

УДК 535.399 (538.911)

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ЦЕРИЯ НА ПОГЛОЩЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА В СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ ПОСЛЕ ИОННОГО ОБМЕНА

И.А. Дёмичев, В.И. Егоров, Е.С. Постников, Е.М. Сгибнев, А.И. Сидоров, Т.А. Хрущева

Исследованы спектры люминесценции и поглощения силикатных стекол, содержащих серебро, введенное методом ионного обмена. Показано, что интенсивная люминесценция стекол возникает непосредственно после проведения ионного обмена, что связано с образованием нейтральных молекулярных кластеров серебра Ag_n . Показано, что при увеличении концентрации ионов церия в стекле происходит увеличение интенсивности люминесценции. Последующее ультрафиолетовое облучение стекол приводит к уменьшению интенсивности люминесценции. Термообработка при температуре 300–350°C способствует усилению интенсивности люминесценции.

Ключевые слова: люминесценция, церий, ионный обмен, кластеры серебра.

Введение

Люминесцентные стекла, содержащие нейтральные атомы и молекулярные кластеры серебра Ag_n ($n = 1-15$), представляют практический интерес для создания люминофоров, спектральных преобразователей ультрафиолетового (УФ) излучения в солнечной энергетике, при разработке светодиодов белого свечения и люминесцентных волокон для волоконных датчиков и сенсоров. Известно, что нейтральные молекулярные кластеры Ag_n обладают интенсивной люминесценцией в видимой области спектра при возбуждении люминесценции излучением с длиной волны $\lambda = 350-420$ нм [1, 2]. До настоящего времени исследование люминесценции серебра в стеклах проводилось, в основном, в оксифторидных стеклах, в которых формирование нейтральных молекулярных кластеров Ag_n происходит непосредственно при варке стекла.

Фото-термо-рефрактивные (ФТР) стекла [3], содержащие серебро, фотосенсибилизатор – ионы церия Ce^{3+} и восстановитель – ионы сурьмы Sb^{5+} , являются удобной матрицей для синтеза и исследования оптических свойств атомарных и молекулярных ионов серебра, а также нейтральных молекулярных кластеров и наночастиц серебра. Изменение химического состава стекла, УФ облучение и термообработка (ТО) дают возможность управлять оптическими свойствами синтезированных кластеров и наночастиц. Так, исходно в ФТР стекле серебро находится в виде ионов и молекулярных ионов (Ag_n^{m+}), которые обладают очень слабой люминесценцией в видимой области спектра, а возбуждение их люминесценции происходит, в основном, УФ излучением. При УФ облучении в полосе поглощения ионов церия Ce^{3+} ($\lambda = 305-315$ нм) ионы церия отдают в стекло электроны, которые могут быть захвачены ионами серебра и ионами сурьмы. Это позволяет перевести часть ионов и молекулярных ионов серебра в нейтральное состояние. Последующая ТО при температуре выше температуры стеклования приводит к формированию нанокристаллов серебра, обладающих металлическими свойствами и плазмонным резонансом [4–6].

Метод ионного обмена (ИО) [7] позволяет сформировать вблизи поверхности стекла слой с высокой концентрацией серебра. При введении серебра в стекло происходит увеличение показателя преломления слоя стекла, содержащего серебро. При этом данный слой приобретает свойства градиентного оптического волновода [7]. Как показали наши предварительные эксперименты, часть серебра в этом слое находится не в виде ионов, а в виде нейтральных молекулярных кластеров, что обеспечивает интенсивную люминесценцию стекла в видимой области спектра при возбуждении люминесценции излучением с $\lambda = 405$ нм. Целью настоящей работы является исследование особенностей люминесценции молекулярных кластеров серебра в силикатных стеклах, после введения серебра методом ИО, а также влияния концентрации ионов церия, УФ облучения и ТО на люминесцентные свойства таких стекол.

