}^4I_{11/2}$ jest bardzo małe. Wyliczone dla jonów Er^{3+}

w LaF_2 wynosi jedynie 24 s^{-1} . Słaba emisja z poziomu ${}^4G_{11/2}$ wynika z faktu, że w niewielkiej odległości od niego położone są niżej-energetyczne poziomy (Rys. 4.4.3), co oznacza, że depopulacja poziomu zachodzi głównie w procesie relaksacji wielofononowej zgodnie z wzorem (2) wskutek relatywnie wysokiej energii fononów matrycy fosforanowej (1100 cm^{-1}) i boranowej (1350 cm^{-1}) [67]. Obserwowana przez nas emisja dla przejść ${}^4G_{11/2} - {}^4I_{11/2}$ sugerowałaby zmniejszenie promienistego czasu życia dla poziomu ${}^4G_{11/2}$ i wzrost prawdopodobieństwa rekombinacji promienistej dla przejść ${}^4G_{11/2} - {}^4I_{11/2}$. Oznaczałoby to zwiększenie asymetrii pola ligandów w otoczeniu jonu Er^{3+} gdyż od niego zależna jest amplituda przejść promienistych w powłoce 4f jonu erbu. Fakt ten wymaga dalszego przeanalizowania zmian parametrów Judd'y-Ofelt'a dla jonów Er^{3+} w obecności nanocząstek srebra.

4.4.2 Wzbudzenie linią 488 lasera argonowego

W przeciwieństwie do wzbudzenia emisji linią 325 nm wzbudzenie linią 488 nm jest wzbudzeniem rezonansowym dla przejść ${}^4I_{15/2} - {}^4F_{7/2}$ (Rys. 4.4.3) w obrębie powłoki 4f jonu erbu. Energia światła wzbudzającego nie jest idealnie dopasowana do energii odpowiadającej maksimum linii rezonansowej plazmonu, nie mniej jednak leży w obrębie piku LSPR. Jest to przypadek gdy zachodzi silne bezpośrednie wzbudzenie jonów Er^{3+} oraz słabe wzbudzenie plazmonów w nanocząstkach srebra. Istotą tego badania było sprawdzenie, czy przy tego typu wzbudzeniu obecność nAg wzmocni emisję dla przejść ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$ z maksimum przy 1532 nm. Na Rys. 4.4.5a przedstawione jest widmo emisyjne w obszarze podczerwieni dla wybranych próbek Er3nAg, a na Rys. 4.4.5b stosunek całkowanej emisji Er3nAg/Er3 dla przejść ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$.



Rys. 4.4.5. a) Emisja w 300 K dla przejść ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$ w próbkach Er3nAg (symbole próbek na rysunku) wzbudzana linią 488 nm; b) Stosunek całkowanej intensywności emisji dla przejść ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$ w próbkach Er3nAg względem intensywności tej emisji dla próbki Er3.

Fig. 4.4.5. a) Emission spectra for ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$ transitions of the Er3nAg samples (the labels of the samples are shown in the picture) excited with a 488 nm argon laser; b) The ratio of the integrated emission of the Er3nAg samples (the labels of the samples are shown in the picture) to the emission of the Er3 sample at 1532 nm.

Jak widać w badanych próbkach obserwuje się głównie gaszenie emisji dla piku 1532 nm w obecności nAg. Pomimo zaobserwowanego niewielkiego wzrostu emisji dla niektórych próbek nie stwierdzono żadnej zależności pomiędzy emisją przy 1532 nm, a intensywnością, kształtem oraz położeniem piku absorpcyjnego związanego z LSPR w nanocząstkach srebra (Rys. 4.3.1). Analizując opisane wcześniej procesy jakie mogą zachodzić w tego typu strukturach plazmonicznych za brak wzrostu emisji dla przejść ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$ mogą być odpowiedzialne dwa procesy: transfer energii pomiędzy jonami Er^{3+} oraz transfer energii z jonu erbu do grupy hydroksylowej OH^- . Oba z tych procesów były obserwowane w szklach fosforanowych domieszkowanych jonami erbu [43, 60]. Wysoka szybkość transferu energii z poziomu ${}^4I_{13/2}$ do akceptorów OH^- wynika z faktu, że pierwszy nadton drgań swobodnej grupy OH^- pokrywa się energetycznie z energią wzbudzonego poziomu ${}^4I_{13/2}$ [69]. Szybkość transferu energii do jonów OH^- z jonu Er^{3+} , K_{OH} wyraża zależność (7) określona w pracy [18].

$$K_{\text{OH}} = k_{\text{OH-Er}} N_{\text{Er}} \alpha_{\text{OH}}, \quad (7)$$

gdzie:

$k_{\text{OH-Er}}$ – stała

N_{Er} – koncentracja jonów Er^{3+} ,

α_{OH} – zmierzona zawartość jonów OH^- .

