

## Влияние галогенидов на люминесценцию молекулярных кластеров серебра в фототерморефрактивных стеклах

© В.Д. Дубровин, А.И. Игнатъев, Н.В. Никоноров, А.И. Сидоров

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики,  
197101 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: aisidorov@qip.ru

(Поступило в Редакцию 4 июня 2013 г.)

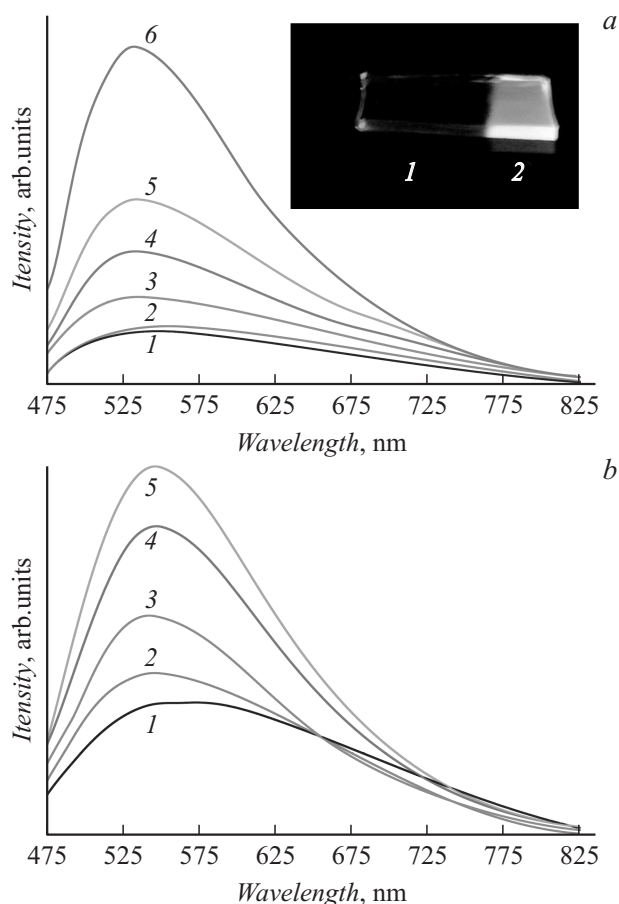
Экспериментально показано, что увеличение концентрации галогенидов натрия (NaCl, NaBr) в фототерморефрактивных стеклах приводит к увеличению интенсивности люминесценции нейтральных молекулярных кластеров серебра. Замена NaCl на NaBr при равной их концентрации приводит к длинноволновому сдвигу полосы люминесценции и увеличению ее интенсивности. Причиной возникновения данных закономерностей может быть образование молекулярных кластеров вида  $Ag_n-Hal$  ( $Hal = Cl, Br$ ) в фототерморефрактивном стекле.

Люминесцентные стекла с нейтральными молекулярными кластерами серебра [1–3] перспективны для использования в качестве спектральных преобразователей излучения в солнечной энергетике и светодиодах белого свечения. Фототерморефрактивные (ФТР) стекла [4,5], кроме перечисленных выше областей применения, могут быть использованы для записи и хранения оптической информации благодаря возможности локальной трансформации заряженных молекулярных кластеров в нейтральные с помощью УФ-облучения. Целью настоящей работы было исследование влияния концентрации NaCl и NaBr на спектральные характеристики люминесценции молекулярных кластеров серебра в ФТР-стеклах.

В работе исследовались ФТР-стекла, синтезированные в СПб НИУ ИТМО и имевшие следующий состав:  $Na_2O-ZnO-Al_2O_3-SiO_2-NaF-NaHal$  ( $Hal = Cl, Br$ ) с добавкой фотосенсибилизатора  $CeO_2$  (0.007 mol.%), восстановителя  $Sb_2O_3$  (0.04 mol.%), а также  $Ag_2O$  с концентрацией 0.065 mol.% для стекол с NaBr и 0.13 mol.% для стекол с NaCl. При этом концентрация NaBr варьировала от 0 до 1.5 mol.%, а NaCl от 0 до 2 mol.%. Выбор максимальных концентраций  $Ag_2O$  обусловлен тем, что в процессе синтеза стекла при высоких концентрациях серебра может происходить спонтанное выделение металлического серебра либо его галогенидов. Стекла синтезировались в платиновых тиглях при температуре 1450°C в печах Gero в воздушной атмосфере. Отжиг стекол после синтеза проводился при температуре 490°C с дальнейшим охлаждением по заданной программе ( $\sim 0.3^\circ C/min$ ). Температура стеклования была измерена на дифференциальном сканирующем калориметре STA6000 (Perkin-Elmer) и составила 494°C. Образцы представляли собой полированные пластины толщиной 1.5–2 mm. Непосредственно после синтеза ФТР-стекла бесцветны и имеют слабовыраженную люминесценцию в видимой области спектра. Как показано в [3], серебро в данном случае находится в стекле в виде ионов  $Ag^+$  и молекулярных ионов  $Ag_n^{m+}$  ( $n = 2-4$ ).

