

УДК 535.399

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЦЕНТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СТЕКЛАХ
С ИОНАМИ МЕДИ И ХЛОРА

А.Н. Бабкина, Н.В. Никоноров, А.И. Сидоров, Т.А. Шахвердов, П.С. Ширшнев

Представлены результаты исследования спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции калиево-алюмооборатных стекол, содержащих ионы меди и хлора. Показано, что до термообработки люминесценция стекол связана с молекулярными кластерами Cu_n ($n < 10$). Широкополосная люминесценция в видимой области спектра, возникающая после термообработки, вызвана появлением в матрице стекла молекулярных кластеров $(\text{CuCl})_n$ и $(\text{Cu}_2\text{O})_n$.

Ключевые слова: люминесценция, молекулярный кластер, стекло, хлорид меди, ионы меди, ионы хлора.

Введение

Стекла с нанокристаллами CuCl обладают ярко выраженными нелинейно-оптическими свойствами [1, 2], в ряде случаев – фотохромизмом [3], и являются удобными объектами для исследования оптических и физических свойств нанокристаллов CuCl . Нанокристаллы CuCl обладают экситонной люминесценцией, которая наблюдается в ультрафиолетовой области спектра при криогенных температурах [4–6]. В то же время, как показали наши предварительные эксперименты, в стеклах, содержащих ионы меди и хлора, после термообработки возникает интенсивная широкополосная люминесценция в видимой области спектра при комнатной температуре. Причем эта люминесценция сохраняется и после продолжительной термообработки стекол, приводящей к формированию в них нанокристаллов CuCl . В связи с этим возникает вопрос о природе этих люминесцентных центров. Предварительные эксперименты показали, что люминесценция возникает как в силикатных стеклах, так и в калиево-алюмооборатных (КАБ) стеклах, содержащих ионы меди и хлора. Однако в силикатных стеклах с нанокристаллами CuCl наблюдается фотохромизм [3], проявляющийся в обратимом увеличении поглощения при облучении коротковолновым излучением. Это затрудняет проведение люминесцентных измерений. КАБ стекла с нанокристаллами CuCl не являются фотохромными [7], поэтому они были выбраны в качестве объекта исследований.

Целью настоящей работы было определение типов центров люминесценции в КАБ стеклах с ионами меди как до термообработки, так и после термообработок при разных режимах, в том числе после термообработки, приводящей к формированию в стекле нанокристаллов CuCl .

Методика экспериментов

КАБ стекла были синтезированы в НИУ ИТМО и имели следующий состав: $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Cu}_2\text{O}-\text{NaCl}$. NaCl при синтезе создает мягкие восстановительные условия, что способствует сохранению ионов меди в одновалентном состоянии. Синтез проводился при температуре 1300°C . Образцы представляли собой полированные бесцветные стеклянные пластины толщиной 5 мм. Для измерения спектров поглощения были изготовлены пластины толщиной 200 мкм. Отсутствие у образцов окраски указывает на отсутствие или малое количество в них ионов двухвалентной меди Cu^{2+} , дающих зеленую окраску. Термообработка образцов проводилась в муфельных печах (Nabertherm) с программным управлением при температуре 300°C и 380°C в течение 20 ч.

Измерения оптической плотности фото-термо-рефрактивных стекол проводились на спектрофотометре Cary500 (Varian) в спектральном интервале 200–1000 нм с шагом 1 нм. Для измерения спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции использовался спектрофлуориметр MPF-44A (PerkinElmer). Измерения спектров люминесценции и поглощения проводились при комнатной температуре.

Обсуждение результатов

На рис. 1 показаны спектры люминесценции образцов до термообработки и после термообработок в указанных выше режимах. Из рисунка видно, что до термообработки люминесценция сосредоточена, в основном, в синей области спектра (кривая 1 на рис. 1). Авторы работ [8–10] связывают люминесценцию в этой области спектра с нейтральными молекулярными кластерами меди Cu_n ($n < 10$). Наличие структуры у этой полосы люминесценции свидетельствует о вкладе в люминесценцию молекулярных кластеров с разным количеством атомов, входящих в состав этих кластеров. Длинноволновый хвост полосы люминесценции может быть связан с люминесценцией ионов Cu^+ и димеров Cu^+-Cu^+ [11].

Термообработка при $t = 300^\circ\text{C}$ приводит к исчезновению полосы люминесценции в спектральном интервале 440–480 нм и появлению интенсивной широкополосной люминесценции в спектральном интервале 480–680 нм с максимумом на длине волны 580 нм (кривая 2 на рис. 1). При термообработке при $t = 380^\circ\text{C}$ в стекле происходит формирование нанокристаллов CuCl, на что указывает длинноволновое смещение полосы поглощения КАБ стекла и появление на спектре поглощения экситонной полосы поглощения нанокристаллов CuCl (см. вставку в рис. 1). Однако появление в стекле нанокристаллов CuCl слабо влияет на спектр его люминесценции (кривая 3 на рис. 1). Это указывает на то, что нанокристаллы CuCl при комнатной температуре не вносят вклад в данную полосу люминесценции.