Wyliczone w pracy [57] współczynniki $k_{\text{OH-Ln}}$ dla Nd^{3+} , Yb^{3+} i Er^{3+} dla szkła tetrafosforanowego wynosiły odpowiednio; $k_{\text{OH-Nd}} = 6,2 \times 10^{-19} \text{ cm}^4\text{s}^{-1}$; $k_{\text{OH-Yb}} = 9,1 \times 10^{-19} \text{ cm}^4\text{s}^{-1}$; $k_{\text{OH-Er}} = 15 \times 10^{-19} \text{ cm}^4\text{s}^{-1}$. Jak widać transfer energii do jonów OH^- z jonów Er^{3+} jest najszybszy. W badanych próbkach udało się zaobserwować pewną zależność pomiędzy intensywnością emisji przy 1532 nm, a intensywnością piku absorpcyjnego związanego ze swobodną grupą hydroksylową i leżącego

przy 3340 cm^{-1} . Jak widać wyraźny spadek emisji przy 1532 nm (próbka Er3nAg42 Rys. 4.4.5a) występuje dla próbki, w której intensywność pików grupy OH⁻ jest największa (Rys. 4.2.1). W próbce Er3nAg5 pomimo, że intensywność pików przy 3340 cm^{-1} jest niska i dużo niższa niż dla próbki Er3 obserwujemy gaszenie emisji przy 1532 nm. Fakt ten sugerowałby, że występuje również trzeci proces, tzn. transfer energii z jonów Er³⁺ do nanocząstek srebra. Jak wynika z rozważań teoretycznych [29] to, który z tych procesów jest procesem dominującym zależy między innymi od wzajemnej odległości nanocząstki i jonu RE. Gdy odległość ta jest bardzo mała dominującym staje się proces transferu z jonu do nanocząstki.

Podsumowując, szybkość zaniku emisji K_t przy 1532 nm w badanych próbkach przy wzbudzaniu laserem argonowym wyraża się wzorem (8):

$$K_t = 1/\tau_0 + K_r + K_{\text{OH}^-} + K_{\text{tAg}} + K_{\text{tEr-Er}}, \quad (8)$$

gdzie:

τ_0 – promienisty czas życia określony procesem emisji spontanicznej wyliczony w oparciu o teorię Judd-Ofelt'a. K_r – jest szybkością relaksacji dla przejść promienistych z udziałem fononu,

K_{OH^-} , K_{tAg} , $K_{\text{tEr-Er}}$ – są szybkością relaksacji związanej z transferem energii odpowiednio: do grupy OH⁻, nanocząstek Ag oraz pomiędzy jonami erbu.

Jak wykazano w punkcie 4.3 rozkład jonów w matrycy szklanej jest równomierny, czyli transfer pomiędzy jonami Er³⁺ można uznać we wszystkich próbkach za parametr stały. Obserwowane w badanych próbkach zmiany intensywności emisji przy 1532 nm będące wynikiem zmian szybkości relaksacji z poziomu wzbudzonego $^4I_{15/2}$ zależą więc głównie od lokalnej koncentracji jonów OH⁻ i rozkładu nanocząstek w matrycy szklanej.

5. Podsumowanie

Opracowano technologię otrzymywania włókien szklanych z Na₅B₂P₃O₁₃ (NBP) oraz włókien NBP domieszkowanych nanocząstkami srebra i jonami Er³⁺ przy użyciu metody mikrowyciągania. Zastosowana dodatkowo metoda mieszania proszku szklanego wraz z nanocząstkami przy użyciu młynka planetarnego z kulkami z węgla wolframu pozwoliła na poprawę jednorodności rozkładu nanocząstek wzdłuż włókna.

Wskutek braku dodatkowej absorpcji pochodzącej od zanieczyszczeń metalicznych obserwowane przesunięcie krawędzi absorpcji w czystych włóknach NBP związane jest z obecnością defektów generowanych w procesie wyciągania. Relaksacja ze stanu wzbudzonego tych centrów w procesie wzbudzania linią 325 nm lasera He-Cd, częściowo zachodząca w procesie relaksacji promienistej, jest prawdopodobnie odpowiedzialna za obserwowaną słabą emisję w zakresie powyżej 400 nm.

