



УДК 535.343

ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТА НАНОКРИСТАЛЛОВ ХЛОРИДА СЕРЕБРА ВО ФТОРОФOSФАТНОМ СТЕКЛЕ

М.Х. Тонг^а, Е.В. Колобкова^а, А.Н. Бабкина^а^а Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская ФедерацияАдрес для переписки: hoa.chiton@mail.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию 01.06.16, принята к печати 25.06.16

doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-4-753-756

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Тонг М.Х., Колобкова Е.В., Бабкина А.Н. Исследование роста нанокристаллов хлорида серебра во фторофосфатном стекле // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2016. Т. 16. № 4. С. 753–756. doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-4-753-756

Аннотация

Впервые синтезированы нанокристаллы AgCl во фторофосфатном стекле и изучены их спектральные свойства. Показано, что с увеличением длительности термообработки происходит сдвиг полосы экситонного поглощения в длинноволновую область и увеличение ее интенсивности. Средний размер синтезированных нанокристаллов AgCl составил 2,50–3,70 нм. С уменьшением температуры стекла с нанокристаллами AgCl от 25 °С до –196 °С наблюдается сдвиг максимума экситонного поглощения в коротковолновую область.

Ключевые слова

нанокристаллы, фторофосфатные стекла, экситонное поглощение, наночастицы серебра

Благодарности

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00136).

STUDY OF SILVER CHLORIDE NANOCRYSTALS GROWTH IN FLUORINE PHOSPHATE GLASS

M.H. Tong^a, E.V. Kolobkova^a, A.N. Babkina^a^а ITMO University, Saint Petersburg, Russian FederationCorresponding author: hoa.chiton@mail.ru

Article info

Received 01.06.16, accepted 25.06.16

doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-4-753-756

Article in Russian

For citation: Tong M.H., Kolobkova E.V., Babkina A.N. Study of silver chloride nanocrystals growth in fluorine phosphate glass. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2016, vol. 16, no. 4, pp. 753–756. doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-4-753-756

Abstract

For the first time, we received and studied the spectral properties of AgCl nanocrystals in fluorine phosphate glass. It was shown that the increase of heat treatment duration leads to the long-wavelength shift of the exciton absorption band and the increase of its intensity. The average size of the AgCl nanocrystals was 2.50 - 3.70 nm. With a decrease in temperature of the glass with AgCl nanocrystals from 25°C to -196°C the shift of the maximum of the exciton absorption towards the short wavelength region took place.

Keywords

nanocrystals, fluorine phosphate glasses, exciton absorption, silver nanoparticles

Acknowledgements

This work has been supported by the Russian Science Foundation (Project #14-23-00136)

Стекла, активированные полупроводниковыми нанокристаллами (НК) и обладающие нелинейно-оптическими свойствами, являются перспективными материалами для применения в оптическом приборостроении. Они представляют большой научный интерес с точки зрения изучения фундаментальных закономерностей, обусловленных их уникальными свойствами [1–3]. Особенный интерес представляют стекла, содержащие нанокристаллы галогенидов серебра, которые имеют резкую границу поглощения в ультрафиолетовой (УФ) области [4–7]. В работах [8–10] были исследованы спектры поглощения НК

AgCl, осажденных на кварцевую подложку в виде пленки. Было показано, что наличие НК приводит к появлению в спектрах полосы с максимумом 250 нм, характерной для экситонного поглощения [10]. Стекла фторофосфатной матрицы являются перспективными материалами для формирования и изучения галоидосеребряных нанокристаллов, в том числе и НК AgCl, по следующим причинам. Во-первых, они дают возможность создания в матрице высокой концентрации галогенидов. Во-вторых, они являются прозрачными в видимом и УФ диапазоне, а граница поглощения матрицы лежит в более коротковолновой области (около 200 нм) по сравнению с боратными и боросиликатными стеклами [11, 12]. В-третьих, они характеризуются низкими температурами синтеза и стеклования (T_g).

