中国光学
Chinese Optics
核心期刊

Ag@SiO_2核壳纳米颗粒对Eu–PMMA薄膜的发光增强效应

龙江迷 陈晓波 赵国营 李永良 郭敬华 王杰亮 李崧 刘泉林

Luminescence enhancement effect of Ag@SiO_2 coreshell nanoparticles on Eu-PMMA films

LONG Jiang-mi, CHEN Xiao-bo, ZHAO Guo-ying, LI Yong-liang, GUO Jing-hua, WANG Jie-liang, LI Song, LIU Quan-lin

引用本文:
龙江迷, 陈晓波, 赵国营, 李永良, 郭敬华, 王杰亮, 李崧, 刘泉林. Ag@SiO_2核壳纳米颗粒对Eu–PMMA薄膜的发光增强效应[J]. 中国光学, 2021, 14(6): 1341–1347. doi: 10.37188/CO.2021–0013
LONG Jiang-mi, CHEN Xiao-bo, ZHAO Guo-ying, LI Yong-liang, GUO Jing-hua, WANG Jie-liang, LI Song, LIU Quan-lin. Luminescence enhancement effect of Ag@SiO_2 coreshell nanoparticles on Eu-PMMA films[J]. *Chinese Optics*, 2021, 14(6): 1341-1347. doi: 10.37188/CO.2021-0013

在线阅读 View online: https://doi.org/10.37188/CO.2021–0013

文章编号 2095-1531(2021)06-1341-07

$Ag@SiO_2$ 核壳纳米颗粒对 Eu-PMMA 薄膜的发光增强效应

龙江迷[1],陈晓波[1*],赵国营[2],李永良[1],郭敬华[1],王杰亮[1],李 崧[1],刘泉林[3]
(1. 北京师范大学 应用光学北京重点实验室与物理学系,北京 100875;
2. 上海应用技术大学 材料科学与工程学院,上海 200235;
3. 北京科技大学 材料科学与工程学院,北京 100083)

摘要:为了提高稀土离子的发光性能,在稀土发光材料中引入了贵金属纳米颗粒。金属等离子体共振可以产生局域电场,作用于稀土离子的发光过程,能达到发光增强的效果。$Ag@SiO_2$ 核壳结构纳米颗粒可以有效控制金属 Ag 与稀土离子之间的距离,既能达到等离子体共振增强的效果,又可以避免与发光中心距离过近时产生非辐射能量传递导致的荧光淬灭。用滴铸法先将不同浓度的 $Ag@SiO_2$ 纳米颗粒滴在石英片上,再将 $Eu(dbm)_3phen$:PMMA: 二氯甲烷混合溶液旋涂制备得到 Eu-PMMA 复合薄膜。对样品进行形貌表征和发光测量,发现 $Ag@SiO_2$ 纳米颗粒的引入使薄膜的发光强度得到增强,测量的激发光谱的最大增强因子为 2.50 倍,发射光谱的最大增强因子为 2.15 倍。同时荧光寿命测量结果显示,含有 $Ag@SiO_2$ 纳米颗粒的薄膜样品的发光寿命也得到延长。在稀土发光材料中引入 $Ag@SiO_2$ 纳米颗粒展现了良好的发光增强效果,且实验方法可操作性强,具有良好的应用潜力。

关 键 词:稀土离子发光;等离子体增强;$Ag@SiO_2$ 核壳结构;聚甲基丙烯酸甲酯
中图分类号:O433.1 **文献标志码:**A **doi:**10.37188/CO.2021-0013

Luminescence enhancement effect of $Ag@SiO_2$ coreshell nanoparticles on Eu-PMMA films

LONG Jiang-mi[1], CHEN Xiao-bo[1*], ZHAO Guo-ying[2], LI Yong-liang[1],
GUO Jing-hua[1], WANG Jie-liang[1], LI Song[1], LIU Quan-lin[3]
(1. *Applied Optics Beijing Area Major Laboratory*, *Department of Physics*, *Beijing Normal University*, *Beijing* 100875, *China*;
2. *School of Materials Science and Engineering*, *Shanghai Institute of Technology*, *Shanghai* 200235, *China*;
3. *School of Materials Science and Engineering*, *University of Science and Technology Beijing*, *Beijing* 100083, *China*)
* *Corresponding author*, *E-mail*: *chen78xb@sina.com*

Abstract: In order to improve the luminescent properties of rare earth ions, precious metal nanoparticles

