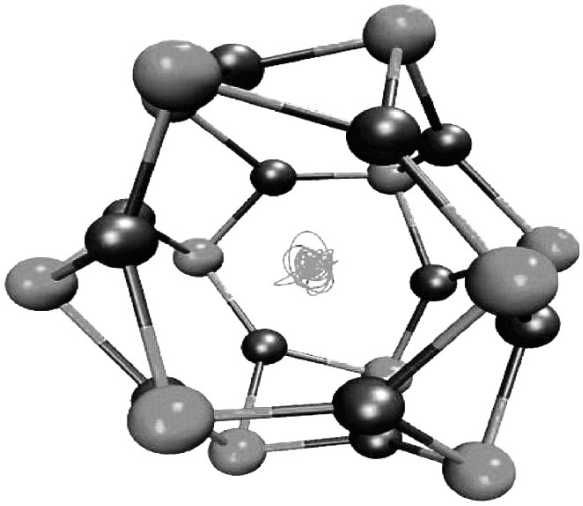
УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

А.И. Сидоров

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КЛАСТЕРЫ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ



Санкт-Петербург

2018

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

А.И. Сидоров

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КЛАСТЕРЫ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО
по направлению подготовки 12.03.03 «Фотоника и оптоинформатика» в качестве учебного пособия для реализации основных профессиональных образовательных программ высшего образования бакалавриата

Учебное пособие

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Санкт-Петербург

2018

УДК 621.382
Сидоров А.И. Молекулярные кластеры металлов и полупроводников: синтез, свойства, применение. Учеб. пособие. – СПб: Университет ИТМО, 2018. – 97 с.

Рецензент: Подсвиров Олег Алексеевич, д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры физической электроники СПбГПУ им. Петра Великого

Целью настоящего учебного пособия является формирование у студентов представлений о структуре и свойствах молекулярных кластеров, методах их синтеза, моделирования их структурных, энергетических и оптических свойств, а также об областях их применения. Основное внимание в учебном пособии уделено композитным средам на основе неорганических стекол с молекулярными кластерами металлов и полупроводников и их оптическим свойствам. Кратко описано применение жидких сред с молекулярными кластерами металлов в химических и биосенсорах. Часть экспериментальных и теоретических результатов, представленных в учебном пособии, получена на кафедре ОТиМ Университета ИТМО.

Рекомендовано в качестве учебного пособия для студентов и бакалавров высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки 12.03.03 «Фотоника и оптоинформатика» при изучении дисциплин «Физика твердого тела», «Основы фотоники» и «Нанофотоника и наноплазмоника», протокол №3 от «05» «декабря» 2017 г.

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2018
© А.И. Сидоров, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 6

1. Что такое молекулярные кластеры? 7
1.1. *Стабильность и структура МК* 7
1.2. *Размерные эффекты. «Магические» числа* 12
1.3. *Электронные свойства МК* 15
1.4. *Гибридные молекулярные кластеры* 20

2. Методы синтеза молекулярных кластеров 22
2.1. *Синтез методами распыления, лазерной абляции и испарения* 22
2.2. *Жидкофазные методы синтеза* 23
2.3. *Синтез молекулярных кластеров в стеклах* 25

3. Методы исследования молекулярных кластеров 26
3.1. *Масс-спектрометрия* 26
3.2. *Электронный парамагнитный резонанс* 27
3.3. *Ядерный магнитный резонанс* 27
3.4. *Оптическая спектроскопия* 27
3.5. *Спектроскопия комбинационного рассеяния* 28

4. Методы численного моделирования свойств молекулярных кластеров 29

5. Молекулярные кластеры металлов в стеклах 31
5.1. *Методы модификации молекулярных кластеров серебра в стеклах* 32
5.2. *Оптические свойства молекулярных кластеров серебра и меди в стекле* 34
5.3. *Трансформация молекулярных кластеров металлов в наночастицы* 40
5.4. *Лазерная фотодеструкция наночастиц серебра с образованием молекулярных кластеров* 41
5.5. *Оптические волноводы с молекулярными кластерами серебра* 42

6. Молекулярные кластеры полупроводников в стеклах 44
6.1. *Стекла с молекулярными кластерами халькогенидов кадмия и свинца* 44
6.2. *Стекла с молекулярными кластерами оксида и хлорида меди* 47
6.3. *Стекла с молекулярными кластерами хлорида и оксида серебра* 51

7. Применение стекол с молекулярными кластерами металлов и полупроводников 53
7.1. *Люминесцентные оптические материалы на основе стекол с молекулярными кластерами металлов и полупроводников* 53
7.2. *Даун-конвертеры для солнечных элементов и белых светодиодов* 54

7.3. *Датчики искрения* 61
7.4. *Дозиметры УФ излучения* 65
7.5. *Люминесцентные датчики температуры* 68
Температурные характеристики люминесцентных стекол с МК серебра 69
Температурные характеристики люминесцентных фторфосфатных стекол с МК селенида свинца 72
Температурные характеристики люминесцентных калиево-алюмоборатных и силикатных стекол с МК полупроводниковых соединений меди и серебра 73
7.6. *Среды для записи и хранения оптической информации* 80
7.7. *Применение жидких сред и полимеров с молекулярными кластерами металлов* 87
Химические сенсоры 88
Катализаторы 89

Заключение 91

Контрольные вопросы 92

Литература 94

СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

МК – молекулярный кластер

НЧ – наночастица

УФ – ультрафиолетовый

ИК - инфракрасный

ФТР – фототерморефрактивное (стекло)

МО – молекулярная орбиталь

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ФЭП – фотоэлектрическийй преобразователь

HOMO – высшая занятая молекулярная орбиталь (highest occupied MO)

LUMO – низшая вакантная молекулярная орбиталь (lowest unoccupied MO)

ADF – название программного комплекса (Amsterdam Density Functional)

DFT – теория функционала плотности (density functional theory)

λ – длина волны

Введение

Интенсивное развитие фотоники, оптоинформатики и солнечной энергетики требует создания новых функциональных, в том числе, люминесцентных материалов. Композитные среды с молекулярными кластерами (МК) металлов и полупроводников в этом плане весьма перспективны, так как многие типы МК обладают интенсивной люминесценцией в видимой области спектра. Квантовый выход МК некоторых металлов может достигать 70 %. Оптические свойства МК можно модифицировать с помощью внешних воздействий, таких как УФ и лазерное облучение, рентгеновское облучение, термообработка и т.д. Изменяя условия синтеза МК и вводя специальные добавки в среду, в которой проводится синтез, можно создавать гибридные МК, свойства которых будут отличаться от свойств исходных МК.

Молекулярные кластеры металлов и полупроводников могут быть синтезированы в жидких средах, полимерах и стеклах. Неорганические стекла в качестве матрицы для МК являются идеальными материалами. Они легко обрабатываются. Из них можно сделать оптические элементы заданной формы, в том числе, оптические волокна. В стеклах могут быть сформированы оптические волноводы и другие элементы интегральной оптики. Состав стекол можно варьировать в широких пределах и вводить в них специальные добавки, тем самым, управлять оптическими и физическими свойствами композитов на их основе. Поэтому стекла являются перспективными материалами для создания многофункциональных люминесцентных композитов с МК металлов и полупроводников. Такие композитные материалы могут быть использованы для создания даун-конвертеров и концентраторов излучения в солнечных элементах, светодиодах белого свечения, люминесцентных датчиках температуры, датчиках искрения и дозиметрах УФ излучения, а также для записи и хранения оптической информации.

Целью настоящего учебного пособия является формирование у студентов представлений о структуре и свойствах МК, методах их синтеза, моделирования их структурных, энергетических и оптических свойств, а также об областях их применения. Основное внимание в учебном пособии уделено композитным средам на основе неорганических стекол с МК металлов и полупроводников и их оптическим свойствам. В то же время, в учебном пособии кратко описано применение жидких сред с МК металлов в химических и биосенсорах, а также как катализаторов. Часть экспериментальных и теоретических результатов, представленных в учебном пособии, получена на кафедре ОТиМ Университета ИТМО.

1. Что такое молекулярные кластеры?

Известно, что материальные объекты, например кристаллы, состоят из атомов или молекул, имеющих общие химические связи. На начальной стадии формирования материальных объектов атомы или молекулы группируются, их количество растет, и при размере 1-100 нм возникает наночастица (НЧ). Свойства НЧ во многом подобны свойствам макрообъектов. Однако при размере НЧ 1-20 нм в них проявляются квантово-размерные эффекты, которые приводят к изменению их оптических и физических свойств, по сравнению с макрообъектами. А что происходит на начальной стадии формирования НЧ, когда зародыш НЧ состоит всего лишь из нескольких атомов, или нескольких десятков атомов? Каковы могут быть свойства таких объектов и будут ли они отличаться от свойств НЧ? Такие объекты принято называть молекулярными кластерами. Молекулярный кластер (МК) – это объект, состоящий из малого количества атомов, и представляющий собой промежуточное состояние вещества между атомом и НЧ (рис. 1.1).

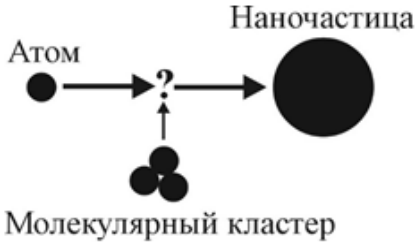


Рисунок 1.1 - Формирование НЧ из атомов через стадию молекулярных кластеров

О существовании МК было известно на протяжении десятилетий. Первые исследования свойств МК были проведены в 70-х годах XX века в цеолитах, твердых инертных газах и газовых струях. Интенсивное исследование МК началось лишь в начале XXI века, когда выяснилось, что многие из них обладают интенсивной люминесценцией в видимой области спектра. Это делает МК перспективными с точки зрения практического применения в устройствах фотоники: люминесцентных сенсорах, солнечных батареях, светодиодах белого свечения, для записи оптической информации, люминесцентных датчиках и др. А это очень круто. МК полупроводников и металлов могут быть синтезированы в жидких средах, полимерах и стеклах. Как будет показано ниже, все физические и химические свойства МК существенно отличаются от свойств НЧ. Рассмотрим некоторые свойства МК подробнее.

1.1. Стабильность и структура МК

Важнейшей энергетической характеристикой, которая показывает стабильность МК, является энергия связи (потенциальная энергия). Она

является отрицательной величиной. Устойчивость МК зависит, главным образом, от заполненности их внешних электронных оболочек. Так, если электронная оболочка МК полностью заполнена, то МК имеет по модулю наибольшую энергию связи и является наиболее стабильным. Количество атомов *n* в МК с полностью заполненными (закрытыми) электронными оболочками носит название электронного «магического» числа. На рис. 1.2 на примере МК меди (Cu_n) показано изменение энергии связи и люминесцентных свойств при изменении числа атомов *n* в МК. Подробнее различные виды «магических» чисел МК описаны в п. 1.2.

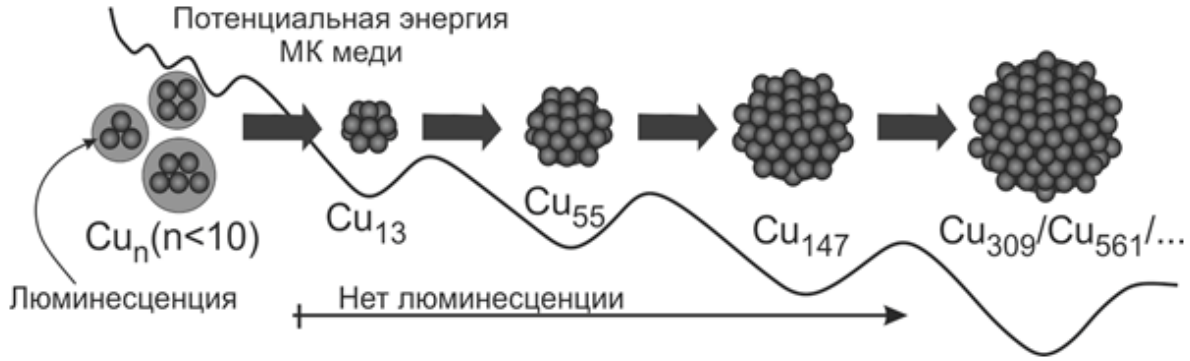


Рисунок 1.2 - Изменение энергии связи и люминесцентных свойств при изменении числа атомов *n* в МК меди [1]

Из рисунка видно, что при увеличении количества атомов в МК меди модуль энергии связи увеличивается (см. также табл. 1.1). Причем, для МК с определенным количеством атомов (n = 13, 55, 174 …) энергия связи больше, чем у других МК. Поэтому, такие МК более стабильны и устойчивы к внешним воздействиям. По мере увеличения количества атомов в МК и увеличения его размеров, его стабильность увеличивается (табл. 1.1), а его оптические и физические свойства все больше приближаются к свойствам НЧ.

Таблица 1.1 - Энергии связи на один атом (в эВ) для нейтральных и заряженных МК серебра

МК	Ag_n	Ag_n^+
Ag_2	0.88	0.89
Ag_3	0.87	1.55
Ag_4	1.15	1.48
Ag_5	1.25	1.53
Ag_7	1.4	Нет данных
Ag_{13}	1.5	Нет данных

Из табл. 1.1 также следует, что зависимость энергии связи от количества атомов немонотонна, а стабильность однозарядных МК выше, чем стабильность нейтральных МК. В то же время, стабильность многозарядных МК резко уменьшается при увеличении заряда. Из рис. 1.2 также следует, что

МК с $n < 10$ обладают люминесцентными свойствами. Подробнее люминесцентные свойства МК меди в будут описаны в п. 5.2. В отличие от обычных молекул МК не могут существовать при наличии контакта с себе подобными. Столкновение МК ведет к увеличению (слиянию) или к уменьшению их размеров.

Малый размер МК не позволяет использовать для их изучения рентгеновские методы и электронную микроскопию, которые применяются для исследования НЧ. Методы атомного и ядерного анализа также не подходят. Обнаружение МК в стеклах возможно с помощью оптической или лазерной спектроскопии. Компьютерное моделирование МК позволяет привести в соответствие данные спектроскопии и характеристики МК, такие как размер, состав, геометрия, наличие оболочек, энергетические и электронные свойства. Колоссальным преимуществом программного метода исследования является возможность изучения структуры и свойств «чистых» частиц, без влияния окружения. Таким образом, моделирование МК формирует фундаментальную базу для последующих экспериментальных и теоретических исследований МК. Методы численного моделирования структуры и свойств МК, основанные на квантово-химическом подходе с использованием теории функционала плотности, подробнее описаны в п. 4. Здесь же мы приведем только некоторые примеры структурных особенностей различных типов МК.

Стабильность МК в значительной степени зависит от их геометрии. Поэтому, здесь и далее приводятся структуры наиболее стабильных МК. На рис. 1.3 и рис. 1.4 показаны расчетные структуры МК серебра и золота.

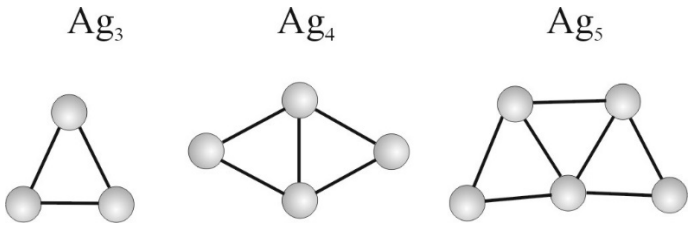


Рисунок 1.3 - Расчетные структуры стабильных МК Ag_n

Из рисунка 1.3 видно, что МК имеют планарную (двумерную) структуру. При малом количестве атомов в МК они имеют простую симметрию. При увеличении количества атомов симметрия, как привило, усложняется. Кроме того, при увеличении количества атомов МК становятся трехмерными (см. также рис. 1.6).

Необходимо отметить, что линии, соединяющие атомы на рисунке, не являются химическими связями. Известно, что атомы серебра одновалентны, в то же время, на рисунке от каждого атома отходят две и более линий. Эти линии лишь показывают взаимное расположение атомов и расстояние между ними. В действительности, химические связи в МК металлов подобны химическим связям в массивном металле, и по мере увеличения размеров МК, они все более приближаются к ним.

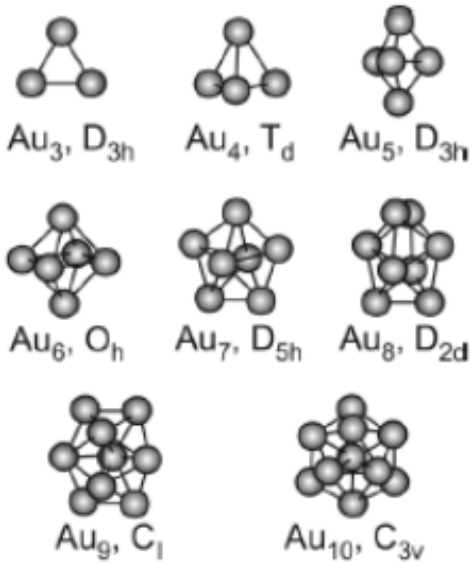


Рисунок 1.4 - Оптимизированные структуры стабильных МК золота и их симметрия

В МК металлов связь обеспечивается общими «почти» свободными электронами, которые компенсируют кулоновскую силу отталкивания положительных ионов металла. На рис. 1.5 показано расчетное пространственное распределение электронной плотности в МК Ag_{14}.

Рисунок 1.5 - Расчетное пространственное распределение электронной плотности в МК Ag_{14}

МК могут состоять не только из одинаковых атомов, но и из различных атомов, которые могут образовывать химические соединения. На рис. 1.6 показаны расчетные структуры МК $(CdSe)_n$, где n = 1,2,3,4. Цифры на рисунке обозначают межатомное расстояние в Å и углы. Из рисунка видно, что МК с n = 4 имеет трехмерную структуру. Подобные МК являются зародышами для формирования и роста полупроводниковых квантовых точек CdSe.

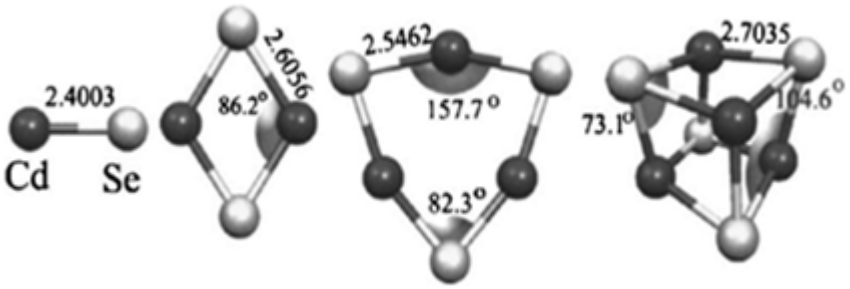


Рисунок 1.6 - Расчетные структуры МК $(CdSe)_n$, n = 1,2,3,4

При увеличении количества атомов в МК увеличивается количество геометрических структур (изомеров), которые могут ему соответствовать. На рис. 1.7 показана зависимость количества возможных структурных изомеров от числа атомов в МК серебра. Из рисунка видно, что при увеличении n до 14 количество изомеров превышает 2500. Такие изомеры могут иметь различную стабильность и отличаться по оптическим свойствам.

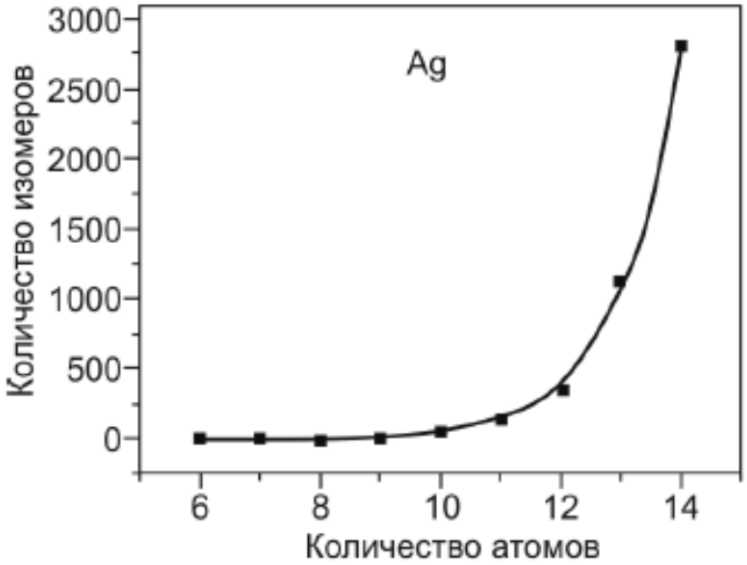
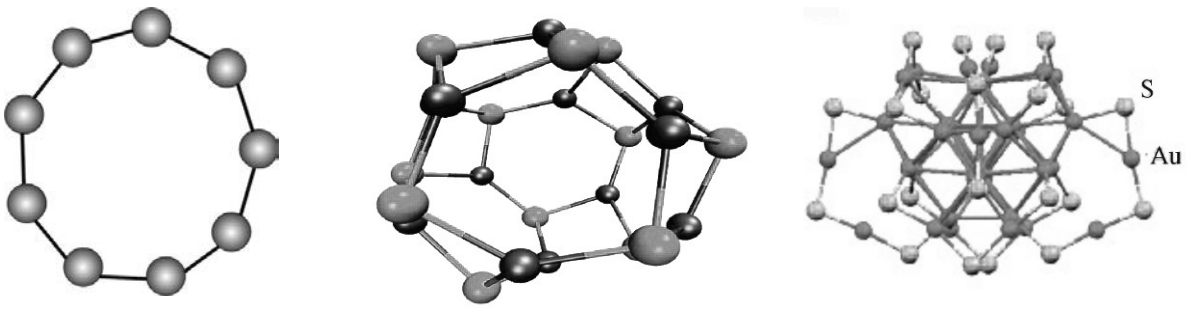


Рисунок 1.7 - Зависимость количества возможных структурных изомеров от числа атомов в МК серебра



а б в

Рисунок 1.8 - Структура МК S_9 (а), $Cd_{12}S_{12}$ (б), Au_nS_n (в)

Рис. 1.8 иллюстрирует разнообразие форм МК. Так МК S_9 может иметь форму кольца. МК $Cd_{12}S_{12}$ напоминает сферу с полостью внутри. Структура МК Au_nS_n ($n > 10$) уже подобна структуре кристалла.

Энергетическая структура МК отличается от энергетическая структур атома и массивного вещества (рис. 1.9). Энергетическая структура атома представляет набор отдельных энергетических уровней, разделенных энергетическим зазором ΔE. В МК происходит расщепление этих уровней с образованием подуровней. Причем, при увеличении размера МК количество этих подуровней увеличивается. При переходе к НЧ или массивному веществу подуровни сливаются в энергетические зоны. Такие особенности энергетической структуры МК определяют их спектры поглощения и люминесценции.

