

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 546.57, 535.015

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И СЕРЕБРА НА ОБРАЗОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В СИЛИКАТНЫХ СТЁКЛАХ ПОСЛЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ

© 2015 г. В. В. Голубков, доктор физ.-мат. наук; А. И. Игнатъев;
Н. В. Никоноров, доктор физ.-мат. наук; А. И. Сидоров, доктор физ.-мат. наук;
А. О. Трофимов, студент; В. А. Цехомский, доктор хим. наук

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

E-mail: aisidorov@qip.ru

Рассмотрено влияние рентгеновского облучения на образование кластеров серебра на основе спектрально-люминесцентных исследований. Увеличение дозы рентгеновского облучения приводит к увеличению оптической плотности исследуемых стёкол в области 300–450 нм и появлению полосы поглощения в области 300 нм в случае стёкол, содержащих Na^+ . Замена Na^+ на Li^+ приводит к существенному увеличению поглощения в области 250–300 нм, а замена Na^+ на K^+ – к смещению полосы поглощения в область 313 нм. Во всех исследованных стёклах после рентгеновского облучения наблюдалась интенсивная люминесценция в области 450–820 нм. Полученные результаты объяснены с учётом изменения структуры стекла и физико-химических свойств при введении различных щелочных оксидов. Анализ люминесцентных свойств исследованных стёкол позволил сделать предположение об образовании отрицательно заряженных кластеров серебра и комплексов вида $\text{Ag}_n\text{-Me}$, где $\text{Me} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$.

Ключевые слова: силикатное стекло, люминесценция, поглощение, кластер серебра.

Коды OCIS: 160.4236, 300.0300

Поступила в редакцию 16.05.2014

Введение

Стёкла, содержащие серебро, находят широкое применение при создании функциональных оптических материалов для устройств оптики и фотоники [1–3]. В зависимости от условий синтеза стекла и последующей обработки серебро может находиться в стекле в виде ионов Ag^+ , заряженных молекулярных кластеров Ag_n^{m+} , атомов Ag^0 , нейтральных молекулярных кластеров Ag_n или наночастиц [1, 4]. Например, в стёклах, содержащих серебро и фотосенсибилизатор – ионы церия Ce^{3+} , ультрафиолетовое (УФ) облучение приводит к переводу молекулярных кластеров серебра из заряженного в нейтральное состояние, в котором последние обладают интенсивной люминесценцией в ви-

димой области спектра [4–6]. Образование в стекле свободных электронов, необходимых для подобной трансформации, может быть обеспечено и при использовании других ионизирующих излучений – рентгеновского, гамма-излучения, синхротронного и пучков ускоренных ионов [7–9]. Воздействие ионизирующих излучений приводит к разрыву химических связей в матрице стекла и появлению большого количества структурных дефектов. Типы структурных дефектов в стёклах и их оптические и электронные свойства подробно изучены в работах [10–16]. Известно, что ионы щелочных металлов являются источниками катионных вакансий, являющихся, в основном, дырочными центрами при облучении ионизирующим излучением. Что же касается Ag^+ , то он может

замещать ионы щелочных металлов, но это замещение зависит от природы и ионного радиуса щелочного иона.

Очевидно, что взаимное влияние структурных дефектов и ионов щелочных металлов и серебра должно сказываться на оптических характеристиках стекла. Однако до настоящего времени такое влияние подробно не изучалось.

Поэтому в настоящей работе были поставлены задачи исследования влияния ионов щелочных металлов и серебра на образование структурных дефектов в силикатных стёклах и на их оптические свойства после рентгеновского облучения.

Методика экспериментов

Для проведения исследований использовались силикатные стёкла с ионами серебра, изготовленные в СПб Университете ИТМО. Стёкла синтезировались в платиновых тиглях при температуре 1450 °С с перемешиванием расплава платиновой мешалкой в воздушной атмосфере. Отжиг проводился при температуре 490 °С с дальнейшим охлаждением по заданной программе (около 0,3 град/мин). Температура стеклования была измерена на дифференциальном сканирующем калориметре STA6000 (*Perkin-Elmer*) и составляла 494 °С. Образцы представляли собой полированные пластины толщиной 1,5–2 мм.

