

УДК 535.343.2, 539.213.27

ВЛИЯНИЕ ИОНА ЕВРОПИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ Ag-НАНОЧАСТИЦ ВО ФТОРОФOSФАТНЫХ СТЕКЛАХ

Р.О. Пышьев^a, Е.В. Колобкова^a

^a Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

Адрес для переписки: Rostislav93@list.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию 20.03.15, принята к печати 15.04.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-3-443-448

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Пышьев Р.О., Колобкова Е.В. Влияние иона европия на формирование Ag-наночастиц во фторофосфатных стеклах // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Т. 15. № 3. С. 443–448.

Аннотация. Изучены особенности формирования серебряных наночастиц во фторофосфатных стеклах системы $0,25\text{Na}_2\text{O}-0,5\text{P}_2\text{O}_5-0,10\text{Ga}_2\text{O}_3-0,075\text{AlF}_3-0,025\text{NaF}-0,05\text{ZnF}_2$ с добавками EuF_3 (0,8 и 4 вес.% сверх 100%) и без них. Синтез стекол проводился в закрытых стеклоуглеродных тиглях в атмосфере аргона. Наночастицы были сформированы в процессе низкотемпературного $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ ионного обмена (320 °С) и последующей термообработки. Показано, что в исходных стеклах, содержащих ионы европия, редкоземельный ион находится в двух валентных формах (Eu^{2+} и Eu^{3+}) в динамическом равновесии, причем концентрация Eu^{2+} увеличивается пропорционально общей концентрации фторида. Показано, что в зависимости от концентрации фторида европия в результате ионного обмена формируются молекулярные кластеры или металлические наночастицы. Определены размеры сформированных металлических Ag-наночастиц в стеклах с различными временами термообработки и ионного обмена. Доказана возможность стимулирования роста наночастиц посредством дополнительного введения в стекло EuF_3 . Показана возможность получения наночастиц без проведения термообработки в стеклах с высоким содержанием EuF_3 . Предложено химическое обоснование процесса формирования Ag-наночастиц в ходе ионного обмена.

Ключевые слова

металлические наночастицы, серебро, фторофосфатные стекла, европий, поверхностный плазмонный резонанс, ионный обмен.

Благодарности

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 14-23-00136).

EUROPIUM ION INFLUENCE ON THE FORMATION OF Ag-NANOPARTICLES IN FLUORINE PHOSPHATE GLASSES

R.O. Pysh'ev^a, E.V. Kolobkova^a

^a ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

Corresponding author: Rostislav93@list.ru

Article info

Received 20.03.15, accepted 15.04.15

doi:10.17586/2226-1494-2015-15-3-443-448

Article in Russian

For citation: Pysh'ev R.O., Kolobkova E.V. Europium ion influence on the formation of Ag-nanoparticles in fluorine phosphate glasses. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2015, vol.15, no. 3, pp. 443–448.

Abstract

The paper deals with research of formation characteristics of silver nanoparticles in fluorophosphate glasses $0.25\text{Na}_2\text{O} - 0.5\text{P}_2\text{O}_5 - 0.10\text{Ga}_2\text{O}_3 - 0.075\text{AlF}_3 - 0.025\text{NaF} - 0.05\text{ZnF}_2$ doped with EuF_3 (0.8 and 4 wt.%) and without them. The synthesis was carried out in closed glassy carbon crucibles in argon atmosphere. Nanoparticles were formed after a low temperature process of $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ ion-exchange (320 °C) and subsequent heat treatment. It was shown that in the initial glasses doped with EuF_3 , rare earth ions exist in two valence forms (Eu^{2+} and Eu^{3+}) in dynamic equilibrium and the concentration of Eu^{2+} increases proportionally to the total concentration of fluoride. It was shown that sizes of molecular clusters or metal nanoparticles depend on the concentration of europium fluoride and duration of ion exchange. The metallic Ag-nanoparticles sizes were defined for different times of heat treatment and ion exchange. The possibility of the stimulating growth of nanoparticles through the introduction of additional EuF_3 in the glass was proved. The possibility of obtaining nanoparticles without the heat treatment in glasses with a high concentration of EuF_3 was shown. Chemical mechanism for the formation of Ag-nanoparticles during the ion exchange was suggested.

Keywords

metal nanoparticles, silver, fluorophosphate glasses, europium, surface plasmonic resonance, ion exchange.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Russian Scientific Foundation (Agreement # 14-23-00136).