W nanokompozytach domieszkowanych nanocząstkami srebra oprócz pików absorpcyjnego pochodzącego od LSPR stwierdzono obecność dodatkowej absorpcji w pobliżu krawędzi absorpcji, która może być związana również z obecnością jonów Ag⁺, jak również małych aglomeratów Ag₂⁺ lub Ag⁰.

Pomiary absorpcyjne w podczerwieni wykazały w większości badanych próbek obecność absorpcji związanej z grupą hydroksylową OH⁻. Koncentracja jonów OH⁻ zasadniczo wzrastała w próbkach domieszkowanych jonami Er³⁺. Jest to prawdopodobnie wynik wprowadzenia zwiększonej ilości jonów tlenu ze względu na domieszkowanie jonami Er³⁺ w postaci Er₂O₃. Natomiast obecność nanocząstek srebra wpływała na obniżenie koncentracji swobodnej grupy hydroksylowej.

Przeprowadzone badania wykazały, że przy silnym wzbudzaniu jonów erbu linią rezonansową 488 nm dla przejść $^4I_{15/2} - ^4F_{7/2}$ emisja przy 1532 nm pochodzi głównie od wzbudzenia poziomu $^4I_{13/2}$ w wyniku wielofononowych niepromienistych przejść z poziomu $^4F_{7/2}$, a obserwowane gaszenie emisji przy 1532 nm wynika z transferu energii z jonów Er³⁺ do grupy hydroksylowej OH⁻, transferu pomiędzy jonami erbu oraz transferu do nanocząstek srebra.

W kompozytach plazmowych NBP domieszkowanych jonami erbu i nanocząstkami srebra wzbudzanych linią 325 nm zaobserwowano w zakresie widzialnym promienisty transfer energii z widma emisyjnego NBP do nanocząstek srebra oraz jonów Er³⁺. Dla próbek, które wykazywały absorpcję związaną z obecnością LSPR uzyskano prawie dwukrotne wzmocnienie emisji przy 1532 nm co sugeruje obecność transferu energii z nAg do jonów Er³⁺. Z przeprowadzonych badań wynika, że zaobserwowane wzmocnienie emisji spowodowane transferem energii z nanocząstek srebra do jonów erbu jest możliwe wówczas gdy nanocząstki wzbudzone są energią, dla której prawdopodobieństwo absorpcji promieniowania przez jony Er³⁺ jest bardzo małe, natomiast spektrum energetyczne wzbudzonych plazmonów pokrywa zakres energii, w którym istnieje silne prawdopodobieństwo absorpcji w jonach erbu.

Podziękowania

Prace prowadzono w ramach projektu MAESTRO (2011/02/A/ST5/00471) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, projektu TEAM finansowanego przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej z funduszy europejskich w ramach Działania 1.2 „Wzmocnienie potencjału kadrowego nauki” Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka oraz badań statutowych.