В настоящей работе рассмотрены особенности выделения НК AgCl во фторофосфатных стеклах следующего состава: 72 NaPO₃-18 Ba(PO₃)₂-10AlF₃ (мол.%), сверх 100% было введено 0,028 вес.% AgNO₃. Хлор был введен в процессе синтеза стекла посредством добавления раствора HCl в расплав. Синтез стекла осуществлялся при температуре 900 °C в течение 1 часа с использованием стеклоуглеродного тигля. Температура стеклования была определена с помощью дифференциально сканирующего калориметра (ДСК) STA 449F1 Jupiter (Netzsch) со скоростью нагрева объектов 10 К/мин и составила 320 °C. Нанокристаллы AgCl были сформированы в результате изотермических обработок исходного стекла в муфельной печи при температуре $T = 395$ °C, превышающей T_g , в течение разного времени.

На рис. 1, а, показаны спектры поглощения фторофосфатного (ФФ) стекла до и после термообработок (ТО) длительностью от 15 до 120 минут. В спектре исходного стекла полоса экситонного поглощения НК AgCl отсутствует. Это свидетельствует о том, что в исходном стекле непосредственно после синтеза НК AgCl не образуются. На спектрах образцов стекла после ТО появляется экситонный пик, соответствующий НК AgCl. С увеличением времени термообработки интенсивность экситонного поглощения увеличивается, что говорит об увеличении концентрации НК в стекле. При этом положение экситонного максимума смещается в длинноволновую область в диапазоне 248–252 нм, что свидетельствует об увеличении размеров НК AgCl. Следовательно, время термообработки влияет не только на количество образующихся НК, но и на их размер. Помимо полосы экситонного поглощения, на спектрах термообработанных образцов присутствует полоса с максимумом на 425 нм, которая соответствует поглощению поверхностного плазмонного резонанса металлических наночастиц серебра.

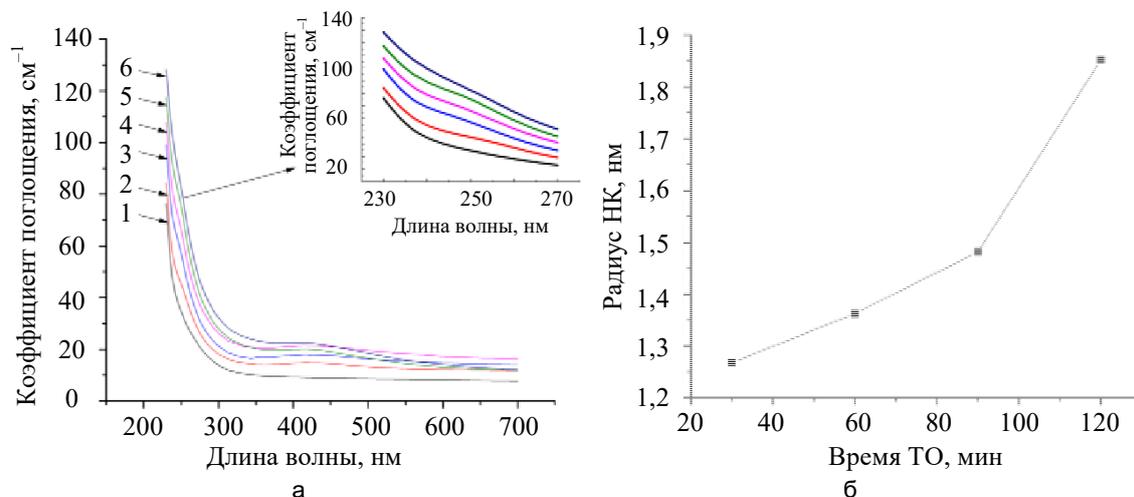


Рис. 1. Спектры поглощения фторофосфатного стекла с нанокристаллами AgCl после термообработок при $T = 395$ °C длительностью: 0 мин (1); 15 мин (2), 30 мин (3), 60 мин (4), 90 мин (5), 120 мин (6) (а); зависимость среднего радиуса нанокристалла от времени термообработок (б)

Согласно работе [2], носители тока и экситоны в нанокристалле, находящемся в диэлектрической матрице, оказываются локализованными в трехмерной потенциальной яме, границами которой являются стенки кристалла. По мере уменьшения размера потенциальной ямы минимальная энергия частиц, локализованных в ней, увеличивается, что проявляется в увеличении ширины запрещенной зоны с уменьшением размера кристаллов.

