

# Влияние наносекундного лазерного УФ воздействия на люминесценцию и поглощение фосфатных стекол с серебром и медью

А.А.Мурашов, А.И.Сидоров, М.В.Столярчук

*Экспериментально показано, что воздействие наносекундного лазерного УФ излучения на бариево-фосфатные стекла, содержащие серебро и медь, приводит к тушению люминесценции в видимой области спектра. Последующая термообработка приводит к появлению наведенного поглощения в спектральном интервале 350–500 нм. Данные эффекты вызваны ионизацией и разрушением субнаноразмерных молекулярных кластеров лазерным излучением и последующим (при термообработке) формированием наночастиц, обладающих плазмонным резонансом. С помощью численного моделирования показана возможность формирования в стекле гибридных молекулярных кластеров  $Ag_nCu_m$ . Локальная модификация оптических свойств стекла лазерным излучением может быть использована для записи оптической информации.*

**Ключевые слова:** лазерное воздействие, стекло, молекулярный кластер, наночастицы.

## 1. Введение

Развитие фотоники и оптоэлектроники требует создания новых функциональных оптических материалов с заданными оптическими свойствами и разработки новых методов модификации этих свойств. Перспективными объектами для этих целей являются неорганические стекла, содержащие серебро и/или медь. Серебро и медь могут находиться в стеклах в виде ионов, нейтральных атомов, заряженных или нейтральных субнаноразмерных молекулярных кластеров [1] и наночастиц, обладающих плазмонным резонансом [2]. Воздействие лазерным излучением или электронным лучом позволяет трансформировать состояние металла в стекле и за счет этого радикально изменять оптические свойства стекла (показатель преломления, коэффициент поглощения, люминесцентные свойства) [1, 3–7]. Важным достоинством лазерного или электронно-лучевого воздействия является то, что оно позволяет модифицировать оптические свойства стекла локально, в том числе в субмикронной области. Это дает возможность формировать в стеклах объемные голограммы [8], оптические волноводы [7], субмикронные источники света [4], а также осуществлять запись оптической информации, в том числе в кодах высшего порядка [4, 5].

Одним из механизмов, приводящих к модификации оптических характеристик стекол при лазерном воздействии, является фотогенерация в стекле свободных электронов, которая приводит к перераспределению заряда компонентов стекла. При использовании непрерывного лазерного УФ излучения малой мощности в стекло вводят фотосенсибилизатор, например ионы  $Se^{3+}$ , полоса поглощения которого совпадает с длиной волны генера-

ции He–Cd-лазера ( $\lambda = 325$  нм) [8]. В случае импульсных лазеров генерация свободных электронов может быть получена за счет многофотонной ионизации компонентов стекла при использовании ИК фемтосекундных лазеров [3, 9–11] либо за счет однофотонной фотоионизации компонентов стекла и дефектов сетки стекла при использовании УФ наносекундных лазеров [4, 5]. Достоинством второго метода является возможность субмикронной фокусировки лазерного пучка.

На оптические характеристики стекол с серебром и медью после лазерного облучения оказывают влияние не только параметры лазерного воздействия, например доза облучения [4], но и предыстория стекла (условия его синтеза, УФ облучение [12], термообработка и т.д.). Существенное влияние на результат лазерного воздействия оказывает также состав стекла [1, 3]. Варьируя эти параметры, можно получать стекла с оптимальными и требуемыми оптическими характеристиками.

Цель настоящей работы – исследование влияния воздействия наносекундного лазерного УФ излучения и последующей термообработки на люминесценцию и поглощение бариево-фосфатных стекол, содержащих серебро и медь. В работе также изучена возможность формирования в стекле гибридных молекулярных кластеров  $Ag_nCu_m$ .

