

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 535.399

ТЕРМОХРОМНЫЙ ЭФФЕКТ В АЛЮМОБОРАТНЫХ СТЕКЛАХ С ИОНАМИ МЕДИ (I) И ХЛОРА

© 2014 г. А. Н. Бабкина, аспирант; А. И. Сидоров, доктор физ.-мат. наук;
П. С. Ширшнев, аспирант

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

E-mail: aisidorov@qip.ru

Представлены спектры люминесценции калиевоалюмоборатных стекол, содержащих ионы меди (I) и хлора в интервале температур 20–300 °С. Показано, что при повышении температуры в стекле наблюдается люминесцентный термохромный эффект, который заключается в коротковолновом сдвиге максимума полосы люминесценции на 100 нм при незначительном изменении интенсивности люминесценции в максимуме.

Ключевые слова: люминесцентный термохромизм, стекло, ион меди, молекулярный кластер.

Коды OCIS: 160 4670, 160 2540, 160 2750, 160 4236

Поступила в редакцию 13.06.2013

Стекла являются удобной матрицей для синтеза металлических и полупроводниковых наночастиц. Наночастицы серебра и золота в стеклах обладают плазмонным резонансом, приводящими к усилению люминесценции примесных ионов редкоземельных металлов [1]. В стеклах, содержащих нанокристаллы галогенидов серебра или меди, возникают фотохромизм [2] и низкопороговые нелинейно-оптические эффекты [3, 4]. Стекла, содержащие халькогенидные полупроводниковые квантовые точки (CdS, CdSe, PbSe и др.), имеют интенсивную люминесценцию в видимом и ближнем инфракрасном спектральных диапазонах [5, 6].

Основным методом синтеза наночастиц в стеклах является термообработка последних, приводящая к зарождению и росту наночастиц из компонентов стекла. В то же время до термообработки и на ранних ее стадиях в стекле могут присутствовать или могут быть созданы зародыши наночастиц, например, в виде молекулярных кластеров, имеющих размер менее 1 нм. Такие молекулярные кластеры сами по себе имеют уникальные оптические свойства. Например,

молекулярные кластеры серебра Ag_n ($n < 5$) в оксифторидных стеклах обладают интенсивной люминесценцией в спектральной области 450–700 нм [7–9]. Молекулярные кластеры $(CuCl)_n$ и $(Cu_2O)_n$ в силикатных и алюмоборатных стеклах люминесцируют в диапазоне длин волн 500–650 нм [10].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния температуры на спектры и интенсивность люминесценции молекулярных кластеров $(Cu_2O)_n$ в калиевоалюмоборатных (КАБ) стеклах.

Выбор КАБ стекол с медью и хлором в качестве объекта исследований объясняется тем, что после синтеза нанокристаллов $CuCl$ в стеклах этой системы, в отличие от силикатных стекол, не проявляются фотохромные свойства (светоиндуцированное поглощение [2]), затрудняющие проведение люминесцентных измерений и интерпретацию результатов. КАБ стекла системы $K_2O-Al_2O_3-B_2O_3$ с добавкой Cu_2O и $NaCl$ были синтезированы в СПб НИУ ИТМО. Синтез проводился при температуре 1300 °С. Образцы представляли собой полированные прозрачные стеклянные пластины толщиной 5 мм.

Образцы имели слабую зеленоватую окраску из-за присутствия в них небольшого количества ионов двухвалентной меди.

Для формирования молекулярных кластеров $(\text{CuCl})_n$ и $(\text{Cu}_2\text{O})_n$ образцы подвергались термообработке при температуре $480\text{ }^\circ\text{C}$ в муфельной печи (*Nabertherm*) с программным управлением. При этом в КАБ стекле формируются также нанокристаллы CuCl , однако они не обладают люминесценцией при комнатной температуре [9]. Для измерения спектров люминесценции использовался волоконный спектрометр EPP2000-UVN-SR (*StellarNet*) с возбуждением люминесценции полупроводниковым светодиодом с длиной волны излучения $\lambda = 405\text{ нм}$. Для измерения спектров возбуждения люминесценции использовался спектрофлуориметр MPF-44A (*Perkin Elmer*).