Исследовались образцы стёкол следующей системы: $\text{Me}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MeF}-\text{MeCl}$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) с добавками CeO_2 (0,02 мас %) и Ag_2O (0,24 мас %). Контрольный образец с $\text{Me} = \text{Na}$ не содержал добавок Ag_2O . Рентгеновское облучение осуществлялось на установке ДРОН (CuK_α , 30 кВ, 20 мА) при комнатной температуре в течение 10–30 мин. Термообработка образцов проводилась при температуре $t = 200$ °С в муфельных печах (*Nabertherm*) в течение 1–2 ч. Необходимо отметить, что температура термообработки существенно ниже температуры стеклования исследованных стёкол.

Спектры оптического поглощения образцов стёкол регистрировались в спектральной области 200–1000 нм при использовании спектрофотометра *Lambda 650* (*Perkin-Elmer*) с шагом 1 нм. Спектры оптической плотности регистрировались при комнатной температуре. Для измерения спектров люминесценции использовался волоконный спектрометр EPP2000-UVN-SR (*StellarNet*) с возбуждением люминес-

ценции полупроводниковым лазером с длиной волны излучения 405 нм. Измерение спектров люминесценции проводилось при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры оптической плотности стекла с ионами Na^+ , не содержащего ионы Ag^+ , до и после рентгеновского облучения. Полоса поглощения на длине волны $\lambda = 310$ нм связана с поглощением ионами Ce^{3+} [1]. Из рисунка видно, что облучение приводит к существенному увеличению оптической плотности в спектральном диапазоне 230–600 нм, что является результатом наложения нескольких полос поглощения. Причиной этого являются ионизация компонентов матрицы стекла с образованием электронов и дырок, а также разрыв химических связей матрицы стекла с образованием нескольких типов заряженных и нейтральных структурных дефектов. Сопоставление с литературными данными [10–16] позволяет сделать вывод, что увеличение поглощения в спектральном интервале 230–250 нм связано с увеличением концентрации структурных дефектов вида $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}\cdot$ (*peroxide radical*), $\equiv\text{Si}\cdot$ (E' -центры) и $\equiv\text{Si}-\text{O}^--\text{Na}^+$ (*silanulates*, L-центры). Увеличение оптической плотности в спектральном интервале 300–350 нм может быть связано с поглощением дефектами – ловушками электронов (*e-trapped centers*, ET-центры [9–11]). Полосы поглощения в спектральном интервале 400–600 нм вызваны увеличением концентрации структурных дефектов типа немос-

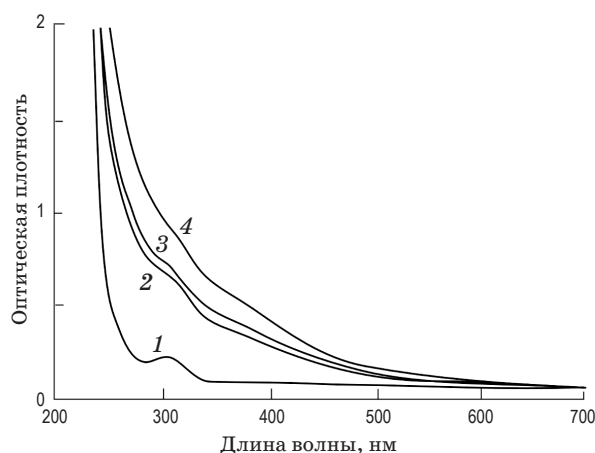


Рис. 1. Спектры оптической плотности стекла с ионами натрия, не содержащего ионы серебра, до рентгеновского облучения (1), после облучения в течение 10 (2), 15 (3), 30 мин (4).

тикового кислорода с захваченными дырками $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ (*non-bridging oxygen hole center*, NBOH-центры [10–12, 15, 16]). Кроме того, учитывая сложный состав исследованных стёкол, можно ожидать образование дефектов на $[\text{AlO}_{4/2}]$ и $[\text{ZnO}_{4/2}]^{2-}$.