## 2. Методика экспериментов

В экспериментах использовались полированные пластины из бариево-фосфатного стекла состава  $Al_2O_3(5)–Ba(PO_3)_2(75)–NaPO_3(20)$ , синтезированные в Университете ИТМО. Стекла были легированы  $Ag_2O$  (0.2) и/или  $Cu_2O$  (0.2) (цифрами в скобках указаны концентрации в мол.%). Для создания восстановительных условий при синтезе в шихту стекла вводился  $SnO_2$  (0.7). Температура стеклования синтезированных стекол, измеренная с помощью дифференциального сканирующего калориметра STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH-Gerätebau GmbH), составляла 400–410 °С в зависимости от состава стекла. На

А.А.Мурашов, А.И.Сидоров, М.В.Столярчук. Университет ИТМО, Россия, 197101 С.-Петербург, Кронверкский просп., 49; e-mail: sidorov@oi.ifmo.ru, aisidorov@qip.ru

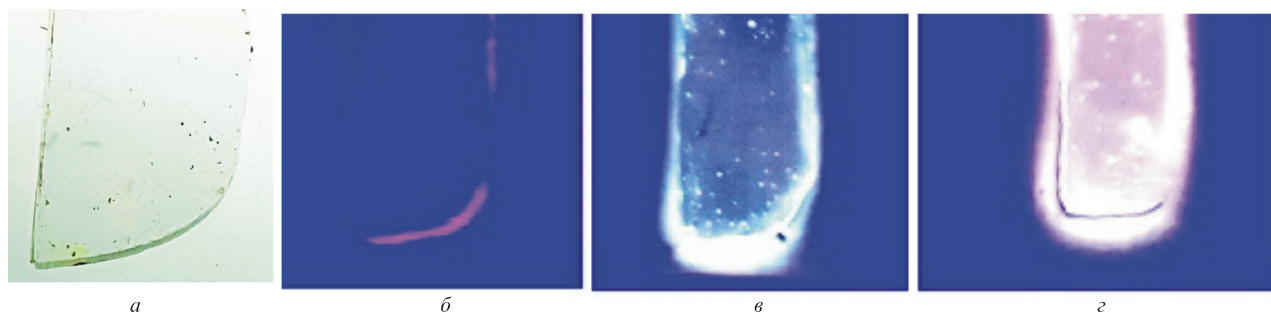


Рис.1. Фотография образца (а) и фотографии люминесценции образцов с серебром (б), с медью (в), а также с серебром и медью (г) до лазерного облучения. Длина волны возбуждения люминесценции 365 нм.

рис.1 показаны внешний вид образца (а) и фотографии люминесценции легированных образцов только с серебром (б), только с медью (в), а также с серебром и медью (г) до лазерного облучения. Видно, что изначально стекла прозрачны и бесцветны. Стекло с серебром имеет очень низкую интенсивность люминесценции в видимой области спектра. Интенсивность люминесценции стекла с медью больше, но наибольшую интенсивность люминесценции имеет стекло, содержащее серебро и медь одновременно. Очевидно, что для практических применений последнее стекло наиболее привлекательно, поэтому дальнейшие исследования проводились на образцах стекла данного типа.

Облучение стекол осуществлялось третьей гармоникой ( $\lambda = 355$  нм) многомодового YAG:Nd-лазера LS-2131M (Lotis ТП) с энергией в импульсе 30 мДж, длительностью 5 нс и частотой следования импульсов 1 Гц при комнатной температуре. Диаметр пучка на поверхности образцов был выбран равным 1.5 мм для удобства оптических измерений. Доза облучения варьировалась путем изменения его продолжительности. После лазерного облучения некоторые образцы подвергались термообработке на воздухе в течение 2 ч при температуре 450 °С (выше температуры стеклования).

Спектры оптической плотности измерялись спектрофотометром Lambda 650 (Perkin Elmer), а спектры люминесценции – спектрофлуориметром LS-55 (Perkin Elmer). Спектральные измерения проводились при комнатной температуре.

### 3. Экспериментальные результаты

Исходные образцы фосфатных стекол с серебром и медью были бесцветны и обладали интенсивной люминесценцией в видимой области спектра при возбуждении люминесценции УФ излучением (см. рис.1). Облучение УФ лазерным излучением приводит к тушению люминесценции в облученных зонах (рис.2). При увеличении дозы облучения тушение люминесценции усиливается. На рис.3 показаны спектры люминесценции образца после лазерного облучения в зависимости от дозы. Видно, что при возбуждении люминесценции излучением с  $\lambda = 260$  нм спектр люминесценции состоит из двух полос с максимумами на 440 и 470 нм. При возбуждении люминесценции излучением с  $\lambda = 330$  нм спектр люминесценции также состоит из двух полос с максимумами на 480 и 550 нм. На необлученных участках стекла спектры люминесценции имеют аналогичную структуру, однако интенсивность люминесценции выше. Увеличение продолжительности лазерного облучения от 1 до 10 мин приводит к уменьше-