Таким образом, средний размер НК AgCl R связан с положением максимума полосы экситонного поглощения E_{ex} с помощью следующей формулы [2]:

$$E_{ex} = E_{\infty} + 0,67 \times \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR^2},$$

где E_{∞} – энергия экситона для объемного кристалла AgCl ($E_{\infty} = 4,85$ эВ); m – эффективная масса экситона ($m = 1,07m_e$); m_e – масса покоя электрона; \hbar – постоянная Дирака.

На рис. 1, б, представлена зависимость среднего размера НК в диапазоне 2,50–3,70 нм от времени термообработки от 30 до 120 мин. На рис. 2, а, представлены спектры поглощения ФФ стекла, содержа-

шего НК AgCl со средним размером 3,7 нм, при изменении температур измерения от комнатной до температуры кипения жидкого азота. Видно, что с уменьшением температуры происходит увеличение интенсивности экситонного пика и сдвиг в коротковолновую область спектра, что соответствует отрицательному температурному сдвигу объемного кристалла. Полученная зависимость энергии экситонного пика от температуры измерения представлена на рис. 2, б, а коэффициент температурного сдвига dE_{ex}/dT при этом равняется $-1,87$ мэВ/К.

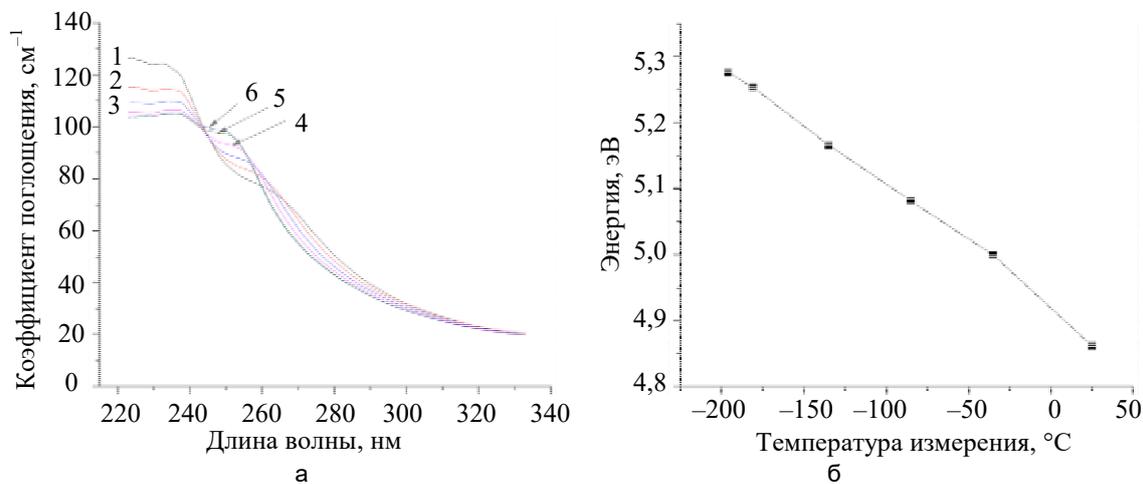


Рис. 2. Спектр поглощения фторофосфатного стекла с нанокристаллами AgCl при температурах измерения: 25 °С (1), -35 °С (2), -85 °С (3), -135 °С (4), -181 °С (5), -196 °С (6) (а); зависимость положения полосы экситонного поглощения от температуры стекла (б)

Таким образом, нами впервые синтезированы нанокристаллы AgCl во фторофосфатном стекле, а также исследованы их спектральные свойства в широком интервале температур от -196 °С до $+25$ °С. Показано, что изменение режимов термообработки позволяет варьировать средний размер нанокристаллов AgCl в пределах 2,50–3,70 нм.