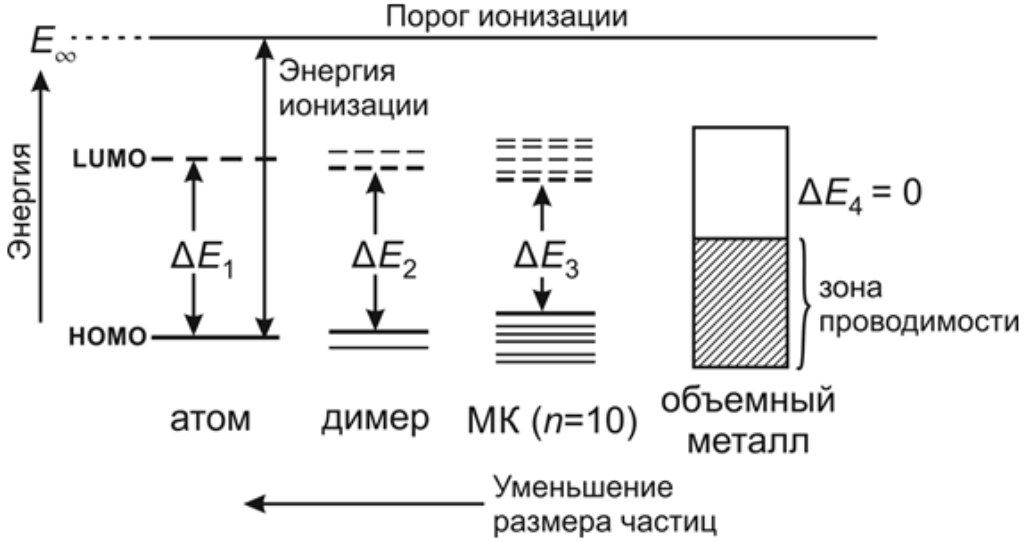


Рисунок 1.9 - Влияние уменьшения размера на энергетическую структуру металла

1.2. Размерные эффекты. «Магические» числа

Известно, что в НЧ при уменьшении их размеров возникают квантово-размерные эффекты [2,3]. Причиной их возникновения является квантовый конфайнмент – ограничение длины волны де Бройля электрона и радиуса экситона размерами НЧ. Данные эффекты приводят к увеличению ширины запрещенной зоны полупроводниковых квантовых точек и расщеплению энергетических зон на подзоны. Это проявляется в изменении спектров поглощения и люминесценции квантовых точек. Как правило, такие эффекты имеют монотонный характер, в зависимости от размера квантовой точки. Размерные эффекты наблюдаются и в МК. Однако, они имеют совершенно другую природу и проявляются иным образом. В п. 1.1 было показано, что зависимость стабильности МК от количества атомов в нем является не монотонной, а пульсирующей функцией (см. рис. 1.2). При определенном количестве атомов в МК его электронные оболочки полностью заполняются (закрываются), его стабильность и энергия связи возрастают. Количество

атомов *n* в МК с полностью заполненными (закрытыми) электронными оболочками носит название электронного «магического» числа. Кроме электронного «магического» числа у МК существует еще целый ряд «магических» чисел, характеризующих немонотонность зависимостей физических свойств МК от количества атомов в нем. Наиболее сильно такая немонотонность проявляется при количестве атомов в МК меньшем 20. Рассмотрим некоторые из видов «магических» чисел [4]. На рис. 1.10 показана зависимость электронного сродства от количества атомов в МК меди. Электронное сродство определяется как уменьшение электронной энергии МК при добавлении к нему одного электрона.

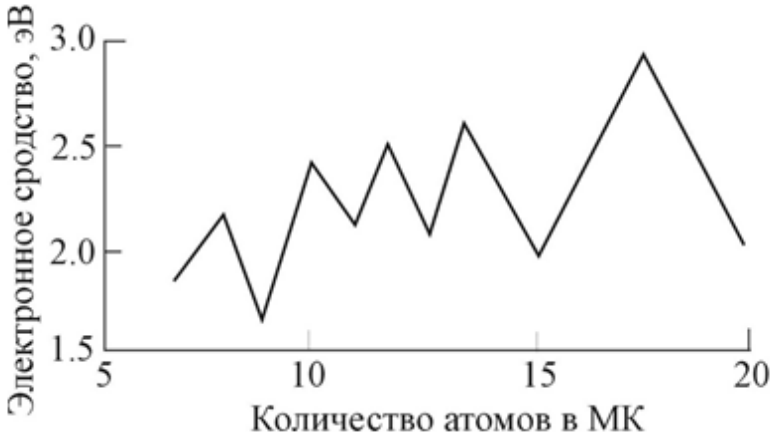


Рисунок 1.10 - Зависимость электронного сродства от количества атомов в МК меди

Из рисунка видно, что зависимость имеет пульсирующий характер, и для МК с *n* = 6,10,12,14 и 17 наблюдаются максимумы. Эти числа, в данном случае, являются «магическими» числами.

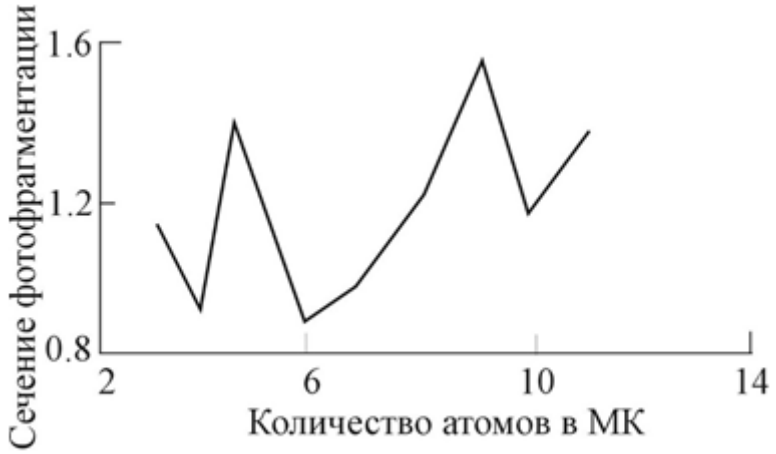


Рисунок 1.11 - Зависимость сечения фотофрагментации от количества атомов в МК кремния

На рис. 1.11 показана зависимость сечения (вероятности) фотофрагментации МК кремния от количества атомов в МК. Фотофрагментацией называется процесс разрушения МК на более мелкие МК при поглощении фотона. Из рисунка видно, что данная зависимость также немонотонна, и на ней присутствуют два «магических» числа - 5 и 9.

Интересным эффектом, который появляется в наномасштабах, является появление ферромагнетизма у НЧ и МК, состоящих из немагнитных материалов. Примером являются МК рения. Зависимость магнитного момента МК рения от количества атомов в нем показана на рис. 1.12. Из рисунка видно, что при n = 10 и 40 происходит увеличение магнитного момента.

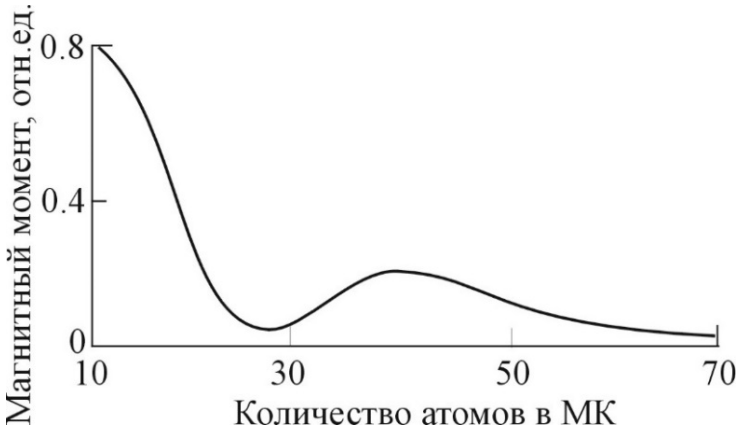


Рисунок 1.12 - Зависимость магнитного момента от количества атомов в МК рения

Размер МК и количество атомов в нем оказывают влияние не только на его физические свойства, но и на химические свойства. Примером является реакционноспособность МК алюминия при взаимодействии с кислородом. На рис. 1.13 показаны масс-спектры МК алюминия до и после взаимодействия с кислородом. Каждая линия на спектре соответствует МК с определенным n, а амплитуда линии – соответствует концентрации данного типа МК. Из рисунка видно, что после взаимодействия с кислородом концентрация большинства МК уменьшилась из-за окисления. Исключением являются МК Al_{13} и Al_{23} – они являются наименее реакционноспособными.

Таким образом, размерные эффекты в МК, проявляющиеся в зависимости их физических и химических свойств от размера МК и количества атомов в нем, нося ярко выраженный немонотонный характер. При этом для МК с определенным количеством атомов («магическими» числами) происходит усиление конкретного эффекта. Одной из причин появления «магических» чисел является заполнение электронных оболочек МК.

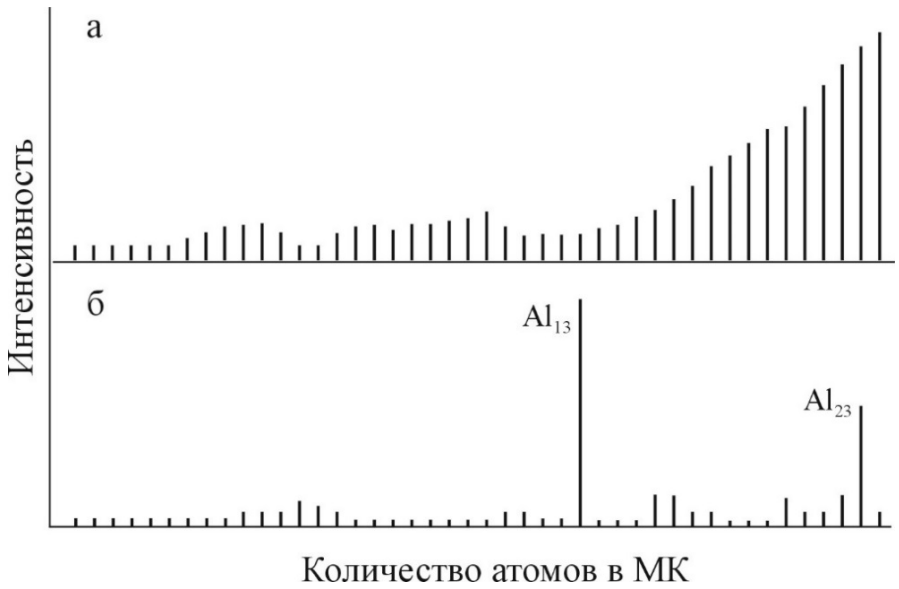


Рисунок 1.13 - Масс-спектры МК алюминия до (а) и после (б) взаимодействия с кислородом

1.3. Электронные свойства МК

В п. 1.1 на рис. 1.9 было показано, как изменяются энергетические уровни при переходе от атома к МК, а затем к НЧ и объемному материалу. У МК энергетические уровни дискретны, но расположены плотно. Это является результатом взаимодействия электронных облаков атомов в МК. Рассмотрим эти закономерности более подробно. Так как наиболее изучены электронные свойства МК серебра, то рассмотрение электронных свойств будет проведено на примере МК данного типа. Экспериментально, энергетические уровни различных МК можно определить по спектрам их поглощения при криогенных температурах. Использование криогенных температур позволяет получить узкие полосы поглощения с высоким спектральным разрешением. Каждая полоса поглощения соответствует переходу атома при поглощении фотона из низшего энергетического состояния в одно из верхних возбужденных состояний. На рис. 1.14 показаны оптические спектры поглощения атома Ag и МК Ag_2 и Ag_3 в матрицах различных твердых инертных газов при T = 12 K.

Из рисунка видно, что МК имеют более широкие полосы поглощения и большее их количество, по сравнению с атомом Ag. Это связано с расщеплением энергетических уровней при увеличении количества атомов в МК. Следует также обратить внимание, что при изменении состава матрицы происходит небольшой спектральный сдвиг полос поглощения, то есть матрица влияет на энергетический спектр МК. Процессы поглощения и люминесценции иллюстрирует рис. 1.15. При поглощении фотона с энергией $h\nu_1 = E_2 - E_1$ МК переходит в возбужденное состояние. Затем происходит безизлучательный переход на промежуточный уровень E_3 с которого происходит эмиссия фотона с энергией $h\nu_1 = E_2 - E_3 < h\nu_1$.

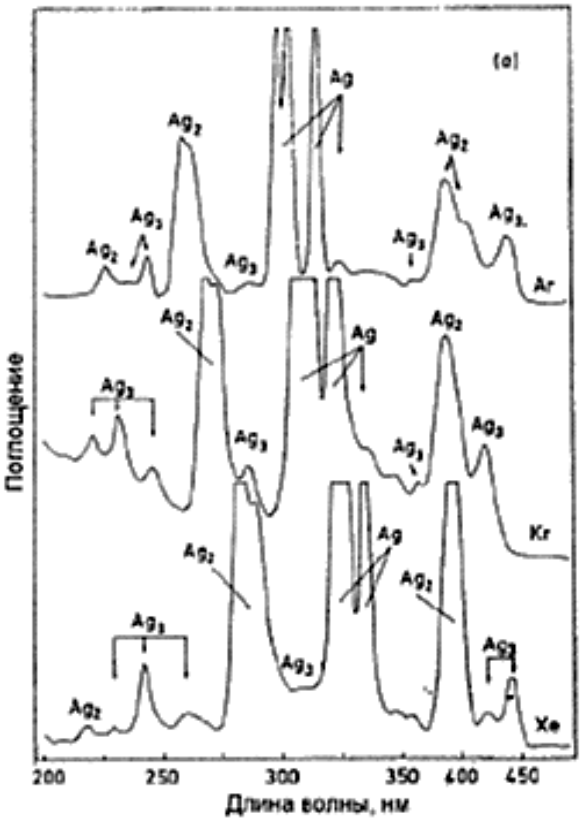


Рисунок 1.14 - Оптические спектры поглощения атома Ag и МК Ag_2 и Ag_3 в матрицах различных твердых инертных газов (Ar, Kr, Xe) при T = 12K

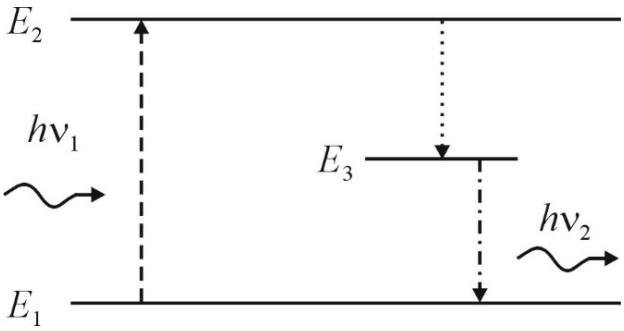


Рисунок 1.15 - Процессы поглощения и люминесценции МК

Движение электронов в МК характеризуется молекулярными орбиталями (МО). МО в какой-то мере аналогична атомной орбитали, т.е. орбите по которой электрон движется в атоме. Особенностью МО является то, что она является многоцентровой, то есть зависит от координат всех атомов в МК. Так же, как и для полупроводников, для МК свойственна энергетическая запрещенная зона. Эта зона, называемая энергетическим зазором HOMO-LUMO, т.е. зазором между наивысшей занятой (HOMO) и низшей вакантной МО (LUMO), в значительной степени определяет оптические свойства МК. Степень проявления металлических свойств МК определяется концентрацией свободных электронов и также может быть охарактеризована величиной энергетического зазора HOMO-LUMO, который равен нулю у объемного

металла. МК металлов, состоящие из 15 и менее атомов, уже не обладают металлическими свойствами.

МК могут находиться как в заряженном, так и в нейтральном состоянии. Изменение зарядового состояния влияет на энергетический зазор HOMO-LUMO (рис. 1.16,а). На энергетический зазор HOMO-LUMO также оказывает влияние количество атомов в МК (рис. 1.16,б). Из рисунка видно, что появление заряда приводит к увеличению зазора. Исключением является МК Ag_4. При увеличении количества атомов в МК величина зазора уменьшается.

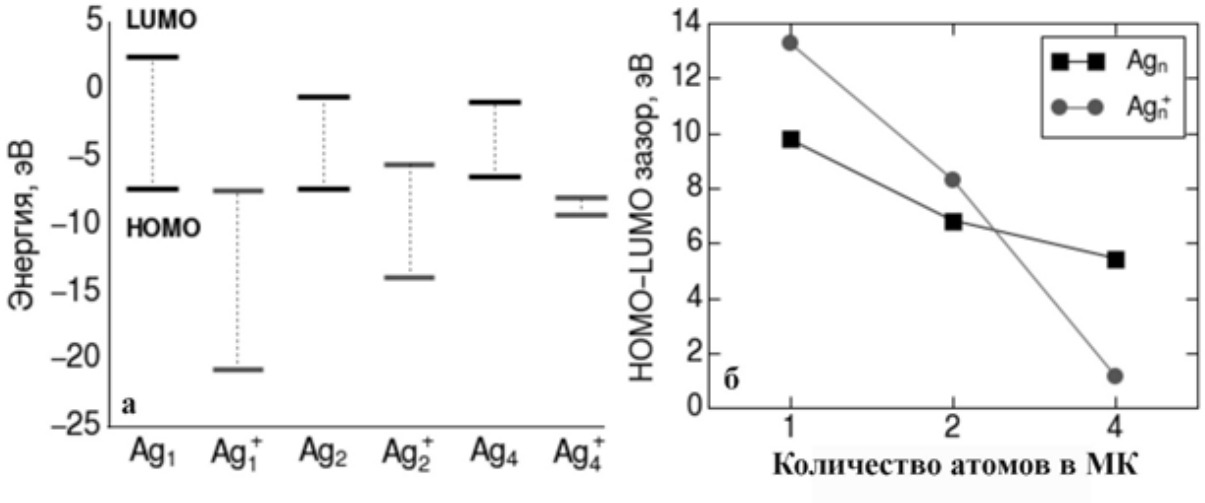


Рисунок 1.16 - Энергетический зазор HOMO-LUMO для нейтральных и заряженных МК серебра, а также для атома и иона серебра (а) и его зависимость от количества атомов в МК (б)

Оптический спектр поглощения характеризуется энергией перехода электронов и силой осцилляторов. Молекула, находящаяся в состоянии с волновой функцией $\Psi_н$ с энергией $E_н$, может поглотить фотон с энергией $h\upsilon$, что сопровождается переходом молекулы в состояние с большей энергией $E_в = E_н + h\upsilon$ при выполнении следующих условий:

1. Если существует такое состояние, при котором выполняется равенство $h\upsilon = E_в - E_н$ (условие Бора)

2. Переходный момент $\mu_{нв}=\langle\Psi_н|\mu|\Psi_в\rangle$, отражающий смещение заряда (изменение дипольного момента) во время перехода, не должен равняться нулю. Непосредственно дипольный момент равен произведению среднего расстояния между положительными и отрицательными зарядами в молекуле на величину этих зарядов.

Сила осциллятора f характеризует интенсивность перехода. Квантово-механический аналог силы осциллятора для перехода МК при поглощении фотона с энергией $h\upsilon$ из состояния $\Psi_н$ в состояние $\Psi_в$ записывается в следующем виде:

$$f_{нв} = 2m_e/3\hbar(E_в - E_н)|\mu_{нв}|^2,$$

где m_e – масса электрона, $\hbar = h/2\pi$ – редуцированная постоянная Планка. Сила осциллятора есть величина безразмерная.

На рис. 1.17 показаны спектральные зависимость силы осциллятора нейтральных и заряженных МК Ag_2 и Ag_4, а также атома и иона Ag. от энергии фотона и длины волны.

Спектральное положение максимумов силы осциллятора соответствует спектральному положению полос поглощения. Из рисунка видно, что спектральные полосы атома серебра и нейтральных МК смещены относительно полос иона серебра и заряженных МК. Причем, если для атома серебра это длинноволновый сдвиг, то для МК серебра сдвиг может быть, как длинноволновый, так и коротковолновый. Спектры МК более уширены и более структурированы по сравнению со спектрами атома и иона серебра (ср. с рис. 1.14). Сила осциллятора МК Ag_4 для длинноволновой полосы больше, чем силы осциллятора для таких же полос атома и МК Ag_2.

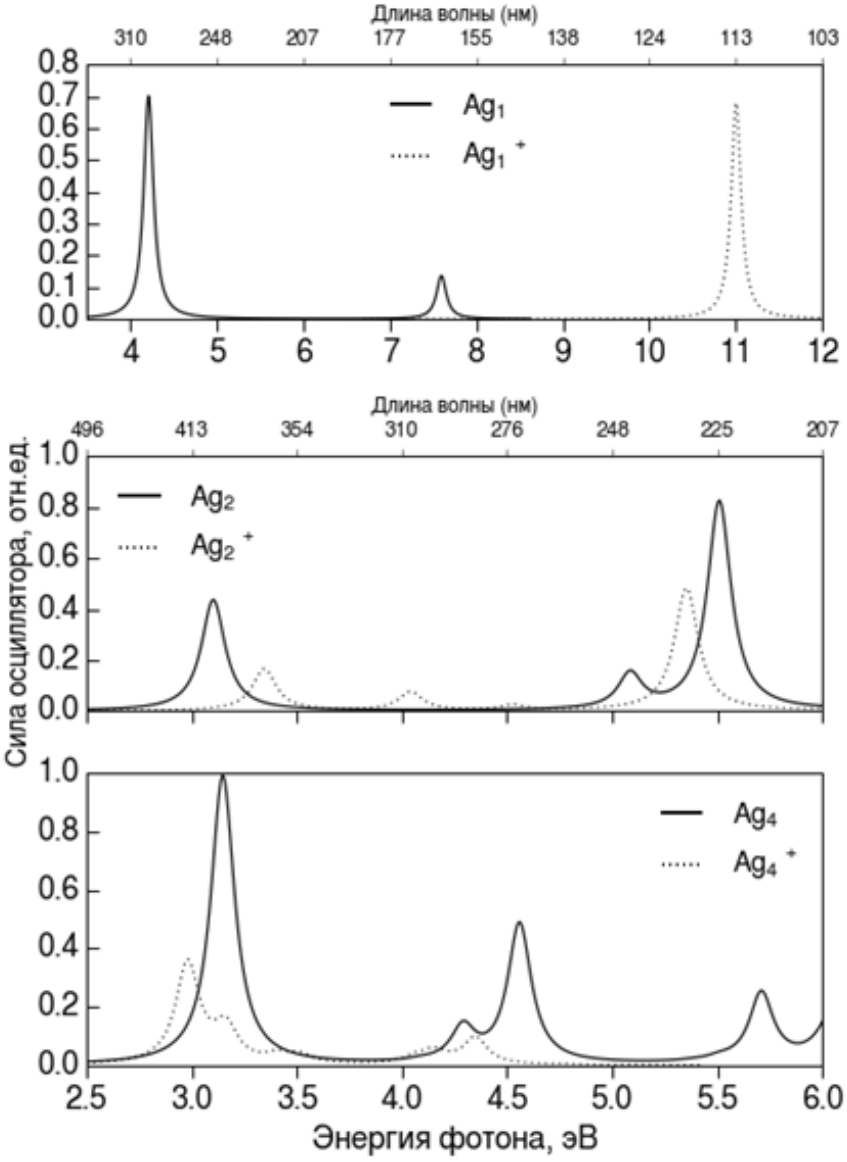


Рисунок 1.17 - Зависимость силы осциллятора нейтральных и заряженных МК Ag_2 и Ag_4, а также атома и иона Ag от энергии фотона и длины волны

В табл. 1.2 представлены экспериментально измеренные полосы поглощения и соответствующие им полосы люминесценции атома серебра и нейтральных МК серебра в твердом аргоне. Из таблицы видно, что при увеличении размера МК происходит увеличение количества полос поглощения. Из таблицы также следует, что, в ряде случаев, при поглощении фотонов с разной энергией эмиссия происходит на одной и той же длине волны.

