

© 2012 г. **ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА  
В ФОТО-ТЕРМО-РЕФРАКТИВНЫХ СТЕКЛАХ**

Д.С. Агафонова\*, аспирант; В.И. Егоров\*\*, аспирант; А.И. Игнатъев\*\*;  
А.И. Сидоров\*\*, доктор физ.-мат. наук

\* Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет  
им. В.И. Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ», г. Санкт-Петербург

\*\* Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет инфор-  
мационных технологий, механики и оптики, г. Санкт-Петербург

E-mail: aisidorov@qip.ru

Представлены экспериментальные результаты исследования влияния температуры на люминесценцию молекулярных кластеров серебра в фото-термо-рефрактивных стеклах. Показано, что после ультрафиолетового облучения в полосу поглощения ионов церия в стеклах возникает интенсивная и широкополосная люминесценция в видимой области спектра. Люминесцентными центрами, ответственными за эту люминесценцию, являются нейтральные атомы и нейтральные молекулярные кластеры серебра. Термообработка при температуре 350 °С приводит к 10-кратному увеличению интенсивности люминесценции. С увеличением температуры образца от 25 до 200 °С интенсивность люминесценции уменьшается в 10 раз. Приведена температурная зависимость нормированной интенсивности люминесценции для волокна с серебром, введенным методом ионного обмена.

**Ключевые слова:** люминесценция, молекулярные кластеры, фото-термо-рефрактивные стекла

Коды OCIS: 060.2270, 060.2290, 060.2300.

Поступила в редакцию 11.03.2013.

### Введение

Интерес к люминесцентным свойствам атомарного и молекулярного серебра возник в середине 60-х годов XX века и сохраняется до настоящего времени. Это вызвано не только потребностью фундаментального исследования изменения свойств вещества при переходе от атомарного состояния к нанокристаллу, но и возможностью практического применения молекулярных кластеров металлов в фотонике, наноэлектронике, сенсорике, биологии и химии [1, 2]. Спектры поглощения и люминесценции молекулярных ионов и молекулярных кластеров серебра  $Ag_n$  ( $n = 3 - 55$ ) в цеолите изучались в работах [3, 4]. Оптические свойства молекулярных кластеров  $Ag_n$  ( $n = 2 - 5$ ) в твердом аргоне исследованы в работах [5-7]. Поглощение молекулярных ионов  $Ag_n^{m+}$  ( $n = 5 - 70$ ) исследовано

в работе [8]. В работе [9] определены полосы поглощения и люминесценции атомов и ионов  $Ag^+$ , а также молекулярных ионов  $Ag_2^+$ ,  $Ag_3^+$  и димеров  $Ag^+ - Ag^+$  в матрице из NaCl и фосфатного стекла. Исследования показали, что атомарные и молекулярные ионы серебра обладают люминесценцией в интервале 450–560 нм при возбуждении излучением с длиной волны  $\lambda_{\text{возб}} = 250 - 350$  нм. Полосы люминесценции нейтральных атомов и нейтральных молекулярных кластеров серебра  $Ag_n$  ( $n = 2 - 5$ ) также находятся в спектральном интервале 450 – 600 нм, однако полосы возбуждения люминесценции смещаются в длинноволновую область спектра ( $\lambda_{\text{возб}} = 300 - 500$  нм).

В стеклах могут быть сформированы как молекулярные кластеры, так и нанокристаллы серебра. Серебро может быть введено в стекло

непосредственно при его синтезе [10], методом ионной имплантации [11], методом ионного обмена [12]. Люминесцентные свойства силикатных стекол, содержащих молекулярные кластеры и нанокристаллы серебра и золота, изучались в работе [13, 14]. В работах [15, 16] изучены люминесцентные свойства молекулярных кластеров серебра в оксифторидных стеклах. Фото-термо-рефрактивные (ФТР) стекла, содержащие серебро, фотосенсибилизатор — ионы церия  $\text{Ce}^{3+}$  и восстановитель — ионы сурьмы  $\text{Sb}^{5+}$ , являются удобным объектом для исследований. Это связано с тем, что в зависимости от режимов воздействия ультрафиолетового (УФ) излучения и термообработки в них могут быть сформированы молекулярные ионы серебра, нейтральные молекулярные кластеры или наночастицы серебра. Благодаря этому появляется возможность в одном оптическом материале получать различные типы люминесцентных центров.