Рентгеновское облучение стекла, содержащего ионы натрия и серебра, приводит к существенному (более чем в 3 раза) увеличению поглощения в спектральном интервале 300–450 нм по сравнению со стеклом, не содержащим серебро (рис. 2а). Повышение дозы облучения сопровождается увеличением поглощения в указанном спектральном интервале. При этом на спектре появляется выраженная полоса поглощения вблизи $\lambda = 300$ нм. Вклад в эту полосу поглощения вносят L-центры вида $\equiv\text{Si}-\text{O}^--\text{Ag}^+$, а также ионы и нейтральные атомы серебра [17, 18]. Увеличение поглощения в спектральном

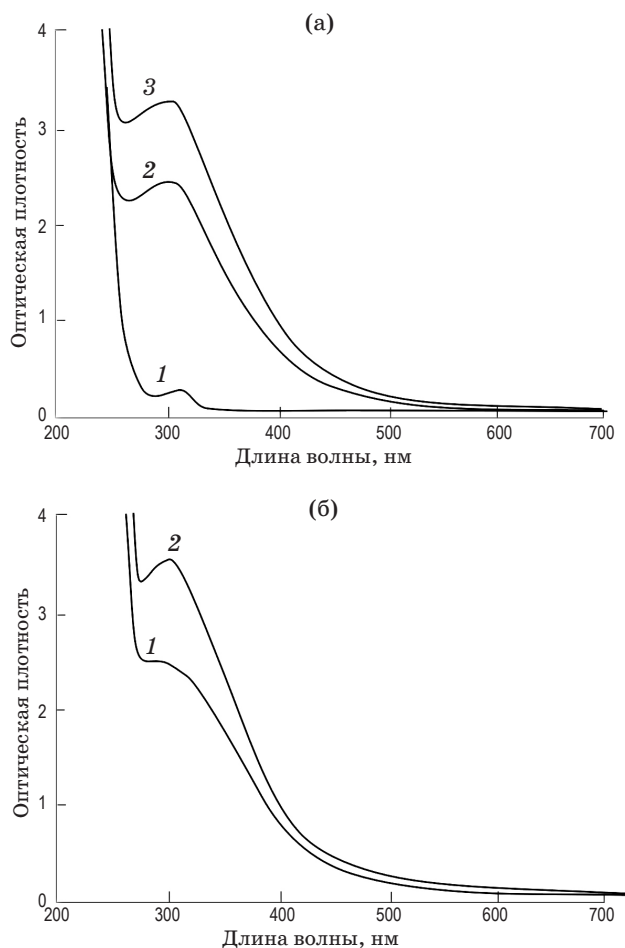


Рис. 2. Спектры оптической плотности стекла с ионами натрия и серебра после рентгеновского облучения (а: 1 – до облучения, 2 – после облучения в течение 10, 3 – 30 мин) и термообработки при 200 °С в течение 1 ч (б: 1 – после облучения в течение 15, 2 – 30 мин).

интервале 350–450 нм вызвано поглощением нейтральными молекулярными кластерами серебра вида Ag_2 и Ag_3 [17, 18], а также дефектами вида NBOH-центров. Присутствие молекулярных кластеров серебра в стекле после рентгеновского облучения подтверждается появлением интенсивной люминесценции в видимой области спектра в облучённых зонах стекла при возбуждении люминесценции излучением с длиной волны 405 нм (см. ниже).

На рис. 2б приведены спектры оптической плотности облучённых стёкол с Na^+ и Ag^+ после термообработки при $t = 200$ °С в течение 1 ч. Из рисунка видно, что термообработка стекла, облучённого в течение 30 мин, слабо влияет на спектр оптической плотности (ср. рис. 2а и 2б). Термообработка стекла, облучённого в течение 15 мин, приводит к сглаживанию полосы поглощения вблизи $\lambda = 300$ нм. Причиной этого может быть термический распад L-центров и перераспределение электронов в стекле с увеличением концентрации атомарного серебра и уменьшением концентрации ионов Ag^+ , имеющих более интенсивную полосу поглощения, чем Ag^0 [17, 18].

На рис. 3а приведены спектры оптической плотности стёкол с Li^+ и Ag^+ после рентгеновского облучения. Из рисунка видно, что замена ионов Na^+ на ионы Li^+ приводит к существенному увеличению поглощения в спектральном интервале 250–320 нм (ср. с рис. 2а). При этом максимум поглощения вблизи $\lambda = 300$ нм выражен слабее, чем в стёклах с ионами Na^+ . Причиной увеличения поглощения может быть как увеличение концентрации структурных дефектов типа ET-центров и L-центров, так и увеличение силы осцилляторов в L-центрах вида $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Li}$ и $\equiv\text{Si}-\text{O}^--\text{Li}^+$. Термообработка при $t = 200$ °С в течение 1 ч приводит к увеличению поглощения в спектральном интервале 270–310 нм и уменьшению поглощения в спектральном интервале 330–480 нм (рис. 3б). При увеличении продолжительности термообработки эта тенденция сохраняется. Данный эффект может быть вызван перераспределением электронов между ET-центрами и NBOH-центрами.