收稿日期:2021-01-27; **修订日期:**2021-02-22
基金项目:国家自然科学基金项目 (No. 51972020, No. 51472028); 中央高校基本科研业务费专项资金 (No. 017TZ01)
Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51972020, No. 51472028); the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (No. 2017TZ01)

were doped into rare earth luminescent materials. Metal plasma resonance can produce local electric field, which acts on the luminescence process of rare earth ions, and can achieve the luminescence enhancement. Ag@SiO_2 core-shell nanoparticles can effectively control the distance between metal Ag and rare earth ions, which can not only enhance the plasmonic resonance effect, but also avoid the fluorescence quenching caused by non-radiation energy transfer when they are too close to the emission center. Firstly, the Ag@SiO_2 nanoparticles with different concentrations were dropped on the quartz wafers by drop-casting method. Then, the Eu(dbm)$_3$Phen:PMMA: dichloromethane mixed solution was spin-coated to prepare the Eu-PMMA composite film. The morphology characterization and luminescence measurement of the samples showed that the luminescence intensity of the film doped with Ag@SiO_2 nanoparticles was enhanced, and the maximum enhancement factor of the measured excitation spectrum was 2.50 times, and the maximum enhancement factor of the emission spectrum was 2.15 times. The results of the fluorescence lifetime measurement of the sample indicated that the luminescence lifetime of the film containing Ag@SiO_2 nanoparticles was also prolonged. The doping of Ag@SiO_2 nanoparticles in the rare earth luminescent materials shows a good enhancement, and the experimental method is highly operable. It is a promising method to enhance the luminescent intensity of rare earth luminescent materials.

Key words: rare earth ion luminescence; plasma enhancement; Ag@SiO_2 core-shell structure; PMMA

1 引 言

稀土离子由于其 4f-4f 或 5d-4f 的跃迁而产生大量的辐射，在材料中的发光现象非常丰富，这使得稀土元素在发光材料领域备受关注，稀土离子掺杂的发光材料被广泛应用于发光器件、生物医学、显示显像、太阳能电池等领域[1-5]。

稀土离子的 $4f^N$ 组态内存在宇称禁戒，4f-4f 之间的跃迁被限制，晶体场的作用也只能使部分跃迁被允许。因此，镧系元素发光材料与传统的荧光染料相比，发光强度都比较弱。近年来，通过在镧系络合物中掺杂等离子体粒子增强稀土离子的发光性能成为了研究的热点[6-9]。纳米金属表面等离子体可以由自由空间的光直接激发产生局域表面等离子体激元，这是表面等离子体的一大优势。表面等离子体可以将一部分能量储存于电子气体中，能够有效地产生强光场和强局域电场，为稀土离子在各能级间的跃迁提供能量，进而增强各种发光过程[10]。Au、Ag 等金属等离子体增强发光已经以各种类型结构得以应用，如 Zahra[11-13] 等研究了掺稀土的发光玻璃、PVA 薄膜和溶液中 Au、Ag 等离子体对稀土离子的发光的增强情况，并且展现了明显的增强效果。贵金属 Ag 和 Au 与 SiO_2 的核壳结构对增强稀土配合物的发光也表现出了很好的效果[6, 14]。为了达到金属增强稀土配合物的最佳发光效果，对控制金属纳米颗粒的尺寸以及调节颗粒与稀土配合物之间的距离的研究引起了重视[15]。以核壳结构形式包覆金属纳米粒子时，可以有效防止金属纳米粒子被氧化。把金属纳米粒子用氧化硅壳层包裹起来还有一个好处，就是能够阻断或大幅减少非辐射能量传递。因为在金属纳米粒子表面和稀土离子发光中心表面相距小于 10 nm 左右时，会出现强烈的非辐射能量传递，导致发光中心的能量通过非辐射能量迅速传递给金属纳米粒子，从而引起发光中心的发光淬灭[10]。用氧化硅壳层把金属纳米粒子包裹起来，选择好氧化硅壳层的厚度，就能够大幅提高金属等离子体对发光中心的发光增强效果。然而，由于金属表面等离子体的共振只是局域在亚波长附近，因此对于核壳结构的壳层厚度要求较高。

稀土元素掺杂有机发光薄膜已经在太阳能电池、发光二极管等方面获得了充分应用，但是薄膜发光增强系数普遍较差，为了提高薄膜的发光效率、降低荧光淬灭，在制备发光薄膜时掺杂核壳结构的金属纳米粒子是一个良好的方法[5, 16-18]。聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)具有环保、易于机械加工、成本低、重量轻、对紫外线透明、抗紫外线照射等特点[19-21]，在制备掺杂稀土元素发光薄膜