Для перевода заряженных молекулярных кластеров в нейтральные использовались УФ-облучение в полосу поглощения ионов  $Ce^{3+}$  и термообработка при температуре 250–400°C ниже температуры стеклования. Для УФ-облучения ФТР-стекол использовалась ртутная лампа, имеющая полосу излучения, совпадающую с полосой поглощения ионов  $Ce^{3+}$  ( $\lambda = 305-315$  nm). УФ-облучение проводилось при комнатной температуре. Вставка на рис. 1, а позволяет на качественном уровне оценить изменение интенсивности люминесценции ФТР-стекла до и после УФ-облучения. Термообработка образцов проводилась при  $t = 400^\circ C$  в течение 1–3 h в муфельных печах (Nabertherm) с программным управлением. Для измерения спектров люминесценции использовался волоконный спектрометр EPP2000-UVN-SR (StellarNet) с возбуждением люминесценции полупроводниковым лазером ( $\lambda = 405$  nm). Регистрация спектров люминесценции проводилась при комнатной температуре.

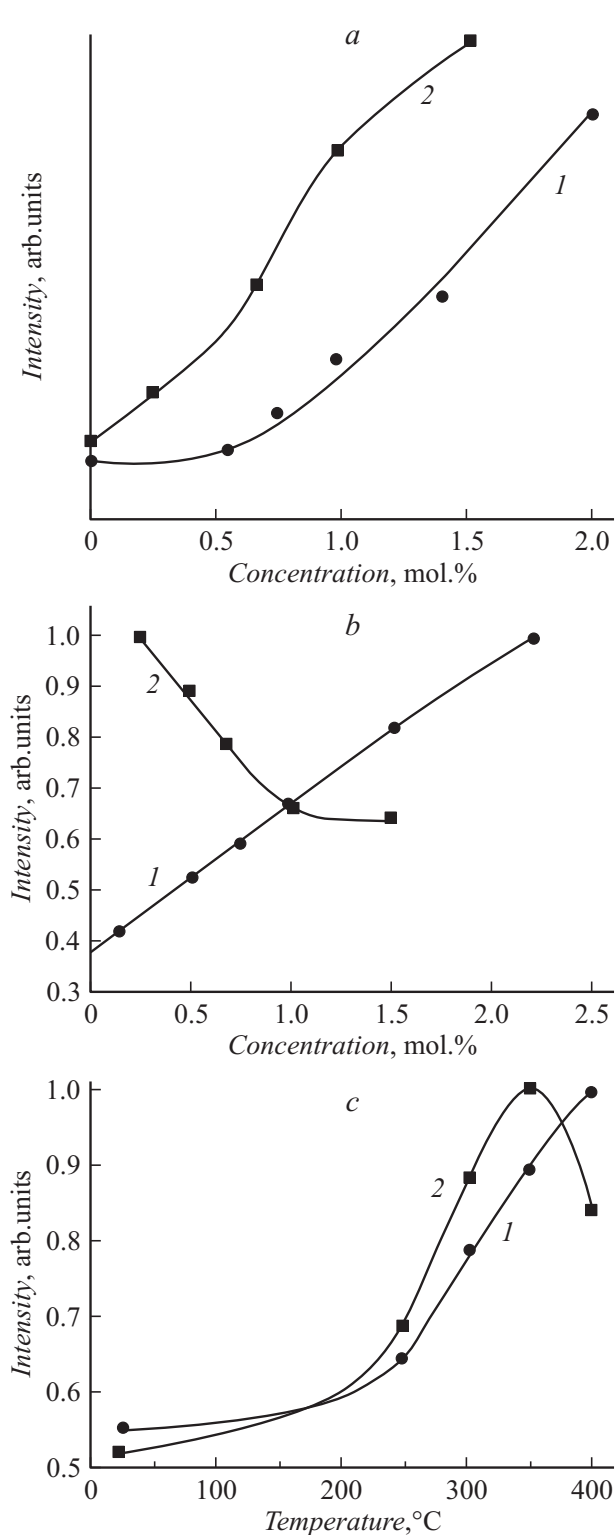
На рис. 1 показаны спектры люминесценции ФТР-стекол после УФ-облучения, содержащих различные концентрации NaCl и NaBr. Из рисунка видно, что ФТР-стекла, не содержащие NaHal ( $Hal = Cl, Br$ ), обладают широкополосной люминесценцией относительно низкой интенсивности в спектральном интервале 475–800 nm. Сопоставление с литературными данными [6–8] позволяет сделать вывод, что вклад в данные полосы люминесценции при возбуждении излучением с длиной волны 405 nm вносят в основном нейтральные молекулярные кластеры  $Ag_2$  и  $Ag_3$ . Увеличение концентрации NaHal приводит к существенному увеличению интенсивности люминесценции. Так, увеличение концентрации NaCl от 0 до 2 mol.% приводит к увеличению интенсивности люминесценции в максимуме в 6.3 раза. Увеличение концентрации NaBr от 0 до 1.5 mol.% в целом приводит к увеличению интенсивности люминесценции в максимуме в 2.7 раза. Из рис. 1 видно, что максимум полосы люминесценции для ФТР-стекол с