Введение

В настоящее время прогресс в любой технической области зависит от направления развития материальной базы. Развитие и изучение новых композитных материалов с уникальными свойствами является базой для дальнейшего развития технологии. Среди материалов особо выделяются стекла, которые отличаются большим разнообразием гибко варьируемых характеристик, технологичность и дешевое производство. На сегодняшний день стекла с Ag-наночастицами и молекулярными кластерами представляют большой интерес для таких областей фотоники, как нанофотоника и наноплазмоника. Оптические свойства Ag-металлических наночастиц и Ag_n молекулярных кластеров представляют интерес для солнечной энергетики, волоконной оптики и преобразования излучения в белых светодиодах. Молекулярные кластеры серебра, представляющие собой образования Ag_n ($n \leq 15$), обладают характерными для каждого n спектрами поглощения и люминесценции и не проявляют металлические свойства, а Ag-металлические наночастицы, состоящие из большего числа атомов, проявляют металлические свойства, характеризуются полосой поверхностного плазмонного резонанса в спектрах поглощения и имеют структуру объемного кристалла. Традиционно металлические Ag-наночастицы и молекулярные кластеры выращивались в силикатных стеклах [1–7], но в последнее время появляются работы, посвященные выращиванию этих нанобъектов в фосфатных стеклах [8–12].

Композитные оптические материалы, содержащие металлические наночастицы, являются перспективными материалами для нелинейной оптики и фотоники вследствие больших электрических полей, возникающих вблизи поверхности наночастиц при возбуждении поверхностных плазмонов, а также вследствие возможности взаимных фотон-плазмонных превращений. Кроме того, такие материалы перспективны для формирования микрооптических структур посредством лазерного воздействия.

Проблема поведения различных форм серебра в оксидных силикатных стеклах решается давно и достаточно успешно. Примером таких композиционных материалов являются фотоситаллы, фотохромные, фоторефрактивные, мультихромные стекла. На сегодняшний день аналогов таких материалов в фосфатных и фторофосфатных стеклообразных системах не обнаружено, однако появились отдельные публикации, освещающие некоторые особенности формирования и поведения серебряных нанокластеров при введении серебра непосредственно в шихту и посредством ионного обмена.

Как правило, на практике оптические свойства стекол с имплантированными металлическими частицами характеризуются оптическим поглощением или отражением, измеряемыми в видимом диапазоне. Интенсивность и положение максимумов оптических селективных полос у металлических наночастиц определяются эффектами плазмонного резонанса и зависят от концентрации и размеров частиц. В случае сферической формы частиц и их низкой концентрации спектральное положение полос успешно предсказывается на основе электромагнитной теории Ми. В частности, эта теория позволяет количественно определить средний размер частиц для случая их однородного распределения по объему образца и узкой функции распределения частиц по размерам [13].

Фосфатные стекла отвечают ряду требований к материалам для интегрированных оптических приложений. Фосфатная матрица позволяет вводить высокие концентрации редкоземельных ионов при однородном распределении по объему стекла, т.е. без формирования агрегатов, и, таким образом, повышает концентрационный предел тушения люминесценции. Типичные концентрации редкоземельных ионов, которые не приводят к процессу «сегрегации», в 10–20 раз выше, чем в силикатных стеклах. Более высокие концентрации активного вещества (ионов редкоземельных элементов), которые могут быть достигнуты в фосфатных стеклах, обеспечивают большее усиление на единицу длины и, таким образом, позволяют уменьшить размеры устройства и обеспечить высокую выходную мощность. Кроме того, фосфатные стекла имеют низкие оптические потери в ближней инфракрасной области, а также могут быть модифицированы с помощью ионного обмена для формирования волноводов [14].

В настоящей работе были исследованы легкоплавкие фторофосфатные стекла, в которых возможно получить как серебряные молекулярные кластеры, так и металлические наночастицы при малых временах термообработки и низких температурах. Целью работы является доказательство влияния введения в состав стекла ионов европия на процесс роста серебряных наночастиц.

Методика эксперимента и результаты исследований

При синтезе стекол системы $50,25Na_2O-0,5P_2O_5-0,10Ga_2O_3-0,075AlF_3-0,025NaF-0,05ZnF_2$ для создания восстановительной атмосферы использовались стеклоуглеродные тигли. В результате синтеза были получены три стекла, различающиеся концентрацией EuF_3 (без EuF_3 , с 0,8 и 4 весовых (вес.) % сверх 100%). На исследуемых стеклах был проведен низкотемпературный $Na^+ \rightarrow Ag^+$ ионный обмен при температуре 320 °С. После ионного обмена образцы были подвергнуты термообработке при температуре 410 °С.