Методика экспериментов

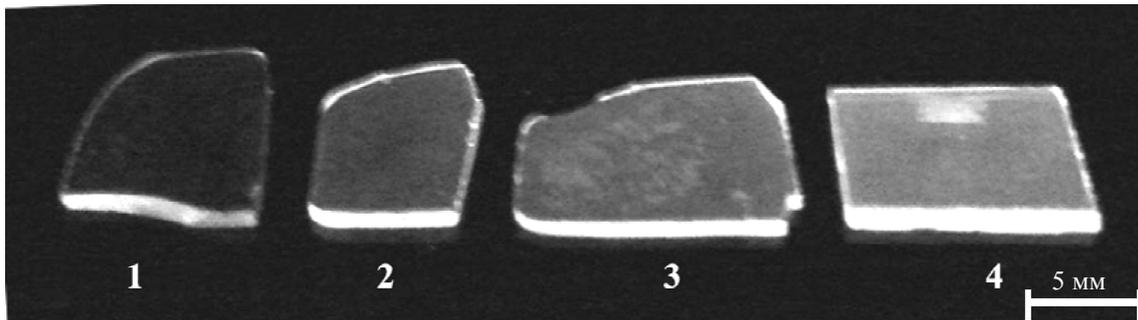
Для проведения исследований использовались силикатные стекла, изготовленные в НИУ ИТМО, и имеющие следующий основной состав: $Na_2O-ZnO-Al_2O_3-SiO_2-NaF$. Стекла содержали малые добавки фотосенсибилизатора – ионов церия в разной концентрации. Стекла подобного состава, содержащие ионы серебра, относятся к классу ФТР [3] и используются для записи объемных голограмм. Для синтеза стекол использовались особо чистые и химически чистые реактивы. Перед синтезом шихту стекла измельчали и гомогенизировали в шаровых мельницах (Pulverisette 5 Fritish). Стекла синтезировались в печах Гего в платиновых тиглях при температуре 1450°C с перемешиванием расплава платиновой мешалкой в воздушной атмосфере. Отжиг проводился при температуре 490°C с дальнейшим охлаждением по заданной программе (около 0,3 °C/мин). Температура стеклования была измерена на дифференциальном сканирующем калориметре STA6000 (Perkin–Elmer) и составляла 494°C. Образцы представляли собой полированные пластины толщиной 1,0–1,5 мм. Серебро в стекло вводилось методом ИО. Для этого стекло помещалось в расплав $AgNO_3$ (5%) + $NaNO_3$ (95%), находящийся в печи при температуре 315°C, на 15 мин. При ИО ионы Na^+ в приповерхностном слое стекла замещаются ионами Ag^+ [7]. Расчет пока-

зывает, что для указанного режима ионного обмена толщина слоя стекла, содержащего серебро, составляет 30 мкм.

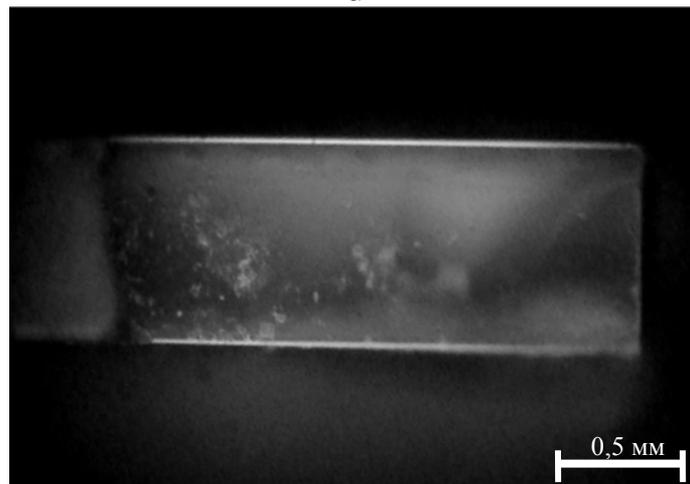
Для УФ облучения образцов использовалась ртутная лампа, имеющая полосы излучения в спектральном интервале 280–400 нм. УФ облучение проводилось при комнатной температуре в течение 20 мин. Расстояние от ртутной лампы до поверхности образца составляло 15 см. ТО образцов проводилась при температуре $t = 350^\circ\text{C}$ в течение 2 часов в муфельной печи (Nabertherm) с программным управлением. Для исключения влияния продолжительных стадий нагрева и остывания печи образцы помещались в нагретую до нужной температуры печь и после термообработки извлекались из горячей печи. Измерения оптической плотности стекол проводились на спектрофотометре Cary500 (Varian) в спектральном интервале 300–800 нм с шагом 1 нм. Для измерения спектров люминесценции использовался волоконный спектрометр EPP2000-UVN-SR (StellarNet) с возбуждением люминесценции полупроводниковым лазером ($\lambda = 405$ нм). Регистрация спектров люминесценции и поглощения проводилась при комнатной температуре.