**Рис. 1.** Спектры люминесценции ФТР-стекло, содержащих NaCl (*a*) и NaBr (*b*) после УФ-облучения: *a* — 1 — 0, 2 — 0.52, 3 — 0.74, 4 — 1, 5 — 1.46, 6 — 2 mol.%. На вставке — фотография люминесценции образца без УФ-облучения (1) и после УФ-облучения (2); *b* — 1 — 0, 2 — 0.25, 3 — 0.66, 4 — 1, 5 — 1.5 mol.%.

NaCl приходится на  $\lambda = 530$  nm, а стекло с NaBr — на  $\lambda = 545$  nm. Стоит также отметить, что интенсивность люминесценции ФТР-стекло с NaBr выше, чем стекло с NaCl при равной их концентрации.

На рис. 2, *a* показаны зависимости интенсивности люминесценции в максимуме для ФТР-стекло от концентрации галогенидов после УФ-облучения. Из рисунка видно, что для ФТР-стекло с NaCl имеется пороговая концентрация галогенида, равная примерно 0.5 mol.%, начиная с которой происходит рост интенсивности люминесценции. Для ФТР-стекло с NaBr пороговая концентрация отсутствует либо не превышает 0.25 mol.%. При концентрациях NaBr в ФТР-стекле, превышающих 1 mol.%, увеличение интенсивности люминесценции замедляется. Это связано с тем, что при таких концентрациях NaBr в стекле уже в процессе его синтеза могут формироваться нанокристаллы AgBr, которые увеличивают коэффициент поглощения стекла на длине волны возбуждения и уменьшают интенсивность люминесценции. Кроме того, введение в стекло NaCl или NaBr с концентрациями,



**Рис. 2.** *a* — зависимости интенсивности люминесценции стекло с NaCl (1), NaBr (2) от концентрации галогенидов после УФ-облучения; *b* — зависимости нормированной интенсивности люминесценции стекло с NaCl (1) и NaBr (2) от концентрации галогенидов после УФ-облучения и термообработки при температуре 400°C в течение 1 h; *c* — зависимости нормированной интенсивности люминесценции стекло с NaCl (1) и NaBr (2) от температуры термообработки (1 h) после УФ-облучения для концентрации галогенидов 1.5 mol.%.

превышающими 2 mol.%, препятствует процессу стеклообразования и повышает вероятность формирования кристаллической фазы, например, в виде нанокристаллов NaI, что приводит к резкому увеличению рассеяния в стекле и уменьшению его прозрачности.

На рис. 2, *b* показаны зависимости нормированной интенсивности люминесценции стекол с NaCl и NaBr от концентрации галогенидов после УФ-облучения и термообработки при температуре 400°C в течение 1 h. Из рисунка видно, что в стеклах, содержащих NaCl, увеличение концентрации галогенида приводит к увеличению интенсивности люминесценции после термообработки по закону, близкому к линейному. В стеклах, содержащих NaBr, наблюдается иная картина: с ростом концентрации галогенида интенсивность люминесценции уменьшается. Причем при концентрации NaBr более 1 mol.% зависимость выходит на насыщение.

На рис. 2, *c* показаны зависимости нормированной интенсивности люминесценции стекол с NaCl и NaBr от температуры термообработки после УФ-облучения для концентрации галогенидов 1.5 mol.%. Из рисунка видно, что термообработка стекол при температуре более 200°C приводит к существенному увеличению интенсивности люминесценции. Однако для стекол с NaBr при температуре термообработки выше 350°C начинается тушение люминесценции. Термообработка стекол, содержащих NaCl, вблизи температуры стеклования (494°C) либо при более высоких температурах приводит к тушению люминесценции.

