

УДК 535.37

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ С ИОНАМИ ЦЕРИЯ И СУРЬМЫ<sup>1</sup>

А.М. Клыкова<sup>a</sup>, А.И. Сидоров<sup>a, b</sup>, Т.А. Шахвердов<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, alinaklykova91@gmail.com

<sup>b</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия, aisidorov@qip.ru

Представлены результаты экспериментального исследования спектров возбуждения люминесценции и люминесценции силикатных стекол, содержащих ионы церия и сурьмы. Изучены особенности люминесценции, а также влияние ультрафиолетового облучения и термообработки на люминесценцию и состояние ионов церия и сурьмы в стекле. Исследовались стекла системы  $\text{Na}_2\text{O-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-NaF-NaBr}$  с добавками  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Синтез проводился в платиновых тиглях на воздухе при температуре 1450°C. Образцы представляли собой полированные стеклянные пластины толщиной 0,5–1 мм. Ультрафиолетовое облучение проводилось с помощью ртутной лампы, имеющей широкий спектр излучения в спектральном интервале 240–390 нм. Термообработка осуществлялась в муфельных печах Nabertherm. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции измерялись с помощью спектрофлуориметра MPF-44A (PerkinElmer) при комнатной температуре. Измеренные спектры люминесценции корректировались с учетом спектральной чувствительности фотоприемника спектрофлуориметра. Установлено, что в силикатных стеклах ионы  $\text{Sb}^{3+}$  могут находиться в двух энергетических состояниях, которым соответствует различное окружение ионами кислорода. Термообработка таких стекол в окислительной атмосфере приводит к увеличению концентрации ионов  $\text{Sb}^{3+}$  с большим количеством ионов кислорода в окружении. В стеклах, содержащих ионы церия и сурьмы, ультрафиолетовое облучение приводит к изменению валентности ионов церия и сурьмы, что сопровождается тушением люминесценции. Последующая термообработка стекол приводит к появлению обратных процессов и восстановлению спектров возбуждения люминесценции. Исследование люминесцентных свойств фото-термо-рефрактивных стекол с ионами церия и сурьмы позволило сделать вывод о практической значимости данной работы. На основе таких стекол могут быть созданы перспективные полифункциональные материалы, удовлетворяющие всем современным потребностям фотоники.

**Ключевые слова:** люминесценция, термообработка, силикатные стекла, УФ облучение, спектр возбуждения.

## LUMINESCENT PROPERTIES OF SILICATE GLASSES WITH CERIUM IONS AND ANTIMONY<sup>1</sup>

A.M. Klykova<sup>a</sup>, A.I. Sidorov<sup>a, b</sup>, T.A. Shakhverdov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> ITMO University, Saint Petersburg, Russia, alinaklykova91@gmail.com

<sup>b</sup> Saint Petersburg Electrotechnical State University "LETI", Saint Petersburg, Russia, aisidorov@qip.ru

The paper deals with the results of an experimental study of luminescence excitation spectra and luminescence of silicate glasses containing cerium ions and antimony. The aim of this work was to study the features of the luminescence and the effect of UV irradiation and heat treatment on luminescence and the state of cerium ions and antimony in glass. We investigated glass system  $\text{Na}_2\text{O-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-NaF-NaBr}$  with additives  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Synthesis was carried out in platinum crucibles in the air at 1450°C. The samples were polished glass plates with a thickness of 0.5-1 mm. UV irradiation was carried out with a mercury lamp having a wide range of radiation in the spectral range 240-390 nm. It was conducted in a Nabertherm muffle furnaces. Luminescence spectra and excitation spectra were measured using a spectrofluorimeter MPF-44A (PerkinElmer) at the room temperature. Measured luminescence spectra were corrected in view of the spectral sensitivity of the photodetector for spectrofluorimeter. Adjustment of the excitation spectra for the spectral dependence of the intensity of the excitation source was not carried out. During the experiments it was found that in silicate glasses  $\text{Sb}^{3+}$  ions can exist in two energy states, which corresponds to a different environment with oxygen ions. Heat treatment of these glasses in an oxidizing atmosphere leads to an increase in ion concentration of  $\text{Sb}^{3+}$  ions with a greater amount of oxygen in the environment. In glasses containing antimony and cerium ions, ultraviolet irradiation causes a change in the valence of cerium ions and antimony, which is accompanied by luminescence quenching. Subsequent heat treatment of glass leads to the inverse processes and restore luminescence excitation spectra. The study of fluorescent properties of silicate glasses with cerium and antimony ions led to the conclusion of the practical significance of this work. Promising multifunctional materials can be created on the basis of these glasses that meet all the needs of modern photonics.