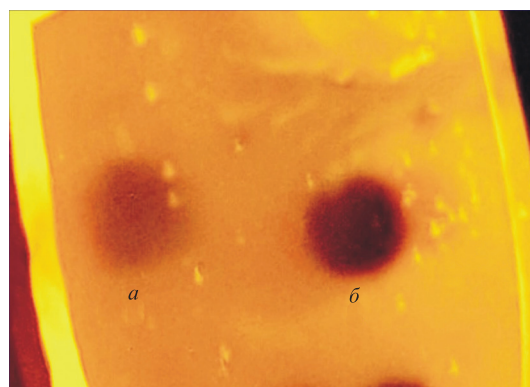


Рис.2. Фотография люминесценции образца фосфатного стекла с серебром и медью после лазерного облучения. Продолжительность облучения 1 (а) и 10 мин (б). Длина волны возбуждения люминесценции 365 нм. Цветное изображение рис.2 размещено на сайте нашего журнала <http://www.quantum-electron.ru>.

нию максимума интенсивности люминесценции примерно в 10 раз.

Лазерное облучение вызывает слабое бледно-желтое окрашивание облученных участков стекла, при этом на спектрах оптической плотности появляются полосы поглощения в спектральном интервале 380–530 нм с максимумом на  $\lambda = 415$  нм (рис.4). Из рисунка видно, что с уве-

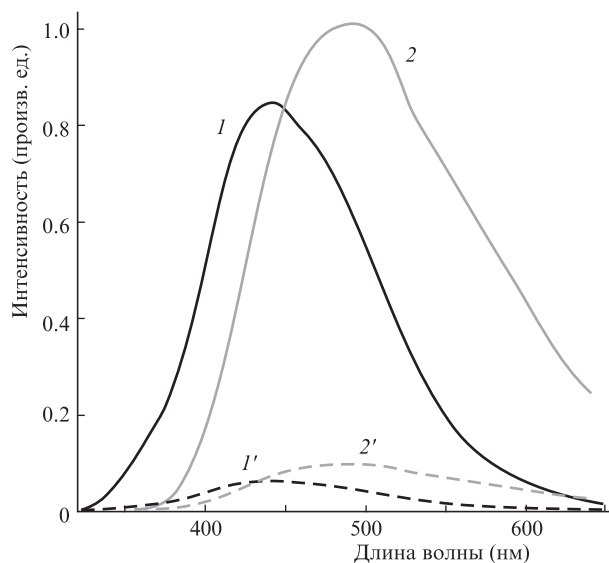


Рис.3. Спектры люминесценции облученных участков образца. Продолжительность облучения: 1 (1, 2) и 10 мин (1', 2'). Длина волны возбуждения люминесценции 260 (1, 1') и 330 нм (2, 2').

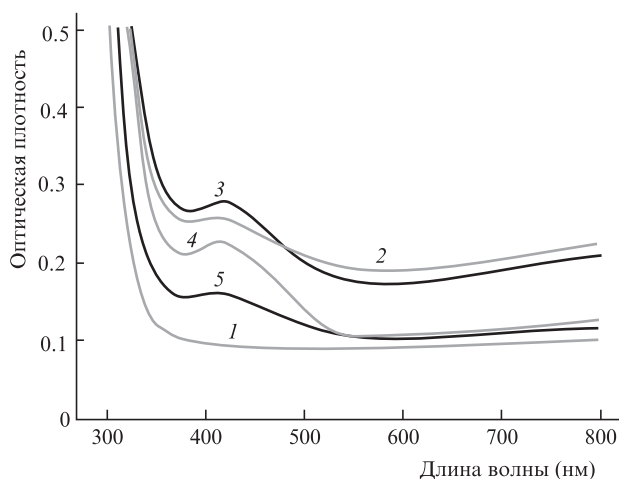


Рис.4. Спектры оптической плотности образца до (1) и после лазерного облучения продолжительностью 1 (2), 3 (3), 5 (4) и 10 мин (5).

лечением продолжительности облучения поглощение в максимуме сначала увеличивается, а затем уменьшается. Лазерное облучение в течение 1–3 мин приводит также к равномерному увеличению поглощения в спектральном интервале 380–800 нм и появлению широкой полосы поглощения в спектральном интервале 600–800 нм.