Таблица 1.2 - Полосы поглощения и соответствующие им полосы люминесценции атома и МК серебра в твердом аргоне [5,6]

Атом или МК	Полосы поглощения, нм	Полосы люминесценции, нм
Ag	298, 304 314 326	326, 369, 425, 458 326, 425, 458 451
Ag_2	237 242 255 262 273 384 441	278, 479 479 479 479 479 479 479
Ag_3	321 331 350 362 386, 402, 423, 444, 492	374 374 374 616 616
Ag_4	235, 251, 258, 262, 268, 273, 299, 387, 405	458

При переходе МК из LUMO в HOMO может происходить изменение конфигурации МО и перераспределение пространственной электронной плотности в МК. На рис. 1.18 показано распределение электронной плотности в заряженном и нейтральном МК Ag_4 для HOMO и LUMO.

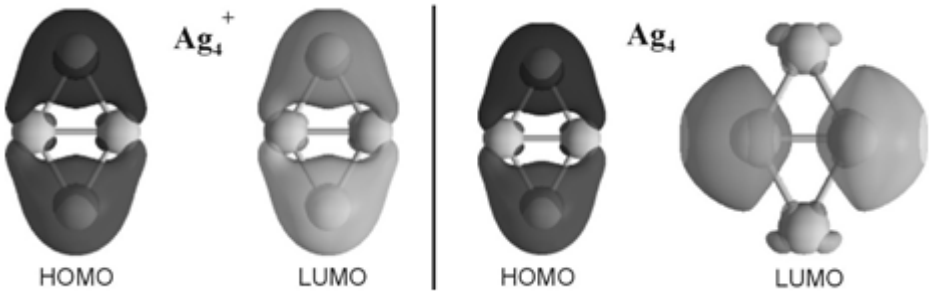


Рисунок 1.18 - Распределение электронной плотности в заряженном и нейтральном МК Ag_4 для HOMO и LUMO

Из рисунка видно, что распределения электронной плотности для HOMO и LUMO симметричны. Для заряженного МК пространственное распределение электронной плотности для HOMO и LUMO практически не изменяется. В то

же время, для нейтрального МК при переходе из HOMO в LUMO происходит существенное изменение конфигурации МО и изменение пространственного распределения электронной плотности. Как будет показано в п. 1.4 в гибридных МК могут возникать асимметричные распределения электронной плотности. При увеличении размера МК происходит усложнение распределения электронной плотности (см. рис. 1.5 в п. 1.1).

1.4. Гибридные молекулярные кластеры

МК могут представлять собой структуры не только из одинаковых атомов, например, Ag_n или атомов, образующих химическое соединение, например, $(CdSe)_n$, но и гибридные структуры, состоящие из атомов различных элементов или химических соединений. Такие структуры называются гибридными МК. При этом в таких МК могут возникать химические связи недопустимые с точки зрения «классической» химии. Создание гибридных МК позволяет модифицировать физические, химические и оптические свойства МК в широких пределах. В данном разделе приведены расчетные структуры некоторых типов гибридных МК.

На рис. 1.19,а показана структура МК $(CdS)_{15}$-K. Атом калия, отмеченный стрелкой, встроен непосредственно в «скелет» кластера, между атомами Cd и S. Однако расчет показывает, что атом калия может находиться внутри полости МК и не иметь фиксированной химической связи. При этом он будет совершать хаотические движения внутри этой полости. Аналогичным образом могут быть сконструированы стабильные МК $(CdS)_{15}$ с атомами Na, Cl или Br. На рис.1.19,б показана структура стабильного МК Au_{19}-Li. Из рисунка видно, что МК имеет форму трехмерной пирамиды в вершине которой расположен атом лития. Так как МК является трехмерным, то у него может быть ряд стабильных изомеров, и атом лития может находиться не только в вершине пирамиды, но и в одной из ее граней, как показано на рисунке. При этом свойства кластера будут существенно изменяться. Аналогичные гибридные МК могут содержать встроенные атомы Na, K, Rb, Cs, Cu или Ag.

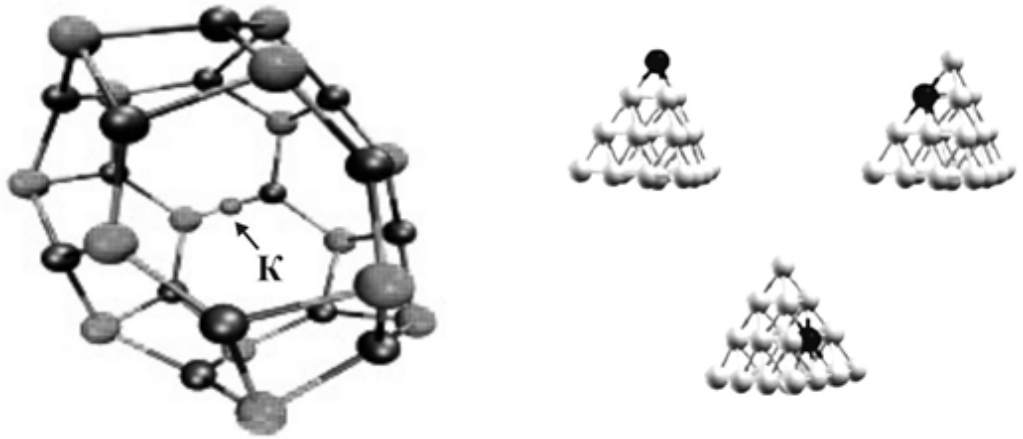


Рисунок 1.19 - Расчетные структуры гибридных МК $(CdS)_{15}$-K (а) и Au_{19}-Li (б)

На рис. 1.20 показаны расчетные структуры гибридных МК Cu_5-CO и Ag_6-Cl. В данном случае в МК встроены атомы неметаллов и образовавшаяся «молекула» не соответствует представлениям «классической» химии. Возможность образования подобных МК делает их перспективными для использования в каталитических реакциях, а также для детектирования примесей в газах и жидкостях. МК могут соединяться со сложными органическими молекулами и биологическими объектами. Примерами являются МК $Au_{25}L_{18}$ и $Au_{38}L_{24}$ (L – органический лиганд). Такие гибридные МК могут быть использованы в терапевтических целях, для выведения из организма вредных веществ, а также для выявления нарушений в структуре ДНК.

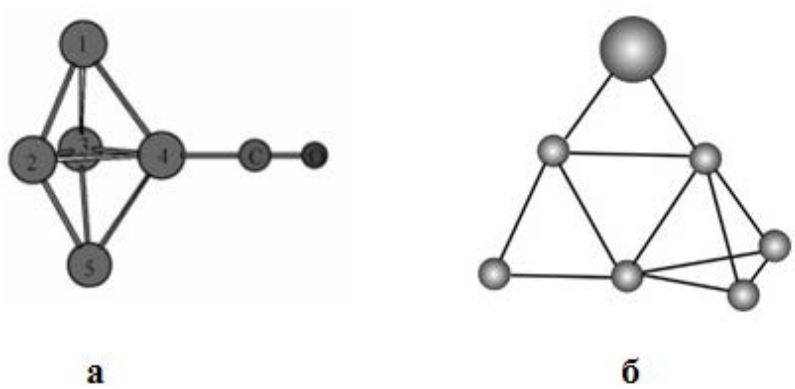


Рисунок 1.20 - Расчетные структуры гибридных МК Cu_5-CO (а) и Ag_6-Cl (б)

При встраивании в МК инородных атомов распределение электронной плотности в МК может существенно изменяться. В п. 1.3 на рис. 1.18 было показано распределение электронной плотности HOMO-LUMO в заряженных и нейтральных МК Ag_4. Как видно из рис. 1.21 в гибридных МК $(Ag_2Na_3)^+$ и Ag_2Na_3 при переходе из HOMO в LUMO структура МО и симметрия распределения электронной плотности значительно изменяется как для заряженного, так и для нейтрального МК.

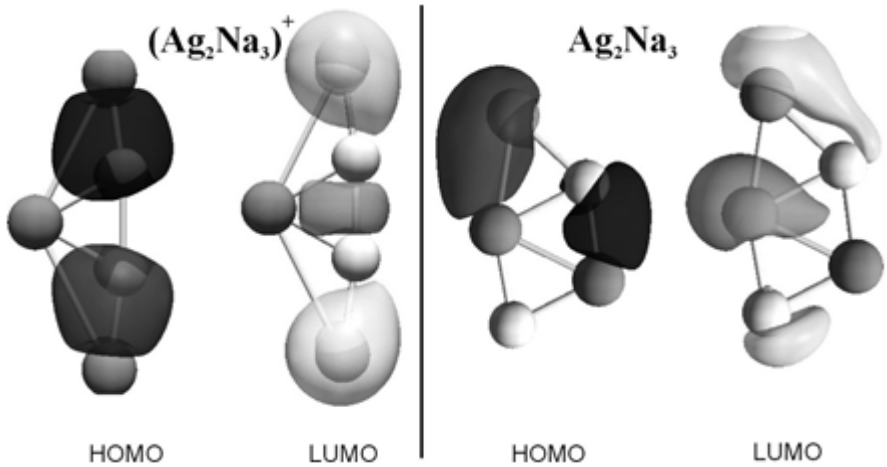


Рисунок 1.21 - Расчетные распределения электронной плотности в гибридных МК $(Ag_2Na_3)^+$ и Ag_2Na_3

Состав гибридных МК оказывает влияние и на их спектры поглощения. Как видно из рис. 1.22 при увеличении в составе МК Ag_xCu_y количества атомов меди происходит уменьшение силы осциллятора в полосах поглощения, а количество полос поглощения увеличивается. Это указывает на существенное изменение структуры электронных уровней МК. При этом геометрическая структура МК и его симметрия изменяются незначительно.

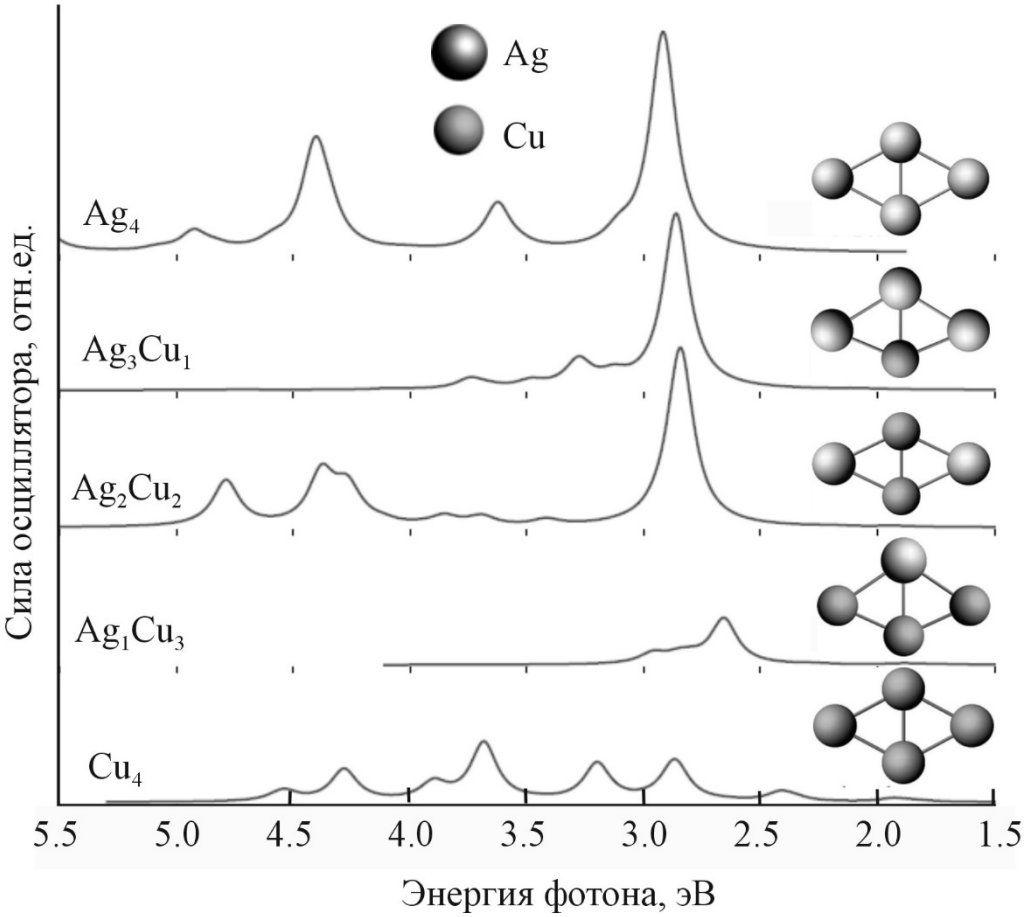


Рисунок 1.22 - Структуры и силы осцилляторов гибридных МК Ag_xCu_y

Таким образом, внедрение в МК инородных атомов позволяет модифицировать их физические, химические и оптические свойства в широких пределах и расширить их функциональные возможности и области применения.

2. Методы синтеза молекулярных кластеров

В настоящее время разработано большое количество методов синтеза МК различных веществ. Некоторые из этих методов представлены в данном разделе.

2.1. *Синтез методами распыления, лазерной абляции и испарения [4, 8]*

Синтез производят в вакуумной камере. Для получения МК на мишень из нужного материала направляют интенсивный ионный или лазерный пучок. При

этом происходит распыление материала мишени в вакуум. При использовании метода испарения мишень нагревают до температуры кипения с помощью резистивного нагревателя или электронного луча. Во всех случаях от мишени отрываются не только атомы и ионы вещества, но и заряженные и нейтральные МК разных размеров. Из заряженных МК с помощью электронной оптики формируют молекулярный пучок, который направляют на масс-спектрометр. В масс-спектрометре происходит пространственное разделение МК, имеющих разную массу, а значит и разное число атомов. Далее может проводиться исследование МК одного вида непосредственно в молекулярном пучке. Для проведения более подробных исследований МК осаждают на подложку в пленку твердого инертного газа. Для этого на пути пучка помещают прозрачную подложку, охлажденную до криогенных температур. Одновременно с пучком МК на подложку направляют пучок инертного газа. На холодной подложке происходит конденсация инертного газа в тонкую пленку, в которой замурованы МК.

Достоинством данных методов синтеза является то, что с его помощью могут быть получены МК одного определенного вида. Недостатками являются сложность оборудования и необходимость использования криогенных температур – до 10 К. В то же время, необходимость проведения измерений можно отнести к достоинствам, так как в этом случае могут быть получены узкие спектральные линии поглощения и люминесценции с высоким спектральным разрешением. Данные методы позволяют получать, в основном, МК металлов и элементарных полупроводников.

2.2. *Жидкофазные методы синтеза [7, 9]*

Существует огромное разнообразие методов жидкофазного синтеза МК. Данными методами могут быть синтезированы металлические и полупроводниковые МК. Выбором исходных реагентов, их концентрацией, а также внешних воздействий (температура, освещение, ультразвук и т. д.) можно контролировать размер МК с высокой точностью. Однако следует сразу отметить, что при синтезе МК в жидких средах они имеют склонность к коагуляции. Поэтому в процессе синтеза или после него к МК прививают лиганды – органические молекулы, или встраивают МК в сложные органические молекулы-кластеры. Это позволяет стабилизировать свойства растворов с МК. Примеры некоторых жидкофазных методов синтеза МК показаны на рис. 2.1.

Существуют две основные группы методов синтеза МК в жидких средах: метод «снизу вверх» (bottom up) и метод «сверху вниз» (top down). Первая группа методов основана на сборке МК из отдельных атомов. В данной группе прекурсорами (исходными реагентами) являются ионы металла или полупроводника. С помощью внешних воздействий или путем добавления в раствор восстановителя ионы переходят в атомарное состояние и группируются

в МК. Вторая группа методов основана на разрушении наночастиц на отдельные МК.

В первой группе методов в качестве восстановителей могут быть использованы ионизирующие излучения (рентгеновское, ультрафиолетовое и др.) и электрохимические процессы. При этом в растворе появляются свободные электроны, которые могут быть захвачены ионами-прекурсорами. К таким методам относятся радиолитический, фоторедукционный и электрохимический методы.

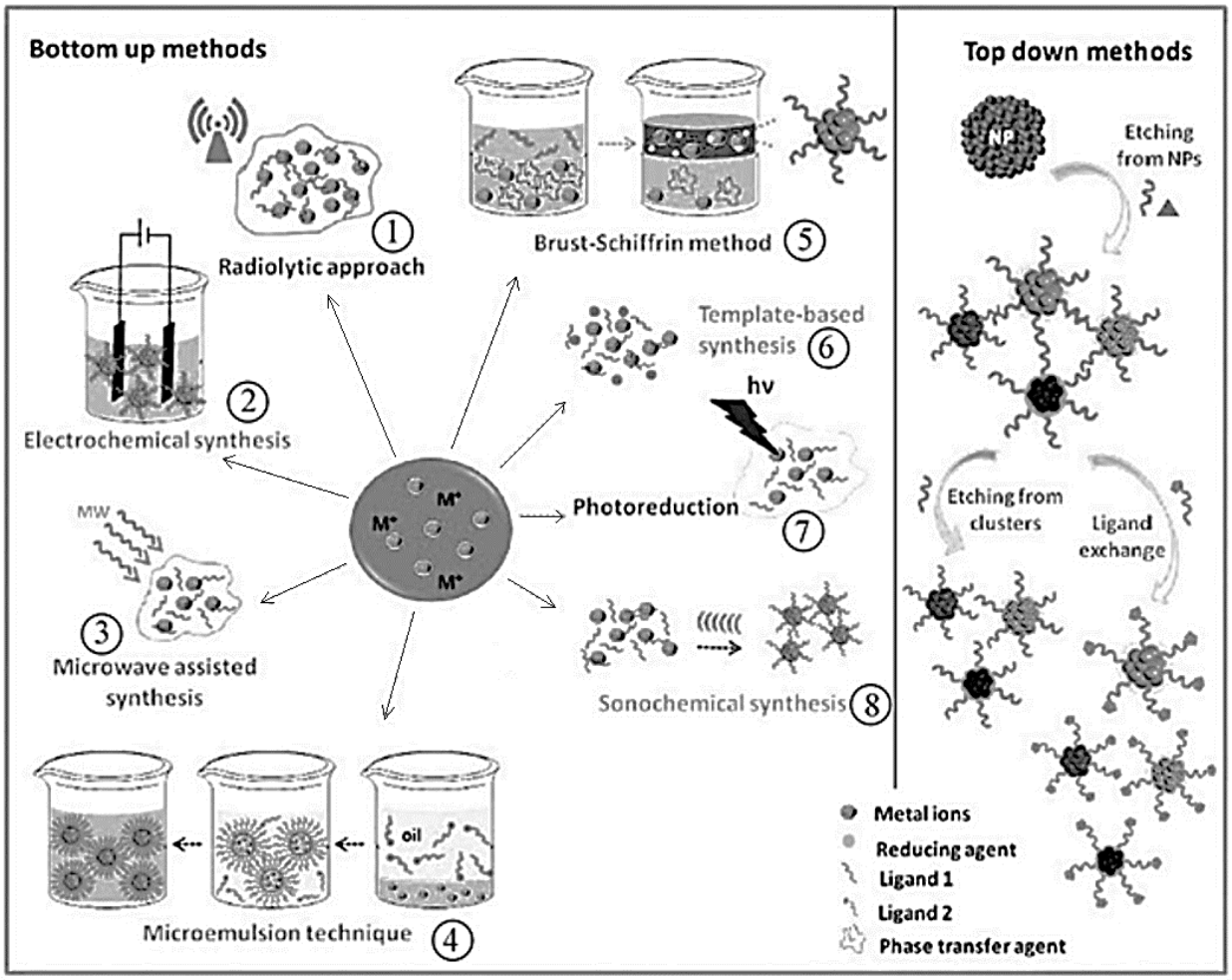


Рисунок 2.1 - Методы синтеза МК в жидких средах. Слева – методы «снизу вверх» (bottom up), справа – методы «сверху вниз» (top down). 1 – радиолитический, 2 – электрохимический, 3 – микроволновый, 4 – микроэмульсионный, 5 – метод Бруста-Шиффрина, 6 – метод с использованием шаблонов (темплат), 7 – фоторедукционный, 8 – сонохимический (ультразвуковой) [7, 9]

Воздействие на некоторые растворы, содержащие ионы-прекурсоры, СВЧ или ультразвуковых полей также способствует восстановлению ионов и образованию МК. Существуют методы синтеза, в которых используют органические молекулы – шаблоны (темплаты), в которые встраиваются ионы металла или полупроводника с образованием МК. Для предотвращения коагуляции МК в растворе используют также микроэмульсионные методы. В

данном случае в раствор вводят нерастворимое в воде масло. Масло образует оболочки вокруг МК, что препятствует их слипанию.

Для синтеза в растворах МК металлов широко используется метод Бруста-Шиффрина. В этом методе в раствор неорганической соли металла вводят реагент, который преобразует соль металла в металлоорганическое соединение. Затем в раствор добавляют органические лиганды и восстановитель, например BH_4. В результате в растворе формируются металлические МК, окруженные защитной оболочкой из лигандов.

Во второй группе методов («сверху вниз») в растворе сначала формируют наночастицы необходимого вещества и для стабилизации окружают их лигандами. Затем в раствор добавляют растворитель. При растворении наночастицы уменьшаются в размерах и переходят в состояние МК. После этого в раствор вводят лиганды другого типа, которые стабилизируют МК.

2.3. *Синтез молекулярных кластеров в стеклах*

Неорганические стекла являются удобной матрицей для синтеза металлических и полупроводниковых МК. Для синтеза металлических МК в шихту стекла вводят соли соответствующих металлов. Для синтеза МК полупроводниковых соединений, например $(CdS)_n$ или $(PbSe)_n$, в шихту добавляют соли, содержащие соответствующие компоненты. Молекулярные кластеры образуются уже непосредственно при варке стекла либо при его последующем отжиге. В зависимости от условий варки стекла (окислительные или восстановительные) в стекле формируются либо заряженные МК, например, Ag_n^+, либо нейтральные МК. Окислительные условия возникают при варке стекла в воздушной атмосфере. Восстановительные условия создают специально. Например, стекло варят в инертной или восстановительной атмосфере. Инертная атмосфера создается заменой воздуха азотом или инертными газами. Для создания восстановительной атмосферы в варочную печь вводят водород или CO. Восстановительные условия при варке могут быть созданы также введением в шихту стекла реагентов – восстановителей, например дигидрофосфата аммония $NH_4H_2PO_4$. Цепочек процессов формирования МК в стекле может быть несколько. Один из процессов формирования МК в стекле можно представить следующим образом:

$Ag^+ + e \rightarrow Ag^0$,

$Ag^0 + Ag^+ \rightarrow Ag_2^+$,

$Ag_2^+ + e \rightarrow Ag_2^0$,

$Ag_2^0 + Ag^0 \rightarrow Ag_3^0$ и т.д.

Одним из методов создания металлических МК в щелочносодержащих стеклах является метод ионного обмена. В данном случае стекло помещают в расплав, содержащий соль соответствующего металла, например $AgNO_3$. В процессе ионного обмена в приповерхностном слое стекла происходит замещение ионов щелочного металла на ионы серебра. При этом часть ионов серебра восстанавливается благодаря захвату электронов с дефектов сетки

стекла, а также благодаря взаимодействию с гидроксильными группами адсорбированной воды, которая присутствует в приповерхностных микротрещинах стекла. Данный метод позволяет формировать в стеклах МК Ag_n и Cu_n.

В настоящее время МК металлов и полупроводников синтезированы в силикатных, оксифторидных, фторфосфатных и калиево-алюмо-боратных стеклах. Примерами металлических МК, синтезированных в стеклах, являются Ag_n, Au_n и Cu_n. Примерами полупроводниковых МК - $(CdS)_n$, $(CdSe)_n$, $(PbS)_n$, $(PbSe)_n$, $(Cu_2O)_n$, $(CuCl)_n$.