**Keywords:** luminescence, heat treatment, silicate glass, UV irradiation, excitation spectra.

### Введение

Фото-термо-рефрактивные (ФТР) стекла, содержащие ионы серебра, находят широкое применение в оптике и фотонике [1–3]. Для формирования в таких стеклах фоточувствительных свойств в них добавляют фотосенсибилизатор – ионы церия и восстановитель – ионы сурьмы [1]. Исходно серебро в ФТР стеклах

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 г.г. (Соглашение № 14.В37.21.0169, Минобрнауки РФ), а также при государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 074-U01).

<sup>1</sup> The work was supported by the Federal Program "Scientific and Scientific-Pedagogical Personnel of Innovative Russia" for 2009-2013 (Agreement № 14.B37.21.0169, the Ministry of Education and Science of the Russian Federation), as well as with state financial support for the leading universities of the Russian Federation (grant 074-U01).

находится в виде ионов  $\text{Ag}^+$  и заряженных молекулярных кластеров  $\text{Ag}_n^{m+}$  [4]. После облучения ФТР стекла ультрафиолетовым (УФ) излучением в полосу поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  ионы и молекулярные кластеры серебра переходят в нейтральное состояние [4], в котором они обладают интенсивной люминесценцией в видимой области спектра [4–8]. Ионы сурьмы, благодаря восстановительным свойствам, также оказывают влияние на концентрацию нейтральных молекулярных кластеров серебра. Известно, что ионы церия и сурьмы также обладают люминесценцией [9–16]. Исходя из этого, при изучении люминесцентных свойств ФТР стекол, содержащих серебро, церий и сурьму, необходимо определить, какой вклад в люминесценцию стекла вносят ионы церия и сурьмы, а также как влияют на люминесценцию этих ионов УФ облучение и термообработка (ТО). В связи с этим целью настоящей работы было исследование особенностей люминесценции силикатных стекол, содержащих ионы церия и сурьмы, а также влияния УФ облучения и ТО на люминесценцию и состояние этих ионов в стекле.

### Методика экспериментов

В работе исследовались стекла системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NaF}-\text{NaBr}$  с добавками  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Такие стекла являются основой для ФТР стекол. Стекла были синтезированы в Университете ИТМО [6]. Синтез проводился в платиновых тиглях на воздухе при температуре  $1450^\circ\text{C}$ . Образцы представляли собой полированные стеклянные пластины толщиной 0,5–1 мм. УФ облучение проводилось с помощью ртутной лампы, имеющей широкий спектр излучения в спектральном интервале 240–390 нм. ТО проводилась в муфельных печах Nabertherm. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции измерялись с помощью спектрофлуориметра MPF-44A (PerkinElmer) при комнатной температуре. Измеренные спектры люминесценции корректировались с учетом спектральной чувствительности фотоприемника спектрофлуориметра. Корректировка спектров возбуждения на спектральную зависимость интенсивности источника возбуждения не проводилась.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны спектр возбуждения люминесценции и спектры люминесценции стекла, содержащего только ионы сурьмы. Из рисунка видно, что спектр возбуждения люминесценции содержит две полосы с максимумами на  $\lambda = 240$  нм и 280 нм. Спектр люминесценции также содержит две перекрывающиеся полосы с максимумами на  $\lambda = 370$  нм и 375 нм. Существенное уширение спектров люминесценции связано с тем, что измерения проводились при комнатной температуре. Известно, что в ФТР стеклах ионы сурьмы могут находиться в трехвалентном ( $\text{Sb}^{3+}$ ) и пятивалентном ( $\text{Sb}^{5+}$ ) состояниях [1]. Однако из сопоставления с литературными данными [9] следует, что ионы  $\text{Sb}^{5+}$  имеют полосу люминесценции в спектральном интервале 450–650 нм при возбуждении излучением с  $\lambda = 275$  нм. В этом случае ионы  $\text{Sb}^{5+}$  лишь вносят вклад в длинноволновый край полос люминесценции, показанных на рис. 1.