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1, а, показана фотография люминесценции стекол с различной концентрацией ионов церия непосредственно после ИО. Фотография позволяет на качественном уровне оценить влияние ионов церия на люминесценцию стекол. Из рисунка видно, что стекло, не содержащее ионов церия, обладает относительно слабой люминесценцией. Увеличение концентрации ионов церия приводит к увеличению интенсивности люминесценции в видимой области спектра. На рис. 1, б, показана фотография люминесценции торца стекла после введения в него серебра методом ИО. Изображение получено с помощью оптического микроскопа. Из рис. 1 видно, что приповерхностные слои стекла, содержащие серебро, обладают интенсивной люминесценцией в видимой области спектра. Свечение объема стекла вызвано рассеянным излучением люминесценции, которое не было захвачено волноводными слоями. Наличие люминесценции в видимой области спектра при ее возбуждении излучением с длиной волны 405 нм указывает на формирование в стекле при ИО нейтральных молекулярных кластеров серебра. Известно (например, [8]), что люминесценция ионов и молекулярных ионов серебра возбуждается только УФ излучением с длиной волны менее 390 нм.



а



б

Рис. 1. Фотографии люминесценции: стекло с различной концентрацией оксида церия: 1 – 0 мол.%; 2 – 0,05 мол.%; 3 – 0,02 мол.%; 4 – 0,09 мол.%, с длиной волны возбуждения – 365 нм (а); торца стекла после введения в него серебра методом ИО, с длиной волны возбуждения – 405 нм (б)

На рис. 2 показаны спектры оптической плотности стекол после ИО для различной концентрации ионов церия. Из рисунка видно, что ИО приводит к увеличению оптической плотности образцов в УФ и видимой областях спектра. Увеличение поглощения в УФ области спектра вызвано присутствием в стекле как ионов и молекулярных ионов серебра, так и нейтральных атомов и нейтральных молекулярных кластеров серебра Ag_n ($n = 2-5$), имеющих полосы поглощения в данной области спектра [8–11]. Увеличение поглощения в спектральном интервале 400–800 нм вызвано присутствием в стекле нейтральных молекулярных кластеров серебра Ag_n ($n = 2-8$) [9–12]. Молекулярные кластеры серебра с $n > 5$ могут иметь различную геометрию [12], что вызывает смещение полос поглощения. Наложение полос поглощения кластеров различного типа приводит к появлению монотонной спектральной зависимости оптической плотности в интервале 400–800 нм.

Образование нейтральных атомов и нейтральных молекулярных кластеров в стекле при ИО связано с тем, что положительные ионы серебра в стекле в процессе ИО могут захватывать электроны с дефектов сетки стекла, например, с нестиковых ионов кислорода [7]. При дальнейшей термической диффузии атомов и ионов серебра в процессе ИО их взаимодействие приводит к образованию заряженных (Ag_n^{m+}) и нейтральных (Ag_n) молекулярных кластеров серебра. Увеличение концентрации ионов церия вызывает рост поглощения в видимой области спектра. Следовательно, присутствие ионов церия в стекле увеличивает эффективность ИО. Это приводит к увеличению концентрации ионного серебра в приповерхностном слое стекла и к повышению вероятности образования нейтральных молекулярных кластеров серебра. Причиной данного эффекта может быть увеличение неоднородностей (дефектов) в стекле при увеличении концентрации ионов церия. Увеличение концентрации дефектов приводит к увеличению подвижности ионов натрия и серебра, а также к росту концентрации ловушек для электронов, с которых эти электроны могут быть захвачены ионами серебра.