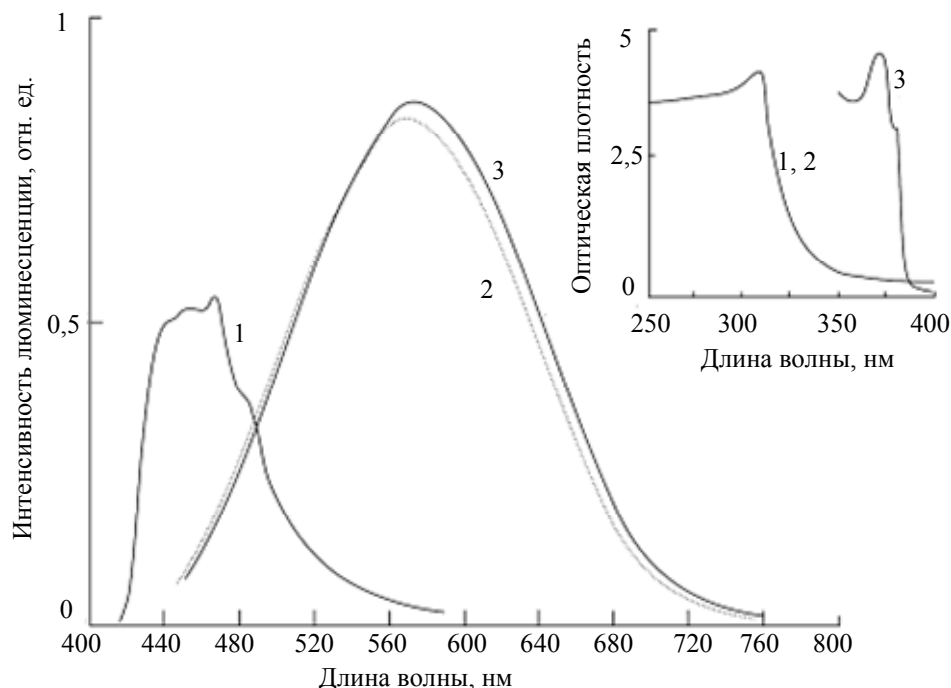


Рис. 1. Спектры люминесценции КАБ стекол с ионами меди и хлора: кривая 1 – до термообработки; кривая 2 – после термообработки при $t = 300^\circ\text{C}$ в течение 20 ч; кривая 3 – после термообработки при $t = 380^\circ\text{C}$ в течение 20 ч. Длина волны возбуждения люминесценции 385 нм. На вставке – спектры поглощения КАБ стекол: кривая 1 – до термообработки; кривая 2 – после термообработки при $t = 300^\circ\text{C}$ в течение 20 ч, кривая 3 – после термообработки при $t = 380^\circ\text{C}$ в течение 20 ч

На рис. 2 показаны спектры возбуждения люминесценции для различных длин волн люминесценции КАБ стекла после термообработки при $t = 380^\circ\text{C}$ в течение 20 ч. Из рисунка видно, что в КАБ стеклах с медью присутствуют две ярко выраженные полосы возбуждения люминесценции: одна – с максимумом на длине волны 280 нм, вторая – с максимумом на длине волны 370 нм. Первая полоса возбуждения люминесценции соответствует люминесценции, в основном, в спектральном интервале 400–500 нм, а вторая полоса возбуждения люминесценции – в спектральном интервале 540–650 нм. Наличие двух полос возбуждения люминесценции позволяет предположить появление после термообработки двух типов центров люминесценции в КАБ стеклах, содержащих медь.

Как было отмечено выше, в исходном стекле присутствуют молекулярные кластеры меди Cu_n . При термообработке при $t = 300^\circ\text{C}$ в этих кластерах могут происходить реакции с ионами хлора Cl и кислорода O. В результате этого в стекле будет происходить трансформация молекулярных кластеров меди Cu_n в молекулярные кластеры $(\text{CuCl})_n$ и $(\text{Cu}_2\text{O})_n$. Для проверки этого предположения были измерены спектры люминесценции силикатного стекла, содержащего медь, но не содержащего хлор. Ионы меди вводились в стекло методом ионного обмена [12] при $t = 500^\circ\text{C}$. После ионного обмена стекло не приобрело зеленую окраску. Это указывает на то, что после ионного обмена медь находится в стекле в одновалентном состоянии.