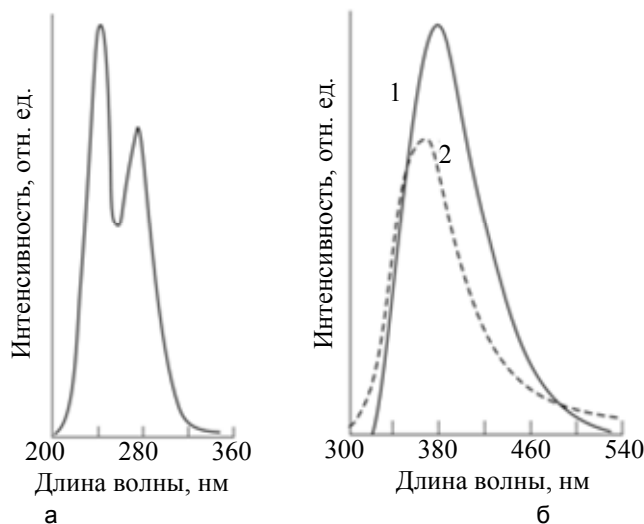


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции с длиной волны люминесценции 367 нм (а) и люминесценции стекла с ионами сурьмы с длинами волн возбуждения: 240 нм (1) и 280 нм (2) (б)

Из сопоставления с литературными данными [10–13] можно сделать вывод, что наблюдаемые полосы люминесценции с  $\lambda = 370$  нм и 375 нм связаны с ионами  $\text{Sb}^{3+}$  и соответствуют переходу  $^3\text{P}_1-^1\text{S}_0$ . В оксидных матрицах ионы  $\text{Sb}^{3+}$  находятся в окружении ионов кислорода. Изменение количества ионов кислорода, а также их положения относительно ионов сурьмы приводит к изменению энергетического состояния и к спектральному сдвигу полос люминесценции и возбуждения люминесценции ионов  $\text{Sb}^{3+}$  [10]. Наличие двух полос люминесценции и возбуждения люминесценции в исследованных стеклах ука-

зывает на наличие двух энергетических состояний ионов  $Sb^{3+}$  с различным окружением. В дальнейшем ионы  $Sb^{3+}$ , отвечающие за полосы возбуждения люминесценции с  $\lambda = 240$  нм и 280 нм, будут обозначаться  $Sb^{3+}(I)$  и  $Sb^{3+}(II)$  соответственно. Так как полосы возбуждения люминесценции хорошо разрешимы, а полосы люминесценции сильно перекрываются, то для дальнейшего анализа будут использоваться полосы возбуждения люминесценции.

ТО стекла с ионами  $Sb^{3+}$  в окислительной атмосфере должна приводить к изменению кислородного окружения ионов  $Sb^{3+}$  и к изменению спектральных характеристик люминесценции. Влияние ТО на спектры возбуждения люминесценции стекла с ионами сурьмы иллюстрирует рис. 2. ТО проводилась на воздухе при  $t = 450^\circ C$  в течение 5 ч. Из рисунка видно, что в результате ТО полоса возбуждения люминесценции с  $\lambda = 280$  нм увеличивается, а полоса возбуждения люминесценции с  $\lambda = 240$  нм уменьшается. Отсюда можно сделать вывод, что ионы  $Sb^{3+}(II)$  имеют в окружении большее количество ионов кислорода, чем  $Sb^{3+}(I)$ .