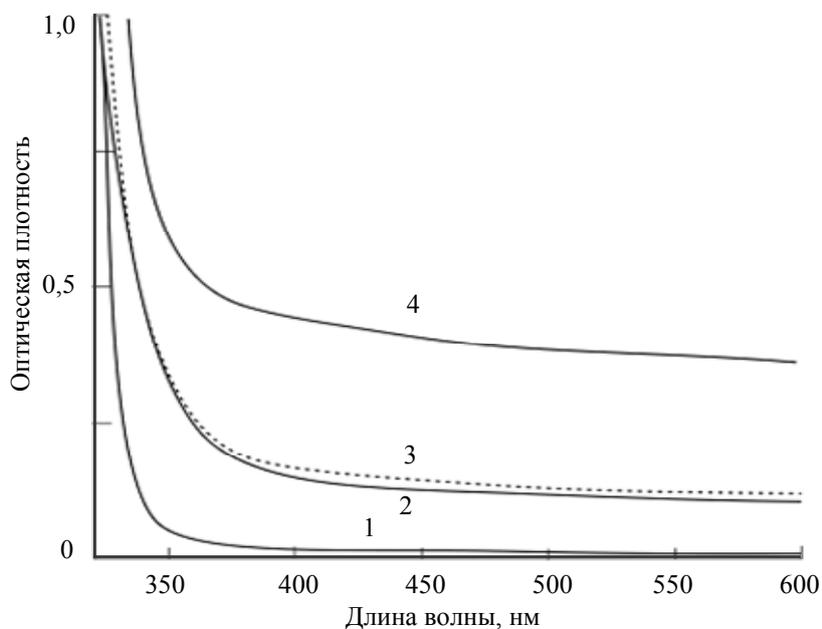


Рис. 2. Экспериментальные спектры оптической плотности стекол после ИО для различной концентрации оксида церия: кривая 1 – исходное стекло; кривая 2 – 0,02 мол.%; кривая 3 – 0,05 мол.%; кривая 4 – 0,09 мол.%

На рис. 3 представлены спектры люминесценции стекол с различной концентрацией ионов церия при возбуждении люминесценции излучением с $\lambda_{\text{возб}} = 405$ нм. Контрольные измерения, проведенные со стеклами, не содержащими серебра, показали отсутствие в них люминесценции. Из рисунка видно, что широкополосная люминесценция в спектральном интервале 500–750 нм возникает в стеклах непосредственно после ИО. Максимум полосы люминесценции приходится на длину волны 570 нм.

Большая спектральная ширина полосы люминесценции указывает на присутствие в стекле нескольких люминесцентных центров. Сравнение спектров люминесценции с данными, приведенными в работах [8, 10, 11], позволяет определить вклад различных молекулярных кластеров серебра в интегральную полосу люминесценции. Вклад в люминесценцию в спектральном интервале 450–500 нм вносят нейтральные молекулярные кластеры Ag_2 и Ag_4 . В этом же спектральном интервале может происходить люминесценция атомарного серебра, однако она возбуждается только УФ излучением.

За люминесценцию в спектральном интервале 600–800 нм отвечают, в основном, молекулярные кластеры Ag_3 . Увеличение концентрации ионов церия приводит к увеличению интенсивности люминесценции, что указывает на рост концентрации люминесцентных центров. Вставка в рис. 3 иллюстрирует

влияние предварительного УФ облучения на интенсивность люминесценции стекол после ИО. Из рисунка видно, что предварительное УФ облучение, проведенное непосредственно перед ИО, приводит к увеличению интенсивности люминесценции. Причиной эффекта является то, что при УФ облучении в полосе поглощения ионов церия происходит фотоионизация этих ионов. Свободные электроны, возникшие в процессе фотоионизации, могут быть захвачены дефектами стекла. Положительные ионы серебра, мигрирующие по стеклу при ИО, в свою очередь, захватывают эти электроны и переходят в нейтральное состояние. Это способствует увеличению концентрации нейтральных молекулярных кластеров серебра.