Характеристические температуры при выборе температурно-временного режима были определены на основании данных, полученных при анализе кривой дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Температура стеклования T_g и другие термические эффекты были определены на основании данных ДСК на установке STA 449F1 Jupiter фирмы Netzsch. Для термической обработки образцов была исполь-

зована муфельная печь Nabertherm с программным управлением, точность установленной температуры ± 2 °С. Для минимизации влияния градиента температур при нагреве тонкий образец ставился в печь непосредственно при заданной температуре и вынимался по достижению времени экспозиции на воздух.

Спектры поглощения образцов измерялись на спектрофотометре Varian Cary 500 в диапазоне 250–800 нм (оптическая плотность $D=0-10$; спектральный диапазон регистрации 200–3300 нм; разрешение 0,1 нм, время интеграции 0,5 с). Низкотемпературный ионный обмен проводился при температуре 320 °С в расплаве солей $0,05\text{AgNO}_3/0,95\text{NaNO}_3$ в течение 10, 20 и 30 мин. Для проведения ионного обмена были приготовлены образцы, полированные с двух сторон, толщина образцов составляла от 0,1 до 1,0 мм. Температура ионного обмена намного меньше, чем T_g , стекло химически стойко при использованных температурах к расплаву. Поверхность стекла после проведения ионного обмена не изменяла свои оптические характеристики. Химический состав стекол до и после ионного обмена был определен на основании данных рентгеновской флуоресценции с использованием флуориметра Termo Scientific марки Performix.

Теплофизические характеристики

На термограммах (рис. 1) видно, что пик кристаллизации (на рисунке заштрихован) находится далеко от температуры стеклования, что свидетельствует об очень малой вероятности возникновения зародышей кристаллов при термообработке возле температуры стеклования. Также при анализе кривых ДСК было выявлено, что при добавке в стекло исследуемого состава 4 вес.% EuF_3 наблюдается увеличение температуры стеклования на 10 °С по сравнению со стеклом без добавок.

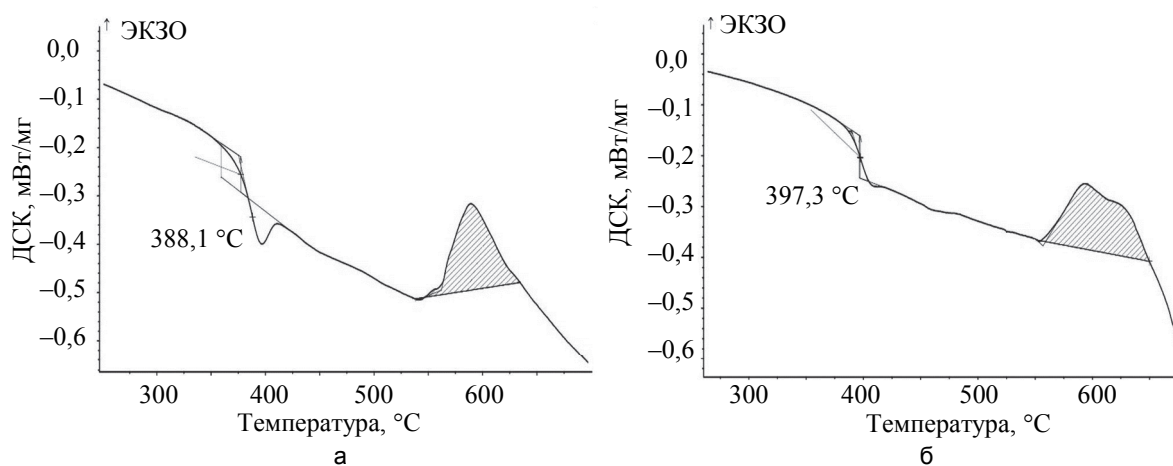


Рис. 1. Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) стекло исходного состава (а) и стекло с добавками 4 вес.% сверх 100 % EuF_3 (б); по оси ординат стрелкой с надписью «экзо» показано направление усиления экзопроцессов