Таким образом, увеличение концентрации галогенидов в серебросодержащих стеклах приводит к увеличению интенсивности люминесценции молекулярных кластеров серебра. Может быть предложено два механизма, приводящих к возникновению подобно эффекта. Во-первых, увеличение концентрации галогенидов может приводить к увеличению неоднородностей в стекле в виде разрывов сетки стекла. В этом случае улучшаются условия для диффузии атомов серебра в стекле при термообработке и улучшаются условия для образования нейтральных молекулярных кластеров серебра, а следовательно, увеличивается их концентрация. На это, в частности, указывает увеличение коэффициента поглощения ФТР-стекла в спектральном интервале 350–450 nm при увеличении концентрации галогенидов. Во-вторых, отрицательные ионы галогенов в стекле могут присоединяться к положительно заряженным молекулярным кластерам серебра, образуя нейтральный молекулярный кластер вида  $Ag_n-Hal$ . Возможность формирования стабильных молекулярных кластеров  $Ag_n-Cl$  ( $n = 2-7$ ) методами численного моделирования показана в работе [9]. Как видно из вставки на рис. 1, *a*, перевод молекулярных кластеров серебра из заряженного в нейтральное состояние существенно повышает интенсивность их люминесценции. На то, что в ФТР-стекле, по крайней мере, часть молекулярных кластеров имеет вид  $Ag_n-Hal$ , указывает тот факт, что замена в стекле ионов Cl на ионы Br приводит

к спектральному сдвигу полосы люминесценции и изменению ее интенсивности. Увеличение интенсивности люминесценции ФТР-стекол с ионами Br по сравнению с ФТР-стеклами, содержащими ионы Cl, может быть связано с тем, что молекулярные кластеры  $Ag_n-Br$  имеют большую силу осциллятора, чем молекулярные кластеры  $Ag_n-Cl$ . Увеличение интенсивности люминесценции при увеличении температуры термообработки вызвано тем, что в результате термической диффузии ионов и атомов серебра и ионов галогена формируются новые молекулярные кластеры, что приводит к увеличению их концентрации. Тушение люминесценции в стеклах с NaBr после термообработки связано с образованием в стекле нанокристаллов бромида серебра, которые не имеют полос люминесценции в данной области спектра, но увеличивают коэффициент поглощения. Тушение люминесценции в стеклах с NaCl после термообработки вблизи или выше температуры стеклования происходит из-за образования в стекле нанокристаллов серебра с оболочкой из NaF-AgCl, которые в ФТР-стеклах не обладают люминесценцией [3]. Так как молекулярные кластеры серебра являются центрами зародышеобразования и роста нанокристаллов серебра, то такая термообработка приводит к уменьшению концентрации молекулярных кластеров серебра в стекле или к их полному исчезновению.

Работа выполнена при поддержке ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг. (Соглашение Минобрнауки РФ № 14.B37.21.0169, 14.132.21.1689).

## Список литературы

- [1] Kuznetsov A.S., Tikhomirov V.K., Moshchalkov V.V. // *Mat. Lett.* 2013. Vol. 92. P. 4–6.
- [2] Колобкова Е.В., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Шахвердов Т.А. // *Опт. и спектр.* 2013. Т. 114. Вып. 2. С. 260–264.
- [3] Игнатьев А.И., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Шахвердов Т.А. // *Опт. и спектр.* 2013. Т. 114. Вып. 5. С. 838–844.
- [4] Кучинский С.А., Никоноров Н.В., Панышева Е.И., Саввин В.В., Туниманова И.В. // *Опт. и спектр.* 1991. Т. 70. Вып. 6. С. 1296–1300.
- [5] Silver nanoparticles / Ed. by D.P. Perez. Vukovar: In-Tech, Croatia, 2010. 334 p.
- [6] Fedrigo S., Harbich W., Buttet J. // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 99. N 8. P. 5712–5717.
- [7] Felix C., Sieber C., Harbich W., Buttet J., Rabin I., Schulze W., Ertl G. // *Chem. Phys. Lett.* 1999. Vol. 313. N 1. P. 105–109.
- [8] Zheng W., Kurobori T. // *J. Lumin.* 2011. Vol. 131. N 1 P. 36–40.
- [9] Zhao S., Li Z.-H., Wang W.-N., Fan K.-N. // *J. Chem. Phys.* 2005. Vol. 122. N 14. P. 144 701.