3. Методы исследования молекулярных кластеров [4]

Так как размеры МК, в большинстве случаев, значительно меньше 1 нм, то для их исследования, как правило, непригодны такие классические методы, как дифракция рентгеновских лучей и электронов, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, атомно-силовая и туннельная микроскопия. В данном разделе рассмотрен ряд экспериментальных методов, позволяющих получить информацию о свойствах МК.

3.1. *Масс-спектрометрия*

Для определения массы МК используют различные типы масс-спектрометров. На рис. 3.1 показана схема вакуумного масс-спектрометра с магнитным масс-анализатором.

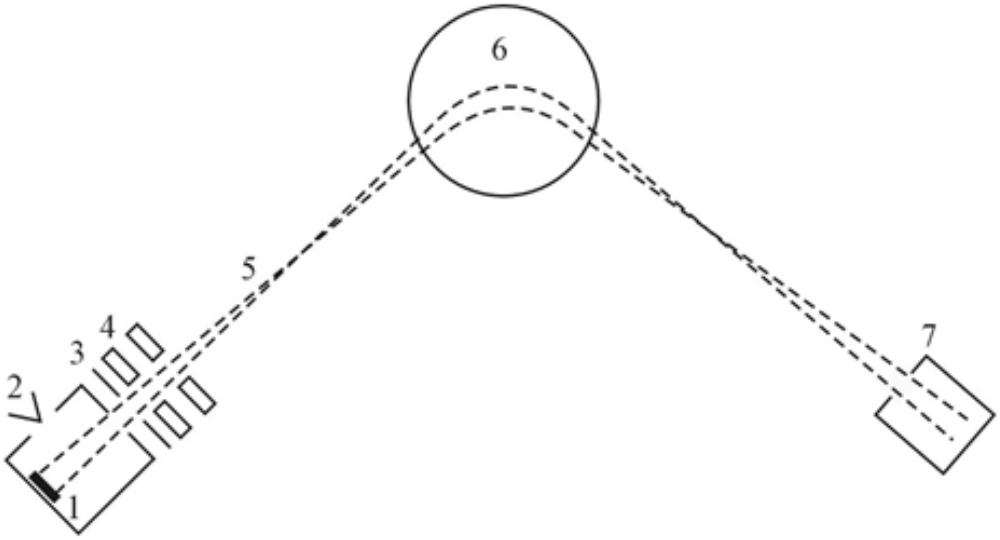


Рисунок 3.1 - Схема масс-спектрометра с магнитным масс-анализатором. 1 – источник МК, 2 – источник электронов, 3 – ускоряющий электрод, 4 – фокусирующие линзы, 5 – пучок заряженных МК, 6 – поперечное магнитное поле, 7 – ловушка МК

МК, вылетающие из источника, ионизируются электронами, ускоряются ускоряющим электродом и фокусируются магнитными линзами. Попадая в поперечное магнитное поле, они отклоняются на определенный угол, который зависит от ускоряющего напряжения, напряженности магнитного поля и массы МК. Поэтому в ловушку МК попадают только МК, имеющие определенную массу. Измеряя ток в ловушке можно определить количество МК данного типа в пучке. Для определения МК с другой массой нужно изменить ускоряющее напряжение или напряженность магнитного поля. Зная массу МК и массу атома вещества МК можно определить количество атомов в МК. Пример масс-спектров, полученных с помощью масс-спектрометра, показан на рис. 1.13 в п. 1.2.

3.2. *Электронный парамагнитный резонанс*

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), известная также под названием спектроскопии электронного спинового резонанса, представляет собой метод, регистрирующий переходы между спиновыми уровнями неспаренных электронов молекулы во внешнем магнитном поле. ЭПР спектроскопия заключается в регистрации резонансного поглощения микроволновой энергии электромагнитного поля образцом, помещенным в магнитное поле. Поглощение представляет собой функцию неспаренных электронов, содержащихся в молекуле. Данным методом можно исследовать: 1) обменные катионы переходных элементов; 2) стабильные молекулярные свободные радикалы; 3) радикалы, индуцированные излучением, а также 4) ионизацию молекул внутри кристаллической структуры и окислительно-восстановительные процессы. ЭПР спектроскопия позволяет обнаружить некоторые типы МК и получить информацию об их составе и структуре.

3.3. *Ядерный магнитный резонанс*

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) – резонансное поглощение или излучение электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым спином во внешнем магнитном поле, на частоте f (называемой частотой ЯМР), обусловленное переориентацией магнитных моментов ядер. Спектроскопия ЯМР позволяет получить информацию о составе и структуре некоторых типов МК.

ЯМР обладает высокой чувствительностью к составу и структуре исследуемых объектов. Недостатком данного метода является сложность оборудования и его высокая стоимость.

3.4. *Оптическая спектроскопия*

Оптическая спектроскопия является наиболее распространенным методом изучения свойств МК. Измерение оптических спектров поглощения,

соответствующих электронным переходам атомов и молекул позволяет идентифицировать их и определить их концентрацию. Такая же информация может быть получена при измерении спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции. Спектры и полосы поглощения некоторых МК серебра показаны на рис. 1.14 и приведены в табл. 1.2 в п. 1.3. Полосы люминесценции некоторых МК серебра приведены в табл. 1.2 в п. 1.3. Наилучшие результаты по спектральному разрешению спектров поглощения и люминесценции могут быть получены при криогенных температурах.

3.5. *Спектроскопия комбинационного рассеяния*

Комбинационное рассеяние света (эффект Рамана) – неупругое рассеяние оптического излучения на молекулах вещества (твёрдого, жидкого или газообразного), сопровождающееся заметным изменением частоты излучения. В отличие от рэлеевского рассеяния, в случае комбинационного рассеяния света в спектре рассеянного излучения появляются спектральные линии, которых нет в спектре первичного (возбуждающего) света (рис. 3.2). Число и расположение появившихся линий определяется молекулярным строением вещества.

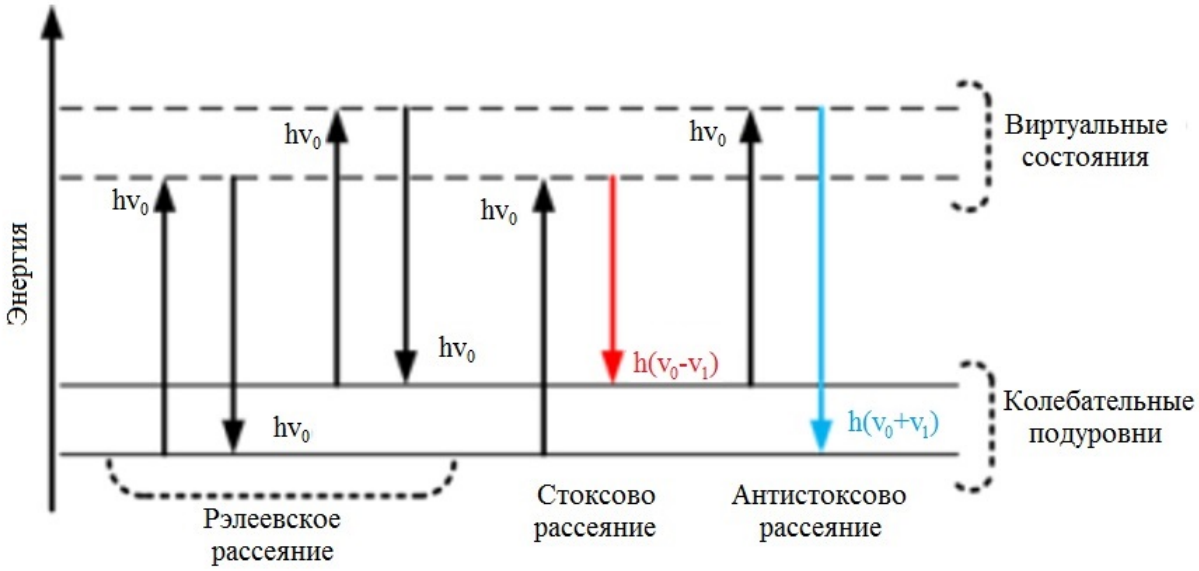


Рисунок 3.2 - Схемы энергетических переходов, соответствующих рэлеевскому рассеянию и комбинационному рассеянию

Данный эффект удобнее всего объяснить в рамках квантовой теории излучения. Согласно ей, электромагнитное излучение с частотой ν рассматривается как поток фотонов с энергией $h\nu$, где h – постоянная Планка. При столкновениях с молекулами фотоны рассеиваются. В случае упругого рассеивания, они будут отклоняться от направления своего движения, не изменяя своей энергии (рэлеевское рассеяние). Но может быть и так, что при столкновении произойдет обмен энергией между фотоном и молекулой

(неупругое рассеяние). Молекула при этом может как приобрести, так и потерять часть своей энергии в соответствии с правилами квантования – ее энергия может измениться на величину ΔE, соответствующую разности энергий двух разрешенных ее состояний. Иначе говоря, величина ΔE должна быть равна изменению колебательной и/или вращательной энергий молекулы. Если молекула приобретает энергию ΔE, то после рассеяния фотон будет иметь энергию ($h\nu - \Delta E$) и соответственно частоту излучения ($\nu - \Delta E/h$). А если молекула потеряет энергию ΔE, частота рассеяния излучения будет равна ($\nu + \Delta E/h$). Излучение, рассеянное с частотой меньшей, чем у падающего света, называется стоксовым излучением, а излучение с большей частотой называется антистоксовым. При не очень высоких температурах населенность первого колебательного уровня невелика, при комнатной температуре при колебательной частоте 1000 см$^{-1}$ на первом колебательном уровне находится всего 0,7 % молекул, поэтому интенсивность антистоксова рассеяния мала. С повышением температуры населенность возбужденного колебательного уровня возрастает, и интенсивность антистоксова рассеяния растет. Изучение спектров комбинационного рассеяния позволяет идентифицировать различные типы МК и определять их состав и структуру.

4. Методы численного моделирования свойств молекулярных кластеров

Математическое описание свойств МК является достаточно сложной задачей, так как в ней предполагается анализ электронного взаимодействия системы из нескольких тел. Ниже кратко описаны методы решения этой задачи. Более подробное ее описание и примеры ее решения можно найти в [10].

Квантовая механика предоставляет нам возможность описать любое состояние электронной системы с помощью волновой функции Ψ. В упрощенной форме стационарное уравнение Шредингера может быть записано как:

$$(\textit{кинетическая энергия} + \textit{потенциальная энергия}) \cdot \Psi = E \cdot \Psi,$$

где E – параметр, характеризующий электронную энергию стационарного состояния, которое описывается волновой функцией Ψ.

При рассмотрении многоатомной молекулы, в отличие от атома, возникает проблема определения волновой функции молекулы. Метод молекулярных орбиталей (МО) предлагает решение этой проблемы. В данном методе предполагается, что электрон принадлежит всей молекуле в целом, а не отдельным атомам. При этом МО аналогична атомной орбитали, с той лишь разницей, что в отличие от атомной является многоцентровой. Одинаковые атомные орбитали могут иметь разный вклад в результирующую МО. В общем случае набор функций, описывающих атомные орбитали, называется базисным набором.

Системы многих тел как микроскопические системы, состоящие из большого количества взаимодействующих частиц, чрезвычайно сложны, и в

целом не могут быть точно описаны математически, так как искать решение для волновой функции N-электронной системы, зависящей от $3N$ пространственных переменных (и это не учитывая направление спина!) – задача практически неразрешимая. В то же время, существует ряд методов, позволяющих приближенно решить эту задачу. Одним из таких методов является метод теории функционала плотности (DFT).

На сегодняшний день DFT является одним из широко используемых и универсальных квантово-механических подходов к описанию электронной структуры квантовых систем многих тел. Основная концепция DFT заключается в том, чтобы использовать для описания системы из N электронов не многоэлектронную волновую функцию, а электронную плотность $\rho(\mathbf{r})$, которая выражает плотность вероятности обнаружения любого электрона системы в некоторой точке пространства r. Электронная плотность может быть описана функционалом плотности. В то время как функция $y = f(x)$ является сопоставлением (f) между числом x и числом y, функционал $F[n]$ может быть определен в виде правила сопоставления функции некоторому числу. Такими функциями могут быть волновая функция или электронная плотность.

Метод DFT базируется на двух теоремах Хоэнберга-Кона. Первая теорема Хоэнберга-Кона гласит, что для системы электронов во внешнем поле с потенциалом $V(\mathbf{r})$ знание электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в основном состоянии однозначно определяет потенциал $V(\mathbf{r})$ (с точностью до физически несущественной константы). Вторая теорема Хоэнберга-Кона утверждает, что для данного $V(r)$ плотность основного состояния минимизирует функционал полной энергии F. Отсюда следует, что если с достаточной точностью известен функционал F, то энергия основного состояния и плотность любой системы, независимо от количества частиц, может быть найдена путем минимизации полной энергии основного состояния электронной системы. МО, минимизирующие энергию, определяются посредством разбиения многоэлектронной задачи и решением одноэлектронных уравнений Кона-Шэма, которые являются модификацией уравнений Шредингера.

Существует ряд программных пакетов, позволяющих решить данную задачу. Рассмотрим возможности таких пакетов на примере ADF. Квантово-химический программный пакет ADF (Amsterdam Density Functional) [11] предназначен для расчета структуры и свойств атомов и молекул, как в газофазном, так и в конденсированном состоянии. Он может быть использован для решения широкого круга задач в таких областях, как молекулярная спектроскопия, органическая и неорганическая химия, кристаллография и фармакохимия. Сегодня ADF является одним из самых мощных программных пакетов, позволяющих решать широкий круг задач химии, физики конденсированного состояния и квантовой механики.

С помощью метода DFT и программного пакета ADF могут быть определены следующие характеристики нейтральных и заряженных, простых и гибридных МК:

1. Энергия связи и стабильность МК;
2. Геометрическая структура МК;
3. Пространственное распределение электронной плотности в МК для состояний HOMO и LUMO;
4. Энергетические уровни МК;
5. Спектральные зависимости силы осциллятора;
6. Влияние окружения МК на приведенные выше характеристики.

Таким образом, математическое моделирование МК позволяет получить большое количество информации о его свойствах. Некоторые примеры расчетных характеристик различных МК приведены в п. 1.

5. Молекулярные кластеры металлов в стеклах

Неорганические стекла являются удобной матрицей для МК металлов и полупроводников, с точки зрения их практического применения. Стекла прозрачны, обладают механической прочностью, химически инертны и устойчивы к внешним воздействиям, например, к нагреву. Стекла легко обрабатываются, и из них могут быть изготовлены оптические волноводы и волокна. Прежде чем перейти к описанию свойств МК металлов в стеклах рассмотрим некоторые особенности самих стекол на примере силикатных стекол. Основным компонентом силикатных стекол является SiO_2. Как правило, в силикатные стекла добавляют оксиды щелочных или щелочноземельных металлов. Структура стекла, в простейшем случае, представляет собой трехмерную сетку, образованную химическими связями кремния и кислорода, причем четырехвалентный атом кремния окружен четырьмя двухвалентными атомами кислорода. В реальных стеклах эта сетка содержит разрывы – дефекты сетки стекла, в которых содержатся оборванные химические связи кремния или кислорода. Двумерный аналог сетки стекла с дефектами показан на рис. 5.1 (еще две химические связи кремния на рисунке не показаны).

Атомы кислорода с оборванными химическими связями называются немостиковым кислородом, так как они не образуют мостики между атомами кремния. Положительные ионы щелочного металла, например натрия, и ионы серебра располагаются в дефектах сетки вблизи отрицательных ионов немостикового кислорода. Миграция ионов металлов внутри стекла происходит как раз по таким дефектам. Внутри подобных дефектов располагаются заряженные и нейтральные МК металлов и наночастицы металлов.

В п. 2.3 были кратко описаны методы формирования МК металлов и полупроводников в стеклах. Было показано, что при окислительных условиях синтеза стекла в нем формируются заряженные МК металлов, а при синтезе в восстановительных условиях – нейтральные МК. В следующих разделах, на примере серебра, описаны методы модификации МК металлов в стеклах и их оптические свойства.

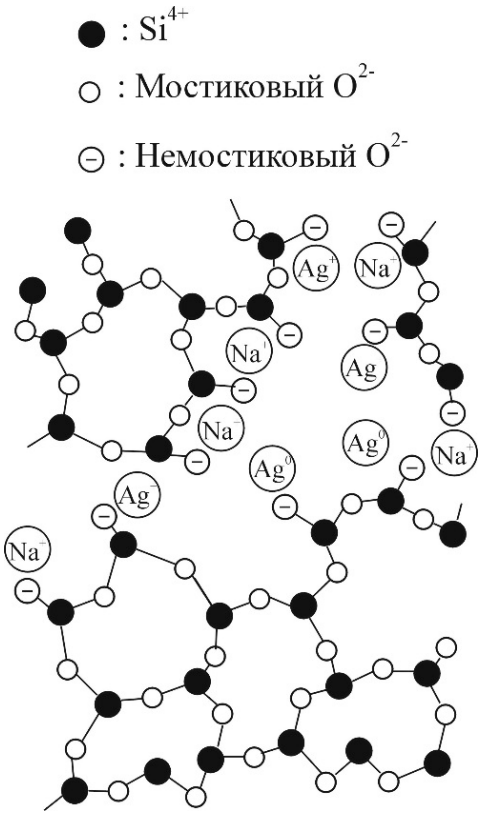


Рисунок 5.1 - Двумерный аналог сетки силикатного стекла с дефектами и ионами натрия (Na^+), а также ионами (Ag^+) и атомами (Ag^0) серебра

5.1. *Методы модификации молекулярных кластеров серебра в стеклах*

Как было показано в п. 2.3 в стеклах уже при варке и последующем отжиге, как правило, уже формируются заряженные или нейтральные МК серебра. Для перевода заряженных МК (X_n^+) в нейтральное состояние (X_n^0) МК должны захватить свободный электрон. В фототерморефрактивных (ФТР) серебросодержащих стеклах для этого в стекло вводят специальные добавки: фотосенсибилизатор – ионы церия Ce^{3+} и восстановитель – ионы сурьмы Sb^{5+}. ФТР стекла относятся к следующей системе: Na_2O-ZnO-Al_2O_3-SiO_2- NaF-NaCl. Ионы Ce^{3+} имеют полосу поглощения в спектральном интервале 305-315 нм. При освещении стекла УФ излучением ртутной лампы, имеющей полосу излучения в этом спектральном интервале, происходит фотоионизация ионов церия:

$$Ce^{3+} + h\nu \rightarrow Ce^{4+} + e.$$

При этом в стекле появляются свободные электроны, часть которых захватывается заряженными МК и ионами серебра, переводя их в нейтральное состояние:

$$Ag_n^+ + e \rightarrow Ag_n^0,$$

$$Ag^+ + e \rightarrow Ag^0,$$

а часть электронов захватывается ионами сурьмы с образованием отрицательно заряженного комплекса:

$$Sb^{5+} + e \rightarrow [Sb^{5+}]^-.$$

Нейтральные МК серебра, в отличие от заряженных МК, обладают интенсивной люминесценцией в видимой области спектра. Поэтому у ФТР стекла после облучения ртутной лампой появляется яркая люминесценция (ср. 1 и 2 на рис. 5.2).

Последующая термообработка ФТР стекла при температуре ниже температуры стеклования, например при $T = 350^{O}C$, приводит к тому, отрицательно заряженные комплексы сурьмы отдают в стекло электроны:

$[Sb^{5+}]^{-} \rightarrow Sb^{5+} + e$.

Эти электроны могут быть захвачены МК серебра, которые еще остались в заряженном состоянии, а также ионами серебра. В результате этого концентрация нейтральных МК серебра в стекле увеличивается, что приводит к увеличению интенсивности люминесценции (3 на рис. 5.2). Термообработка приводит также к тому, что в результате термической диффузии атомы серебра присоединяются к МК серебра, и их размер увеличивается:

$Ag_n + Ag \rightarrow Ag_{n+1}$.

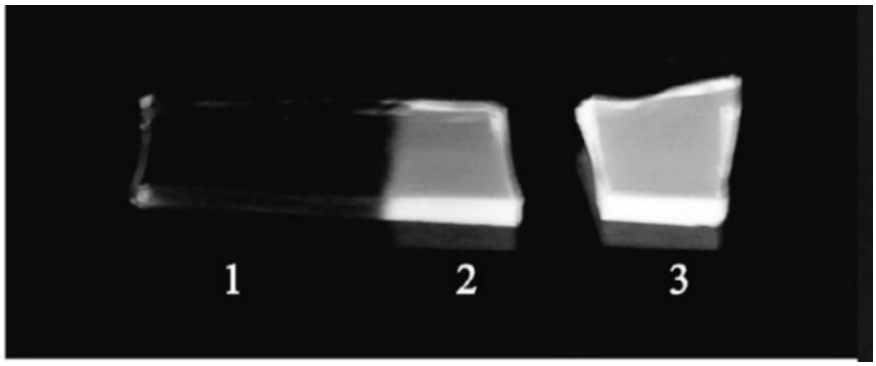


Рисунок 5.2 - Фотография люминесценции ФТР стекла до облучения ртутной лампой (1), после облучения (2) и и после облучения и термообработки при $T = 350^{O}C$ (3) [12]. Длина волны возбуждения 365 нм

Лазерное облучение УФ наносекундными импульсами также приводит к модификации МК серебра. При облучении лазерными импульсами с $\lambda = 355$ нм (третья гармоника неодимового лазера), в зависимости от предистории стекла, могут происходить два процесса. Если стекло предварительно не было облучено УФ ртутной лампой, и МК серебра в нем находятся в заряженном состоянии, то под воздействием лазерных импульсов они переходят в нейтральное, люминесцентное состояние (рис. 5.3). Источником свободных электронов, в данном случае, являются заряженные дефекты сетки стекла. Под действием лазерных импульсов происходит фотоионизация этих дефектов, а освободившиеся при этом электроны захватывают заряженные МК серебра и переходят в нейтральное состояние. Очевидно, что ионы церия в данном процессе не участвуют, так как полоса поглощения ионов церия не совпадает с длиной волны лазерного излучения.

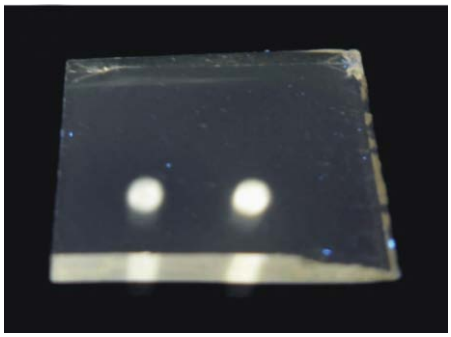


Рисунок 5.3 - Фотография люминесценции ФТР стекла после облучения наносекундными лазерными импульсами с длиной волны 355 нм [13]. Длина волны возбуждения 365 нм

Если ФТР стекло предварительно было облучено ртутной лампой, и в нем образовались люминесцентные нейтральные МК серебра, то наносекундное УФ лазерное облучение приводит к тушению люминесценции в облученных зонах (рис. 5.4). Причиной этого является фотоионизация нейтральных МК серебра. Они переходят в заряженное состояние, а освободившиеся при этом электроны захватывают дефекты сетки стекла.

