



УДК 538.958, 535.349.4

## ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА БОРАТНЫХ СТЕКОЛ С НАНОКРИСТАЛЛАМИ ХЛОРИДА МЕДИ

А.Н. Бабкина<sup>а</sup>, К.И. Троць<sup>а</sup>, П.С. Ширшнев<sup>а</sup>, Н.В. Никоноров<sup>а</sup><sup>а</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

Адрес для переписки: babkina.anastasya@bk.ru

**Информация о статье**

Поступила в редакцию 15.11.16, принята к печати 25.12.16

doi: 10.17586/2226-1494-2017-17-1-178-181

Язык статьи – русский

**Ссылка для цитирования:** Бабкина А.Н., Троць К.И., Ширшнев П.С., Никоноров Н.В. Влияние лазерного ультрафиолетового излучения на спектральные свойства боратных стекол с нанокристаллами хлорида меди // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2017. Т. 17. № 1. С. 178–181. doi: 10.17586/2226-1494-2017-17-1-178-181

**Аннотация**

Представлены результаты исследования влияния импульсного лазерного ультрафиолетового излучения на спектральные свойства калиевоалюмоборатных стекол, активированных нанокристаллами хлорида одновалентной меди со средним размером 3,1–6,3 нм. Изучена кинетика изменений спектров экситонного поглощения нанокристаллов CuCl с увеличением длительности лазерного воздействия. Результаты исследования показали возможность индуцирования кристаллизации и увеличения среднего размера нанокристаллов с помощью лазерного излучения. Впервые получен эффект уменьшения пропускания в видимой области калиевоалюмоборатного стекла с нанокристаллами хлорида меди при воздействии импульсным лазерным излучением, который связан с образованием стабильных при комнатной температуре коллоидных центров окраски Cu<sub>n</sub><sup>0</sup>.

**Ключевые слова**

нанокристаллы, хлорид меди, экситонное поглощение, центры окраски, фотохромизм, калиевоалюмоборатное стекло

**Благодарности**

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 14-23-00136).

## EFFECT OF UV LASER ON SPECTRAL PROPERTIES OF BORATE GLASSES DOPED WITH COPPER CHLORIDE NANOCRYSTALS

A.N. Babkina<sup>a</sup>, K.I. Trots<sup>a</sup>, P.S. Shirshnev<sup>a</sup>, N.V. Nikonorov<sup>a</sup><sup>a</sup> ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

Corresponding author: babkina.anastasya@bk.ru

**Article info**

Received 15.11.16, accepted 25.12.16

doi: 10.17586/2226-1494-2017-17-1-178-181

Article in Russian

**For citation:** Babkina A.N., Trots K.I., Shirshnev P.S., Nikonorov N.V. Effect of UV laser on spectral properties of borate glasses doped with copper chloride nanocrystals. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2017, vol. 17, no. 1, pp. 178–181. doi: 10.17586/2226-1494-2016-17-1-178-181

**Abstract**

We present the results of the pulsed ultraviolet laser effect on the spectral properties of the potassium-aluminium-borate glasses doped with the copper chloride nanocrystals with the average size of 3.1–6.3 nm. We have studied the changes of the exciton absorption spectra of the CuCl nanocrystals induced by different duration of the laser exposure. The results show the possibility of the laser-induced crystallization and growth of the nanocrystals. For the first time the effect of the irreversible photochromism has been obtained in the potassium-aluminium-borate glasses doped with the copper chloride nanocrystals. The effect is associated with the formation of the temperature stable Cu<sub>n</sub><sup>0</sup> colloidal color centers.

**Keywords**

nanocrystals, copper chloride, exciton absorption, color centers, photochromism, potassium-aluminium-borate glass

**Acknowledgements**

This work was financially supported by the Russian Scientific Foundation (Agreement No.14-23-00136).