方面具有很大的潜力。Zhu[22] 等人将 Ag 掺杂到 $YVO_4:Eu^{3+}$/PMMA 杂化膜中, 发现 Ag 等离子体能够增强太阳光转化为与光伏材料的带隙相匹配的红光的效率; Wang[14] 的课题组将 Au 的核壳结构掺杂在掺铕的 PMMA 薄膜中, 同样也实现了很好的发光增强。对于 PMMA 作为基质材料的稀土发光薄膜和其发光增强的研究已有较多报道[14, 22-26]。

在稀土元素中, Eu 元素的强发光位于可见光区, 在显示、LED 照明等领域具有重要的应用价值, 因此, Eu 自从被发现以来一直是重要的稀土发光元素。本文将介绍一种在制备掺 $Eu(dbm)_3phen$ 配合物的 PMMA 发光薄膜的过程中, 引入 $Ag@SiO_2$ 核壳结构, 以达到增强薄膜发光目的的方法。首先将 $Ag@SiO_2$ 溶液滴涂在石英片上, 然后在滴铸有不同浓度的 $Ag@SiO_2$ 纳米颗粒的石英片上旋涂 $Eu(dbm)_3phen$ 掺杂的 PMMA 复合薄膜。最后, 对复合薄膜进行发光测量和表征分析。$Ag@SiO_2$ 核壳结构的尺寸选择尤为重要, Wang[6] 等人研究了直径尺寸分别为 80~100 nm 和 40~60 nm 的 Ag 核外包覆不同厚度的核壳结构对稀土配合物的增强因子。他们发现选择在 40~60 nm 的 Ag 核外包覆 25~30 nm 二氧化硅壳层时, 发光增强效果最好, 这给本文的研究提供了一个有效的参考。本文将首次讨论在 Eu-PMMA 发光薄膜的制备过程中引入 $Ag@SiO_2$ 核壳纳米颗粒, 探究纳米颗粒浓度对发光增强因子和荧光寿命的影响。

2　实验部分

2.1　样品制备

$Ag@SiO_2$ 核壳结构的制备可分为两步, 先用柠檬酸钠将 Ag 离子还原成 Ag 纳米颗粒, 而后利用正硅酸乙酯的水解原理, 在 Ag 表面包覆一层二氧化硅壳层, 壳层厚度可由正硅酸乙酯的添加量来控制[6, 27]。在本研究中, 引入的 $Ag@SiO_2$ 纳米颗粒核壳为在 40~65 nm 的 Ag 核外包覆 25~35 nm 二氧化硅壳层。将质量比为 0.01∶1∶200 的 $Eu(dbm)_3phen$∶PMMA∶二氯甲烷常温下混合搅拌 2 h, 这一步将稀土配合物 $Eu(dbm)_3phen$ 和 PMMA 溶解在二氯甲烷中。取 0.25 mL 浓度为 0、0.5、0.8、1、5、10 nmol 的 $Ag@SiO_2$ 水溶液滴铸在经过酸处理的 20 mm×20 mm 石英片上, 置于真空干燥器中干燥。为了更好地使水分挥发, 在真空干燥器底部放置可吸水的除湿硅胶颗粒。Eu 复合物充分搅拌 2 h后, 取 0.15 mL 的溶液旋涂在附着有 $Ag@SiO_2$ 纳米颗粒的石英片上, 旋涂转速设置为 1 800 r/min, 时间为 60 s。

2.2　性能表征

使用 Lamda950 紫外可见近红外分光光度计 (Perkin Elmer 公司, 美国) 测量 $Ag@SiO_2$ 纳米颗粒和 Eu-PMMA 复合薄膜的吸收光谱, 用 200 kV 的 JEM-ARM200F 透射电子显微镜观察 $Ag@SiO_2$ 纳米颗粒的尺寸和形貌。对滴铸有 $Ag@SiO_2$ 纳米颗粒的石英片进行 SEM 表征, 观察颗粒在石英片上的分布, 所使用的仪器为 S-4800 场发射扫描电子显微镜 (日立公司)。薄膜的荧光测量和荧光寿命测量所用仪器为 FL3-2iHR 荧光光谱仪 (Horuba-JY 公司, 日本、美国、法国)。