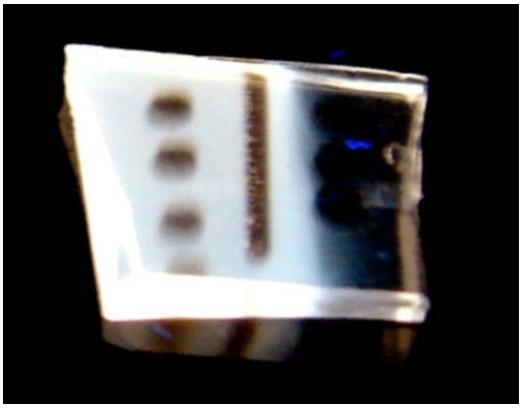


Рисунок 5.4 - Фотография люминесценции ФТР стекла, предварительно облученного ртутной лампой, после облучения наносекундными лазерными импульсами с длиной волны 355 нм [13]. Длина волны возбуждения 365 нм

Таким образом, наносекундное УФ лазерное излучение позволяет изменять зарядовое состояние МК серебра и локально изменять люминесцентные свойства ФТР стекла. К аналогичным результатам приводит облучение ФТР стекол фемтосекундными ИК лазерными импульсами. Только в этом случае происходит не однофотонная, а многофотонная ионизация.

5.2. *Оптические свойства молекулярных кластеров серебра и меди в стекле*

Как было показано в п. 5.1 УФ облучение позволяет изменять зарядовое состояние МК серебра. Это позволяет изучать оптические свойства заряженных и нейтральных МК в одних и тех же стеклах.

На рис. 5.5 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. Из рис. 5.5 видно, что УФ облучение приводит к существенному увеличению поглощения в широком спектральном интервале 250-450 нм. Образцы стекла при этом приобретают слабую желтую окраску. Термообработка при T = 350 °C (ниже температуры стеклования) приводит к дальнейшему росту поглощения. После термообработки при T = 500 °C (выше температуры стеклования) на спектре оптической плотности появляется плазмонная полоса поглощения с максимумом на λ = 420 нм (на рисунке не показана), характерная для металлических нанокристаллов серебра размером 3-10 нм.

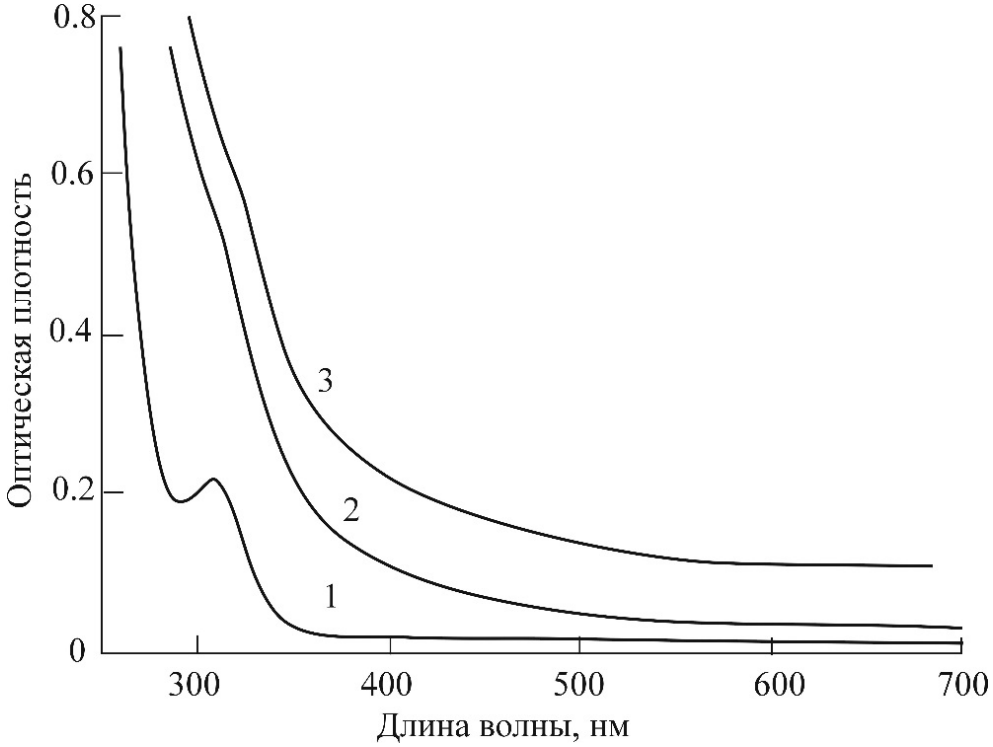


Рисунок 5.5 - Спектры поглощения стекла до УФ облучения (1), после УФ облучения ртутной лампой в течение 10 мин (2), после УФ облучения и термообработки при t = 350°C в течение 3 ч (3)

На рис. 5.6 показаны спектры люминесценции и возбуждения люминесценции ФТР стекла до УФ облучения. Интенсивность люминесценции, в данном случае, очень слабая и невидимая глазом. Однако измерения показывает, что она есть. Это указывает на присутствие в стекле заряженных МК серебра. Следует отметить, что на спектральное положение и интенсивность полос люминесценции оказывает влияние окружение центров люминесценции, которое определяется химическим составом ФТР стекла. В частности, замена в ФТР стекле ионов Na^+ на K^+ или Li^+, а также замена ионов Cl^- на Br^- приводит к изменению спектров люминесценции.

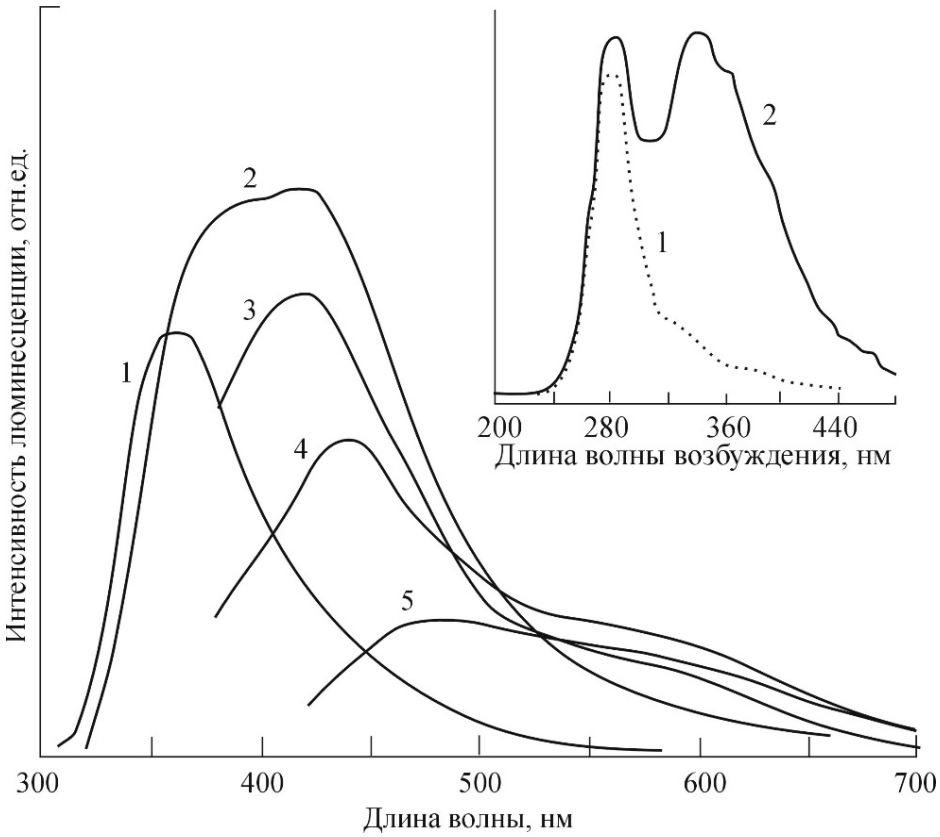


Рисунок 5.6 - Спектры люминесценции исходного ФТР стекла до УФ облучения. Длина волны возбуждения: 1 – 230 нм, 2 – 300, 3 – 340, 4 – 350, 5 – 380. На вставке - спектры возбуждения люминесценции. Длина волны люминесценции: 1 – 460 нм, 2 – 570

Из рис. 5.6 видно, что спектры люминесценции и возбуждения люминесценции структурированы, и при увеличении длины волны возбуждения происходит длинноволновый сдвиг спектров люминесценции. Это указывает на то, что в ФТР стеклах до УФ облучения присутствуют несколько типов люминесцентных центров. Полоса люминесценции при $\lambda_{возб}$ = 230 нм с максимумом на λ = 360 нм (кривая 1) связана, в основном с ионами Ag^{+}, Ce^{3+} и Sb^{3+}. При увеличении длины волны возбуждения до 300 нм вклад в коротковолновую часть полосы люминесценции (кривая 2) вносит та же группа ионов, а ее длинноволновая часть, формируется, в основном за счет люминесценции атомарного серебра (Ag^{0}). При $\lambda_{возб}$ = 340 и 350 нм (кривые 3 и 4) вклад в люминесценцию в области максимума дают атомы Ag^{0}, а длинноволновая часть полосы люминесценции связана с ионами Ag^{2+}. При $\lambda_{возб}$ = 380 нм полоса люминесценции (кривая 5) определяется в основном люминесцентными центрами Ag_2^{+}, Ag_2^{2+}, Ag_3^{2+}. Спектр возбуждения люминесценции на λ = 460 нм определяется, в основном ионами Ag^{+}, а на λ = 570 нм - ионами Ag_2^{+} и, в длинноволновой части, ионами Ag_3^{2+}.

При УФ облучении ртутной лампой в полосу поглощения ионов церия Ce^{3+} происходит фотоионизация этих ионов. Часть электронов, образовавшихся в стекле в результате этого процесса, захватывают ионы и молекулярные ионы серебра, а часть – ионы сурьмы Sb^{5+}. На рис. 5.7 и рис. 5.8 показаны спектры

люминесценции и возбуждения люминесценции ФТР стекла после УФ облучения в течение 20 мин. Для $\lambda_{возб}$ = 240 нм спектр люминесценции в области 350 нм определяется ионами Ag^+, а в длинноволновой части спектра (400 - 550 нм) – атомарным серебром и нейтральными МК Ag_2, Ag_3 и Ag_4. Для $\lambda_{возб}$ = 320-360 нм основной вклад в люминесценцию вносят ионы Ag^+ в спектральном интервале 390 – 400 нм, атомарное серебро, Ag_2 и Ag_4 в спектральном интервале 450 – 500 нм и для λ > 500 нм – МК Ag_2 и Ag_3. Для $\lambda_{возб}$ = 390-440 нм люминесценция в спектральном интервале 450 – 500 нм определяется в основном молекулярными кластерами Ag_2 и Ag_4, а в спектральном интервале 550 – 650 нм – МК Ag_3. Сопоставление спектров возбуждения люминесценции до и после УФ облучения показывает, что для спектрального интервала люминесценции 460-480 нм полоса возбуждения с максимумом в области 260 – 280 нм после УФ облучения значительно уширяется и появляется полоса возбуждения с максимумом в области 370 – 380 нм.

Уширение первой полосы возбуждения связано с увеличением вклада в люминесценцию атомарного серебра. Увеличение концентрации атомарного серебра вызвано переходом ионов серебра в нейтральное состояние. Появление второй полосы возбуждения вызвано вкладом в люминесценцию нейтральных МК Ag_2, Ag_3 и Ag_4. Аналогичное сравнение спектров возбуждения для спектрального интервала люминесценции 560-570 нм показывает значительное уменьшение интенсивности люминесценции при возбуждении излучением с $\lambda_{возб}$ = 260 - 280 нм и увеличение интенсивности люминесценции для $\lambda_{возб}$ = 320 - 420 нм. Это указывает на уменьшение концентрации молекулярных ионных кластеров серебра Ag_2^+ и Ag_3^{2+} и увеличение концентрации соответствующих нейтральных МК Ag_2 и Ag_3 за счет перехода заряженных МК в нейтральное состояние.

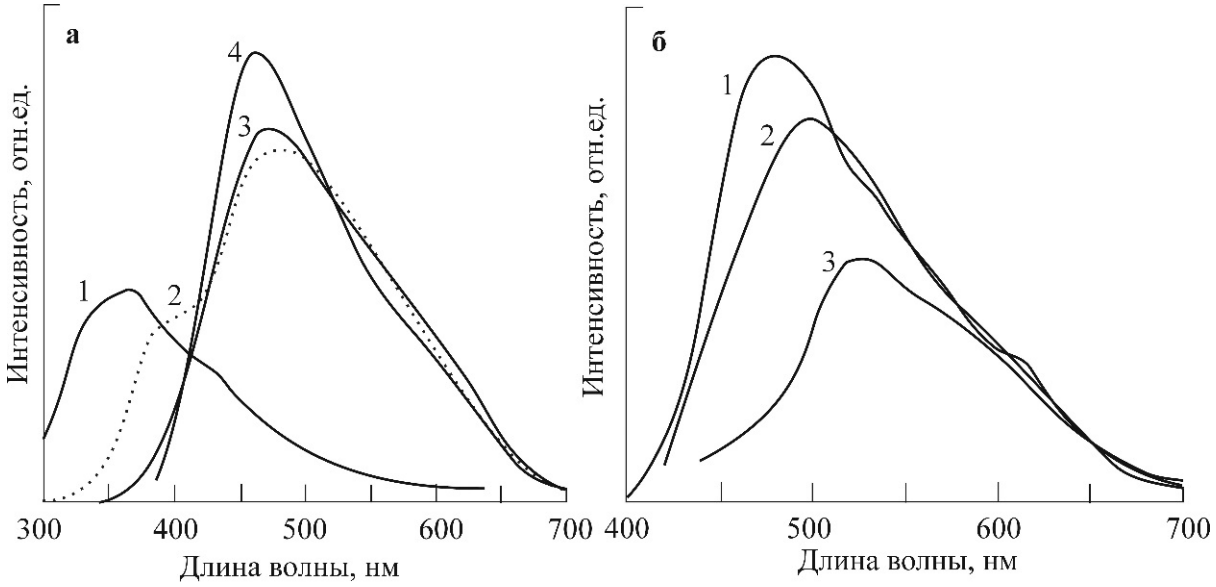


Рисунок 5.7 - Спектры люминесценции после УФ облучения ртутной лампой. Длина волны возбуждения: а - 1 – 240 нм, 2 – 320, 3 – 340, 4 – 360; б – 1 – 390 нм, 2 – 410, 3 – 440

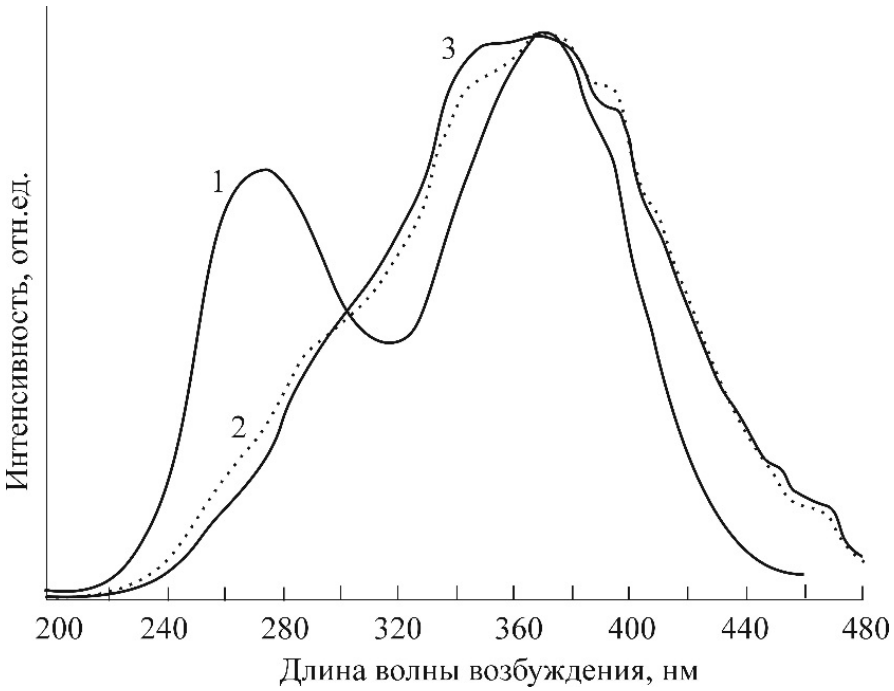


Рисунок 5.8 - Спектры возбуждения люминесценции после УФ облучения ртутной лампой. Длина волны люминесценции: 1 – 470 нм, 2 – 560, 3 – 610

При термообработке УФ-облученных образцов при температуре 350°С происходят два процесса. Во-первых, ионы сурьмы отдают в стекло электроны, которые восстанавливают оставшиеся в стекле ионы серебра. Во-вторых, в результате термической диффузии атомов серебра возникают новые нейтральные МК серебра, и происходит увеличение размера уже существующих кластеров. Однако на данной стадии термообработки металлические нанокристаллы серебра еще не образуются, так как температура термообработки не превышает температуру стеклования. На рис. 5.9 и рис. 5.10 показаны спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции ФТР стекол после УФ облучения и термообработки при температуре 350°С.

Сравнение спектров люминесценции до термообработки и после термообработки показывает, что термообработка приводит к резкому уменьшению интенсивности люминесценции в спектральном интервале 300-400 нм при возбуждении излучением с $\lambda_{возб} < 300$ нм. Это указывает на то, что термообработка приводит к значительному уменьшению концентрации ионов и атомов серебра в стекле. Форма спектральных полос в видимой области спектра изменяется незначительно, однако интенсивность люминесценции возрастает в 5-10 раз. Причиной этого является увеличение концентрации нейтральных МК серебра. Из сравнения спектров возбуждения люминесценции до термообработки и после термообработки видно, что полоса возбуждения в спектральном интервале 240-260 нм существенно уменьшается, а полоса возбуждения с максимумом в спектральном интервале 360-380 нм уширяется в длинноволновую область спектра. Это позволяет предположить появление в стекле МК Ag_n с n = 5-8.

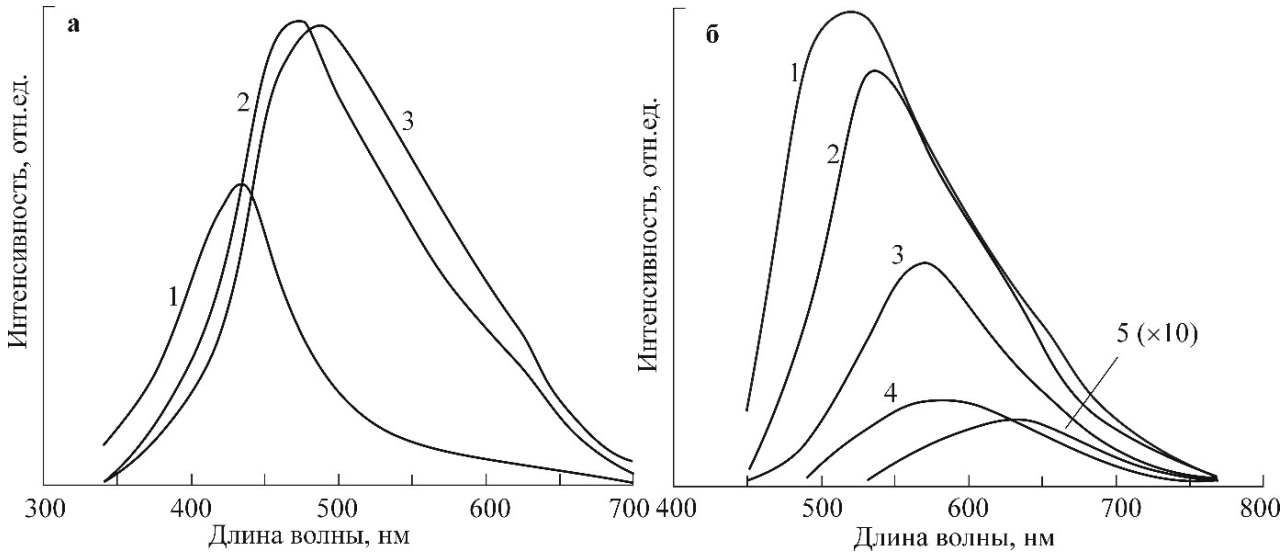


Рисунок 5.9 - Спектры люминесценции после УФ облучения ртутной лампой в течение 20 мин и термообработки (350 °С в течение 3 ч). Длина волны возбуждения люминесценции: а – 1 – 260 нм, 2 – 300, 3 – 320; б – 1 – 360 нм, 2 – 400, 3 – 420, 4 – 450, 5 – 500

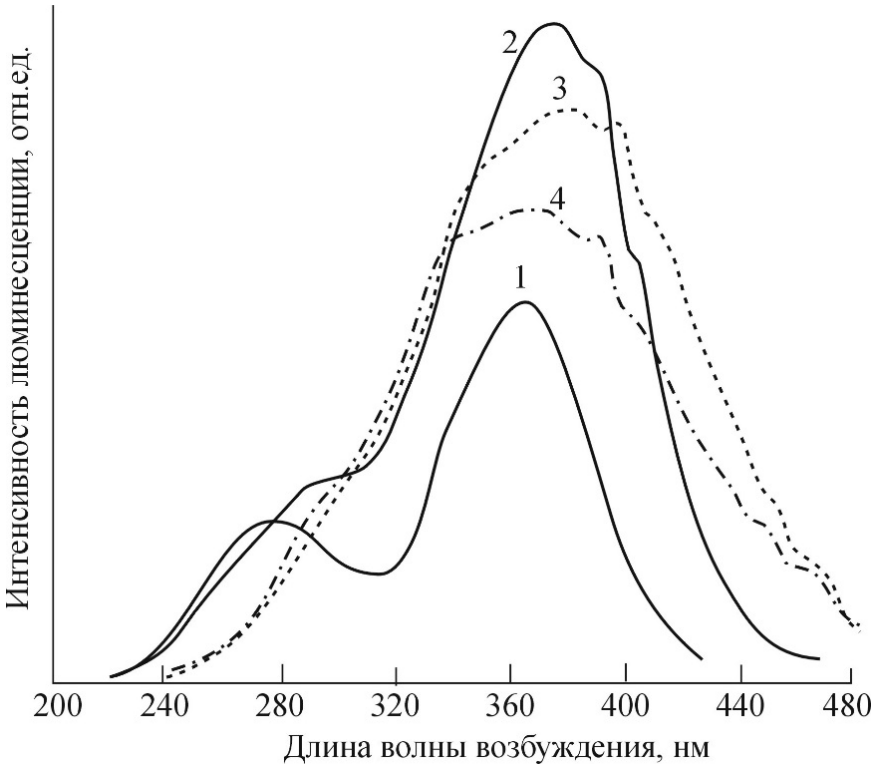


Рисунок 5.10 - Спектры возбуждения люминесценции после УФ облучения ртутной лампой в течение 20 мин и термообработки (350°С в течение 3 ч). Длина волны люминесценции: 1 – 440 нм, 2 – 480, 3 – 560, 4 – 610

МК меди могут быть сформированы в приповерхностных слоях стекла методом ионного обмена. Как и МК серебра, МК меди имеют полосы поглощения в спектральном интервале 280-440 нм. МК Cu_n ($n < 8$) обладают люминесценцией, в основном, в спектральном интервале 400-500 нм.

Таким образом, в стеклах могут быть синтезированы люминесцентные центры в виде МК металлов. Квантовый выход люминесценции таких стекол может достигать 50-70 %. Для создания МК металлов могут быть использованы не только силикатные стекла, но и калиево-алюмо-боратные, оксифторидные, фторфосфатные, фосфатные и другие стекла.