Температурная зависимость люминесценции люминофоров представляет не только научный, но и практический интерес. Так люминесцентные волокна из стекла с ионами неодима или эрбия могут быть использованы в качестве чувствительных элементов в волоконных датчиках температуры [17, 18]. В качестве измеряемого параметра в этом случае может быть использовано изменение амплитуды полосы люминесценции, ее спектральный сдвиг или изменение времени затухания люминесценции после импульсного возбуждения. Исследования температурной зависимости люминесценции атомов и молекулярных кластеров серебра в стеклах до настоящего времени не проводились.

Целями настоящей работы являлись исследования влияния термообработки на люминесценцию молекулярных кластеров серебра в ФТР стеклах при комнатной температуре и изучение изменения характеристик люминесценции при проведении измерений в температурном интервале 25–200 °С.

### Методика экспериментов

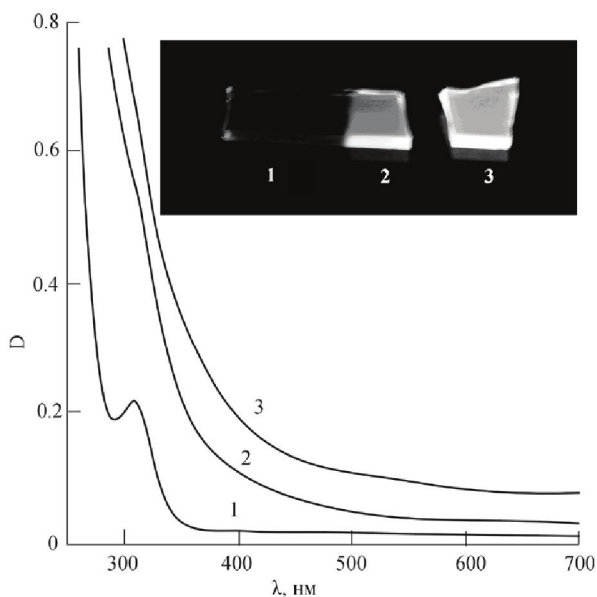
Для проведения исследований использовались ФТР стекла, изготовленные в СПб НИУ ИТМО. Стекла синтезировали в платиновых тиглях при температуре 1450 °С с перемешиванием расплава платиновой мешалкой в воздушной атмосфере. Отжиг проводили при температуре 490 °С

с дальнейшим охлаждением по заданной программе (~0,3 °С/мин). В работе исследовали стекла системы:  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NaF}-\text{NaCl}$ , с добавками  $\text{CeO}_2$  (0,02 вес. %),  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (0,2 вес. %) и  $\text{Ag}_2\text{O}$  (0,24 вес. %).

Для УФ облучения ФТР стекол использовалась ртутная лампа ДРШ-240, имеющая полосу излучения, совпадающую с полосой поглощения ионов церия (305–315 нм). УФ облучение проводили при комнатной температуре. Термообработка образцов проводилась при температурах 350 и 500 °С в муфельных печах (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 ФТР стекол проводились на спектрофотометре Cary500 (Varian) в интервале 200–1000 нм с шагом 1 нм. Измерение спектров люминесценции проводилось с помощью волоконного спектрометра EPP2000-UVN-SR (StellarNet) с возбуждением люминесценции полупроводниковым лазером (405 нм).

### Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны спектры оптической плотности ФТР стекол до и после УФ облучения ртутной лампой в полосу поглощения ионов церия, а также после УФ облучения и термообработки при  $t = 350$  °С (ниже температуры стеклования). Из рис. 1 видно, что УФ облучение приводит к существенному увеличению поглощения в спектральном интервале 250–500 нм. Образцы стекла при этом приобретают слабую желтую окраску. Термообработка при  $t = 350$  °С приводит к дальнейшему росту поглощения. После УФ облучения и термообработки происходит значительное увеличение интенсивности люминесценции образцов в видимой области спектра при возбуждении люминесценции УФ или фиолетовым излучением. Фотография, приведенная на вставке в рис. 1, позволяет на качественном уровне определить интенсивность люминесценции в видимой области спектра на разных стадиях обработки ФТР стекол. Из фотографии видно, что до УФ облучения интенсивность люминесценции ФТР стекла в видимой области спектра мала. После УФ облучения интенсивность люминесценции существен-