Спектрально-люминесцентные исследования

Спектры поглощения стекол с различной концентрацией EuF_3 представлены на рис. 2. Видно, что при увеличении концентрации EuF_3 в спектрах наблюдается рост полосы поглощения в области 300 нм, что свидетельствует о наличии большого числа ионов Eu^{2+} , характеризующегося собственной полосой поглощения в этом диапазоне длин волн [15]. Исходное стекло прозрачно до 250 нм. Введение 0,8 вес.% EuF_3 приводит к появлению полосы с максимумом 300–320 нм. Увеличение концентрации EuF_3 до 4 вес.% приводит к пропорциональному увеличению интенсивности поглощения, что свидетельствует о присутствии ионов европия в двух координационных формах во всем диапазоне концентрации. О наличии Eu^{3+} свидетельствует интенсивная красная люминесценция и пик поглощения при $\lambda=392$ нм.

Проведение ионного обмена в исходном стекле в течение 30 мин не приводит к значительным изменениям в спектре поглощения (рис. 3, кривые 1, 2). Происходит только некоторое увеличение поглощения в области 250 нм, что связано с поглощением ионов Ag^+ и формированием молекулярных кластеров Ag_1 . Именно у Ag^+ и Ag_1 в спектре поглощения присутствует интенсивная полоса в области 200–300 нм с максимумом 250 нм. Термообработка стекла, прошедшего ионный обмен, при $T=410$ °С в течение 30 и 60 мин приводит к росту полосы поглощения с $\lambda=410$ нм, что свидетельствует о формировании серебряной металлической наночастицы. С помощью формулы Ми–Друда–Зоммерфельда были определены размеры образовавшихся наночастиц: 3,5 нм при времени термообработки 30 мин, и 4,3 нм при времени термообработки 60 мин [13].

Проведение ионного обмена в стеклах, содержащих 0,8 вес.% EuF_3 , в течение 30 мин приводит к значительному увеличению поглощения в области от 200 нм до 350 нм (рис. 4), что вызвано ростом кластеров $\text{Ag}_1\text{-Ag}_{20}$ [16]. Последующая термообработка стекла при $T=410$ °С в течение 10 мин приводит к значительным изменениям: появляется полоса с максимумом 410 нм, что свидетельствует о росте метал-

лических частиц. Увеличение времени термообработки до 30 мин приводит к росту полосы поглощения с $\lambda=410$ нм, что однозначно указывает на рост концентрации металлических наночастиц в стекле. Размер образовавшихся при термообработке в течение 10 мин наночастиц по формуле Ми-Зоммерфельда – 1,68 нм, при термообработке в течение 30 мин – 4,6 нм [13].

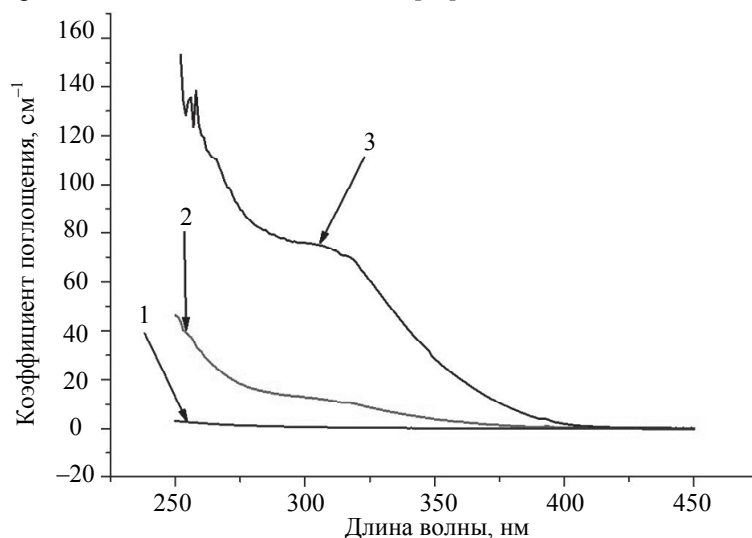


Рис. 2. Спектры поглощения стекол: без добавок EuF_3 (1); с добавками EuF_3 сверх 100%: 0,8 вес.% (2); 4 вес.% (3)