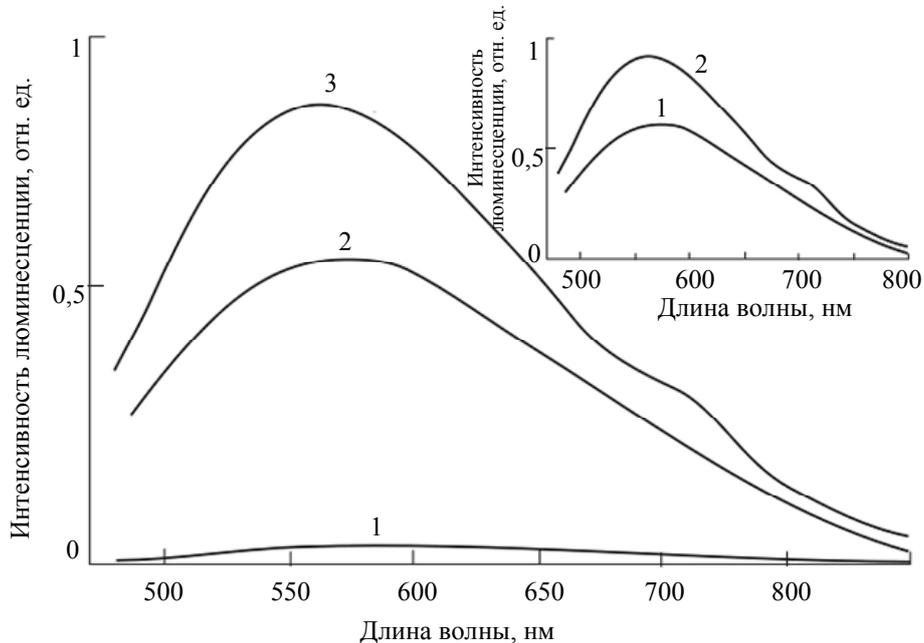


Рис. 3. Экспериментальные спектры люминесценции стекол после ИО для различной концентрации оксида церия: кривая 1 – 0,02 мол.%; кривая 2 – 0,05 мол.%; кривая 3 – 0,09 мол.%. На вставке – влияние предварительного УФ облучения: кривая 1 – без УФ облучения; кривая 2 – с УФ облучением. Длина волны возбуждения 405 нм

На рис. 4 показаны спектры оптической плотности стекол после ИО, УФ облучения и ТО. Из рисунка видно, что для всех образцов ТО приводит к появлению полосы поглощения в спектральном интервале 390–420 нм. Данная полоса поглощения связана с формированием в стекле наночастиц металлического серебра, имеющих плазмонный резонанс в указанной области спектра [4–6, 13].

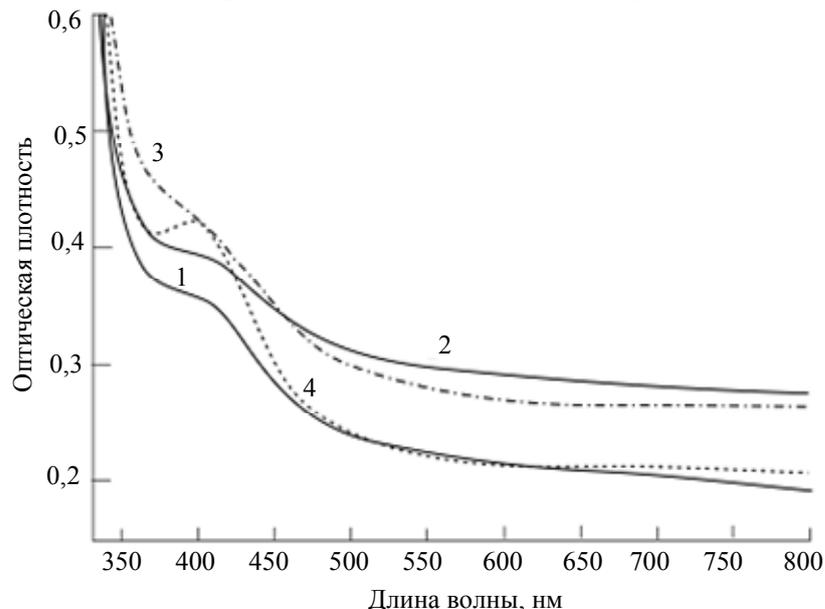


Рис. 4. Экспериментальные спектры оптической плотности стекол после ИО, УФ облучения и ТО для различной концентрации оксида церия: кривая 1 – 0,02 мол.%; кривая 2 – 0,05 мол.%; кривая 3 – 0,09 мол.%; кривая 4 – 0,05 мол.% с предварительным УФ облучением

Для образца, облученного УФ до ИО, плазменная полоса поглощения имеет максимальную амплитуду. Это вызвано тем, что предварительное УФ облучение увеличивает концентрацию нейтральных молекулярных кластеров в стекле, которые являются центрами кристаллизации и роста наночастиц серебра.

На рис. 5 показаны спектры люминесценции стекол после ИО, УФ и ТО. Из рисунка видно, что и после ТО сохраняется описанная выше тенденция: рост концентрации ионов церия приводит к увеличению интенсивности люминесценции. Для сравнения на рисунке приведен спектр люминесценции ФТР стекла аналогичного состава, в которое серебро вводилось при варке стекла, после УФ облучения и ТО. Из сравнения кривых 3 и 4 на рис. 5 видно, что при вводе серебра в стекло методом ионного обмена полоса люминесценции уширяется, а ее максимум смещается в длинноволновую область спектра. Это указывает на возникновение различия в составе и концентрации нейтральных молекулярных кластеров серебра в зависимости от метода ввода серебра в стекло.