На рис. 1 приведены спектры люминесценции КАБ стекла после термообработки образца в температурном интервале $20\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$. Из рисунка видно, что при $20\text{ }^\circ\text{C}$ полоса люминесценции занимает спектральный диапазон $500\text{--}750\text{ нм}$, а её максимум приходится на $\lambda = 630\text{ нм}$. При повышении температуры образца до $300\text{ }^\circ\text{C}$ происходит коротковолновый спектральный сдвиг полосы люминесценции на 100 нм , сопровождающийся изменением цвета люминесценции от оранжево-красного

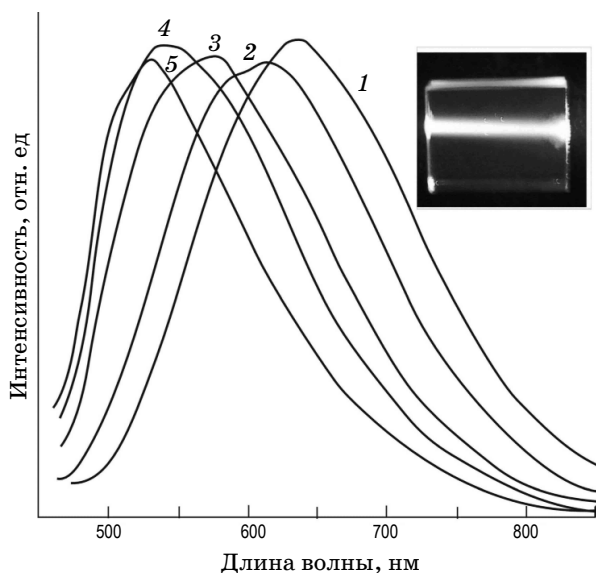


Рис. 1. Спектры люминесценции КАБ стекла при различных температурах. 1 – 20 , 2 – 100 , 3 – 200 , 4 – 250 , 5 – $300\text{ }^\circ\text{C}$. На вставке – фотография люминесценции образца при возбуждении полупроводниковым лазером с $\lambda = 405\text{ нм}$.

до зеленого. Кроме спектрального сдвига происходит изменение формы и ширины полосы, а интенсивность люминесценции изменяется незначительно. Измерения спектров поглощения показали, что нагрев до $300\text{ }^\circ\text{C}$ слабо влияет на коэффициент поглощения стекла в диапазоне длин волн $450\text{--}1000\text{ нм}$. При охлаждении КАБ стекла до комнатной температуры исходный спектр люминесценции восстанавливается.

На рис. 2а представлены нормированные температурные зависимости интенсивности люминесценции на $\lambda = 530$ и 630 нм . Нормирование проводилось на интенсивность люминесценции при комнатной температуре. Из рисунка видно, что на $\lambda = 530\text{ нм}$ в интервале температур от 20 до $250\text{ }^\circ\text{C}$ происходит увеличение интенсивности в $3,3$ раза по закону, близкому к линейному. При более высоких температурах происходит падение интенсивности люминесценции. На $\lambda = 630\text{ нм}$ в интервале температур от 20 до $300\text{ }^\circ\text{C}$ происходит плавное снижение интенсивности в 2 раза. На рис. 2б приведены температурные зависимости спектрального положения максимума люминесценции (кривая 1) и ширины полосы люминесценции по полувысоте (кривая 2). Из рисунка видно, что заметный спектральный сдвиг полосы начинается при температуре выше $40\text{ }^\circ\text{C}$ и носит линейный характер до $250\text{ }^\circ\text{C}$. Повышение температуры приводит к уменьшению ширины полосы люминесценции, однако, в интервале температур $60\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ ее ширина изменяется мало.

Как показано в работе [10], в КАБ стеклах с ионами меди и хлора термообработка вызывает формирование двух люминесцентных центров: молекулярных кластеров $(\text{CuCl})_n$ и $(\text{Cu}_2\text{O})_n$, имеющих широкие перекрывающиеся полосы люминесценции в видимой области спектра. Максимум полосы люминесценции $(\text{CuCl})_n$ лежит в спектральном диапазоне $450\text{--}550\text{ нм}$ в зависимости от длины волны возбуждения. Максимум полосы $(\text{Cu}_2\text{O})_n$ находится в диапазоне $600\text{--}650\text{ нм}$. Максимумы полос возбуждения люминесценции $(\text{CuCl})_n$ и $(\text{Cu}_2\text{O})_n$ соответствуют длинам волн 280 и 370 нм соответственно. В КАБ стеклах, использованных в данных экспериментах, максимум полосы возбуждения люминесценции молекулярных кластеров $(\text{Cu}_2\text{O})_n$ приходится на область $\lambda = 355\text{--}360\text{ нм}$, что связано с незначительными отличиями состава стекла. Ширина полосы возбуждения