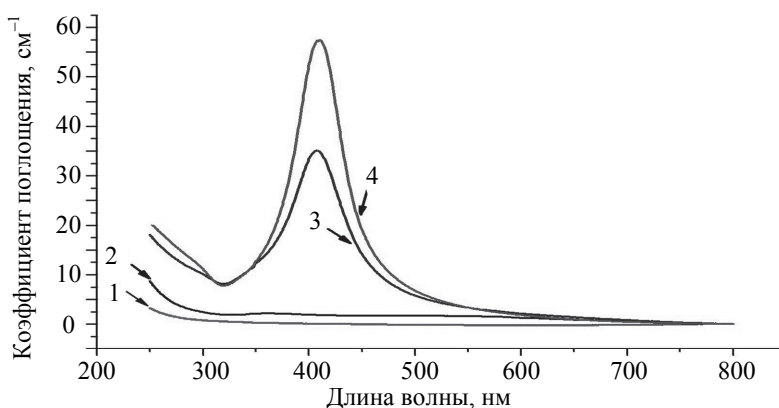


Рис. 3. Спектры поглощения стекол без EuF_3 с временами проведения без термообработки при ионном обмене в течение: 0 мин (1); 30 мин (2); с временами проведения при ионном обмене в течение 30 мин с термообработкой: 30 мин (3); 60 мин (4)

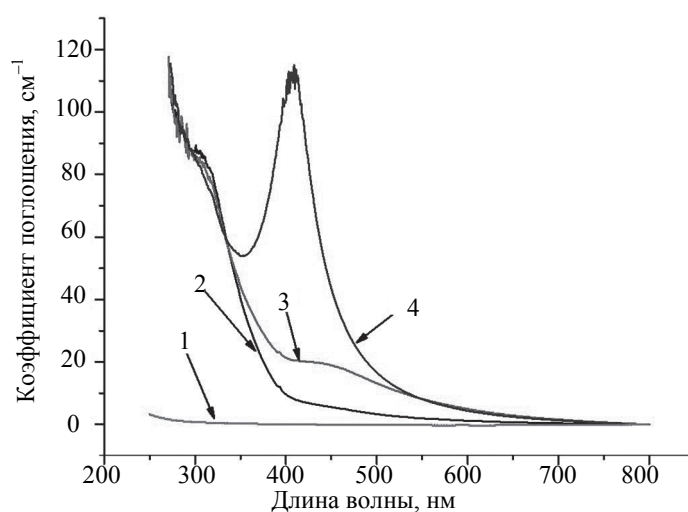


Рис. 4. Спектры поглощения стекол с 0,8 вес.% EuF_3 : без ионного обмена и термообработки (1); с временем ионного обмена в течение 30 мин: без термообработки (2); с термообработкой в течение: 10 мин (3); 30 мин (4)

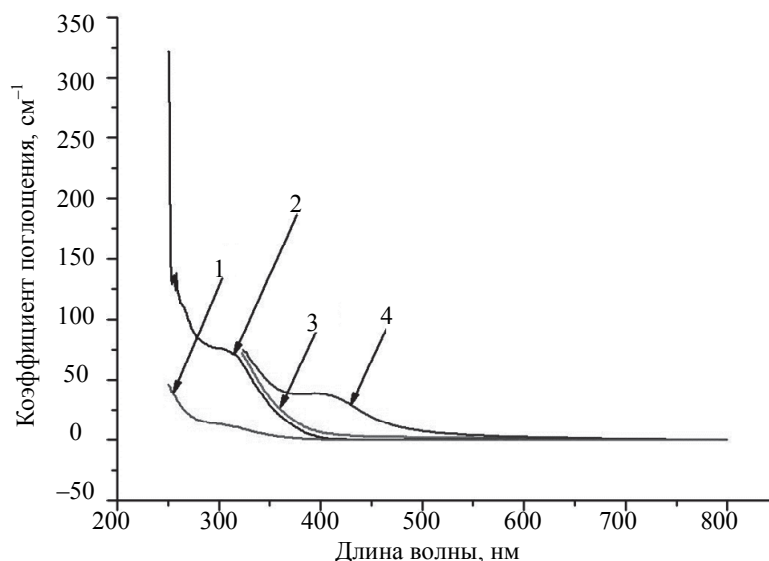


Рис. 5. Спектры поглощения стекол без термообработки с добавками 0,8 вес.% EuF_3 без ионного обмена (1) и 4 вес.% Eu_2O_3 : без ионного обмена (2); с ионным обменом в течение: 10 мин (3); 30 мин (4)

Проведение ионного обмена в стеклах, содержащих 4 вес.% EuF_3 , в течение 10 мин не приводит к заметному изменению в спектре поглощения, однако после 30 мин ионного обмена наблюдается резкий рост полосы поглощения в области 410 нм (рис. 5), соответствующей поглощению поверхностного плазмонного резонанса серебряной наночастицы (рис. 6). Таким образом, Ag -наночастица в стеклах, содержащих ионы европия, формируется в процессе ионного обмена без дополнительной термообработки, в то время как при этих же условиях в стекле без ионов европия присутствуют только ионы и свободные атомы серебра. Размер образовавшихся наночастиц по формуле Ми–Зоммерфельда – 2 нм [13].