Вставка в рис. 5 иллюстрирует изменение интенсивности люминесценции стекла после УФ облучения и после ТО. Из рисунка видно, что УФ облучение приводит к некоторому уменьшению интенсивности люминесценции. Последующая ТО приводит к существенному увеличению интенсивности люминесценции. Причиной уменьшения интенсивности люминесценции после УФ облучения может быть то, что при УФ облучении происходит фотоионизация атомов и молекулярных кластеров серебра, имеющих большое количество полос поглощения в УФ области спектра. Это приводит к уменьшению концентрации таких молекулярных кластеров и уменьшению интенсивности люминесценции. В то же время свободные электроны, образовавшиеся в результате фотоионизации, могут быть захвачены заряженными молекулярными кластерами серебра, имеющими интенсивные полосы поглощения в видимой области спектра, но слабую люминесценцию при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{возб}} = 405 \text{ нм}$.

Увеличение интенсивности люминесценции после ТО связано с тем, что ионы сурьмы, получившие дополнительные электроны при УФ облучении, отдают их в стекло при нагреве. Это приводит к переводу положительно заряженных молекулярных кластеров серебра в нейтральное состояние. Увеличение концентрации нейтральных молекулярных кластеров серебра проявляется в увеличении интенсивности люминесценции стекла в видимой области спектра. При этом наночастицы серебра также могут вносить вклад в люминесценцию стекла, так как они обладают люминесценцией в спектральном интервале 600–700 нм [14, 15].

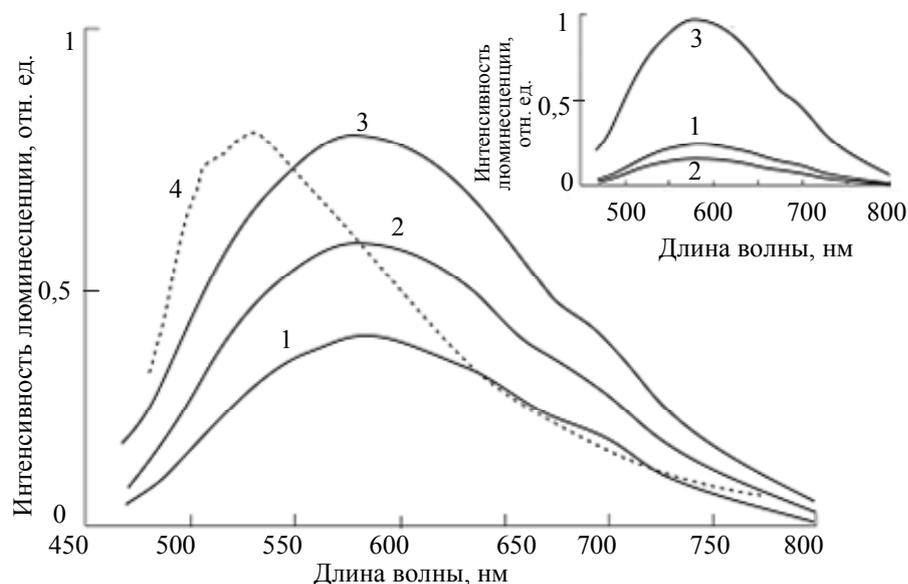


Рис. 5. Экспериментальные спектры люминесценции стекол после ИО, УФ облучения и ТО для различной концентрации оксида церия: кривая 1 – 0,02 мол.%; кривая 2 – 0,05 мол.%; кривая 3 – 0,09 мол.%; кривая 4 – фото-термо-рефрактивное стекло. На вставке: кривая 1 – после ИО; кривая 2 – после УФ облучения; кривая 3 – после ТО для концентрации оксида церия 0,09 мол.%. Длина волны возбуждения 405 нм

Заключение

Представленные результаты показывают, что при вводе серебра в силикатное стекло методом ионного обмена часть серебра формирует нейтральные молекулярные кластеры Ag_n ($n = 2-6$). Это приводит к увеличению поглощения стекла в видимой области спектра и появлению интенсивной широкополосной люминесценции в видимом диапазоне при возбуждении излучением с длиной волны 405 нм. Увеличение концентрации ионов церия в стекле приводит к увеличению поглощения в видимой области спектра и увеличению интенсивности люминесценции. Ультрафиолетовое облучение после ионного об-

мена приводит к уменьшению интенсивности люминесценции, что связано с переходом части нейтральных молекулярных кластеров серебра в заряженное состояние вследствие фотоионизации. Термообработка стекла при температуре ниже температуры стеклования существенно увеличивает интенсивность люминесценции. Полученные результаты могут быть использованы при разработке люминесцентных волоконных и волоконных датчиков и сенсоров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-02-31455), а также ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (Соглашение № 14.132.21.1689, Минобрнауки РФ).