3　结果与讨论

3.1　$Ag@SiO_2$ 纳米颗粒的 TEM 和 SEM 测量

图 1(a) 为核壳 $Ag@SiO_2$ 的 TEM 图像, 可以看到 $Ag@SiO_2$ 大体呈球形, 中间暗色的为 Ag

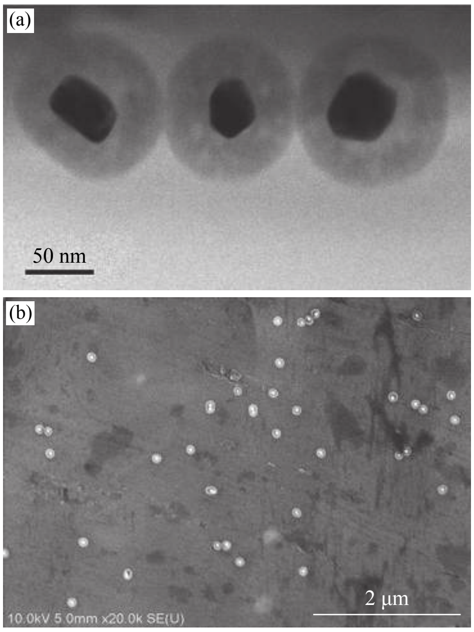

图 1　(a) 核壳 $Ag@SiO_2$ 纳米颗粒的 TEM 图像; (b) 滴铸有 $Ag@SiO_2$ 纳米颗粒的石英片的 SEM 图像

Fig. 1　(a) TEM image of core-shell $Ag@SiO_2$ nanoparticles; (b) SEM image of quartz flakes dripping with $Ag@SiO_2$ nanoparticles

核，其直径约为 40~62 nm，Ag 核周围的亮色圆环是 SiO_2 壳层结构，其厚度为 20~35 nm。对分散有 Ag@SiO_2 的石英片进行 SEM 表征，结果如图 1(b)所示，可以看到，在扫描电镜下，仍然可以清晰地看到核壳 Ag@SiO_2 结构，这些核壳纳米粒子随机分散在石英片上。测量石英片上单分散均匀分布的 Ag@SiO_2 纳米颗粒的扫描电镜形貌，与文献 [14] 相比，更能清晰地观测到 Ag@SiO_2@Eu-PMMA 薄膜中 Ag@SiO_2 的分布情况。

3.2 吸收光谱测量

Ag@SiO_2 纳米颗粒的吸收光谱如图 2 所示，在 500~650 nm 之间有吸收，峰值约在 550 nm 处，对应银表面等离子体的共振吸收峰。图 3 是 Eu-PMMA 复合薄膜的吸收光谱，薄膜在 200~400 nm 处均有吸收，峰值约位于 350 nm 处，是 Eu 的配合物 Eu(dbm)$_3$phen 中内部电子跃迁产生的吸收。图 4(彩图见期刊电子版)展示了 Ag@SiO_2:Eu-PMMA 发光薄膜的能级结构(左侧)和表面等离子体(右侧)增强发光过程示意图。图中蓝色的箭头线表示稀土配合物的吸收过程，红色箭头线表示 Eu^{3+}离子由激发态向基态发生跃迁而发光的过程。绿色箭头线表示等离子体共振为跃迁过程提供能量，增强了该发光过程。等离子体在稀土 Eu^{3+}离子发光中心附近发生共振能量传递，为稀土离子的各跃迁过程提供能量，从而能够增强发光。

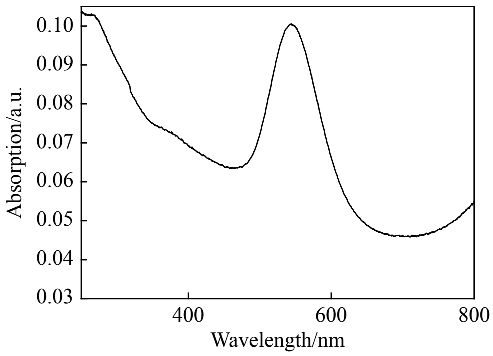

图 2 Ag@SiO_2 纳米颗粒的吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectrum of Ag@SiO_2 nanoparticles