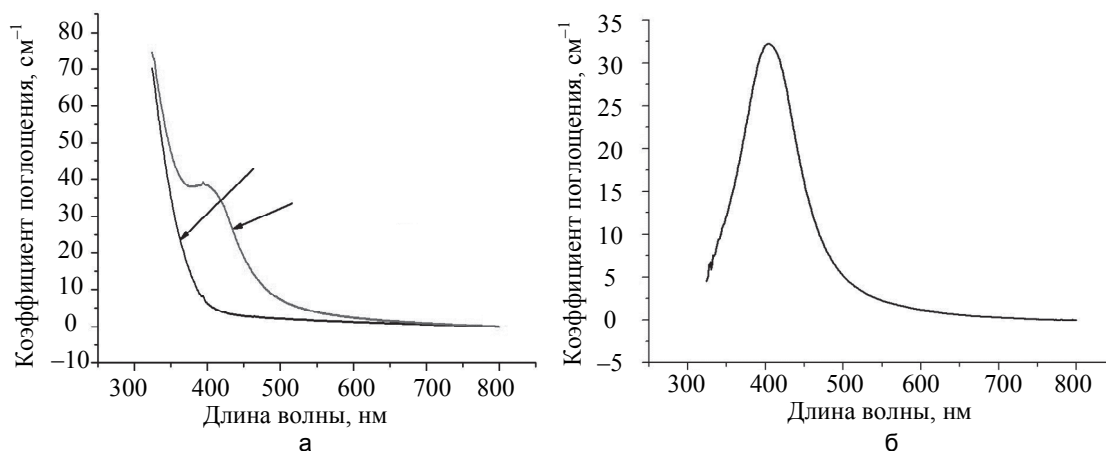
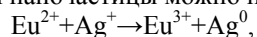


Рис. 6. Спектры поглощения стекол с добавками EuF_3 4% сверх 100% и ионным обменом в течение: 10 мин (1), 30 мин (2) (а); разностный спектр, полученный вычитанием спектра (1) из спектра (2) (рис. 6, а) (б)

Присутствие ионов Eu^{2+} зафиксировано интенсивной широкой полосой поглощения 300 нм в спектрах стекол, содержащих ионы Eu , увеличение их концентрации приводит к пропорциональному увеличению интенсивности поглощения. Из полученных результатов следует, что Eu ускоряет процесс формирования металлических наночастиц. Для объяснения эффекта стимуляции ионами европия роста серебряной наночастицы можно предложить схему реакции восстановления серебра:



т.е. Eu^{2+} является донором электрона при переводе Ag^+ в нейтральное состояние, что способствует формированию нейтральных молекулярных кластеров.

Заключение

На основании анализа изменения спектров поглощения стекол с различным содержанием ионов европия, подвергшихся ионному обмену и последующей термообработке, можно заключить следующее.

1. В исходных стеклах термообработка вблизи температуры стеклования T_g вызывает рост серебряных металлических наночастиц размером около 4 нм.

2. Введение 0,8 вес.% EuF_3 приводит к росту молекулярных Ag-кластеров уже в процессе низкотемпературного ионного обмена, термообработка в течение 10 мин вызывает рост металлических наночастиц.
3. При увеличении концентрации европия до 4 вес.% EuF_3 серебряные металлические наночастицы возникают уже в процессе ионного обмена.
4. Наблюдаемый процесс обусловлен катализирующим действием Eu^{2+} посредством механизма $\text{Ag}^+ + \text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Ag}^0 + \text{Eu}^{3+}$, что стимулирует рост нейтральных Ag-наночастиц, т.е. двухвалентный европий является донором электрона.