Известно [1, 2], что боросиликатные (БС) стекла, активированные нанокристаллами (НК) CuCl со средним размером более 7 нм, обладают обратимым фотохромизмом: при непрерывном воздействии излучением ультрафиолетового (УФ) диапазона при комнатной температуре их пропускание в видимой области уменьшается за счет образования центров окраски, а дальнейшее отключение активирующего излучения приводит к восстановлению исходного пропускания стекол. Композитные материалы, обладающие обратимым фотохромизмом, широко используются для защиты органов зрения от УФ и видимого излучения в условиях повышенной освещенности. В случае выделения в диэлектрической БС матрице кристаллов CuCl со средним размером более 10 нм уменьшение пропускания происходит вследствие появления полосы поглощения поверхностного плазмонного резонанса на металлических наночастицах  $\text{Cu}^0$ , максимум которой приходится на 560–580 нм [3]. При наличии в стекле кристаллов с размером порядка 7–10 нм под действием УФ излучения пропускание в видимой области уменьшается за счет выделения кластеров  $\text{Cu}_n^0$  ( $n > 13$ ), полосы поглощения которых занимают область 360–460 нм [4]. Рассмотренные в работе [5] калиевоалюмооборатные (КАБ) стекла с НК CuCl при облучении импульсным излучением с длиной волны 532 нм демонстрируют эффект нелинейно-оптического ограничения вследствие двухфотонного поглощения. До настоящего времени КАБ стекла с нанокристаллами CuCl позиционировались как устойчивые к воздействию излучения УФ диапазона [6]. В связи с этим в настоящей работе проведены исследования по влиянию импульсного лазерного УФ излучения на спектральные свойства КАБ стекол, активированных нанокристаллами CuCl.

В работе рассмотрены калиевоалюмооборатные стекла следующего состава:  $18 \text{K}_2\text{O}-29 \text{Al}_2\text{O}_3-35,4 \text{B}_2\text{O}_3-4,3 \text{SiO}_2-1,8 \text{Cu}_2\text{O}-5 \text{P}_2\text{O}_5-2,8 \text{Na}_2\text{O}-1,4 \text{Cl}-0,78 \text{F}^-$  (мас.%). Выделение в матрице стекла нанокристаллической фазы, содержащей хлорид одновалентной меди, происходило в процессе закалки после изотермической обработки (ТО) длительностью 3 ч при температурах, превышающих или равных температуре стеклования ( $T_g=654 \text{K}$ ). Облучение стекла производилось третьей гармоникой импульсного лазера на основе ИАГ:  $\text{Nd}^{3+}$  с длиной волны 355 нм, длиной импульса 9 нс, пиковой мощностью  $13,2 \text{МВт/см}^2$  и частотой 10 Гц. До и после облучения спектры поглощения образцов регистрировались при комнатной температуре и температуре кипения жидкого азота с помощью термостата (Specac), в качестве источника излучения использовалась лампа широкого спектра AvaLight-DH-S-BAL (Avantes), в качестве приемника – волоконный спектрометр AvaSpec-2048L (Avantes).

Рисунок, а, иллюстрирует влияние облучения лазерным излучением на спектры поглощения образцов КАБ стекла с различными температурами термообработок. Спектр образца (№1), прошедшего термообработку при температуре 673 К, зарегистрированный при температуре кипения жидкого азота, не содержит полос экситонного поглощения. Облучение образца №1 в течение 10 мин приводит к появлению в спектре двух полос экситонного поглощения, соответствующих нанокристаллам CuCl со средним размером 6,5 нм. В процессе облучения образца (№2) с температурой ТО 683 К происходит увеличение среднего размера кристаллов с 4,3 нм до 6,3 нм (рисунок, а). Расчет среднего размера кристаллов производится согласно методу, описанному в работе [7]. Уровень пропускания в видимой области в процессе облучения в обоих образцах уменьшается в среднем на 25%. В процессе низкотемпературной ( $T \approx T_g$ ) обработки в стекле образуются медьсодержащие кластеры, играющие роль центров кристаллизации CuCl и не обладающие экситонным поглощением. Облучение лазерным излучением инициирует процесс формирования кристаллических зародышей в случае образца №1 и их рост за счет распределенной вокруг нанокристаллической фазы в случае образца №2. Дальнейшее увеличение температуры ТО образцов КАБ стекла приводит к тому, что радиационно-индуцированные изменения спектра экситонного поглощения нанокристаллов уменьшаются. Образцы КАБ стекла, обработанные при температуре 713 К, становятся устойчивыми к воздействию УФ излучения.