На рис. 4а представлены спектры оптической плотности стёкол с ионами K^+ и Ag^+ после рентгеновского облучения. Сравнение рис. 4а, 2а и 3а показывает, что в стёклах, содержащих калий, максимум полосы поглощения сдвигается с $\lambda = 300$ нм на $\lambda = 313$ нм, а его амплитуда

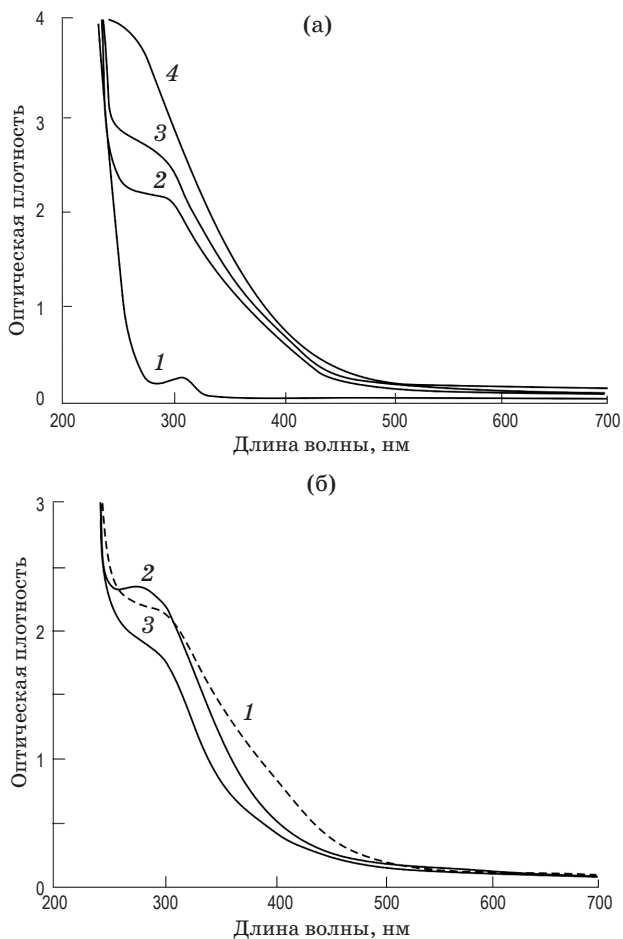


Рис. 3. Спектры оптической плотности стекла с ионами лития и серебра после рентгеновского облучения (а: 1 – до облучения, 2 – после облучения в течение 10, 3 – 15, 4 – 30 мин) и после рентгеновского облучения в течение 10 мин с термообработкой при 200 °С (б: 1 – до термообработки, 2 – после термообработки в течение 1, 3 – 2 ч).