5.3. *Трансформация молекулярных кластеров металлов в наночастицы*

Как было показано выше, при УФ облучении ФТР стекол происходит трансформация ионов и МК серебра из заряженного состояния в нейтральное. При термообработке ниже температуры стеклования количество атомов и нейтральных МК серебра увеличивается. При термообработке выше температуры стеклования в стекле начинается рост наночастиц серебра. При этом МК серебра являются основой для зарождения наночастиц серебра. В течение термообработки происходит термическая диффузия атомов серебра, и они присоединяются к МК серебра, увеличивая его размер. При достижении МК размера около 1 нм у него начинают проявляться выраженные металлические свойства, и он становится наночастицей.

На рис. 5.11 показаны спектры оптической плотности ФТР стекла после термообработок различной длительности. Из рисунка видно, что полоса поглощения, соответствующая плазмонному резонансу наночастиц серебра, появляется уже через 0.5 ч термообработки и увеличивается с увеличением ее продолжительности. Увеличение амплитуды плазмонной полосы поглощения связано как с увеличением размера наночастиц, так и их концентрации.

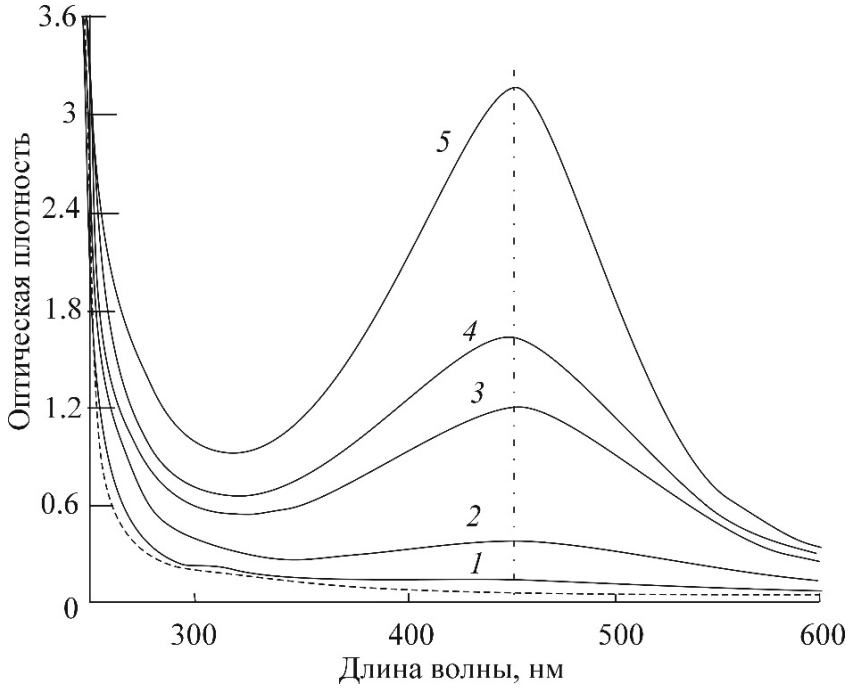


Рисунок 5.11 - Спектры оптической плотности ФТР стекла после УФ облучения (пунктир) и термообработок при 520°С. 1 – 0.5 ч, 2 – 2 ч, 3 – 4 ч, 4 – 5 ч, 5 – 10 ч

На рис. 5.12 показано ТЕМ-изображение наночастиц серебра в ФТР стекле. Наночастицы серебра имеют сферическую форму, а их диаметр составляет 5-10 нм.

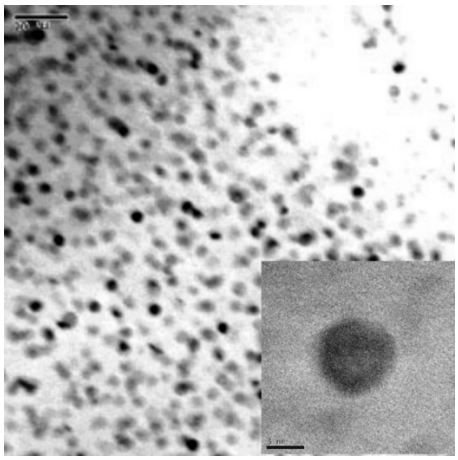


Рисунок 5.12 - ТЕМ-изображение наночастиц серебра в ФТР стекле. Масштаб 50 нм. На вставке – ТЕМ-изображение отдельной наночастицы серебра. Масштаб 5 нм

5.4. *Лазерная фотодеструкция наночастиц серебра с образованием молекулярных кластеров*

В предыдущем разделе было показано, что при термообработке стекол с нейтральными МК серебра происходит их трансформация в наночастицы серебра. Под действием интенсивного лазерного облучения возможен и обратный процесс – разрушение наночастиц серебра и появление нейтральных молекулярных кластеров серебра. Рис. 5.13 иллюстрирует этот эффект. Из рисунка видно, что воздействие на ФТР стекло с наночастицами серебра импульсного излучения наносекундного лазера с длиной волны 532 нм приводит к полному исчезновению плазмонной полосы поглощения наночастиц серебра. При этом в облученной зоне стекла красно-коричневая окраска изменяется на бледно-желтую, и появляется люминесценция, характерная для нейтральных МК серебра. Выбор длины волны лазерного излучения (λ = 532 нм) обусловлен тем, что эта длина волны попадает в край плазмонной полосы поглощения наночастиц серебра, что повышает эффективность поглощения лазерного излучения и эффективность фотодеструкции наночастиц.

Причиной фотодеструкции наночастиц серебра при лазерном облучении является следующее. Во-первых, под действием лазерного излучения происходит нагрев наночастиц и, возможно, их плавление. При этом, атомы серебра могут отделяться от наночастицы и уходить в сетку стекла. Это приводит к уменьшению размера наночастицы и ее переходу в состояние МК. Во-вторых, под действием лазерного излучения происходит фотоионизация наночастиц. Электроны выбиваются из наночастицы и мигрируют в стекле вблизи этой наночастицы. При этом у наночастицы появляется положительный заряд, в результате чего положительные ионы серебра отрываются от нее.

Данные процесс может сопровождаться «кулоновским взрывом» - саморазрушением наночастицы под действием внутренних электрических полей. Захватывая свободные электроны вблизи наночастицы, ионы серебра переходят в нейтральное атомарное состояние и могут образовать нейтральные МК серебра.

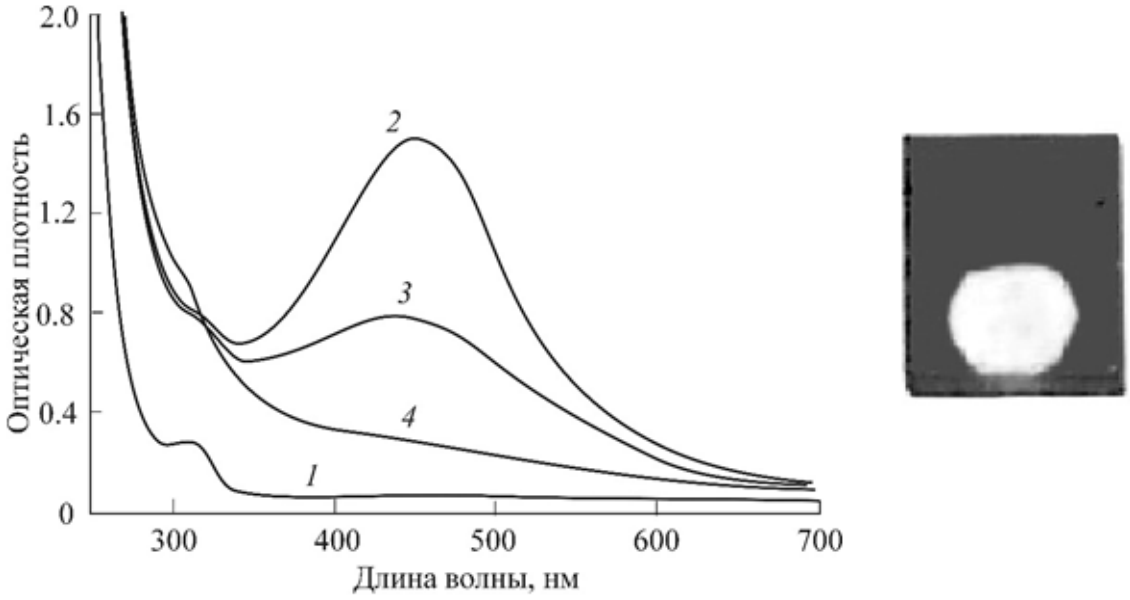


Рисунок 5.13 - Спектры оптической плотности ФТР стекла. 1 – до УФ облучения, 2 – после УФ облучения и термообработки, 3 – после лазерного облучения (λ = 532 нм) дозой 600 Дж/см^2, 4 – после лазерного облучения дозой 2500 Дж/см^2. Справа – фотография люминесценции образца после лазерного воздействия

При последующей термообработке выше температуры стеклования в облученной зоне стекла снова появляются наночастицы серебра, а на спектре оптической плотности появляется плазмонная полоса поглощения наночастиц серебра. Это указывает на то, что после разрушения наночастиц серебра МК серебра находятся в нейтральном состоянии и окружены нейтральными атомами серебра.

5.5. *Оптические волноводы с молекулярными кластерами серебра*

В п. 2.3 было показано, что при формировании в стеклах волноводов методом ионного обмена в волноводном слое, кроме ионов серебра и меди, возникают нейтральные МК серебра и меди. Нейтральные МК серебра и меди обладают люминесценцией в видимой области спектра (см. п. 5.2). Таким образом, ионный обмен позволяет формировать в приповерхностном слое стекла люминесцентные волноводы. Численное моделирование показывает, что поляризуемость нейтральных МК серебра достаточно высока, и она вносит вклад в показатель преломления стекла в волноводном слое.

На рис. 5.14 показаны торцы стеклянной пластины и волокна, в которые серебро было введено методом ионного обмена. Из рисунка видно, что сформированные волноводы обладают интенсивной люминесценцией. На стеклянной пластине волноводные слои сформировались на обеих поверхностях пластины, так как при ионном обмене она полностью погружалась в расплав соли. Подобные люминесцентные волноводы могут найти применение в люминесцентных волноводных и волоконных датчиках.

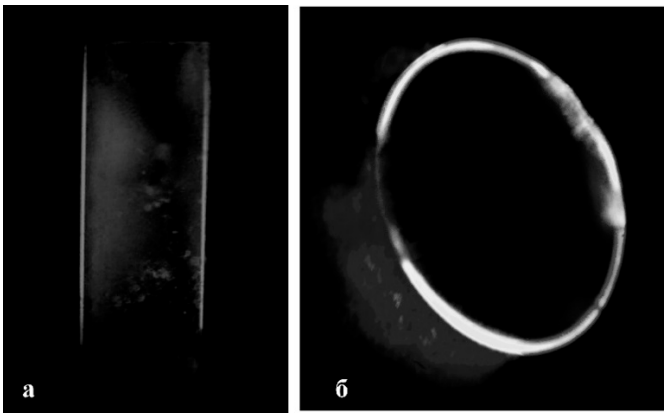


Рисунок 5.14 - Люминесцентные волноводы, сформированные в приповерхностных слоях стеклянной пластины (а) и волокна (б) путем ввода серебра методом ионного обмена

Люминесцентный волновод в стекле может быть сформирован и другим способом. Если ФТР стекло облучить УФ излучением ртутной лампы, то в облученном участке стекла заряженные МК серебра перейдут в нейтральное состояние (см. п. 5.2). Если облучение проводится через узкую щель, то в стекле сформируется люминесцентный волновод. Пример такого люминесцентного волновода показан на рис. 5.15.

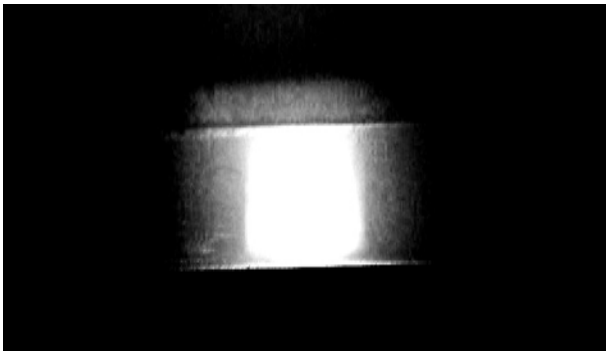


Рисунок 5.15 - Фотография люминесценции торца ФТР стекла после его облучения УФ излучением ртутной лампы через узкую щель

Причиной образования волновода при переходе МК серебра из заряженного состояния в нейтральное является увеличение показателя преломления стекла в облученном участке стекла. Это вызвано тем, что поляризуемость нейтральных МК серебра выше, чем заряженных МК. На рис. 5.16 показаны расчетные зависимости поляризуемостей нейтральных и

заряженных МК серебра от количества атомов в МК. Из рисунка видно, что поляризуемость нейтральных МК серебра Ag_n^0 в среднем на 50 % выше, чем заряженных Ag_n^+.

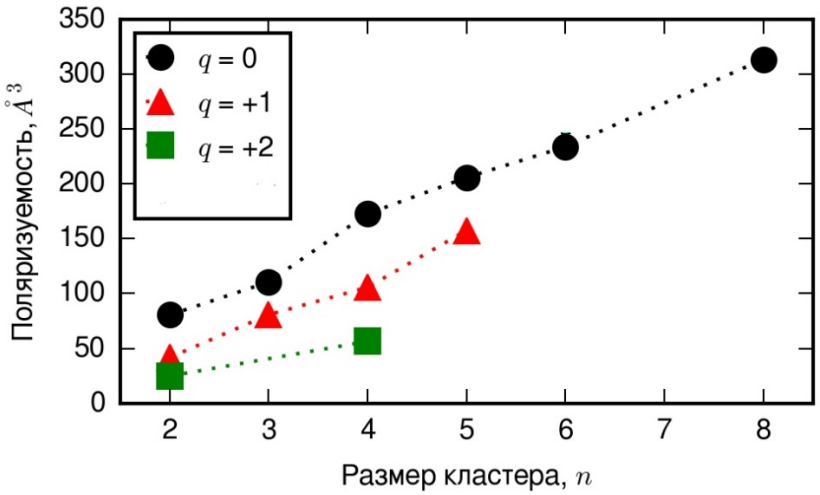


Рисунок 5.16 - Зависимости поляризуемостей нейтральных и заряженных МК серебра от количества атомов в МК. q – заряд МК Ag_n^{q+}

6. Молекулярные кластеры полупроводников в стеклах

6.1. *Стекла с молекулярными кластерами халькогенидов кадмия и свинца*

Композитные оптические материалы на основе стекол с полупроводниковыми квантовыми точками халькогенидов кадмия и свинца (CdS, CdSe, PbS, PbSe) находят широкое применение в устройствах оптики и фотоники. Такие материалы обладают люминесцентными свойствами в видимой и ближней ИК областях спектра и ярко выраженными нелинейно-оптическими свойствами. Синтез квантовых точек халькогенидов кадмия и свинца в стеклах проводится путем термообработки стекла при температуре выше температуры стеклования. Варьируя температуру и продолжительность термообработки можно варьировать размер квантовых точек в широких пределах. Очевидно, что в процессе зарождения и роста такие наноструктуры проходят стадию, когда их размер не превышает 1 нм и они еще не обладают полупроводниковыми свойствами. Такая стадия соответствует существованию в стекле соединений халькогенида кадмия и свинца в виде субнаноразмерных МК, свойства которых могут существенно отличаться от свойств квантовых точек аналогичного состава. Люминесцентные свойства МК халькогенидов кадмия и свинца изучены в работах [14-16]. В данном разделе описаны люминесцентные свойства МК халькогенидов на примере фторфосфатных стекол с МК $(CdSe)_n$.

Для исследования МК $(CdSe)_n$ в работе [14] использовались фторфосфатные (ФФ) стекла, имеющие следующий исходный состав: Na_2O-P_2O_5-ZnF_2-Ga_2O_3-CdF_2-AlF_3-NaF с добавками ZnSe. На рис. 6.1 показаны

спектры оптической плотности ФФ стекол с ионами кадмия и селена до и после термообработки.

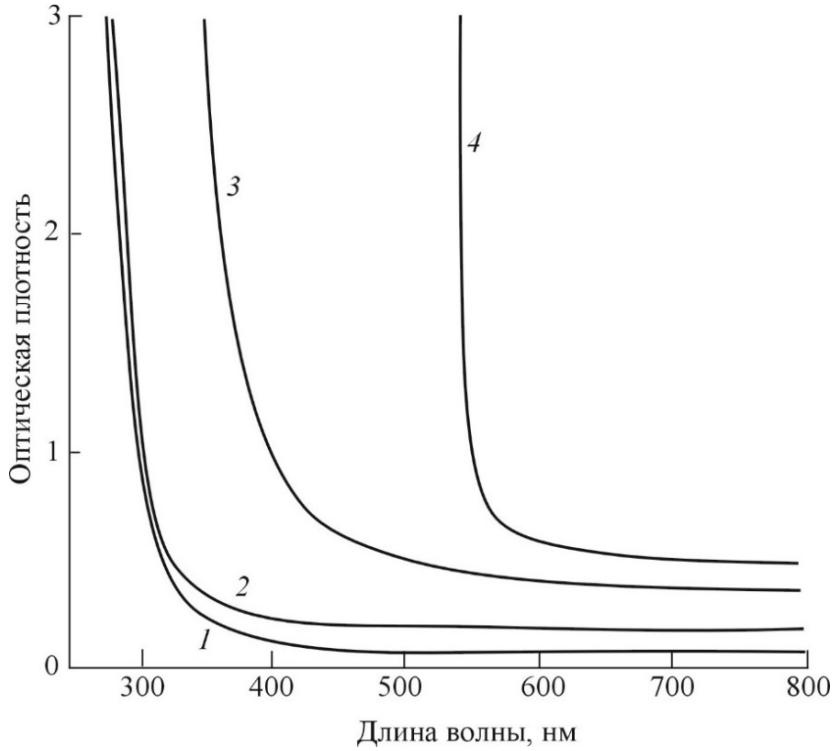


Рисунок 6.1 - Влияние термообработки на спектры оптической плотности ФФ стекла с ионами кадмия и селена. *1* – до ТО, *2* – 350°С, *3* – 400°С, *4* – 420°С. Продолжительность термообработок 1 час

Из рисунка видно, что после термообработки при температуре 400 °С происходит сдвиг длинноволнового края полосы поглощения на λ = 400 нм, а термообработка при температуре 420°С приводит к формированию резкой границы полосы поглощения на λ = 550 нм. При этом у исходно бесцветного образца появляется выраженная оранжево-красная окраска. Это свидетельствует о формировании в стекле кристаллических квантовых точек CdSe, имеющих размер, превышающий 1 нм.

Известно, что квантовые точки CdSe обладают интенсивной люминесценцией в спектральном интервале 480-660 нм, в зависимости от их размера. Однако, как показали наши эксперименты, во фторфосфатных стеклах с ионами кадмия и селена до образования квантовых точек CdSe уже присутствуют люминесцентные центры, приводящие к интенсивной люминесценции в видимой области спектра. На рис. 6.2 показаны спектры возбуждения люминесценции и люминесценции исследованных образцов до термообработки. Из рисунка видно, что полосы возбуждения люминесценции имеют максимумы в спектральном интервале 320-330 нм. Наличие структуры на спектрах возбуждения люминесценции указывает на присутствие в стекле нескольких, как минимум двух, типов люминесцентных центров. Полосы люминесценции занимают широкий спектральный интервал от 460 до 720 нм и имеют максимумы в спектральном интервале 600-620 нм в зависимости от

длины волны возбуждения люминесценции. При увеличении длины волны возбуждения люминесценции происходит длинноволновый сдвиг полос люминесценции.

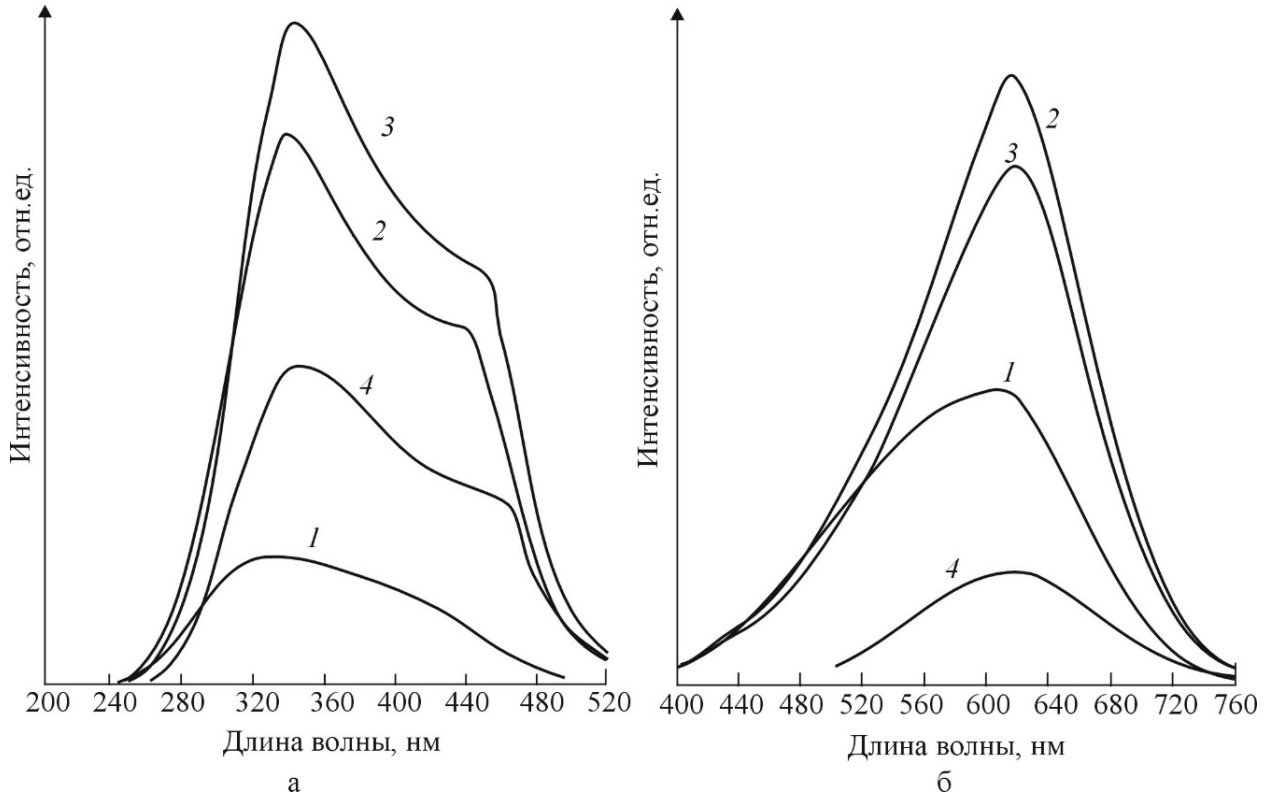


Рисунок 6.2 - Спектры возбуждения люминесценции (а) и люминесценции (б) фторфосфатного стекла с МК $(CdSe)_n$ до термообработки. а: длина волны люминесценции *1* - 520 нм, *2* – 600 нм, *3* – 640 нм, *4* – 720 нм; б: длина волны возбуждения люминесценции *1* –300 нм, *2* – 360 нм, *3* – 420 нм, *4* – 500 нм

Рис. 6.3 иллюстрирует влияние температуры термообработки на спектры люминесценции. Из рисунка видно, что термообработка при температуре менее 300°С оказывает слабое влияние на характеристики люминесценции образцов. термообработка при температуре 300-380°С приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции, что, в частности, свидетельствует об увеличении концентрации люминесцентных центров. Увеличение интенсивности люминесценции сопровождается небольшим длинноволновым спектральным сдвигом полосы люминесценции. Термообработка при температуре 400°С приводит к уменьшению интенсивности люминесценции и к длинноволновому спектральному сдвигу максимума полосы люминесценции на 80 нм. Это свидетельствует о начальной стадии формирования квантовых точек CdSe.