Литература

1. Kuznetsov A.S., Tikhomirov V.K., Moshchalkov V.V. Polarization memory of white luminescence of Ag nanoclusters dispersed in glass host // *Optics Express*. – 2012. – V. 20. – № 19. – P. 21576–21582.
2. Колобкова Е.В., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Шахвердов Т.А. Люминесценция молекулярных кластеров серебра в оксифторидных стеклах // *Оптика и спектроскопия*. – 2013. – Т. 114. – С. 93–97.
3. Glebov L.B. Photochromic and photo-thermo-refractive glasses. *Encyclopedia of smart materials* / Ed. by M. Schwartz. – John Wiley & Sons, 2002. – V. 2. – 770 p.
4. Kreibitz U., Vollmer M. *Optical properties of metal clusters*. – Berlin: Springer-Verlag, 2010. – 532 p.
5. Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Tsekhomskii V.A. Silver nanoparticles in oxide glasses: technologies and properties // *Silver nanoparticles* / Ed. by D.P. Perez. – Vukovar: In-Tech, Croatia, 2010. – P. 177–201.
6. Климов В.В. Наноплазмоника. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 480 с.
7. Tervonen A., West B.R., Honkanen S. Ion-exchanged glass waveguide technology: a review // *Opt. Engineering*. – 2011. – V. 50. – № 7. – P. 071107-1–071107-15.
8. Zheng W., Kurobori T. Assignments and optical properties of X-ray-induced colour centres in blue and orange radiophotoluminescent silver-activated glasses // *Journal of Luminescence*. – 2011. – V. 131. – № 1. – P. 36–40.
9. Ozin G.A., Huber H. Silver atoms and small silver clusters stabilized in zeolite Y: optical spectroscopy // *Inorganic Chem.* – 1978. – V. 17 – № 1. – P. 155–163.
10. Fedrigo S., Harbich W., Buttet J. Optical response of Ag₂, Ag₃, Au₂, and Au₃ in argon matrices // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 99. № 8. – P. 5712–5717.
11. Felix C., Sieber C., Harbich W., Buttet J., Rabin I., Schulze W., Ertl G. Fluorescence and excitation spectra of Ag₄ in an argon matrix // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – V. 313. – P. 105–109.
12. Lecoultrre S., Rydlo A., Buttet J., Félix C., Gilb S., Harbich W. Ultraviolet-visible absorption of small silver clusters in neon: Ag_n (n = 1–9) // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 134. – P. 184504–184510.
13. Колобкова Е.В., Никоноров Н.В., Асеев В.А. Влияние серебра на рост квантовых точек во фторофосфатных стеклах // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. – 2012. – № 5 (81). – С. 1–5.
14. Xu H., Suslick K.S. Sonochemical Synthesis of Highly Fluorescent Ag Nanoclusters // *ACS Nano*. – 2010. – V. 4. – P. 3209–3214.
15. Smith S.L., Nissamudeen K.M., Philip D., Gopchandran K.G. Studies on surface plasmon resonance and photoluminescence of silver nanoparticles // *Spectrochim. Acta A*. – 2008. – V. 71. – № 1. – P. 186–190.

- Дёмичев Иван Алексеевич* – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, demichevia@yandex.ru
- Егоров Владимир Ильич* – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, НИИ фотоники и информатики, инженер, egofovvl@gmail.com
- Постников Евгений Сергеевич* – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, НИИ фотоники и информатики, инженер, wergus@yandex.ru
- Сгибнев Евгений Михайлович* – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, студент, sgibnevem@gmail.com
- Сидоров Александр Иванович* – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, НИИ фотоники и информатики, профессор, aisidorov@qip.ru
- Хрущева Татьяна Александровна* – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, инженер; Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, кандидат физ.-мат. наук, доцент, Khruta@qip.ru