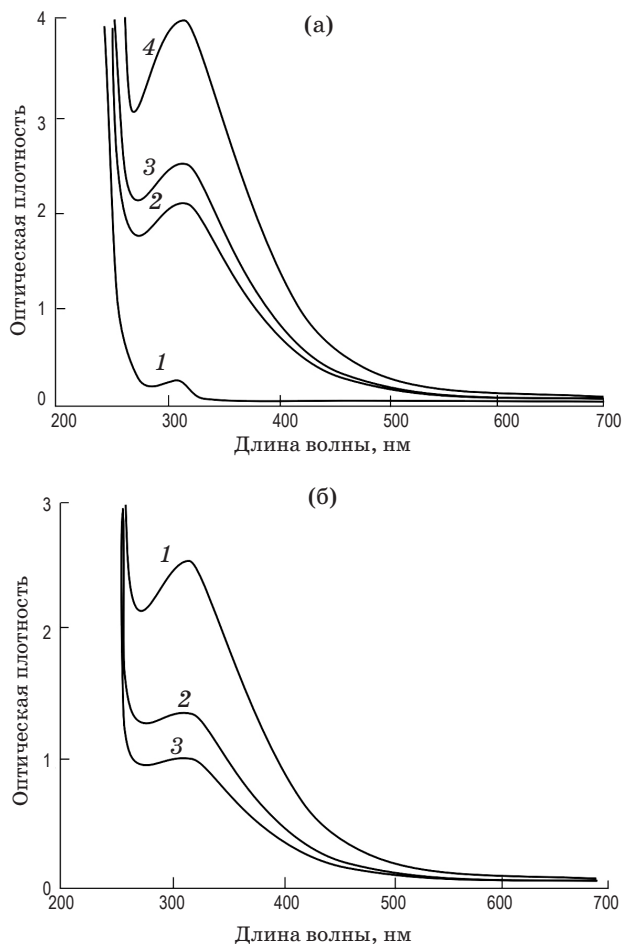


Рис. 4. Спектры оптической плотности стекла с ионами калия и серебра после рентгеновского облучения (а: 1 – до облучения, 2 – после облучения в течение 10, 3 – 15, 4 – 30 мин) и после рентгеновского облучения в течение 10 мин с термообработкой при 200 °С (б: 1 – до термообработки, 2 – после термообработки в течение 1, 3 – 2 ч).

возрастает. Это указывает на возможное образование комплексов вида «ЕТ-центр + ион щелочного металла». Поглощение в спектральном интервале 400–500 нм мало отличается от поглощения в стеклах, содержащих литий и натрий. Отсюда можно сделать вывод, что замена ионов щелочных металлов слабо влияет на концентрацию НВОН-центров.

Спектры люминесценции образцов стёкол с ионами щелочных металлов и Ag^+ после рентгеновского облучения приведены на рис. 5. Из рисунка видно, что полосы люминесценции при возбуждении излучением с $\lambda = 405$ нм лежат в спектральном диапазоне 450–820 нм с максимумами в области 480–530 нм. Замена иона щелочного металла приводит к спектральному сдвигу и изменению ширины полос

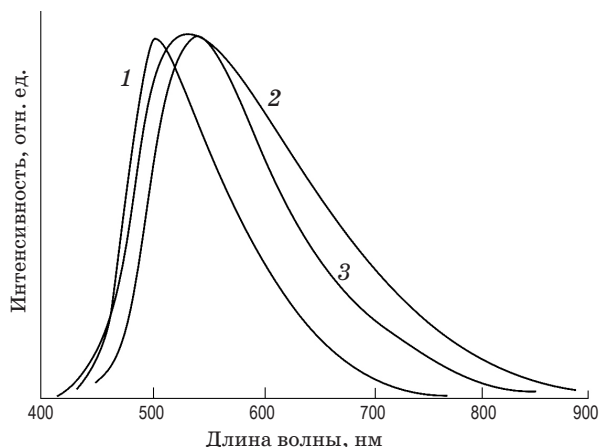


Рис. 5. Спектры люминесценции стёкол с ионами щелочных металлов (1 – с Li^+ , 2 – с Na^+ , 3 – с K^+) и серебра после рентгеновского облучения в течение 30 мин. Длина волны возбуждения люминесценции 405 нм.

люминесценции. Известно [4], что в стёклах исследуемой системы серебро исходно находится в виде ионов молекулярных кластеров, имеющих слабую люминесценцию в видимой области спектра. Перевод молекулярных кластеров из заряженного в нейтральное состояние приводит к существенному увеличению интенсивности люминесценции в видимой области спектра. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что свободные электроны, возникающие при рентгеновском облучении, переводят молекулярные кластеры серебра из заряженного в нейтральное состояние. Сопоставление спектров люминесценции с литературными данными [17–19] позволяет сделать вывод, что при возбуждении излучением с длиной волны 405 нм вклад в коротковолновую область полос люминесценции вносят нейтральные молекулярные кластеры Ag_4 , в центральную область полос – молекулярные кластеры Ag_2 , а в длинноволновую область – молекулярные кластеры Ag_3 . В то же время из рис. 5 видно, что ионы щелочных металлов оказывают влияние на спектральное положение и ширину полос люминесценции. Как показано в работах [20–24] методами численного моделирования, молекулярные кластеры серебра могут образовывать стабильные заряженные и нейтральные комплексы вида Ag_n-X ($n = 2-7$, $X = H, O, Cl, CO, Hg$). Поэтому можно предположить, что в исследованных в настоящей работе стёклах возможно образование комплексов вида Ag_n-Me , где $Me = Li^+, Na^+, K^+$. Последний вывод согласуется с точкой зрения авторов настоящей статьи, высказанной в работе [25], что при рентгеновском облучении в условиях высокой концентрации индуцированных электронов и дырочных центров могут образовываться не только кластеры Ag_n , но и отрицательно заряженные кластеры [26, 27]. Отрицательно заряженные кластеры серебра притягивают к себе положительно заряженные ионы Ag^+, Li^+, Na^+, K^+ . Наибольшей подвижностью обладают ионы Ag^+ . Частичная замена Na^+ на Li^+ приводит к резкому сниже-