Таким образом, во фторфосфатном стекле с ионами кадмия и селена содержатся люминесцентные центры, которые формируются непосредственно в процессе синтеза стекла. Эти люминесцентные центры могут быть соотнесены с субнаноразмерными МК $(CdSe)_n$, которые еще не обладают свойствами, присущими полупроводниковым квантовым точкам CdSe. Наличие структуры

на спектрах возбуждения люминесценции указывает на присутствие в стекле МК различных типов. Различие может быть связано с различием их размеров (с величиной *n* в МК $(CdSe)_n$), а также с различием их химического состава, например, с образованием молекулярных комплексов, содержащих ион кислорода или ион натрия, по аналогии с МК Cd_2O_2Se и МК $Na\text{-}(CdS)_n$.

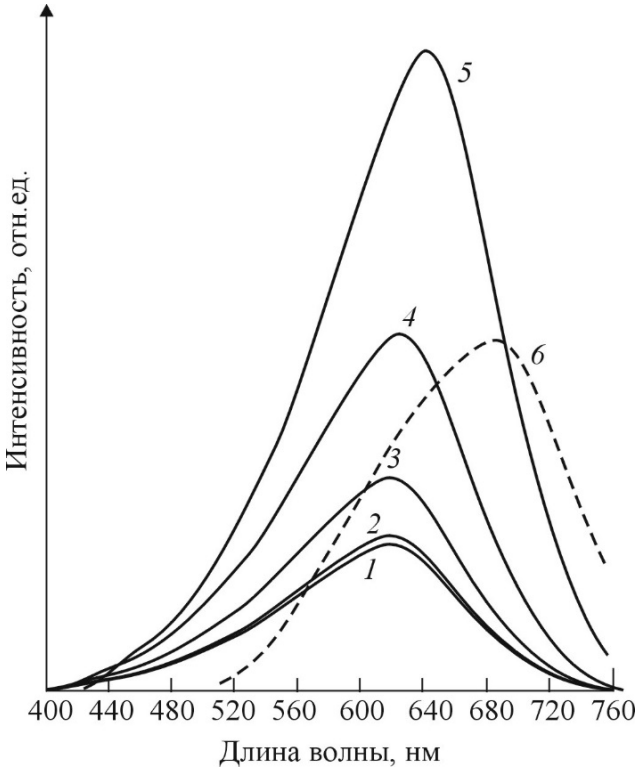


Рисунок 6.3 - Влияние температуры термообработки на спектры люминесценции. Продолжительность ТО 1 час. *1* – до ТО, *2* – t = 250°С, *3* - 300°С, *4* - 350°С, *5* - 380°С, *6* - 400°С. Длина волны возбуждения люминесценции 405 нм

При термообработке, в результате термической диффузии ионов кадмия и селена, в стекле происходит увеличение концентрации МК и их размеров, что сопровождается увеличением интенсивности люминесценции и спектральному сдвигу полос люминесценции. Тенденции спектрального сдвига края полосы поглощения и полос люминесценции и возбуждения люминесценции при ТО указывают на то, что при увеличении размеров МК их оптические свойства постепенно приближаются к оптическим свойствам полупроводниковых квантовых точек CdSe. В стеклах с МК халькогенидов кадмия и свинца наблюдается обратимое температурное тушение люминесценции. Этот эффект может быть использован в люминесцентных датчиках температуры (см. п. 7.4).

6.2. *Стекла с молекулярными кластерами оксида и хлорида меди*

Макро- и нанокристаллы галогенидов меди изучались на протяжении десятилетий, и активно исследуются в настоящее время. Это вызвано, в первую очередь, их уникальными свойствами, в частности, обратимым фотохромизмом

и ярко выраженной оптической нелинейностью. Кристаллы CuCl не имеют полос оптического поглощения в видимой области спектра, однако имеют экситонные пики в ближней УФ области спектра: 384 нм (Z_3 экситон) и 365 нм (Z_{12} экситон). Экситонную люминесценцию кристаллов галогенидов меди исследуют, в основном, при криогенных температурах. МК меди Cu_n (n < 13) обладают люминесценцией в спектральном интервале 390-500 нм. В данном разделе показано, что полупроводниковые МК хлорида и оксида меди в калиево-алюмо-боратных стеклах также обладают люминесценцией в видимой области спектра. Выбор калиево-алюмо-боратных стекол с медью в качестве объекта исследований объясняется тем, что после синтеза в этих стеклах нанокристаллов CuCl в них не проявляются фотохромные свойства. Калиево-алюмо-боратная система с медью имеет следующий вид: K_2O-Al_2O_3-B_2O_3-Cu_2O-NaCl.

На рис. 6.4,а показаны спектры оптической плотности образцов до термообработки, а также после термообработки при t = 300°C и 380°C в течение 20 ч. Из рисунка видно, что термообработка при t = 300°C практически не влияет на спектр оптической плотности. Образец при этом остается бесцветным, однако в нем возникает яркая люминесценция в видимой области спектра (рис. 6.5).

Термообработка при t = 380°C приводит к длинноволновому сдвигу фундаментальной полосы поглощения стекла и появлению экситонного пика поглощения на длине волны 365 нм, что указывает на возникновение в стекле наночастиц CuCl.

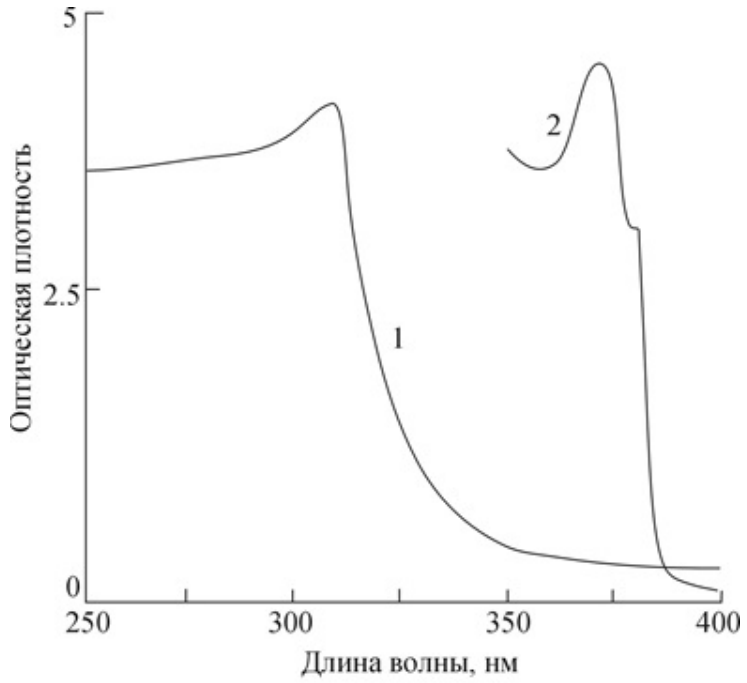


Рисунок 6.4 - а - спектры поглощения калиево-алюмо-боратных стекол, содержащих медь. 1 – до термообработки и после термообработке при t = 300°C в течение 20 ч, 2 – после термообработке при t = 380°C в течение 20 ч

На рис. 6.5 показаны спектры люминесценции образцов до термообработки и после термообработок в указанных выше режимах. Из рисунка видно, что до термообработки люминесценция сосредоточена, в основном, в синей области спектра (кривая 1 на рис. 6.5). Люминесценция в этой области спектра связана с нейтральными молекулярными кластерами меди Cu_n ($n < 13$). Наличие структуры у этой полосы люминесценции свидетельствует о вкладе в люминесценцию молекулярных кластеров с разным количеством атомов входящих в состав этих кластеров. Длинноволновый хвост полосы люминесценции может быть связан с люминесценцией ионов Cu^+ и димеров Cu^+-Cu^+.

Термообработка при $t = 300^oC$ приводит к исчезновению полосы люминесценции в спектральном интервале 440-480 нм и появлению яркой широкополосной люминесценции в спектральном интервале 480-680 нм с максимумом на длине волны 580 нм (кривая 2 на рис. 6.5). Термообработка при $t = 380^oC$, при которой формируются нанокристаллы CuCl, слабо влияет на спектр люминесценции. Это указывает на то, что нанокристаллы CuCl при комнатной температуре не вносят вклад в данную полосу люминесценции.

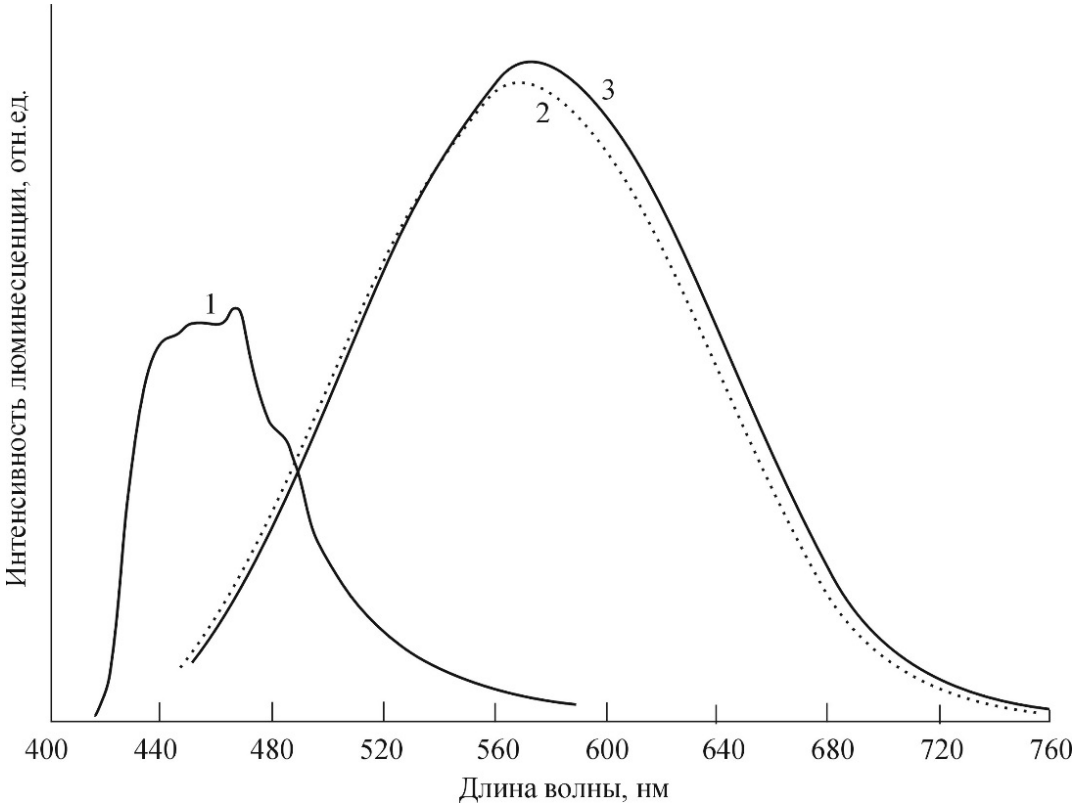


Рисунок 6.5 - Спектры люминесценции калиево-алюмо-боратного стекла. 1 – до термообработки, 2 - после термообработке при $t = 300^oC$ в течение 20 ч, 3 – после термообработке при $t = 380^oC$ в течение 20 ч. Длина волны возбуждения – 385 нм

На рис. 6.6 показаны спектры люминесценции после термообработке при $t = 380^oC$ в течение 20 ч при разных длинах волн возбуждения. Из рисунка видно, что с увеличением длины волны возбуждения происходит

длинноволновый сдвиг полосы люминесценции и уменьшение ее интенсивности, а при $\lambda_{возб} > 330$ нм появляется вторая широкая полоса люминесценции с максимумом на $\lambda = 380$ нм. Это позволяет предположить наличие двух типов центров люминесценции в калиево-алюмо-боратных стекла, содержащих медь.

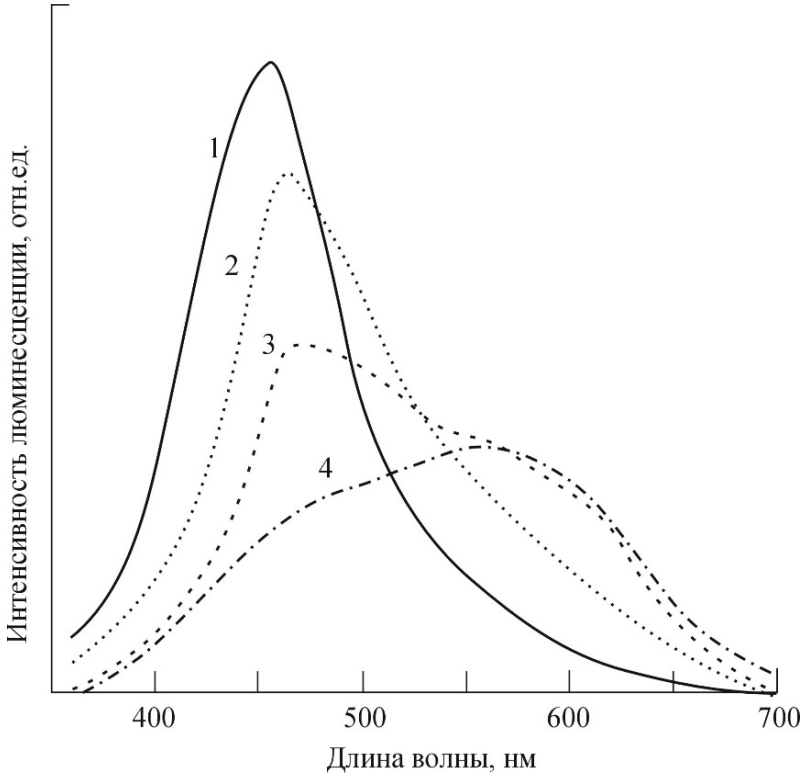


Рисунок 6.6 - Спектры люминесценции калиево-алюмо-боратного стекла при разных длинах волн возбуждения после термообработке при t = 380°С в течение 20 ч. Длина волны возбуждения:1 – 320 нм, 2 – 330, 3 – 340, 4 – 360

Для проверки этого были проведены измерения спектров возбуждения люминесценции. Результаты измерений показаны на рис. 6.7. Из рисунка видно, что в калиево-алюмо-боратных стеклах с медью присутствуют две ярко выраженные полосы возбуждения люминесценции: одна – с максимумом на длине волны 280 нм, вторая – с максимумом на длине волны 370 нм. Причем, первая полоса возбуждения люминесценции соответствует люминесценции, в основном, в спектральном интервале 400-500 нм, а вторая полоса возбуждения люминесценции – в спектральном интервале 540-650 нм.

Как было отмечено выше в исходном стекле присутствуют молекулярные кластеры меди Cu_n. При термообработке при t = 300°С в этих кластерах могут происходить реакции с ионами хлора Cl^- и кислорода O^-. В результате этого в стекле будет происходить трансформация нейтральных молекулярных кластеров меди Cu_n в молекулярные кластеры $(CuCl)_n$ и $(Cu_2O)_n$, приводящая к появлению люминесценции в спектральных интервалах 450-500 нм и 550-600 нм соответственно.

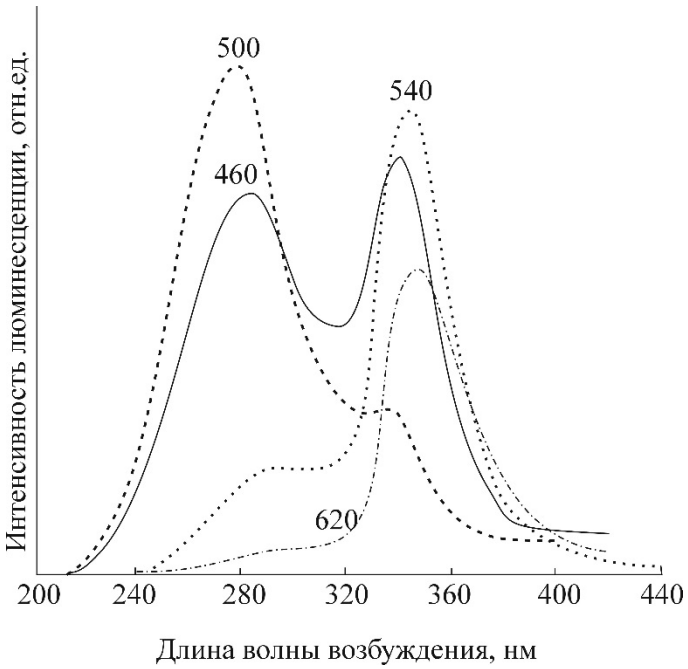


Рисунок 6.7 - Спектры возбуждения люминесценции калиево-алюмо-боратного стекла после термообработке при t = 380°С в течение 20 ч. Цифры у кривых – длина волны люминесценции в нанометрах

При термообработке стекла при t = 380°С термическая диффузия ионов меди и хлора приводит к увеличению размера молекулярных кластеров $(CuCl)_n$. При достижении ими критического размера, при котором начинают проявляться кристаллические свойства, их люминесценция в видимой области спектра исчезает. Однако при этом в стекле происходит параллельный процесс – формирование новых молекулярных кластеров $(CuCl)_n$, которые после термообработки обеспечивают люминесценцию стекла в спектральном интервале 400-500 нм.

Таким образом, калиево-алюмо-боратные стекла, содержащие медь, обладают яркой люминесценцией в видимой области спектра. В исходном стекле, не прошедшем термообработку, люминесценция в спектральном интервале 440-480 нм вызвана присутствием в стекле молекулярных кластеров меди Cu_n. Термообработка при $t \geq 300°C$ приводит к химическим реакциям этих молекулярных кластеров с ионами хлора и кислорода и их трансформации в кластеры вида $(CuCl)_n$ и $(Cu_2O)_n$, обеспечивающих люминесценцию в спектральных интервалах 450-500 нм и 550-600 нм. При изменении температуры происходит обратимый спектральный сдвиг полос люминесценции, что может быть использовано в люминесцентных датчиках температуры (см. п. 7.4).

6.3. *Стекла с молекулярными кластерами хлорида и оксида серебра*

Неорганические стекла и полимеры, содержащие ионы или серебра, а также их химические соединения, привлекают внимание исследователей благодаря их уникальным оптическим свойствам. В стеклах с ионами и

молекулярными кластерами серебра наблюдается интенсивная люминесценция в видимой области спектра, а в стеклах с нанокристаллами галогенидов серебра возникает обратимый фотохромный эффект. Фотохромное силикатное стекло с нанокристаллами AgCl содержит и полупроводниковые МК $(AgCl)_n$ и $(Ag_2O)_n$, обладающие люминесценцией в видимой области спектра. Однако быстрое увеличение поглощения стекол при фотохромном эффекте приводит к тушению люминесценции. Причем, тушение люминесценции вызвано как увеличением поглощения возбуждающего излучения, так и увеличением поглощения излучения люминесценции. В качестве примера на рис. 6.8 показаны спектры люминесценции и зависимость интенсивности люминесценции в максимуме от времени облучения для фотохромного стекла с серебром при возбуждении люминесценции непрерывным полупроводниковым лазером с λ = 405 нм.

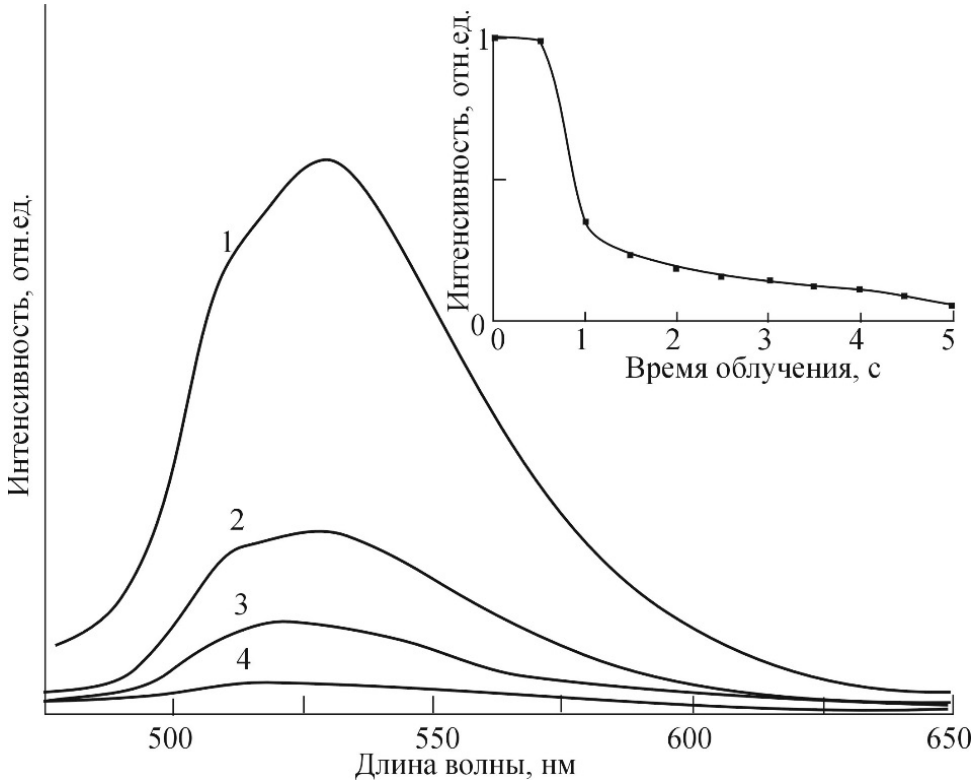


Рисунок 6.8 - Влияние непрерывного лазерного облучения (λ = 405 нм) на люминесценцию фотохромного силикатного стекла с МК серебра при комнатной температуре. 1 – 0 с, 2 – 1.5, 3 – 2.5, 4 – 5. На вставке – зависимость интенсивности люминесценции в максимуме от времени облучения

При появлении наведенного поглощения форма и спектральное положение полосы люминесценции изменяются слабо, но происходит быстрое уменьшение интенсивности люминесценции. Люминесценция наблюдается в зеленой области спектра. Полоса люминесценции состоит из двух полос, соответствующих люминесценции МК $(AgCl)_n$ и $(Ag_2O)_n$. В стеклах с МК $(AgCl)_n$ и $(Ag_2O)_n$ наблюдается обратимое температурное тушение люминесценции. Этот эффект может быть использован в люминесцентных датчиках температуры (см. п. 7.4).

Таким образом, стекла с МК полупроводников, как и стекла с МК металлов, обладают интенсивной люминесценцией в видимой области спектра. Области применения стекол с МК металлов и полупроводников описаны в следующем разделе.