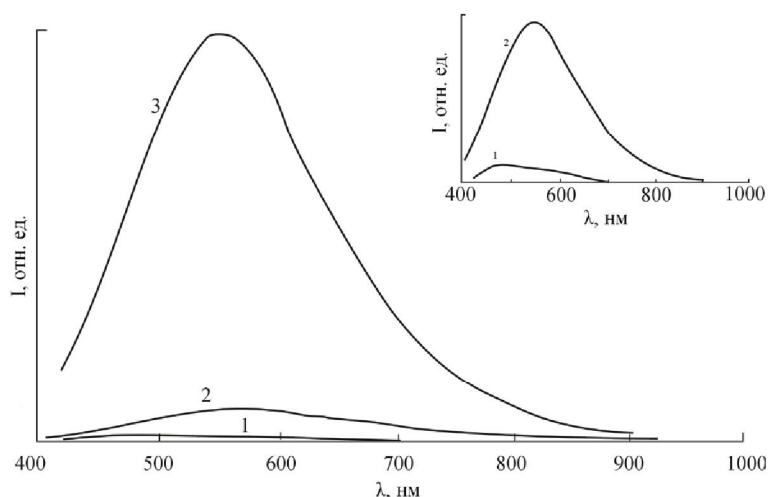
**Рис. 1.** Спектральная зависимость оптической плотности  $D$  образцов до УФ облучения (1), после УФ облучения (2) и после УФ облучения и термообработки при  $t = 350^\circ\text{C}$  в течение 3 ч (3). На вставке — фотографии люминесценции образцов: до УФ облучения (1), после УФ облучения (2) и после УФ облучения и термообработки при  $t = 350^\circ\text{C}$  в течение 3 ч (3). Длина волны возбуждения 365 нм.

но возрастает. УФ облучение и термообработка при  $t = 350^\circ\text{C}$  еще больше увеличивает интенсивность люминесценции. После термообработки при  $t = 500^\circ\text{C}$  (выше температуры стеклования) люминесценция исчезает (на фотографии данный образец не показан). При этом образец принимает красно-коричневую окраску, а на спектре поглощения появляется полоса погло-

щения с максимумом на 420 нм, характерная для плазмонного резонанса наночастиц серебра размером 5–10 нм [10, 19, 20].

Спектральные зависимости интенсивности люминесценции на разных стадиях обработки, измеренные при комнатной температуре, показаны на рис. 2, из которого видно, что до УФ облучения (кривая 1) интенсивность люминесценции мала, а максимум полосы люминесценции приходится на синюю область спектра. Такая люминесценция характерна для ионов  $\text{Ag}^+$ , молекулярных ионов  $\text{Ag}_2^+$ ,  $\text{Ag}_3^{2+}$ , а также для димеров  $\text{Ag}^+ - \text{Ag}^+$  [9]. После УФ облучения в полосу поглощения ионов церия интенсивность люминесценции существенно возрастает, полоса люминесценции охватывает спектральный интервал 400–900 нм, а ее максимум смещается на длину волны 550 нм (кривая 2). Термообработка при  $t = 350^\circ\text{C}$  приводит к незначительному спектральному сдвигу полосы люминесценции и слабому изменению ее формы (кривая 3). Однако интенсивность люминесценции в максимуме увеличивается в 10 раз.

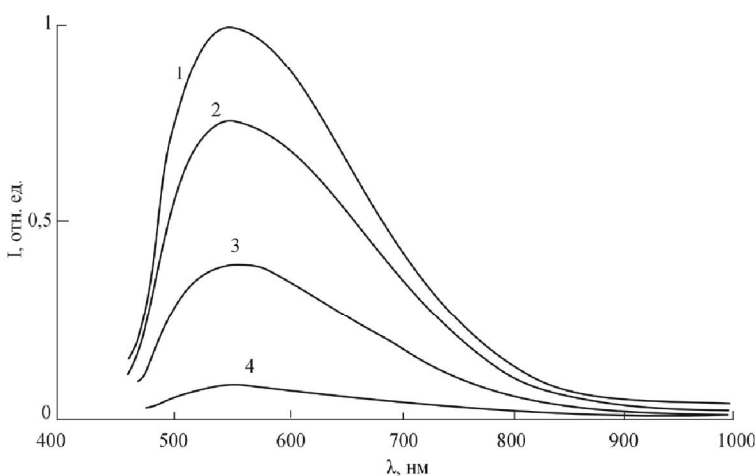
Известно [10], что при УФ облучении ФТР стекол в полосу поглощения ионов церия происходит их фотоионизация. Образующиеся при этом свободные электроны могут быть захвачены ионами и молекулярными ионами серебра, а также ионами сурьмы. В результате этого часть ионов серебра переходит в нейтральное состояние — возникают нейтральные атомы и нейтральные молекулярные кластеры серебра, обладающие интенсивной люминесценцией в