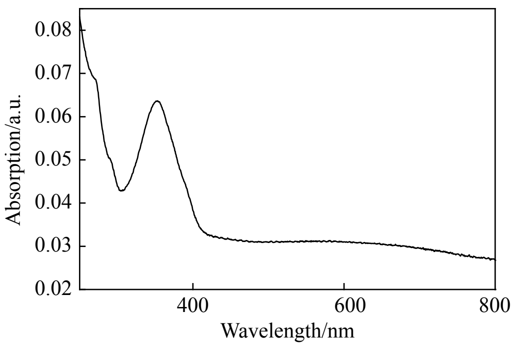

图 3 Eu-PMMA 复合薄膜的吸收光谱图

Fig. 3 Absorption spectrum of Eu-PMMA composite films

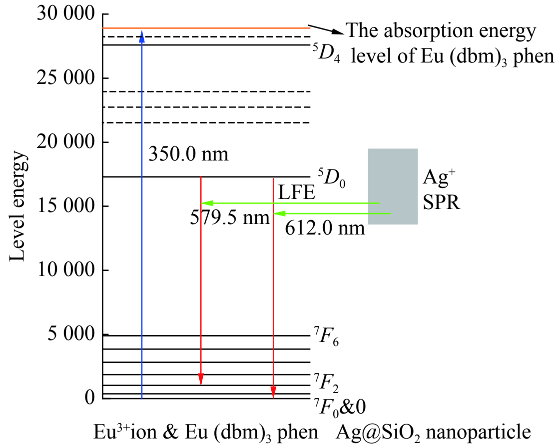

图 4 Ag@SiO_2:Eu-PMMA 发光薄膜的能级结构和表面等离子体增强发光过程示意图:蓝线、红线和绿线分别代表吸收、发光和共振散射增强过程

Fig. 4 Schematic diagram of the energy level structure and surface plasmon enhanced luminescence process of Ag@SiO_2:Eu-PMMA films. The blue, red and green lines represent absorption, luminescence and resonance scattering enhancement respectively

3.3 Eu-PMMA 复合薄膜的发光测量

Eu 在可见光区域波长为 582.0 nm、590.0 nm 和 612.0 nm 处有较强的红色荧光，其中 612.0 nm 为主要发光。因此，选择 612.0 nm 接收荧光，测量了含有不同浓度：0、0.5、0.8、1.0、5.0, 10.0 nmol 的 Eu-PMMA 复合薄膜样品在 300~510 nm 的激发光谱，结果如图 5(彩图见期刊电子版) 所示。这些样品的激发谱峰大致位于 345~355 nm 处，与薄膜所测量的吸收光谱的吸收峰相对应。图中黑色曲线是没有 Ag@SiO_2 纳米颗粒情况下的激发谱线，其激发谱峰位于 346.5 nm 处。激发谱峰峰值最强的是 Ag@SiO_2 浓度为 5.0 nmol 的薄膜，谱峰在 352 nm 处，可以看到，与不含 Ag@SiO_2 纳米颗粒的样品测量值相比，谱峰略有红移。而其他含有 Ag@SiO_2 纳米颗粒薄膜的激发谱峰也发生了微小红移，结合 Ag@SiO_2 和复合发光薄膜的吸收测量结果可知，产生的谱峰红移是复合膜中 Ag@SiO_2 的表面等离子体作用结果。

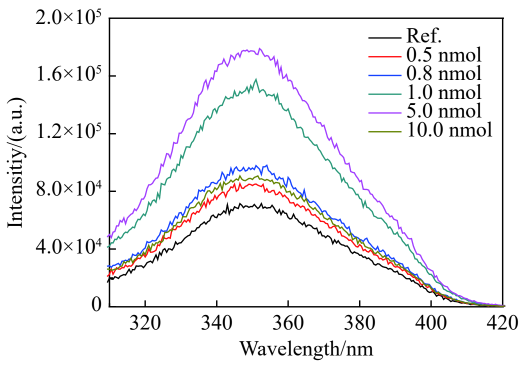

图 5　不同 Ag@SiO$_2$ 纳米颗粒浓度的 Eu-PMMA 复合薄膜的激发光谱

Fig. 5　Excitation spectra of Eu-PMMA films with different concentrations of Ag@SiO$_2$ nanoparticles