Термообработка стекол после лазерного облучения при температуре выше температуры стеклования ведет к интенсивному желто-оранжевому окрашиванию облученных участков стекла и к появлению интенсивной полосы поглощения в спектральном интервале 350–500 нм (рис.5). С увеличением продолжительности облучения сначала происходит увеличение поглощения в максимуме, а затем – уменьшение. Кроме того, увеличение продолжительности облучения приводит к длинноволновому спектральному сдвигу максимума полосы поглощения от 410 до 425 нм. При длительности облучения 10 мин полоса поглощения уширяется и может быть разложена на три полосы с максимумами на 360, 410 и 445 нм. Из рис.5 также видно, что термообработка вызывает исчезновение широкой полосы поглощения в спектральном интервале 600–800 нм.

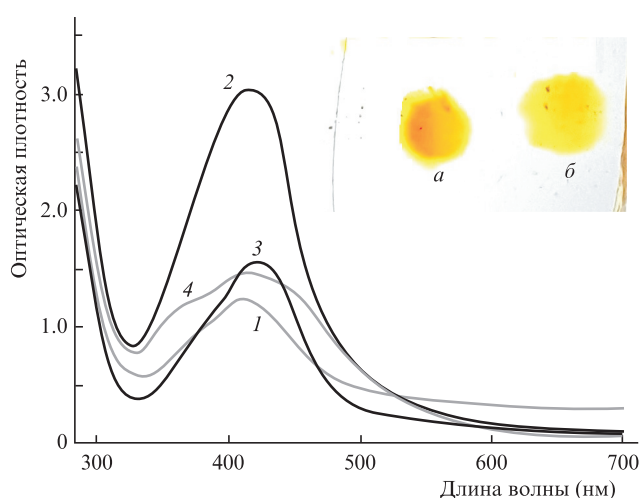


Рис.5. Спектры оптической плотности образца после лазерного облучения и термообработки. Продолжительность облучения: 1 (1), 3 (2), 5 (3) и 10 мин (4). На вставке фотография участков стекла, облученных в течение 3 (а) и 5 мин (б); цветной вариант помещен на сайте нашего журнала <http://www.quantum-electron.ru>.

#### 4. Обсуждение результатов

До лазерного воздействия стекло, содержащее серебро и медь, обладает интенсивной люминесценцией в видимой области спектра (см. рис.1). Такая люминесценция характерна для нейтральных молекулярных кластеров некоторых металлов, например серебра [1]. Нейтральность молекулярных кластеров в настоящей работе обеспечивается восстановительными условиями синтеза стекол. Сравнение фотографий люминесценции образцов, показанных на рис.1, позволяет сделать следующие выводы: 1) поскольку интенсивность люминесценции у стекла с серебром мала, то люминесценция стекла с серебром и медью не может быть связана с молекулярными кластерами серебра; 2) поскольку интенсивность люминесценции у стекла с серебром и медью существенно выше, чем у стекла с медью, она не может быть связана с люминесценцией молекулярных кластеров меди или ионов  $\text{Cu}^+$ . Можно предположить, что в стекле с серебром и медью формируются нейтральные гибридные молекулярные кластеры  $\text{Ag}_n\text{Cu}_m$  (анализ возможности такого формирования представлен ниже).

Рассмотрим основные процессы, происходящие при воздействии на стекла наносекундного лазерного УФ излучения. Во-первых, это фотоионизация компонентов стекла, приводящая к появлению в стекле свободных электронов. После окончания лазерного импульса эти электроны захватываются компонентами стекла и дефектами сетки стекла (glass network). Во-вторых, это разрыв химических связей сетки стекла с образованием точечных радиационных дефектов; в-третьих, нагрев стекла лазерным излучением. Ниже описаны дополнительные процессы, позволяющие объяснить наблюдаемые эффекты.