люминесценции по полувысоте составляет 40 нм. Возбуждающее люминесценцию излучение с $\lambda = 405$ нм, использованное в данных экспериментах, попадает в длинноволновый край полосы возбуждения $(\text{Cu}_2\text{O})_n$. Отсюда можно сделать вывод, что при возбуждении люминесценции при комнатной температуре излучением с $\lambda = 405$ нм основной вклад в люминесценцию вносят молекулярные кластеры $(\text{Cu}_2\text{O})_n$.

Анализ спектров возбуждения люминесценции при разных температурах на различных длинах волн люминесценции показал, что при повышении температуры образца происходит незначительный длинноволновый сдвиг полосы возбуждения люминесценции ($\Delta\lambda = 10\text{--}20$ нм). Увеличение температуры при люминесценции на длине волны 630 нм сопровождается равномерным уменьшением амплитуды полосы возбуждения во всем ее спектральном диапазоне без уширения. Причиной этого является термическое тушение люминесценции. В то же время при люминесценции в спектральном диапазоне $530 \leq \lambda < 630$ нм происходит не только уменьшение амплитуды полосы возбуждения, но и ее уширение. Причем, по мере уменьшения длины волны люминесценции и повышения тем-

пературы значение этого уширения возрастает. При этом для каждой длины волны в определенном интервале температур эффективность возбуждения люминесценции на длине волны возбуждения 405 нм может превышать эффективность возбуждения, соответствующую комнатной температуре, в 1,5–2 раза. Это приводит к компенсации термического тушения люминесценции.

Причиной спектрального сдвига полос люминесценции при повышении температуры может быть следующее. При относительно низкой температуре поглощение фотона приводит к переходу молекулы из основного состояния (S_0) на один из верхних колебательных уровней возбужденного электронного состояния (S_1^n). Затем происходит безызлучательный переход с верхнего колебательного уровня на низший ($S_1^n \rightarrow S_1^0$) с последующим излучательным переходом молекулы в основное состояние ($S_1^0 \rightarrow S_0$) (см. напр. [11]). При повышении температуры осуществляется возбуждение низших колебательных уровней за счет столкновительных процессов. Вследствие этого излучательный переход оказывается возможным не с уровня S_1^0 , а с уровня S_1^m ($m < n$), что ведёт к увеличению энергии излучаемого фотона.