通过测量激发光谱, 选择激发谱峰的峰值波长作为激发波长测量了这些薄膜样品在可见光 510~710 nm 范围内的可见光发光谱。测量结果如图 6(彩图见期刊电子版)所示, Eu 的主要发光形式为位于 612.0 nm 处的红光, 对应 Eu^{3+}的$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$电偶极跃迁发射, 其发光强度远远大于位于 579.5 nm 处的黄橙光, 对应 Eu^{3+}的$^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$电偶极跃迁发射。从谱峰强度结果可以看到含有 Ag@SiO$_2$ 纳米颗粒的薄膜的发光均有所增强, 当 Ag@SiO$_2$ 的浓度为 5.0 nmol 时样品发光最强。根据测量所得的激发光谱和发光光谱, 进一步分析了发光增强因子, 如图 7(彩图见期刊电子版)所示。随着 Ag@SiO$_2$ 浓度的增加, 薄膜的增强因子逐渐增大, 5.0 nmol 时增强因子最大, 激发最大增强因子为 2.50, 发光的最大增强因子为 2.15, 当浓度增大到 10.0 nmol 时, 增强因子减小。浓度过大时, 增强因子反而减小的原因可能是当滴铸的 Ag@SiO$_2$ 浓度变大, Ag@SiO$_2$ 会发生团聚[14], 许多 Ag@SiO$_2$ 纳米颗粒集中在一起, 团聚在中间的 Ag@SiO$_2$ 距离发光中心太远, 金属等离子体共振不能有效作用于稀土的发光过程, 因此发光增强效果降低。

Eu-PMMA 薄膜的发光衰减曲线如图 8(彩图见期刊电子版) 所示, 没有掺杂 Ag@SiO$_2$ 纳米颗粒的薄膜寿命为 538.9 μs。随着 Ag@SiO$_2$ 纳米颗粒浓度的增大, 薄膜的发光寿命增大, 在 5.0 nmol 处寿命达到最大值 559.1 μs。结合 Eu^{3+}能级结构和表面等离子体增强发光过程进行分析, 当稀土离子 Ag@SiO$_2$ 的等离子体共振作用于发光过程时, 使 Eu^{3+}发光过程中的无辐射弛豫降低[28], 从而延长了发光寿命。

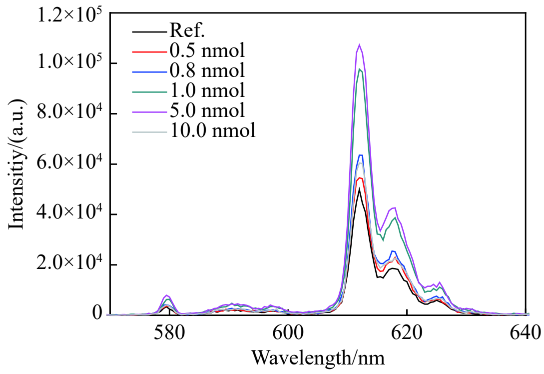

图 6　不同 Ag@SiO$_2$ 纳米颗粒浓度的 Eu-PMMA 复合薄膜的荧光光谱

Fig. 6　Fluorescence spectra of Eu-PMMA films with different concentrations of Ag@SiO$_2$ nanoparticles

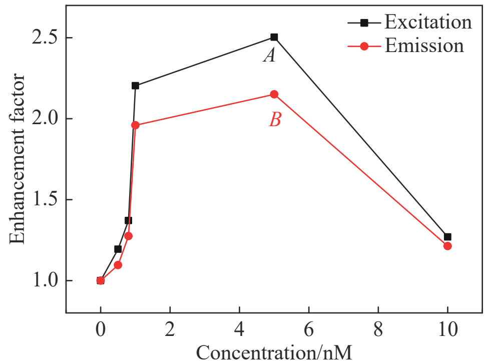

图 7　随着 Ag@SiO$_2$ 纳米颗粒浓度的增加, 薄膜的激发增强因子(A 黑线)和薄膜在 612 nm 处的发光增强因子(B 红线)的变化情况

Fig. 7　The enhancement factor of excitation of films (A black) and the enhancement factor of luminescence of films at 612 nm (B red) varying with the increasing of Ag@SiO$_2$ nanoparticle concentration