References

1. Kolobkova E.V., Nikonov N.V., Sidorov A.I., Shakhverdov T.A. Luminescence of molecular silver clusters in oxyfluoride glasses. *Optics and Spectroscopy*, 2013, vol. 114, no. 2, pp. 236–239. doi: 10.1134/S0030400X13020124
2. Portales H., Mattarelli M., Montana M., Chiasera A., Ferrari M., Martucci A., Mazzoldi P., Pelli S., Righini G.C. Investigation of the role of silver on spectroscopic features of Er^{3+} -activated Ag-exchanged silicate and phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, vol. 351, no. 21–23, pp. 1738–1742. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.04.006
3. Kreibig U., Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer, 1995, 532 p.
4. Gonella F., Mazzoldi P. Metal nanocluster composite glasses. In *Handbook of Nanostructural Materials and Nanotechnology*. Ed. H.S. Nalva. San Diego, Academic, 2005, vol. 4, pp. 81–154.
5. Sheng J., Zheng J., Zhang J., Zhou C., Jiang L. UV-laser-induced nanoclusters in silver ion-exchanged soda-lime silicate glass. *Physica B: Condensed Matter*, 2007, vol. 387, no. 1–2, pp. 32–35. doi: 10.1016/j.physb.2006.03.024
6. 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. *Optics Express*, 2012, vol. 20, no. 12, pp. 13582–13591. doi: 10.1364/OE.20.013582
7. Kuznetsov A.S., Tikhomirov V.K., Moshchalkov V.V. UV-driven efficient white light generation by Ag nanoclusters dispersed in glass host. *Materials Letters*, 2013, vol. 92, pp. 4–6. doi: 10.1016/j.matlet.2012.10.053
8. Balakrishnaiah R., Vijaya R., Babu P., Jayasankar C.K., Reddy M.L.P. Characterization of Eu^{3+} -doped fluorophosphate glasses for red emission. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, vol. 353, no. 13–15, pp. 1397–1401. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.10.063
9. Hayakawa T., Selvan S.T., Nogami M. Field enhancement effect of small Ag particles on the fluorescence from Eu^{3+} -doped SiO_2 glass. *Applied Physics Letters*, 1999, vol. 74, no. 11, pp. 1513–1515. doi: 10.1063/1.123600
10. Jimenez J.A., Sendova M., Liu H. Evolution of the optical properties of a silver-doped phosphate glass during thermal treatment. *Journal of Luminescence*, 2011, vol. 131, no. 3, pp. 535–538. doi: 10.1016/j.jlumin.2010.09.023
11. Jimenez J.A., Liu H., Fachini E. X-ray photoelectron spectroscopy of silver nanoparticles in phosphate glass. *Materials Letters*, 2010, vol. 64, no. 19, pp. 2046–2048. doi: 10.1016/j.matlet.2010.07.004
12. Jimenez J.A., Lysenko S., Liu H., Fachini E., Cabrera C.R. Investigation of the influence of silver and tin on the luminescence of trivalent europium ions in glass. *Journal of Luminescence*, 2010, vol. 130, no. 1, pp. 163–167. doi: 10.1016/j.jlumin.2009.08.007
13. Hovel J.H., Fritz S., Hilger A., Kreibig U., Vollmer M. Width of cluster Plasmon resonances: bulk dielectric functions and chemical interface damping. *Physical Review B*, 1993, vol. 48, no. 24, pp. 18178–18188. doi: 10.1103/PhysRevB.48.18178
14. Andreyuk A., Albert J. Field-assisted patterned dissolution of silver nanoparticles in phosphate glass. *Journal of Applied Physics*, 2014, vol. 116, no. 11, art. 113106. doi: 10.1063/1.4896135
15. Jiao Q., Qiu J., Zhou Dacheng, Xu X. Contribution of Eu ions on the precipitation of silver nanoparticles in Ag-Eu co-doped borate glasses. *Materials Research Bulletin*, 2014, vol. 51, pp. 315–319. doi: 10.1016/j.materresbull.2013.12.044
16. Simo A., Polte J., Pfander N., Vainio U., Emmerling F., Rademann K. Formation mechanism of silver nanoparticles stabilized in glassy matrices. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, vol. 134, no. 45, pp. 18824–18833. doi: 10.1021/ja309034n

Пыщев Ростислав Олегович

– студент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Rostislav93@list.ru

Колобкова Елена Вячеславовна

– доктор химических наук, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Kolobok106@rambler.ru

Rostislav O. Pysh'ev

– student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Rostislav93@list.ru

Elena V. Kolobkova

– D.Sc., Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Kolobok106@rambler.ru