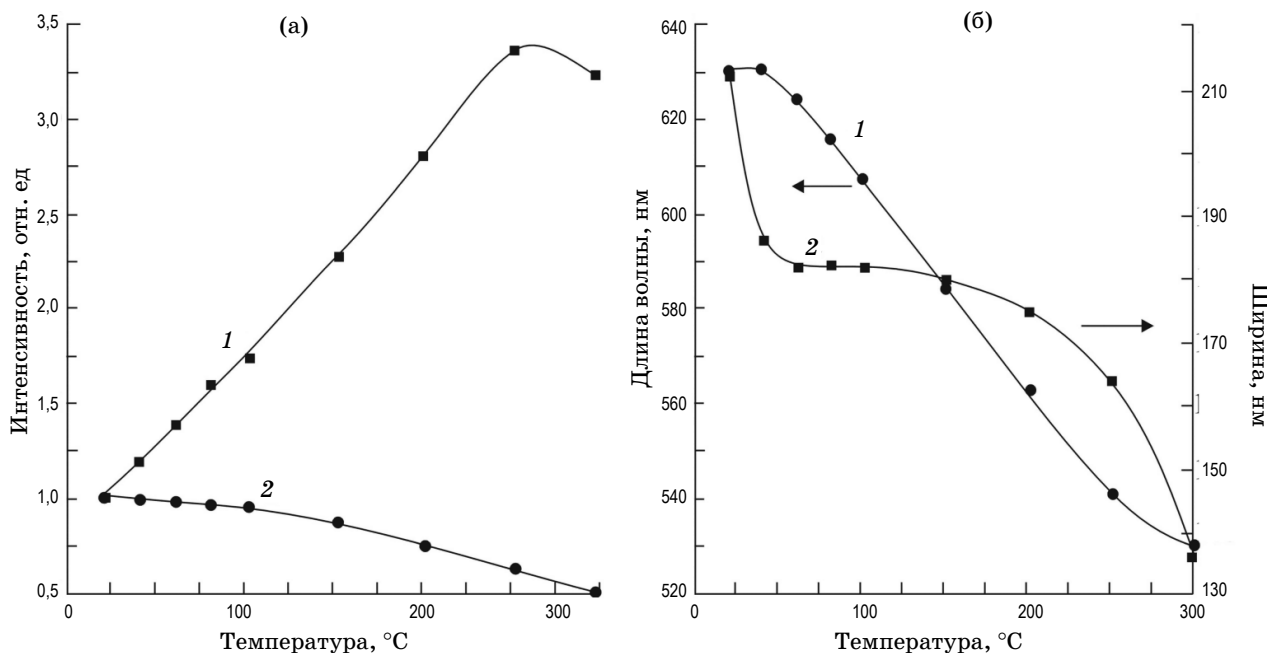


Рис. 2. Нормированные температурные зависимости интенсивности люминесценции на длинах волн 530 (1) и 630 нм (2) – а. Температурные зависимости спектрального положения максимума люминесценции (1) и спектральной ширины полосы люминесценции (2) – б.

Таким образом, при нагреве КАБ стекол с молекулярными кластерами $(\text{CuCl})_n$ и $(\text{Cu}_2\text{O})_n$ в температурном интервале 20–300 °С происходит слабое изменение интенсивности люминесценции в максимуме и существенный (до 100 нм) коротковолновый спектральный сдвиг полосы люминесценции, приводящий к изменению цвета свечения образца от оранжево-красного

до зеленого. Данный эффект может быть использован при разработке люминесцентных датчиков температуры [11].

Авторы выражают благодарность Т.А. Шахвердову за помощь при проведении экспериментов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант мол-а № 12-02-31896).

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. *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. P. 1–8.
2. *Dotsenko A.V., Glebov L.B., Tsekomskii V.A.* Physics and chemistry of photochromic glasses. N.Y.: CRC Press, 1998. 190 p.
3. *Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Цехомский В.А., Виноградова О.П.* Низкопороговый нелинейно-оптический отклик фотохромных стекол с нанокристаллами хлорида меди // *Оптический журнал.* 2008. Т. 75. № 12. С. 61–65.
4. *Ким А.А., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Цехомский В.А., Ширинев П.С.* Нелинейно-оптические эффекты в стеклах с нанокристаллами хлорида меди // *Письма в ЖТФ.* 2011. Т. 37. В. 9. С. 22–28.
5. *Likovich E.M., Jaramillo R., Russell K.J., Ramanathan S., Narayanamurti V.* High-current-density monolayer CdSe/ZnS quantum dot light-emitting devices with oxide electrodes // *Adv. Mater.* 2011. V. 23. P. 4521–4525.
6. *Malhotra J., Hagan D.J., Potter B.G.* Laser-induced darkening in semiconductor-doped glasses // *JOSA.* B. 1991. V. 8. P. 1531–1536.
7. *Kuznetsov A.S., Tikhomirov V.K., Moshchalkov V.V.* Polarization memory of white luminescence of Ag nanoclusters dispersed in glass host // *Opt. Exp.* 2012. V. 20. P. 21576–21582.
8. *Velázquez J.J., Tikhomirov V.K., Chibotaru L.F., Cuong N.T., Kuznetsov A.S., Rodríguez V.D., Nguyen M.T., Moshchalkov V.V.* Energy level diagram and kinetics of luminescence of Ag nanoclusters dispersed in a glass host // *Opt. Exp.* 2012. V. 20. P. 13582–13591.
9. *Колобкова Е.В., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Шахвердов Т.А.* Влияние ультрафиолетового облучения и термообработки на люминесценцию молекулярных кластеров серебра в фото-термо-рефрактивных стеклах // *Опт. и спектр.* 2013. Т. 114. С. 838–844.
10. *Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Цехомский В.А., Шахвердов Т.А.* Широкополосная люминесценция меди в калиево-алюмо-боратных стеклах // *Опт. и спектр.* 2013. Т. 114. С. 417–422.
11. *Khalid A.H., Kontis K.* Thermographic phosphors for high temperature measurements: principles, current state of the art and recent applications // *Sensors.* 2008. V. 8. P. 5673–5744.