**Рис. 2.** Спектральные зависимости интенсивности люминесценции  $I$  при комнатной температуре. 1 — до УФ облучения, 2 — после УФ облучения, 3 — после УФ облучения и термообработки при  $t = 350^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Длина волны возбуждения — 405 нм. На вставке — кривые 1 и 2 в увеличенном масштабе.

видимой области спектра. Сопоставление с литературными данными [3–7, 13–16] позволяет сделать вывод, что в люминесценцию в спектральном интервале 450–500 нм вносят вклад атомы Ag и молекулярные кластеры  $Ag_2$  и  $Ag_4$ . Люминесценция в спектральном интервале 500–750 нм связана с присутствием в стекле молекулярных кластеров  $Ag_3$ . При термообработке при  $t = 350^\circ\text{C}$  ионы сурьмы выполняют функцию восстановителя, отдавая захваченные электроны еще не восстановленным ионам серебра [10]. При этом концентрация нейтральных атомов и нейтральных молекулярных кластеров в стекле увеличивается, что приводит к увеличению интенсивности люминесценции.

Необходимо отметить, что на спектральное положение и интенсивность полос люминесценции оказывает влияние окружение центров люминесценции, которое определяется химическим составом ФТР стекла. В частности, как показали наши эксперименты, замена в ФТР стекле ионов  $Na^+$  на  $K^+$  или  $Li^+$ , а также замена ионов  $Cl^+$  на  $Br^+$  приводит к изменению спектров люминесценции. Это указывает на то, что вклад в люминесценцию ФТР стекла могут вносить и кластеры типа  $Ag_nNa$ ,  $Ag_nO$ ,  $Ag_nF$  и  $Ag_nCl$ . Возможность существования таких кластеров подтверждается рядом теоретических работ. Так, в работе [21] описаны структуры кластеров  $Au_{19}-M$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag$ ). Структуры стабильных кластеров  $Ag_nO$  ( $n = 1-7$ ),  $Ag_nF$  ( $n = 2-4$ ) и  $Ag_nCl$  ( $n = 2-7$ ) описаны в работах [15, 22, 23]. Однако подробный анализ вклада подобных кластеров в люминесценцию ФТР стекол выходит за рамки данной работы.

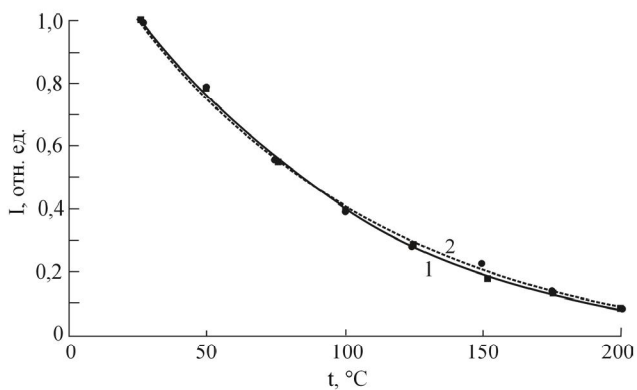


**Рис. 3.** Спектральные зависимости интенсивности люминесценции  $I$  образцов, измеренные при температуре  $t = 25^\circ\text{C}$  (1),  $50^\circ$  (2),  $100^\circ$  (3) и  $200^\circ$  (4). Длина волны возбуждения 405 нм.

На рис. 3 показаны спектры люминесценции при различных температурах образца ФТР стекла, подвергнутого УФ облучению и термообработке при  $350^\circ\text{C}$ .