На рис. 3 показаны спектры возбуждения и люминесценции силикатного стекла, содержащего ионы одновалентной меди. Из рисунка видно, что в данном случае наблюдается одна полоса возбуждения люминесценции с максимумом на $\lambda = 385$ нм и одна полоса люминесценции с максимумом на $\lambda = 570$ нм. Как было показано в работе [13], подобными характеристиками люминесценции в стекле обладает Cu_2O . Сравнение рис. 3 и рис. 2 позволяет сопоставить длинноволновую ($\lambda = 385$ нм) полосу возбуждения люминесценции в КАБ стекле с полосой возбуждения люминесценции Cu_2O в силикатном стекле. В этом случае полоса люминесценции в спектральном интервале 550–650 нм в КАБ стекле может быть связана только с молекулярными кластерами $(\text{Cu}_2\text{O})_n$. Небольшое отличие в спектральном положении максиму-

мов возбуждения и люминесценции для стекол двух типов может быть вызвано как различием в размерах молекулярных кластеров $(\text{Cu}_2\text{O})_n$, так и различием в их окружении. В этом случае за коротковолновую ($\lambda = 385$ нм) полосу возбуждения люминесценции и полосу люминесценции в спектральном интервале 450–500 нм в КАБ стекле могут отвечать молекулярные кластеры $(\text{CuCl})_n$.

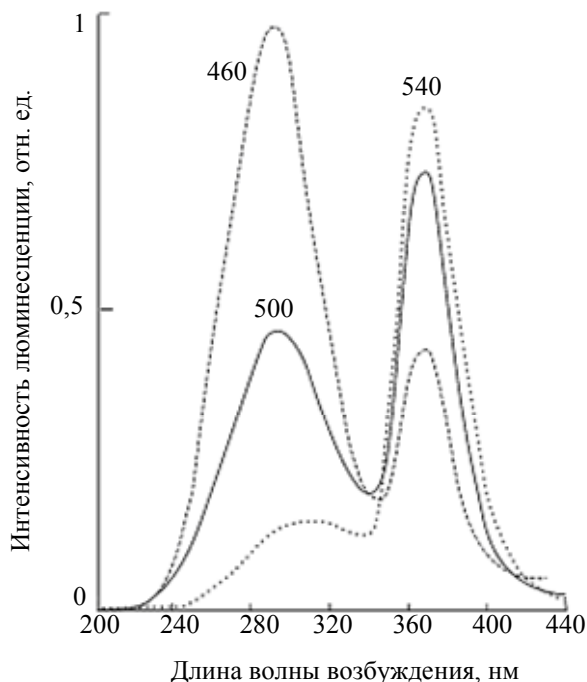


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции КАБ стекла после термообработки при $t = 380^\circ\text{C}$ в течение 20 ч. Цифры у кривых – длина волны люминесценции в нанометрах

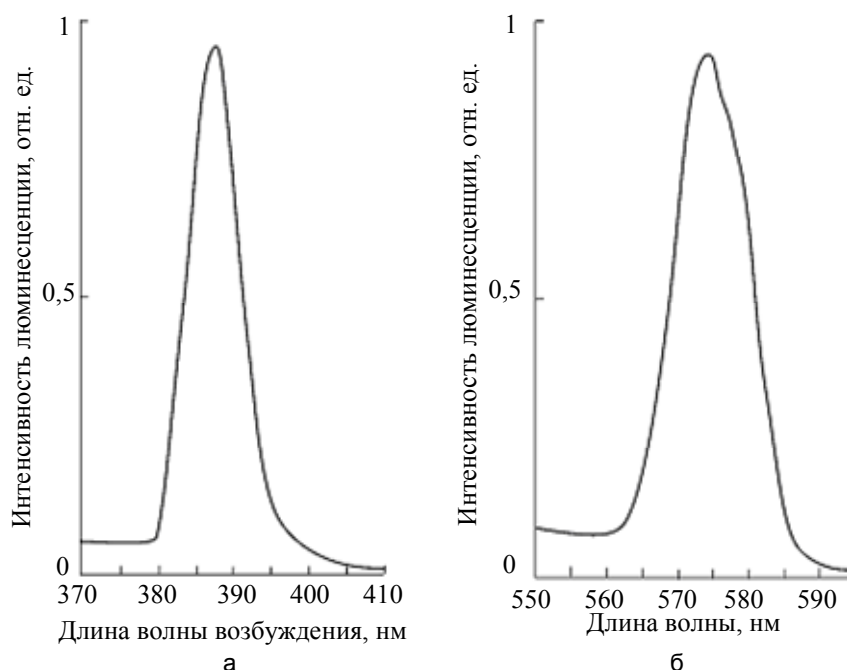


Рис. 3. Спектр возбуждения при длине волны люминесценции 570 нм (а); спектр люминесценции при длине волны возбуждения 385 нм (б) силикатного стекла, содержащего ионы одновалентной меди

При термообработке стекла при $t = 380^\circ\text{C}$ термическая диффузия ионов меди и хлора приводит к увеличению размера молекулярных кластеров $(\text{CuCl})_n$. При достижении ими критического размера, когда начинают проявляться кристаллические свойства, их люминесценция в видимой области спектра исчезает. Однако при этом в стекле происходит параллельный процесс – формирование новых молекулярных кластеров $(\text{CuCl})_n$, которые после термообработки обеспечивают люминесценцию стекла в спектральном интервале 400–500 нм.