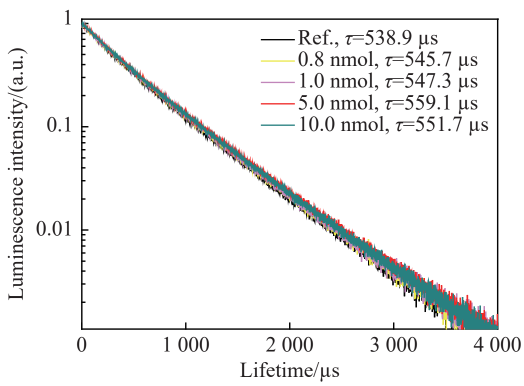

图 8　薄膜样品的发光衰减曲线

Fig. 8　Luminescence decay curves of film sample

4 结　论

在制备 Eu-PMMA 发光薄膜的过程中引入 Ag@SiO_2 核壳结构纳米颗粒是一种有效增强发光的方法，制备过程简便易实现。在本文的实验中，发光得到了明显增强，并且发现引入 Ag@SiO_2 的浓度对发光增强和荧光寿命的影响呈现规律变化。当浓度在一定范围内逐渐增大时，发光增强因子和激发增强因子逐渐增大，在 5.0 nmol 时达到最大增强倍数，发光增强了 2.15 倍，激发增强了 2.50 倍。荧光寿命的变化同样随着 Ag@SiO_2 的浓度增大而增大，在 5.0 nmol 时达到最大寿命值 559.1 μs。分析认为这些增强源自金属 Ag 的等离子体共振作用，局域等离子体的共振增大了局域电场，跃迁过程中可利用能量增加，进而增强发光过程。Ag@SiO_2 核壳结构的引入对 Eu-PMMA 薄膜的发光展现了良好的增强效果，在可见光频率区域，Ag 比 Au 具有更少的固有损耗，因此更适合等离子体增强。另外，Ag 价格更为低廉。本文介绍的实验方法简单可行，在稀土发光材料的发光增强中具有广泛的应用潜力。

参考文献：

[1] PATTISON P M, TSAO J Y, BRAINARD G C, *et al*.. LEDs for photons, physiology and food[J]. *Nature*, 2018, 563(7732): 493-500.

[2] LI SH H, WEI X D, LI S S, *et al*.. Up-conversion luminescent nanoparticles for molecular imaging, cancer diagnosis and treatment[J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2020, 15: 9431-9445.

[3] BAI X, CAPUTO G, HAO ZH D, *et al*.. Efficient and tuneable photoluminescent boehmite hybrid nanoplates lacking metal activator centres for single-phase white LEDs[J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 5702.

[4] DENG R R, QIN F, CHEN R F, *et al*.. Temporal full-colour tuning through non-steady-state upconversion[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(3): 237-242.

[5] WANG H Q, BATENTSCHUK M, OSVET A, *et al*.. Rare-earth ion doped up-conversion materials for photovoltaic applications[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(22-23): 2675-2680.

[6] WANG X J, QU Y R, ZHAO Y L, *et al*.. Effect of the composition of lanthanide complexes on their luminescence enhancement by Ag@SiO_2 core-shell nanoparticles[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(2): 98.

[7] JIANG L, MUNDOOR H, LIU Q K, *et al*.. Electric switching of fluorescence decay in gold-silica-dye nematic nanocolloids mediated by surface plasmons[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(7): 7064-7072.

[8] HUANG X Y, HAN S Y, HUANG W, *et al*.. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(1): 173-201.

[9] SUN Q C, MUNDOOR X, RIBOT J C, *et al*.. Plasmon-enhanced energy transfer for improved upconversion of infrared radiation in doped-lanthanide nanocrystals[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(1): 101-106.

[10] PARK W, LU D W, AHN S. Plasmon enhancement of luminescence upconversion[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(10): 2940-2962.

[11] FARES H, STAMBOULI W, ELHOUICHET H, *et al*.. Nano-silver enhanced luminescence of Er^{3+} ions embedded in tellurite glass, vitro-ceramic and ceramic: impact of heat treatment[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(37): 31136-31145.

[12] KONG L J, ZHAO Y F, KONG K, *et al*.. Fluorescence enhancement of europium nitrobenzoates by Ag@SiO_2 nanoparticles in solution[J]. *Journal of Luminescence*, 2017, 186: 255-261.

[13] KUMAR D, DWIVEDI A, SRIVASTAVA M, *et al*.. Gold nanorods modified Eu: Y_2O_3 dispersed PVA film as a highly sensitive plasmon-enhanced luminescence probe for excellent and fast non-enzymatic detection of H_2O_2 and glucose[J]. *Optik*, 2021, 228: 166130.

[14] WANG Q R, ZHANG J, SANG X, *et al*.. Enhanced luminescence and prolonged lifetime of Eu-PMMA films based on Au@SiO_2 plasmonic hetero-nanorods[J]. *Journal of Luminescence*, 2018, 204: 284-288.

[15] DENG W, JIN D Y, DROZDOWICZ-TOMSIA K, *et al*.. Ultrabright Eu-doped plasmonic Ag@SiO_2 nanostructures: time-gated bioprobes with single particle sensitivity and negligible background[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(40): 4649-4654.