Bibliografia

- [1] Malta O. L. et al.: Fluorescence enhancement induced by the presence of small silver particles in Eu^{3+} doped materials, *Lumin J.*, 1985, 33, 261
- [2] Hayakawa T., Selvan S. T., Nogami M.: Enhanced fluorescence from Eu^{3+} owing to surface plasma oscillation of silver particles in glass, *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, 259, 16
- [3] Hayakawa T., Furuhashi T., Nogami M.: Enhancement of ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_J$ Emissions of Eu^{3+} Ions in the Vicinity of Polymer-Protected Au Nanoparticles in Sol-Gel-Derived B_2O_3 - SiO_2 Glass, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 11301
- [4] Naranjo L. P. et al.: Enhancement of Pr^{3+} luminescence in PbO-GeO_2 glasses containing silver nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87, 241914
- [5] Fukushima M. et al.: Enhancement of 1.54- μm emission from Er-doped sol-gel SiO_2 films by Au nanoparticles doping, *J. Appl. Phys.*, 2005, 98, 24316
- [6] Kassab L. P. et al.: Energy transfer and frequency upconversion in Yb^{3+} - Er^{3+} -doped PbO-GeO_2 glass containing silver nanoparticles, *Appl. Phys. B*, 2009, 94, 239
- [7] Ströhhofer C., Polman A.: Silver as a sensitizer for erbium, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81, 1414
- [8] Jimenez J. A., Lysenko S., Liu H.: Optical properties of aluminophosphate glasses containing silver, tin, and dysprosium, *J. Mater. Sci.*, 2010, 45, 2983
- [9] Kalkman J., Kuipers L., Polman A., Coupling of Er ions to surface plasmons on Ag, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86, 041113
- [10] Luciana R. P. et al.: Influence of metallic nanoparticles on electric-dipole and magnetic-dipole transitions of Eu^{3+} doped germanate glasses, *J. Appl. Phys.*, 2010, 107, 113506
- [11] Kaminskii A. A.: Laser crystals their physics and properties, second ed., Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1990
- [12] Brow R. K.: Review: the structure of simple phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, 263 - 264, 1
- [13] Brow R. K., Tallant D. R.: Structural design of sealing glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, 222, 396
- [14] Carta D. et al.: The effect of composition on the structure of sodium borophosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, 354, 3671
- [15] Lee E. T. Y., Taylor E. R. M.: Compositional effects on the optical and thermal properties of sodium borophosphate glasses, *J. Phys. Chem. Solids*, 2005, 66, 47
- [16] Di Bartolo B.: Optical interaction in solids 2 ed., World Scientific Publishing Co, Pte. LTd, 2009
- [17] Miyakawa T. Dexter D. L.: Phonon sidebands, multi-phonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids, *Phys. Rev B*, 1970, 1, 2961
- [18] Dexter D. L.: A theory of sensitized luminescence in solids, *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 836
- [19] Ebendorff-Heidepriem H., Seeber W., Ehrt D.: Spectroscopic properties of Nd^{3+} ions in phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, 183, 191
- [20] T. Yu. Ivanova et al.: Er^{3+} to glass matrix energy transfer in Ga-Ge-S:Er³⁺ system, *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, 298, 7
- [21] Forstrer L., *Ann. Phys.*, 1948, 2, 55
- [22] Craig F. Bohren: How can a particle absorb more than the light incident on it?, *Am. J. Phys.*, 1983, 51, 323
- [23] Brongersma M. L., Kik P. G., Surface plasmon nanophotonics, Springer 2007.
- [24] Bohren C. F., Huffman D.: Absorption and scattering of light by small particles, 2004, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
- [25] Kreiberg U., Vollmer M., Optical properties of metal clusters, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995
- [26] Brongersmaand M. L., Kik P. G., "Surface plasmon nanophotonics, Springer, 2007
- [27] Martin-Moreno L., Garcia-Vidal F. J., *Opt. Express*, 2004, 12, 3619
- [28] Evanoff D. D., Jr., Chumanov G.: Size-Controlled Synthesis of Nanoparticles. 2. Measurement of Extinction, Scattering, and Absorption Cross Sections, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 13957
- [29] Sun G. and Khurgin J. B.: Plasmonic enhancement of optical properties by isolated and coupled metal nanoparticles, w Plasmonics and Plasmonic Metamaterials: Analysis and Applications. Ed. by Tsukerman Igor et al. Published by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2012, 1 - 44, ISBN #9789814355285,
- [30] Hong H. Y. B., Kafalas J. A., Goodenough J. B.: Crystal chemistry in the system MSbO_3 , *J. Solid State Chem.*, 1974, 9, 345
- [31] Belharouak I., et al.: Silver aggregates in photoluminescent phosphate glasses of the ' $\text{Ag}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$ ' system, *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, 244, 238
- [32] Kordes E., Nieder, *Glastechn. Ber.*, 1959, 32, 267
- [33] Abdelghany A. M. et al.: Optical and infrared absorption spectra of 3d transition metal ions-doped sodium borophosphate glasses and effect of gamma irradiation, *Spectrochim. Acta Part A*, 2012, 98, 148
- [34] Arriagada J. C., Buckhard W., Feltz A., *J. Non Cryst. Solids*, 1987, 91, 375
- [35] Ehrt D., Ebeling P., Natura U.: UV Transmission and radiation-induced defects in phosphate and fluoride-phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, 263 & 264, 240
- [36] Ehrt D., Seeber W.: Glass for high performance optics