На рисунке, б, представлено сравнение кинетики изменения оптической плотности КАБ стекла с НК размером 3,1 нм и коммерческого стекла марки ФХС-7 [1] на длине волны 500 нм от длительности облучения. Уровень исходной оптической плотности у стекол совпадает. Последующая выдержка облученных образцов при комнатной температуре демонстрирует временную стабильность центров окраски в КАБ стекле и релаксацию центров окраски в стекле ФХС-7 (рисунок, в).

Из работы [8] известно, что во всех исследуемых видах стекол существует возможность образования посредством облучения высокоэнергетическим излучением свободных электронов, которые восстанавливают одновалентные ионы меди до атомарного состояния. При условии большой локализации атомов меди возрастает вероятность образования молекулярных кластеров  $\text{Cu}_n^0$ . Сформированные под действием облучения центры окраски в обоих видах стекол имеют полосы поглощения в области 380–440 нм, что, согласно работе [4], совпадает с поглощением кластеров  $\text{Cu}_n^0$  ( $n > 13$ ). В работе [1] говорится, что в матрице стекла вокруг нанокристаллической фазы (НКФ) имеется некоторый переходный слой, содержащий большую концентрацию элементов НКФ по сравнению с остальной матрицей. В таком переходном слое ионы меди сильно локализованы, что является благоприятным условием для создания кластеров  $\text{Cu}_n^0$ . Стабильность центров окраски при комнатной температуре позволяет сделать вывод о наличии в КАБ стекле необратимого фотохромизма.

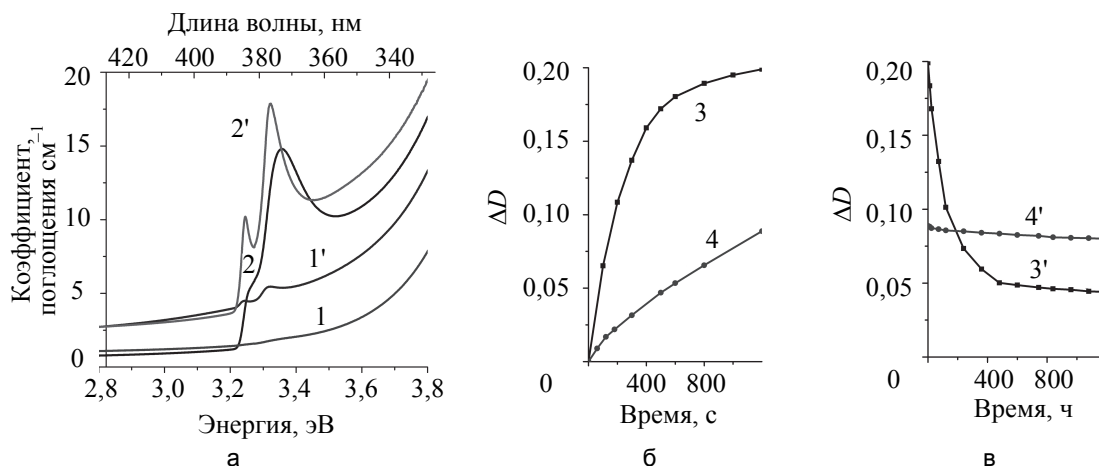


Рисунок. Спектры поглощения образцов калиевоалюмоборатного стекла (а) с температурой термообработки 673 К (1 и 1') и 683 К (2 и 2') до облучения ультрафиолетовым излучением (1 и 2) и после облучения (1' и 2'). Кинетика изменения оптической плотности  $\Delta D$  калиевоалюмоборатного стекла (3) и стекла ФХС-7 (4) на длине волны 500 нм во время облучения (б) и релаксации (в) после выключения активирующего излучения (3' и 4' для калиевоалюмоборатного стекла и стекла ФХС-7 соответственно)

В результате проведенного исследования выявлено, что облучение лазерным УФ излучением медьсодержащих КАБ стекол приводит к уменьшению пропускания стекол в видимой области спектра в соответствии с механизмом, аналогичным механизму потемнения, происходящему в фотохромных силикатных стеклах. Однако в отличие от стекол марки ФХС центры окраски  $Cu^0_n$  в КАБ стекле являются стабильными при комнатной температуре, что позволяет использовать КАБ стекло с нанокристаллами  $CuCl$  в качестве среды для оптической записи и хранения информации.