[16] GUNAWIDJAJA R, MYINT T, EILERS H. Synthesis of silver/SiO_2/Eu∶Lu_2O_3 core–shell nanoparticles and their polymer nanocomposites[J]. *Powder Technology*, 2011, 210(2): 157-166.

[17] ZHANG M D, REN Z B, DONG J, *et al*.. Investigation on the enhanced fluorescence emission from self-assembled Au nanorod film[J]. *Plasmonics*, 2017, 12(6): 1841-1845.

[18] YIN D G, CAO X ZH, ZHANG L, *et al*.. Fabrication of a novel nanocomposite Ag/graphene@SiO_2–$NaLuF_4$:Yb, Gd, Er for large enhancement upconversion luminescence[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(24): 11147-11154.

[19] ALI U, KARIM K J B A, BUANG N A. Review of the properties and applications of poly (methyl methacrylate) (PMMA)[J]. *Polymer Reviews*, 2015, 55(4): 678-705.

[20] HASHIM A, ABBAS B. Recent review on poly-methyl methacrylate (PMMA)- polystyrene (PS) blend doped with nanoparticles for modern applications[J]. *Research Journal of Agriculture and Biological Sciences*, 2019, 14(3): 6-12.

[21] GOSEKI R, ISHIZONE T. Poly(methyl methacrylate) (PMMA)[M]//KOBAYASHI S, MÜLLEN K. Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials. Berlin, Heidelberg: Springer, 2014.

[22] ZHU Y SH, WANG Y H, ZHU J Y, *et al*.. Plasmon multiwavelength-sensitized luminescence enhancement of highly transparent Ag/YVO_4:Eu^{3+}/PMMA film[J]. *Journal of Luminescence*, 2018, 200: 158-163.

[23] ZHOU W, HE ZH Q, ZHAO X J. Effect of Ag nanoparticles doped in polymethyl methacrylate matrix for luminescent solar concentrator[J]. *Key Engineering Materials*, 2014, 599: 291-297.

[24] LAN H, HAN J J, CHEN H P, *et al*.. Ag/PMMA hollow waveguide for solar energy transmission[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2011, 5(3): 303-307.

[25] 董相廷, 何颖, 闫景辉, 等. 纳米AgBr/PMMA光致变色杂化材料制备与表征[J]. 物理化学学报, 2003, 19(12): 1159-1162.

DONG X T, HE Y, YAN J H, *et al*.. Preparation and characterization of nanosized AgBr/PMMA photochromic hybrid material[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2003, 19(12): 1159-1162. (in Chinese)

[26] CHAI R T, LIAN H ZH, HOU ZH Y, *et al*.. Preparation and characterization of upconversion luminescent $NaYF_4$:Yb^{3+}, Er^{3+} (Tm^{3+})/PMMA bulk transparent nanocomposites through in situ photopolymerization[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(1): 610-616.

[27] ZHOU D, LIN X M, WANG A L, *et al*.. Fluorescence enhancement of Tb^{3+} complexes by adding silica-coated silver nanoparticles[J]. *Science China Chemistry*, 2015, 58(6): 979-985.

[28] ZHANG J, SONG F, LIN SH X, *et al*.. Tunable fluorescence lifetime of Eu-PMMA films with plasmonic nanostructures for multiplexing[J]. *Optics Express*, 2016, 24(8): 8228-8236.

作者简介:

龙江迷(1994—),女,贵州黔南人,硕士,2021 年于北京师范大学物理学系光学专业获得硕士学位。主要从事稀土离子发光学方面的研究。E-mail: ljiangmi@163.com

陈晓波(1963—),男,福建省福州人,博士,北京师范大学应用光学北京重点实验室的教授、博士生导师,1983 年、1986 年与 1992 年北京大学光学专业分别获得学士、硕士和博士学位。作为项目主持人已主持完成国家级和省部级课题项目 18 项,作为第一作者在 Scientific Reports、Optics Express、Optics Letters 等发表论文上百篇,其中 SCI 收录 77 篇,被引达五百多次。已获授权第一作者国家发明专利 4 项。入选 1997 年国家自然科学基金委员会国家教育部国家财政部等七部委的首批全国“国家百千万工程”第一、二层次人才和 1995 年国家教育部“跨世纪优秀人才”等奖励或荣誉十项。E-mail: chen78xb@sina.com