нию коэффициента диффузии как в результате уменьшения концентрации Na_2O , так и за счёт эффекта двух щелочей [28]; в чисто натриевых стёклах, содержащих Al_2O_3 , наблюдается относительно высокий коэффициент диффузии ионов натрия [28, 29] и, по-видимому, серебра. В калиевых стёклах можно ожидать снижение коэффициента диффузии одновалентных ионов. Вместе с тем есть основания полагать образование в этих стёклах комплексов $[ZnO_{4/2}]^{2-}$. В таком комплексе отрицательный заряд компенсируют два щелочных иона или $(2Ag^+)$, следовательно, при радиационном облучении в калиевых стёклах могут возникать кластеры Ag_2 .

Выводы

Представленные результаты показывают, что ионы щелочных металлов и серебра оказывают существенное влияние на образование и оптические свойства структурных дефектов в силикатном стекле после рентгеновского облучения. Увеличение дозы рентгеновского облучения приводит к увеличению оптической плотности исследуемых стёкол в области 300–450 нм и появлению полосы поглощения в области 300 нм в случае стёкол, содержащих Na^+ . Замена Na^+ на Li^+ приводит к существенному увеличению поглощения в области 250–300 нм, а замена Na^+ на K^+ – к смещению полосы поглощения в область 313 нм. Во всех исследованных стёклах после рентгеновского облучения наблюдалась интенсивная люминесценция в области 450–820 нм. Полученные результаты объяснены с учётом изменений структуры стекла и физико-химических свойств при введении различных щелочных оксидов. Анализ люминесцентных свойств исследованных стёкол позволил сделать предположение об образовании отрицательно заряженных кластеров серебра и образовании комплексов вида Ag_n-Me , где $Me = Li^+, Na^+, K^+$.

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке Российского Научного Фонда (соглашение № 14-23-00136).