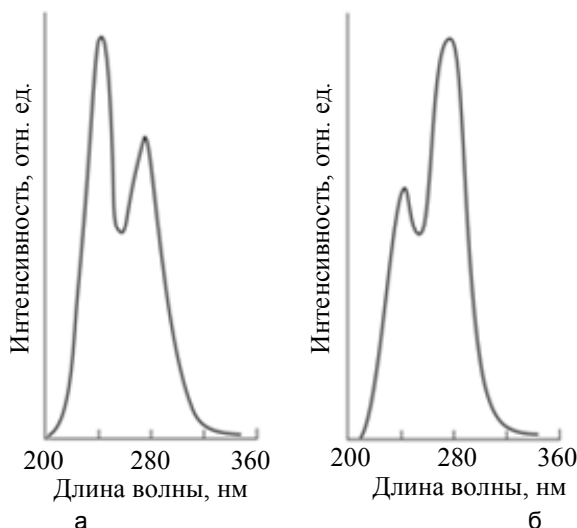


Рис. 2. Влияние ТО на спектры возбуждения люминесценции стекла с ионами сурьмы: до ТО (а); после ТО при  $t = 450^\circ C$  в течение 5 ч (б). Длина волны люминесценции 367 нм

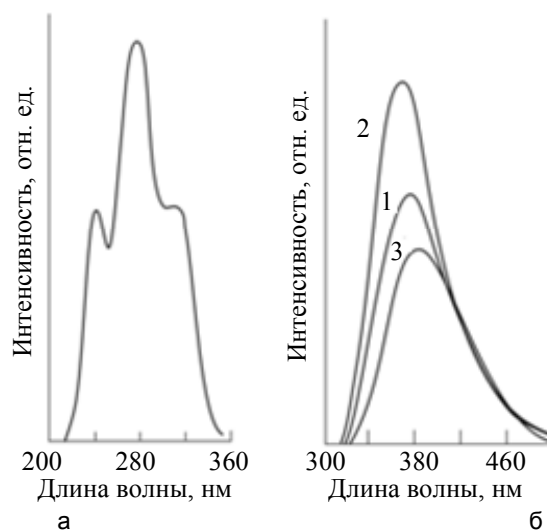


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции с длиной волны люминесценции 367 нм (а) и люминесценции стекла с ионами церия и сурьмы с длинами волн возбуждения: 240 нм (1), 280 нм (2) и 320 нм (3) (б)

На рис. 3 показаны спектр возбуждения люминесценции и спектры люминесценции стекла, содержащего ионы церия и сурьмы. Из рисунка видно, что в данном случае имеются три полосы возбуждения люминесценции с максимумами на  $\lambda = 240$  нм, 280 нм и 320 нм, причем полоса возбуждения с  $\lambda = 320$  нм связана с люминесценцией ионов церия  $Ce^{3+}$  [14–16] и соответствует переходу  $5d-4f$ . На спектрах люминесценции наблюдаются три сильно перекрывающиеся полосы с максимумами на  $\lambda = 370$  нм, 375 нм и 385 нм. Из них последняя полоса соответствует люминесценции ионов  $Ce^{3+}$ . Обращает на себя внимание то, что полоса возбуждения люминесценции, соответствующая ионам  $Sb^{3+}(II)$ , имеет примерно

в 2 раза бóльшую амплитуду, чем полоса возбуждения, соответствующая ионам  $Sb^{3+}(I)$ . Причиной этого является то, что на стадии отжига стекла, который проводится после варки стекла, происходят окислительные процессы, аналогичные тем, которые происходят при ТО. Необходимо отметить, что на стадии отжига стекла часть ионов  $Sb^{3+}$  переходит в пятивалентное состояние. Освободившиеся при этом электроны захватываются ионами церия, переводя его из четырехвалентного состояния в трехвалентное, а также захватываются дефектами сетки стекла.