Стекло, содержащее серебро и медь, имеет структурированные полосы люминесценции с максимумами на  $\lambda = 440, 470\text{--}480$  и  $550$  нм (в зависимости от длины волны возбуждения). Эти полосы можно сопоставить с полосами люминесценции  $\text{Ag}_1, \text{Ag}_2$  и  $\text{Ag}_4$ , а также  $\text{Ag}_3$  соответственно [13, 14]. Вклад в люминесценцию в спектральном интервале  $470\text{--}480$  нм могут вносить нейтральные молекулярные кластеры  $\text{Cu}_n$  ( $n < 8$ ) [15], а в люминесценцию на  $\lambda = 550$  нм ионы  $\text{Cu}^+$  и димеры  $\text{Cu}^+\text{--Cu}^+$  [16]. Однако образование ионов в стекле до лазерного облучения сомнительно из-за восстановительных условий синтеза. Кроме того, данные предположения не согласуются с интенсивностями люминесценции стекол разного состава (см. выше). Это является еще одним доводом в пользу возникновения в исследуемом стекле гибридных молекулярных кластеров  $\text{Ag}_n\text{Cu}_m$ . В работах [17–19] методами численного моделирования описаны структурные и электронные свойства некоторых типов молекулярных кластеров  $\text{Ag}_n\text{Cu}_m$ . Однако данные об их люминесцентных свойствах отсутствуют. Лазерное облучение приводит к тушению люминесценции в облученных участках стекла (см. рис.2 и 3). Причиной этого является фотоионизация молекулярных кластеров и их фрагментация. Как показано в [1], интенсивность люминесценции заряженных молекулярных кластеров существенно ниже, чем нейтральных.

Лазерное облучение приводит к изменению спектров оптической плотности стекла с серебром и медью. В частности, появляется полоса поглощения в спектральном интервале  $380\text{--}530$  нм с максимумом на  $\lambda = 415$  нм (см. рис.4). Такая полоса поглощения характерна для плазмонного резонанса сферических наночастиц серебра диа-

метром 2–20 нм [1, 2]. Однако известно [20], что наночастицы серебра в стеклах могут формироваться только при длительной термообработке при температуре выше температуры стеклования, что не соответствует условиям лазерного воздействия в наших экспериментах. Кроме того, как было отмечено выше, при лазерном облучении происходит фотоионизация компонентов стекла, и положительные ионы серебра не могут формировать наночастицы из-за кулоновского отталкивания. Причиной появления данной полосы поглощения может быть образование в стекле большого количества радиационных точечных дефектов, для которых характерно поглощение именно в этой области спектра. Такими дефектами могут быть фосфорно-кислородные дырочные центры (РОНЦ). Как показано в [21], рентгеновское облучение фосфатных стекол приводит к появлению полосы поглощения в спектральном интервале 350–550 нм, связанной с образованием радиационных дефектов этого типа. Из рис.4 видно, что с увеличением продолжительности облучения интенсивность поглощения сначала растет, а затем уменьшается; причиной этого может быть лазерно-индуцированный отжиг точечных дефектов.

Результатом термообработки стекол при температуре выше температуры стеклования является возникновение в спектрах оптической плотности полос поглощения, характерных для сферических наночастиц серебра диаметром 2–20 нм [1, 2] (рис.5, кривые 1–3). При максимальной продолжительности облучения форма полосы поглощения усложняется и представляет собой суперпозицию трех полос поглощения (рис.5, кривая 4). Такая форма полосы поглощения характерна для плазмонного резонанса наночастиц серебра, имеющих форму обобщенного эллипсоида [2]. Три полосы поглощения – составляющие формы – соответствуют колебаниям вдоль трех осей эллипсоида. Изменение формы наночастиц серебра при увеличении дозы облучения может быть вызвано тем, что при большой дозе облучения в стекле образуются не только точечные дефекты, но и группы объединенных дефектов, представляющие собой разрывы химических связей сетки стекла. Эти дефекты не исчезают при термообработке, и в таких «разрыхленных» областях могут формироваться наночастицы более сложной формы. Из рис.5 следует, что увеличение продолжительности облучения сначала приводит к увеличению амплитуды плазмонных полос поглощения, а затем – к ее уменьшению. Это означает, что при малых дозах облучения происходит увеличение концентрации наночастиц серебра и их размеров в процессе термообработки, а при больших дозах – уменьшение этих параметров. Данный эффект вызван тем, что при увеличении дозы облучения происходит не только формирование дефектов сетки стекла, но и разрушение самих молекулярных кластеров серебра. Поскольку нейтральные молекулярные кластеры серебра являются центрами зарождения и роста наночастиц серебра при термообработке, то уменьшение концентрации молекулярных кластеров приводит к уменьшению как концентрации наночастиц, так и их размеров. Таким образом, несмотря на то что спектры оптической плотности, показанные на рис.4 и 5, а также их изменения похожи, наблюдаемые эффекты связаны с разными объектами, а процессы имеют различные механизмы.