Заключение

Представленные результаты показывают, что калиево-алюмооборатные стекла, содержащие медь, обладают яркой люминесценцией в видимой области спектра. В исходном стекле, не прошедшем термообработку, люминесценция в спектральном интервале 440–480 нм вызвана присутствием в стекле молекулярных кластеров меди Cu_n . Термообработка при $t \geq 300^\circ C$ приводит к реакциям этих молекулярных кластеров с ионами хлора и кислорода и их трансформации в кластеры вида $(CuCl)_n$ и $(Cu_2O)_n$, обеспечивающие люминесценцию в спектральных интервалах 450–500 нм и 550–600 нм.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ «Мой первый грант» на 2012–2013 годы (мол. а 12-02-31896) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (Соглашение № 14.В37.21.0169 Минобрнауки РФ).

Литература

1. Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Цехомский В.А. Низкопороговый нелинейно-оптический отклик фотохромных стекол с нанокристаллами хлорида меди // Оптический журнал. – 2008. – Т. 75. – № 12. – С. 61–65.
2. Ким А.А., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Цехомский В.А., Ширшнев П.С. Нелинейно-оптические эффекты в стеклах с нанокристаллами хлорида меди // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37. – № 9. – С. 22–28.
3. Dotsenko A.V., Glebov L.B., Tsekomsii V.A. Physics and chemistry of photochromic glasses. – N.W.: CRC Press, 1998. – 190 p.
4. Edamatsu K., Oohata G., Shimizu R., Itoh T. Generation of ultraviolet entangled photons in a semiconductor // Nature. – 2004. – V. 431. – P. 167–170.
5. Oda M., Shen M.Y., Saito M., Goto T. Photobrightening of CuBr nanocrystals in PMMA // J. of Lumin. – 2000. – V. 87–89. – P. 469–471.
6. Park S., Jeon G., Kim H., Kim I., Jang K. Thermal properties of CuCl quantum dots embedded in a aluminoborosilicate glass matrix // J. of the Korean Phys. Soc. – 2000. – V. 37. – № 3. – P. 309–312.
7. Никоноров Н.В., Цехомский В.А., Ширшнев П.С. // Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО. – 2011. – № 5 (75). – С. 23–26.
8. Vazquez-Vazquez C., Banobre-Lopez M., Mitra A., Lopez-Quintela M.A., Rivas J. Synthesis of Small Atomic Copper Clusters in Microemulsions // Langmuir. – 2009. – V. 25. – № 14. – P. 8208–8216.
9. Wei W., Lu Y., Chen W., Chen S. Wentao Wei, Yizhong Lu, Wei Chen and Shaowei Chen. One-Pot Synthesis, Photoluminescence, and Electrocatalytic Properties of Subnanometer-Sized Copper Clusters // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V. 133. – P. 2060–2063.
10. Vilar-Vidal N., Blanco M.C., Lopez-Quintela M.A., Rivas J., Serra C. Electrochemical synthesis of very stable photoluminescent copper clusters // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114. – P. 15924–15930.
11. Srikumar T., Kityk I.V., SrinivasaRao Ch., Gandhi Y., Piasecki M., Bragiel P., Ravi Kumar V., Veeraiah N. Photostimulated optical effects and some related features of CuO mixed Li 2O–Nb 2O 5–ZrO 2–SiO 2 glass ceramics // Ceramics Intern. – 2011. – V. 37. – P. 2763–2779.
12. Tervonen A., West B.R., Honkanen S. Ion-exchanged glass waveguide technology: a review // Opt. Engineering. – 2011. – V. 50. – P. 071107.
13. Gurin V.S., Alexeenko A.A., Kaparikha A.V. Fabrication and optical features of the sol-gel derived silica glasses doped with copper oxide nanoparticles and europium // Materials Lett. – 2011. – V. 65. – P. 2442–2444.

- Бабкина Анастасия Николаевна** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, студент, babkinauha@ya.ru
- Никоноров Николай Валентинович** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой, Nikonorov@oi.ifmo.ru
- Сидоров Александр Иванович** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор физ.-мат. наук, профессор, ст. научный сотрудник, aisidorov@qip.ru
- Шахвердов Теймур Азимович** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат физ.-мат. наук, вед. инженер, teimur@list.ru
- Ширшнев Павел Сергеевич** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, студент, pavel.shirshnev@gmail.com