References

1. Leiman V.I. *Образование Nanofazy i Razmernye Effekty v Svoistvakh Nanochastits v Stekle: dis. ... oktora fiz.-mat. nauk* [Nanophase Formation and Size Effects in Nanoparticles Properties in the Glass. PhD dis. Phys-Math. Sci.]. St. Petersburg, 2006, 268 p.
2. Valov P.M., Gracheva L.V., Leiman V.I., Negovorova T.A. The excitation-phonon interaction in nanocrystals in a glass. *Physics of the Solid State*, 1994, vol. 36, no. 6, pp. 1743–1753.
3. Shockley W.B. *Electrons and Holes in Semiconductors*. Princeton, 1950.
4. Ignat'ev A.I., Nashchekin A.V., Nevedomskii V.M., Podsvirov O.A., Sidorov A.I., Solov'ev A.P., Usov O.A. Formation of silver nanoparticles in photothermorefractive glasses during electron irradiation. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*, 2011, vol. 56, no. 5, pp. 662–667. doi: 10.1134/S1063784211050148
5. Gracheva L.V., Leiman V.I., Tsekhomskii V.A. Kinetika termoobestvechivaniya galoidoserebryanykh fotokhromnykh stekol. *Glass Physics and Chemistry*, 1979, vol. 5, no. 3, pp. 380–382.
6. Gracheva L.V., Leiman V.I. *Образование i razrushenie tse ntrov okраски v galoidoserebryanykh fotokhromnykh stekлах*. *Glass Physics and Chemistry*, 1987, vol. 13, no. 2, pp. 280–282.
7. Kim A.A., Sidorov A.I., Nikonorov N.V., Interaction of pulse laser with glasses doped with copper chloride, silver chloride nanocrystals, gold nanoparticles. *Proc. 6th Finnish-Russian Photonics and Lasers Symposium PALS'13*. 2013, p. 53.
8. Louis C.N., Iyakutti K., Malarvizhi P. Pressure dependence of metallization and superconducting transition in AgCl and AgBr. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2004, vol. 16, pp. 1577–1592. doi: 10.1088/0953-8984/16/9/006
9. Timoshenko Yu.K. Absorption spectra of AgCl and AgCl:I nanocrystals with adsorbed silver ion. *Proceedings of Voronezh State University. Series: Physics. Mathematics*, 2009, no. 2, pp. 8–11.
10. Tutihasi S. Optical absorption by silver halides. *Physical Review*, 1957, vol. 105, no. 3, pp. 882–884. doi: 10.1103/PhysRev.105.882
11. Kolobkova E.V., Nikonorov N.V., Aseev V.A. Silver nanoclusters influence on information of quantum dots in fluorine phosphate glasses. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2012, no. 5, pp. 1–5. (In Russian)
12. Zhitnikov P.A., Peregud D.N. EPR issledovaniya Ag i Ag₂ tse ntrov v fosfatnom stekle. *Physics of the Solid State*, 1975, vol. 17, no. 6, pp. 1655–1660.

- Тонг Минь Хоа* – студент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, hoa.chiton@mail.ru
- Колобкова Елена Вячеславовна* – доктор химических наук, доцент, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, kolobok106@rambler.ru
- Бабкина Анастасия Николаевна* – аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, babkinauha@yandex.ru
- Tong Minh Hoa* – student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, hoa.chiton@mail.ru
- Elena V. Kolobkova* – D.Sc., Associate professor, Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, kolobok106@rambler.ru
- Anastasiia N. Babkina* – postgraduate, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, babkinauha@yandex.ru