Представляет интерес анализ возможности образования в стекле нейтральных гибридных молекулярных кластеров  $Ag_nCu_m$ . Условием их существования является их

стабильность, которая, в свою очередь, определяется энергией внутримолекулярной связи. Для определения энергии связи было выполнено численное моделирование в рамках теории функционала плотности с использованием программы Amsterdam Density Functional (ADF2014.11) [22]. Моделирование проводилось для гибридных нейтральных тетрамеров  $Ag_nCu_m$  ( $n + m = 4$ ). На начальном этапе определялись структуры наиболее стабильных молекулярных кластеров, затем для них вычислялась энергия связи. Все расчеты выполнялись с использованием обменно-корреляционного полулокального функционала Пердью–Бурке–Эрнзерхофа (Perdew–Burke–Ernzerhof, PBE) и полноэлектронного трехэкспоненциального базисного набора слейтеровских орбиталей (TZ2P). Энергии связи  $E_b$  «чистых» и гибридных молекулярных кластеров вычислялись следующим образом:

$$E_b(X_n) = [(n-1)E(X) + E(X) - E(X_n)]/n,$$

$$E_b(Ag_nCu_m) = [nE(Ag) + mE(Cu) + E(Cu) - E(Ag_nCu_m)]/(n+m).$$

Здесь  $X$  – Ag или Cu,  $E$  – полная энергия изолированного атома или молекулярного кластера.

Структуры стабильных нейтральных молекулярных кластеров  $Ag_nCu_m$  и их энергии связи показаны на рис.6. Необходимо отметить, что линии, соединяющие атомы, не являются химическими связями, а лишь указывают на взаимное расположение атомов и расстояние между ними. Из рисунка видно, что стабильные гибридные тетрамеры имеют планарную структуру, а их энергия связи, а значит и стабильность, растет с увеличением в них количества атомов меди. Это увеличивает вероятность образования в фосфатном стекле гибридных молекулярных кластеров по сравнению с «чистыми» молекулярными кластерами  $Ag_n$ . Наибольшую энергию связи имеют «чистые» молекулярные тетрамеры  $Cu_4$ . Однако, как следует из рис.4, лазерное облучение переводит часть ионов меди в двухвалентное состояние ( $Cu^{2+}$ ). Это уменьшает вероятность образования «чистых» нейтральных молекулярных кластеров меди.

Поскольку молекулярные кластеры служат зародышами для роста металлических наночастиц, можно было бы ожидать, что при термообработке в стекле будут формироваться наночастицы из сплава серебра и меди. В связи с этим возникает вопрос, из какого материала состоят

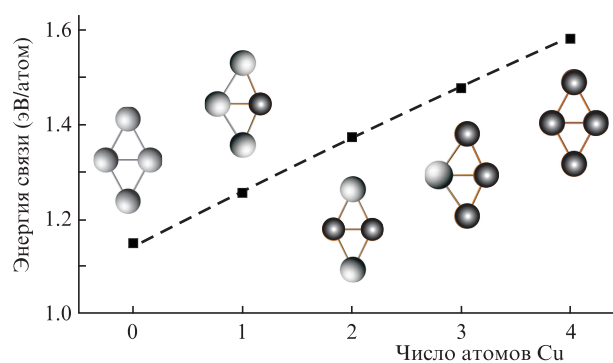


Рис.6. Зависимость энергии связи от числа атомов меди в нейтральных тетрамерах  $Ag_nCu_m$  ( $n + m = 4$ ). На вставках – структуры стабильных тетрамеров.

наночастицы в наших экспериментах. Полосы поглощения, показанные на рис.5, соответствуют плазмонным полосам поглощения наночастиц серебра [1, 2]. Плазмонные полосы поглощения наночастиц меди лежат в спектральном интервале 550–570 нм. Как уже отмечалось, лазерное облучение переводит часть ионов меди в двухвалентное состояние, коэффициент термической диффузии которых на два порядка меньше коэффициента термической диффузии одновалентных ионов меди. Кроме того, при термообработке происходит окисление меди растворенным в стекле кислородом с образованием оксидов меди. В то же время оксиды серебра термически нестабильны и легко разлагаются при нагреве. Поэтому можно ожидать, что наночастицы, сформировавшиеся в стекле в результате термообработки, содержат лишь малую примесь меди, слабо влияющую на диэлектрическую проницаемость сплава и, следовательно, на спектральное положение плазмонного резонанса наночастиц.