Из рис. 3 следует, что при увеличении температуры происходит уменьшение интенсивности люминесценции. Форма полосы люминесценции и ее спектральное положение при этом изменяются незначительно. Крутизна температурной зависимости интенсивности люминесценции уменьшается с ростом температуры (рис. 4, кривая 1). При изменении температуры от  $25$  до  $200^\circ\text{C}$  интенсивность люминесценции уменьшается в 10 раз. Такая сильная температурная зависимость люминесценции ФТР стекол делает их перспективными для использования в качестве чувствительных элементов в люминесцентных волоконных датчиках температуры. Поэтому было решено провести измерение температурной зависимости люминесценции волокна из стекла с молекулярными кластерами серебра и сопоставить ее с температурной зависимостью люминесценции объемного образца ФТР стекла. Многомодовое волокно диаметром 200 мкм было изготовлено методом вытягивания из расплава стекла, имеющего состав, аналогичный ФТР, но исходно не содержащего серебра. Серебро вводилось в стекло методом ионного обмена [12]  $Ag^+ \rightarrow Na^+$  из расплава смеси  $AgNO_3$  (5 мол. %) +  $NaNO_3$  (95 мол. %) при температуре  $310^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Такой режим ионного обмена обеспечивает проникновение серебра в весь объем волокна. Предварительные эксперименты показали, что после ионного обмена интенсивная люминесценция

в видимой области спектра возникает и без УФ облучения. Это указывает на то, что в данном случае нейтральные молекулярные кластеры серебра формируются в процессе ионного обмена. Источником электронов для этого возможно являются структурные дефекты стекла. На рис. 4 (кривая 2) показана температурная зависимость нормированной интенсивности люминесценции для волокна с серебром, введенным методом ионного обмена. Из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 4 видно, что в пределах погрешности эти кривые совпадают.



**Рис. 4.** Температурные зависимости нормированной интенсивности люминесценции  $I$  для образца стекла, подвергнутого УФ облучению и термообработке (кривая 1) и волокна из аналогичного стекла с введением серебра методом ионного обмена (кривая 2). Длина волны возбуждения 405 нм.

### Выводы

Представленные результаты показывают, что в фото-термо-рефрактивных стеклах, содержащих серебро, после УФ облучения в полосу по-

глощения ионов церия возникает интенсивная и широкополосная люминесценция в видимой области спектра. Ответственными за эту люминесценцию являются нейтральные атомы и нейтральные молекулярные кластеры серебра. Термообработка при температуре 350 °C приводит к 10-кратному увеличению интенсивности люминесценции. С увеличением температуры образца от 25 до 200 °C интенсивность люминесценции уменьшается в 10 раз. Термообработка при температуре 500 °C приводит к формированию наночастиц серебра и исчезновению люминесценции. Полученные результаты могут быть использованы при разработке чувствительных элементов для люминесцентных волоконных датчиков температуры.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г. (контракт П412 12.05.2010, Минобрнауки РФ), государственного контракта 16.526.12.6017 Минобрнауки РФ и СПб НИУ ИТМО (тема № 411403).

\* \* \* \* \*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Shang L., Dong S., Nienhaus G.U. Ultra-small fluorescent metal nanoclusters: Synthesis and biological applications // *Nano Today*. 2011. V. 6. № 4. P. 401–418.
2. Lu Y.Z., Wei W.T., Chen W. Copper nanoclusters: Synthesis, characterization and properties // *Chin. Sci. Bull.* 2012. V. 57. № 1. P. 41–47.
3. Ozin G.A., Hugues F. Silver Atoms and Small Silver Clusters Stabilized in Zeolite Y: Optical Spectroscopy // *J. Phys. Chem.* 1983. V. 87. № 1. P. 94–97.
4. Ozin G. A., Hugues F., Mattar S.M., McIntosh D.F. Low Nuclearity Silver Clusters in Faujasite-Type Zeolites: Optical Spectroscopy, Photochemistry, and Relationship to the Photodimerization of Alkanes // *J. Phys. Chem.* 1983. V. 87. № 18. P. 3445–3450.
5. Ozin G.A., Huber H. Cryophotoclustering Techniques for Synthesizing Very Small, Naked Silver Clusters  $Ag_n$  of Known Size (Where  $n = 2-5$ ). The Molecular Metal Cluster-Bulk Metal Particle Interface // *Inorganic Chem.* 1978. V. 17, No. 1. P. 155–163.
6. Fedrigo S., Harbich W., Buttet J. Optical response of  $Ag_2$ ,  $Ag_3$ ,  $Au_2$ , and  $Au_3$  in argon matrices // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. № 8. P. 5712–5717.
7. Felix C., Sieber C., Harbich W., Buttet J., Rabin I., Schulze W., Ertl G. Fluorescence and excitation spectra of  $Ag_4$  in an argon matrix // *Chem. Phys. Lett.* 1999. V. 313. № 1. P. 105–109.
8. Tiggesbaumer J., Koller L., Meiwes-Broer K.-H., Liebsch A. Blue shift of Mie plasma frequency in Ag clusters and particles // *Phys. Rev. A*. 1993. V. 48. № 3. P. 1749–1752.
9. Zheng W., Kurobori T. Assignments and optical properties of X-ray-induced colour centres in blue and orange radiophotoluminescent silver-activated glasses // *J. Lumin.* 2011. V. 131. № 1. P. 36–40.
10. Nikonov 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.
11. Ганеев Р.А., Ряснянский А.И., Степанов А.Л., Кодиров М.К., Усманов Т. Нелинейно-оптические свойства композиционных материалов на основе диэлектрических слоев, содержащих наночастицы меди и серебра // *Опт. и спектр.* 2003. Т. 95. № 6. С. 1034–1042.