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. Silver nanoparticles / Ed. by Perez D.P. Vukovar: In-Tech, 2010. 334 p.
2. Encyclopedia of smart materials. V. 2. / Ed. by Schwartz M. N.Y.: John Willey & Sons, Inc., 2002. 1176 p.
3. Афанасьев В.П., Васильев В.Н., Игнатьев А.И., Колобкова Е.В., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Цехомский В.А. Новые люминесцентные стекла и стеклокерамики и перспективы их использования в тонкопленочной солнечной энергетике // Оптический журнал. 2013. Т. 80. № 10. С. 69–79.
4. Dubrovin V.D., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Shakhverdov T.A., Agafonova D.S. Luminescence of silver molecular clusters in photo-thermo-refractive glasses // Opt. Mater. 2014. V. 36. P. 753–759.
5. Игнатьев А.И., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Шахвердов Т.А. Влияние ультрафиолетового облучения и термообработки на люминесценцию молекулярных кластеров серебра в фототерморефрактивных стёклах // Опт. и спектр. 2013. Т. 114. № 5. С. 838–844.
6. Агафонова Д.С., Егоров В.И., Игнатьев А.И., Сидоров А.И. Влияние ультрафиолетового облучения и температуры на люминесценцию молекулярных кластеров серебра в фототерморефрактивных стёклах // Оптический журнал. 2013. Т. 80. № 8. С. 51–56.
7. de Lamaestre E.R., Béa H., Bernas H., Belloni J., Marignier J.L. Irradiation-induced Ag nanocluster nucleation in silicate glasses: Analogy with photography // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 205431-1–205431-8.
8. Isaji T., Wakasugi T., Fukumi K., Kadono K. Reversible redox and clusterization of silver in glasses by X-ray irradiation and heat treatment: Mechanism of photochromic behavior of halogen-free silver-doped glass // Chem. Phys. Lett. 2012. V. 371. P. 72–78.
9. Eichelbaum M., Rademann K., Hoell A., Tatchev D.M., Weigel W., Stoberand R., Pacchioni G. Photoluminescence of atomic gold and silver particles in soda-lime silicate glasses // Nanotechn. 2008. V. 19. № 13. P. 135701-1–135701-5.
10. Treatise on materials science and technology (Glass II) / Ed. by Tomozawa M., Doremus R.H. N.Y.: Academic Press, 1979. V. 17. 375 p.
11. Defects in SiO₂ and related dielectrics: Science and technology / Ed. by Pacchioni G., Skuja L., Griscom D.L. Berlin: Springer Link, 2000. V. 2. 624 p.
12. Jiang L., Sheng J. Solarization of silver-doped soda-lime silicate glass containing X-ray induced color centers // Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 5177–5180.
13. Griscom D.L., Mizuguchi M. Determination of the visible range optical absorption spectrum of peroxy radicals in gamma-irradiated fused silica // Non-Cryst. Sol. 1998. V. 239. P. 66–77.
14. Trukhin A.N. Solids localized states in wide-gap glasses. Comparison with relevant crystals // Non-Cryst. Sol. 1995. V. 189. P. 1–15.
15. Antonietti J.-M., Michalski M., Heiz U., Jones H., Lim K.H., Rosch N., Del Vitto A., Pacchioni G. Optical absorption spectra of gold atoms deposited on SiO₂ from cavity ring down spectroscopy // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 213402-1–213402-4.
16. Del Vitto A., Pacchioni G., Lim K.H., Rosch N., Antonietti J.-M., Michalski M., Heiz U., Jones H. Gold atoms and dimers on amorphous SiO₂: Calculation of optical properties and cavity ring down spectroscopy measurements // Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 19876–19884.
17. Fedrigo S., Harbich W., Buttet J. Optical response of Ag₂, Ag₃, Au₂, and Au₃ in argon matrices // Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 5712–5717.
18. Zheng W., Kurobori T. Assignments and optical properties of X-ray-induced color centers in blue and orange radiophotoluminescent silver-activated glasses // Luminesc. 2011. V. 131. P. 36–40.
19. 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.
20. Zhao S., Liu Z.-P., Li Z.-H., Wang W.-N., Fan K.-N. Density functional study of small neutral and charged silver cluster hydrides // Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 11537–11542.
21. Zhou J., Li Z.-H., Wang W.-N., Fan K.-N. Density functional study of the interaction of carbon monoxide with small neutral and charged silver clusters // Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 7167–7172.
22. Zhao S., Li Z.-H., Wang W.-N., Fan K.-N. Density functional study of the interaction of chlorine atom with small neutral and charged silver clusters // Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 144701-1–144701-6.

23. Zhou J., Li Z.-H., Wang W.-N., Fan K.-N. Density functional study of the interaction of molecular oxygen with small neutral and charged silver clusters // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 421. P. 448–452.
24. Sun L., Zhang A., Su S., Wang H., Liu J., Xiang J. A DFT study of the interaction of elemental mercury with small neutral and charged silver clusters // Chem. Phys. Lett. 2011. V. 517. P. 227–233.
25. Kochetkov D.A., Nikonorov N.V., Sycheva G.A., Tsekhomskii V.A. The effect of gold nanoparticles on crystallization processes in photostructured lithium-silicate glass // Glass Phys. Chem. 2013. V. 39. № 4. P. 351–357.
26. Nagata S., Kawai T., Hirai T. Energy transfer from CsI host lattice to Ag-centers in CsI:Ag-crystals // Opt. Mater. 2013. V. 35. P. 1257–1260.
27. Pedersen D.B., Wang S. Real-time experiments on the spontaneous restructuring of self-assemblies of naked Ag nanoparticle anions: How close can two nanoparticles get? // Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 3258–3265.
28. Мазурин О.В. Электрические свойства стекла. Л.: Госхимиздат, 1962. 162 с.
29. Цехомский В.А., Мазурин О.В., Евстропьев К.К. К вопросу о природе проводимости алюмосиликатных стёкол // ФТТ. 1963. Т. 5. № 2. С. 586–589.