### Литература

1. Dotsenko A. V., Glebov L.B., Tsekhomsky V.A. *Physics and Chemistry of Photochromic Glasses*. NY: CRC Press, 1998. 208 p.
2. Araujo R. Influence of host glass on precipitation of cuprous halides // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998. V. 223. P. 53–56. doi: 10.1016/s0022-3093(97)00426-2
3. Sheng J., Chen S., Zhang J., Li J., Yu J. UV-light irradiation induced copper nanoclusters in a silicate glass // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. N 2. P. 1119–1122. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.10.063
4. Vázquez-Vázquez C. et al. Synthesis of small atomic copper clusters in microemulsions // *Langmuir*. 2009. V. 25. N 14. P. 8208–8216. doi: 10.1021/la900100w
5. Shirshnev P., Nikonorov M., Babkina A. et al. Copper-containing potassium-alumina-borate glass: Structure and nonlinear optical properties correlation // *Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Conf. Photonics, Optics and Laser Technology*. 2015. V. 1. P. 108–112. doi: 10.5220/0005339701080112
6. Ширишев П.С. Особенности оптических свойств калиевоалюмоборатных стекол с нанокристаллами хлоридов меди: дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб., 2013. 142 с.
7. Эфрос Ал.Л., Эфрос А.Л. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре // *Физика и техника полупроводников*. 1982. Т. 16. № 7. С. 1209–1214.
8. Bishay A. Gamma irradiation studies of some borate glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. 1961. V. 44. N 6. P. 289–296. doi: 10.1111/j.1151-2916.1961.tb15380.x

### Авторы

**Бабкина Анастасия Николаевна** – аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, babkina.anastasya@bk.ru  
**Троць Ксения Игоревна** – студент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, ksysha-t@mail.ru

### References

1. Dotsenko A. V., Glebov L.B., Tsekhomsky V.A. *Physics and Chemistry of Photochromic Glasses*. NY, CRC Press, 1998, 208 p.
2. Araujo R. Influence of host glass on precipitation of cuprous halides. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, vol. 223, pp. 53–56. doi: 10.1016/s0022-3093(97)00426-2
3. Sheng J., Chen S., Zhang J., Li J., Yu J. UV-light irradiation induced copper nanoclusters in a silicate glass. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, vol. 34, no. 2, pp. 1119–1122. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.10.063
4. Vázquez-Vázquez C. et al. Synthesis of small atomic copper clusters in microemulsions. *Langmuir*, 2009, vol. 25, no. 14, pp. 8208–8216. doi: 10.1021/la900100w
5. Shirshnev P., Nikonorov M., Babkina A. et al. Copper-containing potassium-alumina-borate glass: Structure and nonlinear optical properties correlation. *Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Conf. Photonics, Optics and Laser Technology*, 2015, vol. 1, pp. 108–112. doi: 10.5220/0005339701080112
6. Shirshnev P.S. *Osobennosti Opticheskikh Svoistv Kalievoalyumoboratnykh Stekol s Nanokristallami Khloridov Medi: Dis. Kand. Fiz.-Mat. Nauk* [Features of Optical Properties of Potassium Aluminoborate Glasses Containing Copper Chloride Nanocrystals. Dis. PhD Phys.-Math. Sci.]. St. Petersburg, 2013, 142 p.
7. Efros A.L., Efros A.L. Interband absorption of light in the semiconductor ball. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, 1982, vol. 16, no. 7, pp. 1209–1214. (In Russian)
8. Bishay A. Gamma irradiation studies of some borate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 1961, vol. 44, no. 6, pp. 289–296. doi: 10.1111/j.1151-2916.1961.tb15380.x

### Authors

**Anastasiya N. Babkina** – postgraduate, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, babkina.anastasya@bk.ru  
**Ksenya I. Trots** – student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, ksysha-t@mail.ru

**Ширшнев Павел Сергеевич** – кандидат физико-математических наук, инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, pavel.shirshnev@gmail.com

**Никоноров Николай Валентинович** – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, nikonorov@oi.ifmo.ru

**Pavel S. Shirshnev** – PhD, engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, pavel.shirshnev@gmail.com

**Nikolay V. Nikonorov** – D.Sc., Professor, Head of Chair, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, nikonorov@oi.ifmo.ru