12. *Tervonen A., West B. R., Honkanen S.* Ion-exchanged glass waveguide technology: a review // *Opt. Engineering.* 2011. V. 50. № 7. P. 071107.
  13. *Eichelbaum M., Rademann K., Hoell A., Tatchev D.M., Weigel W., Stoer R., Pacchioni G.* Photoluminescence of atomic gold and silver particles in soda-lime silicate glasses // *Nanotechnology.* 2008. V.19. № 13. P. 135701.
  14. *Eichelbaum M., Rademann K.* Plasmonic Enhancement or Energy Transfer? On the Luminescence of Gold-, Silver-, and Lanthanide-Doped Silicate Glasses and Its Potential for Light-Emitting Devices // *Adv. Funct. Mater.* 2009. V. 19. № 13. P. 2045–2052.
  15. *Cuong N.T., Tikhomirov V.K., Chibotaru L.F., Stesmans A., Rodriguez V.D., Nguyen M.T., Moshchalkov V.V.* Experiment and theoretical modeling of the luminescence of silver nanoclusters dispersed in oxyfluoride glass // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 136. № 17. P. 174108–174116.
  16. *Velazquez J. J., Tikhomirov V. K., Chibotaru L. F., Cuong N. T., Kuznetsov A. S., Rodriguez V. D., Nguyen M. T., Moshchalkov V. V.* Energy level diagram and kinetics of luminescence of Ag nanoclusters dispersed in a glass host // *Opt. Express.* 2012. V. 20. № 12. P. 13582–13591.
  17. *Zhang Z. Y., Grattan K. T. V., Palmer A. W., Meggitt B. T.* Potential for temperature sensor applications of highly neodymium-doped crystals and fiber at up to approximately 1000 °C // *Rev. Sci. Instrum.* 1997. V. 68. № 7. P. 2759–2763.
  18. *Zhang Z. Y., Grattan K. T. V., Palmer A. W., Meggitt B. T., Sun T.* Fluorescence decay-time characteristics of erbium-doped optical fiber at elevated temperatures // *Rev. Sci. Instrum.* 1997. V. 68. № 7. P. 2764–2766.
  19. *Востоков А.В., Верзин И.А., Игнатъев А.И., Подсвилов О.А., Сидоров А.И.* Сравнение кинетики формирования наночастиц серебра в фототерморефрактивном стекле после ультрафиолетового и электронного облучения // *Опт. и спектр.* 2010. Т. 109. № 3. С. 407–412.
  20. *Игнатъев А.И., Нащекин А.В., Неведомский В.М., Подсвилов О.А., Сидоров А.И., Соловьев А.П., Усов О.А.* Особенности формирования наночастиц серебра в фототерморефрактивных стеклах при электронном облучении // *ЖТФ.* 2011. Т. 81. №. 5. С. 75–80.
  21. *Banerjee A., Ghanty T.K., Chakrabarti A., Kamal C.* Nonlinear Optical Properties of Au<sub>19</sub>M (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag) Clusters // *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. № 1. P. 193–200.
  22. *Zhou J., 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. № 4-6. P. 448–452.
  23. *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 // *J. Chem. Phys.* 2005. V.122. № 14. P. 144701.
-