Рис. 4 иллюстрирует влияние УФ облучения и ТО на спектры возбуждения люминесценции стекла с ионами сурьмы и церия. В результате УФ облучения интенсивность люминесценции во всех трех полосах уменьшается в 30 раз, а амплитуды полос возбуждения, соответствующие ионам  $Sb^{3+}(I)$  и  $Sb^{3+}(II)$ , примерно выравниваются (рис. 4, б). Причиной этого являются следующие фотохимические процессы. При УФ облучении часть ионов  $Sb^{3+}$  и  $Ce^{3+}$  отдает электроны в стекло, переходя при этом в пяти- и четырехвалентные состояния соответственно. Свободные электроны захватываются, в основном, ионами пятивалентной сурьмы с образованием  $(Sb^{5+})^-$ , а также дефектами сетки стекла. ТО при  $t = 450^\circ C$  в течение 1 ч приводит спектры возбуждения стекла примерно в исходное состояние (рис. 4, в). Причиной этого является то, что при ТО ионы  $(Sb^{5+})^-$  отдают в стекло захваченный электрон. Освободившиеся при этом электроны переводят часть ионов пятивалентной сурьмы и четырехвалентного церия в трехвалентное состояние.

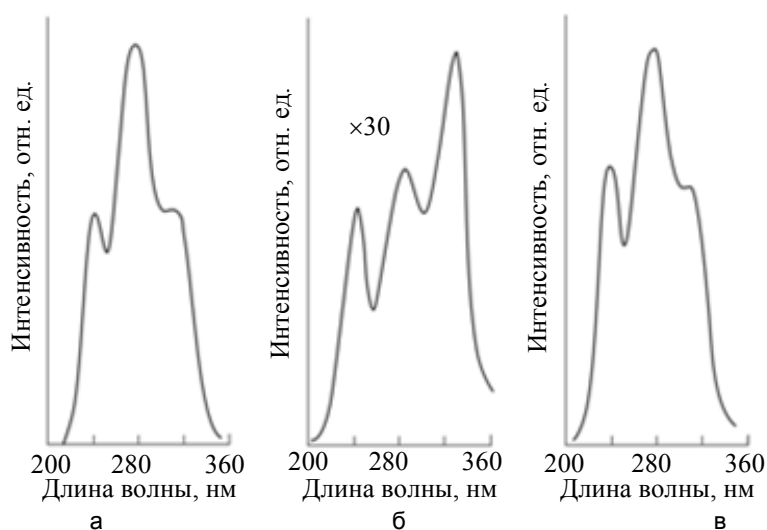


Рис. 4. Влияние УФ облучения и ТО на спектры возбуждения люминесценции стекла с ионами сурьмы и церия: до УФ облучения (а); после УФ облучения в течение 30 мин (б); после ТО при  $t = 450^\circ C$  в течение 1 ч (в). Длина волны люминесценции 367 нм

#### Заключение

Представленные результаты показывают, что в силикатных стеклах ионы  $Sb^{3+}$  могут находиться в двух энергетических состояниях, которым соответствует различное окружение ионами кислорода. Термообработка таких стекол в окислительной атмосфере приводит к увеличению концентрации ионов  $Sb^{3+}$  с бóльшим количеством ионов кислорода в окружении. В стеклах, содержащих ионы церия и сурьмы, ультрафиолетовое облучение приводит к изменению валентности ионов церия и сурьмы, что сопровождается тушением люминесценции. Последующая термообработка стекол приводит к появлению обратных процессов и восстановлению спектров возбуждения люминесценции.

Авторы выражают благодарность А.И. Игнатьеву за синтез стекол.

#### Литература

1. Silver nanoparticles. Ed. D.P. Perez. Vukovar, Croatia, InTech, 2010. 334 p.
2. Encyclopedia of smart materials. Ed. M. Schwartz. John Wiley & Sons, 2002. 1073 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. Игнатьев А.И., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Шахвердов Т.А. Влияние ультрафиолетового облучения и термообработки на люминесценцию молекулярных кластеров серебра в фото-термо-рефрактивных стеклах // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 114. № 5. С. 838–844.
5. Агафонова Д.С., Егоров В.И., Игнатьев А.И., Сидоров А.И. Влияние ультрафиолетового облучения и температуры на люминесценцию молекулярных кластеров серебра в фото-термо-рефрактивных стеклах // Оптический журнал. 2013. Т. 80. № 8. С. 51–56.