- and laser technology, *J. Non-Cryst. Solids*, 1991, 129, 19
- [37] Duffy J. D., *Phys. Chem. Glasses*, 1997, 38, 289
- [38] Duffy J. A., Ingram M. D.: An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept, *J. Non-Cryst. Solids* 1976, 21, 373
- [39] Duffy J. A., *Phys. Chem. Glasses*, 1989, 30, 1
- [40] Boutinaud P., Bill H., *J. Phys. Chem. Solids.*, 1996, 51, 55
- [41] Paje S. E. et al.: Photoluminescence of a silver-doped glass, *Appl. Phys. A*, 1996, 63, 431
- [42] Arnold G. W., Broders J. A.: Aggregation and migration of ion-implanted silver in lithia-alumina-silica glass, *J. Appl. Phys.*, 1977, 48, 1488
- [43] Dai S. et al.: Effect of radiative trapping on measurement of the spectroscopic properties of Yb³⁺:phosphate glasses, *J. Lumin.*, 2003, 104, 55
- [44] Mattarelli M. et al.: Silver to erbium energy transfer in phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 2007, 353, 498
- [45] Portales H., et al.: Investigation of the role of silver on spectroscopic features of Er³⁺ - activated Ag-exchanged silicate and phosphate glasses, *J. Non-Cryst Solids*, 2005, 351, 1738
- [46] Jimenez J. A. et al.: Photoluminescence via plasmon resonance energy transfer in silver nanocomposite glasses, *J. Appl. Phys.*, 2008, 104, 054313
- [47] Borsella E. et al.: Structural incorporation of silver in soda-lime glass by the ion-exchange process: a photoluminescence spectroscopy study, *Appl. Phys. A*, 2000, 71, 125
- [48] Maurel C. et al.: Luminescence properties of silver zinc phosphate glasses following different irradiations, *J. Lumin.* 2009, 129, 1514
- [49] Mesnaoui M. et al., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1992, 29, 1001
- [50] Villegas M. A. et al., *Phys. Chem. Glasses*, 1996, 37, 248
- [51] Paje S. E. et al.: Photoluminescence of a silver-doped glass, *Appl. Phys. A*, 1996, 63, 431
- [52] Speghini A., Francini R., Martinese A., Bettinelli M.: Spectroscopic properties of Er³⁺, Yb³⁺ and Er³⁺/Yb³⁺ doped metaphosphate glasses, *Spectrochim. Acta Part A*, 2001, A 57, 2001
- [53] Obaton A. F., al., *J. Appl. Phys.*, 1998, 4, 315
- [54] Ebendorff-Heidepriem H., Seeber W., Ehrh D., 1993, 163, 74
- [55] Day D. E., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1974, 57, 165
- [56] Carta D., et al.: The effect of composition on the structure of sodium borophosphate glasses, *J. Non-Cryst Solids*, 2008, 354, 3671
- [57] Zhang L., Hu H., *J. Phys. Chem. Solids*. 2002, 63, 575
- [58] Yang Z., Jiang Z.: Thermal stability and spectroscopic properties of Er³⁺-doped lead fluorogermanate glasses, *J. Lumin.* 2006, 121, 149
- [59] Dai S. et al.: Effect of radiative trapping on measurement of the spectroscopic properties of Yb³⁺:phosphate glasses, *J. Lumin.*, 2003, 104, 55
- [60] Polman A.: Erbium implanted thin film photonic materials, *J. Appl. Phys.*, 1997, 82, 1
- [61] Jiménez J. A. et al.: Investigation of the influence of silver and tin on the luminescence of trivalent europium ions in glass, *Journal of Luminescence*, 2010, 130, 163 – 167A
- [62] Jiménez J. A., Lysenko S., Zhang C. G.: Optical properties of silver-doped aluminophosphate glasses, *J. Mater. Sci.*, 2007, 42, 1856
- [63] El Malsoumi M. et al.: Structure and luminescence properties of silver-doped NaY(PO₃)₄ crystal, *J. Solid State Chem.* 2008, 181, 3078
- [64] Podlipensky A. V.: Ionization and photomodification of Ag nanoparticles in soda-lime glass by 150 fs laser irradiation: a luminescence study, *J. Lumin.* 2004, 109, 135
- [65] Weber M. J., *Phys. Rev.* 1967, 157, 262
- [66] Ghosh A., Debnath R.: Judd–Ofelt analysis of Er³⁺ activated lead free fluoro–tellurite glass, *Opt. Mat.*, 2009, 31, 604
- [67] Pan Z. et al.: Infrared to visible upconversion in Er³⁺-doped-lead-germanate glass: Effects of Er³⁺ ion concentration, *J. Appl. Phys.*, 1995, 77, 4688
- [68] Speghini A. et al.: Spectroscopic properties of Er³⁺, Yb³⁺ and Er³⁺/Yb³⁺ doped metaphosphate glasses, *Spectrochim. Acta Part A*, 2001, 57, 2001
- [69] Feng X., Tanabe S., Handa T.: Hydroxyl groups in erbium-doped germanotellurite glasses, *J. Non Cryst. Solids*, 2001, 281, 48