## 5. Заключение

Экспериментально показано, что воздействие наносекундного лазерного УФ излучения на бариево-фосфатные стекла, содержащие серебро и медь, приводит к тушению люминесценции в видимой области спектра и образованию дефектов сетки стекла. Последующая термообработка приводит к появлению наведенного поглощения в спектральном интервале 350–500 нм. Эти эффекты вызваны ионизацией и разрушением субнаноразмерных молекулярных кластеров серебра лазерным излучением и последующим (при термообработке) формированием наночастиц серебра, обладающих плазмонным резонансом. С помощью численного моделирования показана возможность формирования в стекле стабильных гибридных молекулярных кластеров  $Ag_nCu_m$ . Локальная модификация оптических свойств стекла лазерным излучением может быть использована для записи оптической информации.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 16.1651.2017/4.6).

1. Dubrovin V.D., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Shakhverdov T.A., Agafonova D.S. *Opt. Mater.*, **36**, 753 (2014).
2. Климов В.В. *Наноплазмоника* (М.: Физматлит, 2009).
3. Klyukin D.A., Dubrovin V.D., Pshenova A.S., Putilin S.E., Shakhverdov T.A., Tsytkin A.N., Nikonorov N.V., Sidorov A.I. *Opt. Eng.*, **55**, 067101 (2016).
4. Gorbiak V.V., Sidorov A.I., Vasilyev V.N., Dubrovin V.D., Nikonorov N.V. *Opt. Eng.*, **56**, 047104 (2017).
5. Клюкин Д.А., Хмелев А.Ю., Пшенова А.С., Сидоров А.И., Федоров Ю.К. *Квантовая электроника*, **46**, 930 (2016) [*Quantum Electron.*, **46**, 930 (2016)].
6. Игнатъев А.И., Нашекин А.В., Неведомский В.М., Подсвилов О.А., Сидоров А.И., Соловьев А.П., Усов О.А. *ЖТФ*, **81** 75 (2011) [*Techn. Phys.*, **56**, 662 (2011)].
7. Подсвилов О.А., Сидоров А.И., Чураев Д.В. *ЖТФ*, **84**, 96 (2014) [*Techn. Phys.*, **50**, 1674 (2014)].
8. Glebov L.B., Nikonorov N.V., Panysheva E.I., Petrovskii G.T., Savvin V.V., Tunimanova I.V., Tsekhomskii V.A. *Opt. Spectrosc.*, **73**, 237 (1992).
9. Dai Y., Hu X., Wang C., Chen D., Jiang X., Zhu C., Yu B., Qiu J. *Chem. Phys. Lett.*, **439**, 81 (2007).
10. Bourhis K., Royon A., Papon G., Canioni L., Makria N., Petit Y., Cardinal T. *J. Non-Cryst. Sol.*, **377**, 142 (2013).
11. Клюкин Д.А., Сидоров А.И., Игнатъев А.И., Никонов Н.В., Silvennoinen M., Свирко Ю.П. *Оптика и спектроскопия*, **119**, 122 (2015).
12. Klyukin D.A., Sidorov A.I., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V. *Opt. Mater.*, **38**, 233 (2014).
13. Fedrigo S., Harbich W., Buttet J. *J. Chem. Phys.*, **99**, 5712 (1993).
14. Felix C., Sieber C., Harbich W., Buttet J., Rabin I., Schulze W., Ertl G. *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 105 (1999).
15. Lu Y., Chen W. *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 3594 (2012).
16. Dedecek J. *J. Phys. Chem.*, **99**, 16327 (1995).
17. Kilimis D.A., Papageorgiou D.G. *Eur. Phys. J. D*, **56**, 189 (2010).
18. Zhao S. *Commun. Theor. Phys.*, **57**, 452 (2012).
19. Li W., Chen F. *Physica B*, **451**, 96 (2014).
20. Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Tsekhomskii V.A., in *Silver Nanoparticles*. D.P.Perez (Ed.) (Croatia, Vukovar: In-Tech., 2010, pp 177–200).
21. Ebeling P., Ehrh D., Friedrich M. *Opt. Mater.*, **20**, 101(2002).
22. ADF2014, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands (2014), <http://www.scm.com>.