6. 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 // *Optical Materials*. 2014. V. 36. N 4. P. 753–759.
7. Kuznetsov A.S., Velázquez J.J., Tikhomirov V.K., Mendez-Ramos J., Moshchalkov V.V. Quantum yield of luminescence of Ag nanoclusters dispersed within transparent bulk glass vs. glass composition and temperature // *Applied Physics Letters*. 2012. V. 101. N 25. Art. N 251106.
8. 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. V. 92. P. 4–6.
9. Yang S.-L., Cheng W.-D., Zhang H., Lin C.-S., Zhang W.-L., He Z.-Z.  $KZn_4SbO_7$  and  $KZn_4Sb_3O_{12}$ : syntheses, structures and photophysics of  $Sb^{5+}$  control materials // *Dalton Transactions*. 2010. V. 39. N 40. P. 9547–9553.
10. Chen L., Luo A.-Q., Zhang Y., Chen X.-H., Liu H., Jiang Y., Chen S.-F., Chen K.-J., Kuo H.-C., Tao Y., Zhang G.-B. The site-selective excitation and the dynamical electron–lattice interaction on the luminescence of  $YBO_3: Sb^{3+}$  // *Journal of Solid State Chemistry*. 2013. V. 201. P. 229–236.
11. Paje S.E., Garcia M.A., Villegas M.A., Llopis J. Optical properties of silver ion-exchanged antimony doped glass // *Journal of Non-alline Solids*. 2000. V. 278. N 1-3. P. 128–136.
12. Oomen E.W.J.L., Smit W.M.A., Blasse G. Jahn-Teller effect in the emission and excitation spectra of the  $Sb^+$  ion in  $LPO_4$  ( $L = Sc, Ln, Y$ ) // *Physical Review B*. 1988. V. 37. N 1. P. 18–26.
13. Masai H., Matsumoto S., Fujiwara T., Tokuda Y., Yoko T. Photoluminescent properties of Sb-doped phosphate glass // *Journal of American Ceramic Society*. 2012. V. 95. N 3. P. 862–865.
14. Glebova L., Ehrt D., Glebov L. Luminescence of dopants in PTR glass // *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B*. 2007. V. 48. N 5. P. 328–331.
15. Caldino U., Speghini A., Bettinelli M. Optical spectroscopy of zinc metaphosphate glasses activated by  $Ce^{3+}$  and  $Tb^{3+}$  ions // *Journal of Physics Condensed Matter*. 2006. V. 18. N 13. P. 3499–3508.
16. Eljoughari N., Parent C., Zhang J.C., Daoudi A., Leflem G. White-light generation using fluorescent glasses Activated by  $Ce^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  and  $Mn^{2+}$  ions // *Journal of Physics*. 1992. V. 4(2). P. 257–260.

- Клыкова Алина Михайловна** – студент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, alinaklykova91@gmail.com
- Сидоров Александр Иванович** – доктор физико-математических наук, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия; профессор, старший научный сотрудник, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия aisidorov@qip.ru
- Шахвердов Теймур Азимович** – кандидат физ.-мат. наук, ведущий инженер, старший научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, teimur@list.ru
- Alina M. Klykova** – student, ITMO University, Saint Petersburg, Russia, alinaklykova91@gmail.com
- Alexander M. Sidorov** – Professor, ITMO University, Saint Petersburg, Russia; Professor, D.Sc., senior scientific researcher, Saint Petersburg Electrotechnical State University "LETI", Saint Petersburg, Russia, aisidorov@qip.ru
- Teimur A. Shakhverdov** – leading engineer, PhD, senior scientific researcher, ITMO University, Saint Petersburg, Russia, teimur@list.ru

Принято к печати 11.03.2014

Accepted 11.03.2014