7. Применение стекол с молекулярными кластерами металлов и полупроводников

7.1. *Люминесцентные оптические материалы на основе стекол с молекулярными кластерами металлов и полупроводников*

Люминесцентные оптические материалы находят широкое применение в науке, технике, промышленности и медицине. Среди других люминесцентных композитных материалов (кристаллов, полимеров, жидкостей) люминесцентные неорганические стекла с МК обладают целым рядом достоинств. К их достоинствам можно отнести:

- низкую стоимость по сравнению с кристаллическими материалами;
- высокие эксплуатационные характеристики: высокую механическую и термическую прочность, высокую химическую устойчивость, высокую оптическую прочность (особенно к воздействию ионизирующих излучений, в том числе УФ);
- высокую технологичность, включающую возможность реализовывать мелко и крупнотоннажное производство, возможность использования технологий прессования, формования и напыления, возможность вытяжки волокна и проведения ионного обмена или твердотельной диффузии для создания волноводных структур, возможность управления размером, концентрацией и формой МК;
- широкие полосы возбуждения люминесценции в коротковолновой и УФ областях спектра.

В следующих разделах приведены конкретные примеры применения люминесцентных стекол. В таблице 7.1 представлены спектральные области люминесценции и возбуждения люминесценции стекол с МК металлов и полупроводников.

Из таблицы видно, что в зависимости от типа МК и стекла спектральная область люминесценции может находиться как в коротковолновой части видимого диапазона, так и в его длинноволновой части. Спектральная область возбуждения люминесценции лежит в УФ области спектра, но может захватывать и сине-фиолетовую часть видимого диапазона. Таким образом, для каждого конкретного практического применения может быть выбран определенный тип МК и определенный тип стекла.

Таблица 7.1 - Спектральные области люминесценции и возбуждения люминесценции стекол с МК металлов и полупроводников

Состав МК и стекла	Спектральная область люминесценции, нм. (λ_{max}, нм)	Спектральная область возбуждения люминесценции, нм. (λ_{max}, нм)
Серебро Оксифторидное стекло	520-650 (560)	340-480 (400-420)
Серебро ФТР стекло	450-650 (500-520)	240-440 (360)
Медь Силикатное стекло	400-500 (450)	320-400 (350)
Золото Силикатное стекло	600-850 (750)	270-380 (300)
Сульфид кадмия Фторфосфатное стекло	540-780 (640)	280-480 (380)
Селенид кадмия Фторфосфатное стекло	440-720 (620)	260-500 (320)
Сульфид свинца Фторфосфатное стекло	540-780 (620)	240-400 (320)
Селенид свинца Фторфосфатное стекло	420-660 (500)	240-420 (300-340)
Хлорид и оксид меди КАБ* стекло	450-680 (540-600)	240-400 (280, 365)
Хлорид и оксид серебра Силикатное стекло	500-600 (530)	360-410

* - калиево-алюмо-боратное

В скобках указано положение максимумов люминесценции и возбуждения люминесценции

7.2. *Даун-конвертеры для солнечных элементов и белых светодиодов*

Среди возобновляемых источников энергии солнечная энергетика в настоящее время является одной из наиболее интенсивно развивающихся отраслей электроэнергетики. Большой потенциал развития этой ветви альтернативной энергетики обусловлен такими факторами, как необходимость обеспечения национальной энергобезопасности и рост стоимости ископаемых источников энергии. Солнечная энергетика имеет и другие уникальные преимущества: энергия Солнца доступна всем, практически неисчерпаема, а процесс ее преобразования в электрическую энергию не оказывает негативного влияния на окружающую среду.

В солнечных электрогенерирующих системах, где солнечная энергия преобразуется в электрическую энергию, конструкция солнечных элементов определяется требованием максимально эффективного преобразования всего солнечного спектра. Однако спектральная область эффективного преобразования света фотоэлектрическим преобразователем (ФЭП) ограничена. В качестве примера на рис. 7.1 показан спектр излучения Солнца и спектральные зависимости эффективности преобразования для

тонкопленочных ФЭП на основе аморфного гидрогенизированного кремния α-Si:H и микрокристаллического кремния μc-Si:H. В этом случае каждый тип ФЭП обеспечивает эффективное преобразование солнечного излучения лишь в ограниченной области спектра. Для повышения эффективности преобразования может быть использовано спектральное разделение излучения. Однако в этом случае существенно усложняется конструкция солнечного элемента, и увеличиваются его габариты. Альтернативным подходом является спектральное преобразование длинноволнового и коротковолнового излучения Солнца в спектральную область максимальной эффективности ФЭП.

Для преобразования инфракрасного излучения в видимую область спектра может быть использована ап-конверсия в средах с ионами редкоземельных металлов. Преобразование коротковолнового излучения в видимую область спектра (даун-конверсия) может быть осуществлено с помощью люминесцентных сред. Такими средами могут быть органические красители, обладающие высоким квантовым выходом. Однако красители со временем выцветают, деградируют под действием УФ излучения и теряют свои люминесцентные свойства. Более перспективными являются неорганические люминесцентные среды на основе активированных стекол, стеклокерамик и кристаллов. К достоинствам кристаллических материалов можно отнести высокий квантовый выход стоксовой и антистоксовой люминесценции, высокая механическая и термическая прочность кристаллов. Однако высокая стоимость кристаллических материалов, сложность их выращивания и механической обработки, а также узкие полосы поглощения и возбуждения ограничивают широкое применение этих материалов для солнечных элементов.

Требования к стеклам и стеклокерамикам применительно к использованию в солнечных элементах можно сформулировать следующим образом:

1. Высокая яркость люминесценции в полосе максимальной эффективности преобразования;
2. Высокий квантовый выход;
3. Широкая полоса возбуждения люминесценции в фиолетовой и УФ областях спектра;
4. Низкий коэффициент поглощения в видимой области спектра;
5. Устойчивость к воздействию УФ излучения;
6. Механическая, химическая и термическая стойкость;
7. Технологичность.

Люминесцентные свойства силикатных стеклокерамик с нанокристаллами полупроводников известны давно, но продолжают интенсивно исследоваться и в настоящее время. Яркую люминесценцию в видимой области спектра обеспечивают нанокристаллы ZnS, ZnSe, CdS, CdSe и ряда других полупроводников. Спектральная полоса люминесценции таких квантовых точек может быть смещена по спектру при изменении их размера, а поглощение в видимой области спектра может регулироваться как размером нанокристаллов, так и их концентрацией.

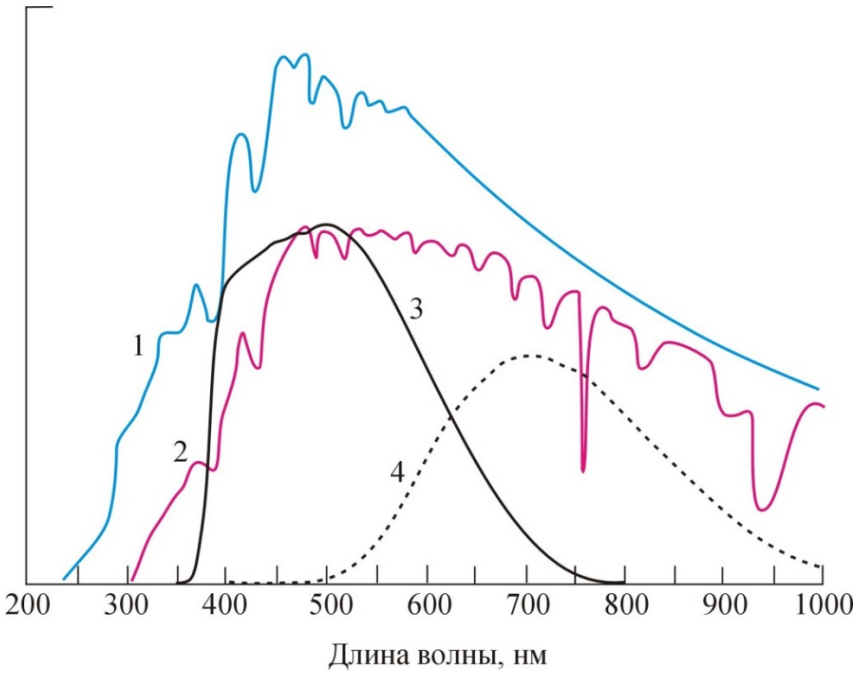


Рисунок 7.1 - Спектры излучения Солнца в верхних слоях атмосферы (1) и на уровне моря (2); Спектральные зависимости эффективности преобразования для ФЭП на основе α-Si:H (3) и μc-Si:H (4)

В предыдущих разделах было показано, что стекла с МК металлов и полупроводников обладают люминесценцией в видимой области спектра при возбуждении люминесценции УФ излучением (см. табл. 7.1). В данном разделе рассмотрена возможность спектрального преобразования коротковолнового излучения в область максимальной эффективности ФЭП для стекол различного состава, активированных МК металлов и полупроводников.

На рис. 7.2 показаны спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции оксифторидного стекла с МК серебра. Из рисунка видно, что заметный рост поглощения стекла начинается при $\lambda < 420$ нм (рис. 7.2, а, кривая 1). Стекло имеет широкую полосу люминесценции (рис. 7.2, а, кривая 2), охватывающую спектральный интервал 420-600 нм (по уровню 20 %).

Стекло обладает широким спектром возбуждения люминесценции (рис. 7.2, б), который лежит в спектральном интервале 360-480 нм и имеет максимум в интервале 400-420 нм. Максимум интенсивности люминесценции попадает в область чувствительности ФЭП на основе α-Si:H и μc-Si:H. При этом, при изменении длины волны возбуждения максимум интенсивности люминесценции смещается по спектру (рис. 7.2, а, кривые 2, 3). Поэтому при возбуждении люминесценции широкополосным излучением происходит уширение полосы люминесценции.

Спектральный анализ показывает, что вклад в люминесценцию оксифторидного стекла вносят нейтральные атомы серебра и нейтральные МК Ag_2, Ag_3 и Ag_4. Доля вклада в люминесценцию кластеров различного типа изменяется при изменении длины волны возбуждения.

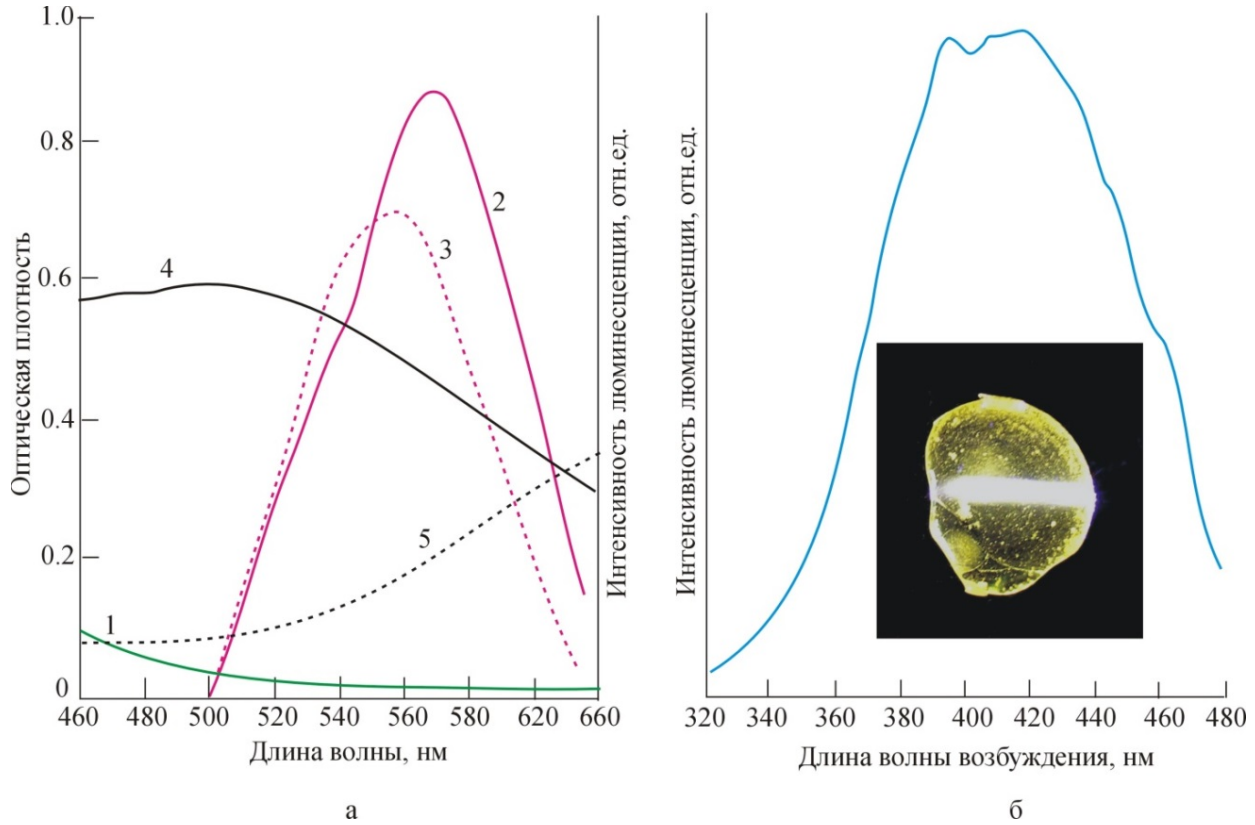


Рисунок 7.2 - а – спектры поглощения (1) и люминесценции (2, 3) оксифторидного стекла с МК серебра; 2 - $\lambda_{возб}$ = 405 нм, 3 - $\lambda_{возб}$ = 365 нм. Спектральные зависимости эффективности преобразования для ФЭП на основе α-Si:H (4) и μc-Si:H (5). б – спектр возбуждения люминесценции на длине волны 510 нм. На вставке – фотография люминесценции образца стекла, $\lambda_{возб}$ = 405 нм

Таким образом, оксифторидные стекла с МК серебра позволяют эффективно преобразовывать широкополосное излучение из спектрального интервала 360-480 нм в область максимума эффективности ФЭП на основе α-SiC:H/ α-Si:H. Достоинством оксифторидных стекол является возможность введения в них высокой концентрации ионов серебра (до 10 мол.%). Это дает возможность повысить яркость люминесценции без существенного увеличения поглощения в видимой области спектра.

На рис. 7.3 показаны спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции ФТР стекла с МК серебра.

Из рисунка видно, что заметный рост поглощения стекла начинается при $\lambda < 400$ нм (рис. 7.3, а, кривая 1). Полоса люминесценции (рис. 7.3, а, кривая 2) охватывает спектральный интервал 500-650 нм, и попадает в область чувствительности ФЭП на основе α-Si:H и μc-Si:H. Стекло обладает широким спектром возбуждения люминесценции, который, как и у оксифторидного стекла, лежит в спектральном интервале 360-480 нм и имеет максимум в интервале 400-420 нм (рис. 7.3, б). При изменении длины волны возбуждения максимум интенсивности люминесценции смещается по спектру (рис. 7.3, а, кривые 2, 3). Облучение ФТР стекла ртутной лампой не приводит к заметному изменению спектра и уменьшению интенсивности люминесценции. В данном

случае УФ облучение является полезным фактором, так как способствует появлению новых нейтральных атомов и молекул серебра. Как и в оксифторидном стекле вклад в люминесценцию ФТР стекла вносят нейтральные атомы серебра и нейтральные МК Ag_2, Ag_3 и Ag_4.

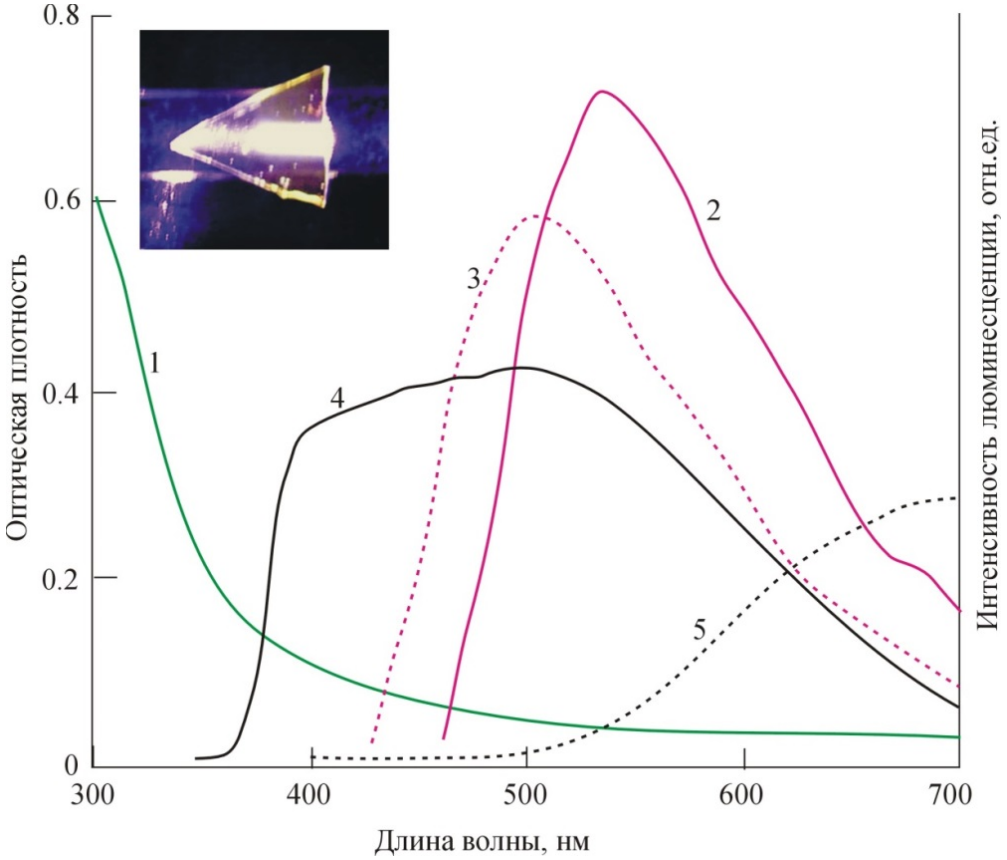


Рисунок 7.3 - Спектральные зависимости оптической плотности (1) и интенсивности люминесценции (2, 3) ФТР стекла с МК серебра; 2 - $\lambda_{возб}$ = 405 нм, 3 - $\lambda_{возб}$ = 365 нм. Спектральные зависимости эффективности преобразования для ФЭП на основе α-Si:H (4) и μc-Si:H (5). На вставке – фотография люминесценции образца стекла. $\lambda_{возб}$ = 405 нм

Таким образом, ФТР стекла с МК серебра позволяют эффективно преобразовывать широкополосное излучение из спектрального интервала 360-420 нм в область максимума эффективности ФЭП. Ширина полосы возбуждения и яркость люминесценции, в данном случае несколько меньше, чем у оксифторидных стекол. Это связано с меньшей концентрацией серебра в стекле. Однако ФТР стекла более технологичны по сравнению с оксифторидными, не склонны к кристаллизации, химически стойкие и могут быть синтезированы в больших объемах. К сожалению, в ФТР стекло невозможно ввести высокую концентрацию ионов серебра (не более 0,2 мол% Ag_2O) при традиционном синтезе стекла, так как при более высокой концентрации Ag_2O повышается вероятность возникновения нанокристаллов серебра уже в процессе варки стекла. Это приводит к уменьшению яркости люминесценции и существенному увеличению поглощения в видимой области спектра. В то же время, МК серебра в ФТР стекле можно создавать УФ

излучением локально, как на поверхности, так и в объеме материала и, таким образом, управлять распределением люминесцентных центров в стекле. Концентрация серебра в данном типе стекол может быть многократно увеличена методом низкотемпературного ионного обмена.

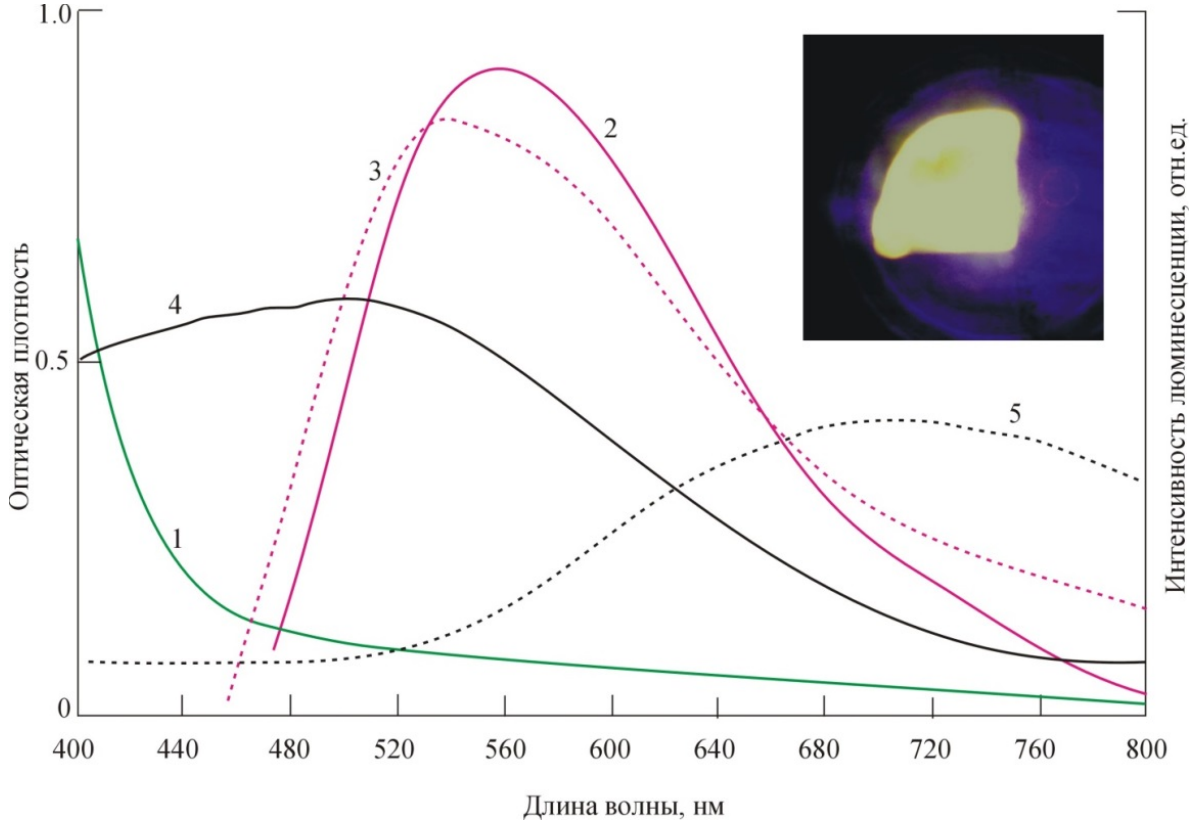


Рисунок 7.4 - Спектральные зависимости оптической плотности (1) и интенсивности люминесценции (2, 3) фосфатного стекла с МК PbSe; 2 - $\lambda_{возб}$ = 405 нм, 3 - $\lambda_{возб}$ = 365 нм. Спектральные зависимости эффективности преобразования для ФЭП на основе α-Si:H (4) и μc-Si:H (5). На вставке – фотография люминесценции образца стекла. $\lambda_{возб}$ = 405 нм

На рис. 7.4 показаны спектры поглощения и люминесценции фосфатного стекла с МК PbSe. Из рисунка видно, что заметный рост поглощения стекла начинается при $\lambda < 440$ нм (рис. 5, а, кривая 1). Полоса люминесценции (рис. 7.4, а, кривая 2) при возбуждении длиной волны $\lambda_{возб}$ = 405 нм охватывает спектральный интервал 480-700 нм, и ее максимум попадает в область чувствительности ФЭП на основе α-Si:H и μc-Si:H. Коротковолновая часть полосы люминесценции расположена в области чувствительности ФЭП на основе α-Si:H, а ее длинноволновая часть - в области чувствительности ФЭП на основе μc-Si:H. При возбуждении люминесценции длиной волны $\lambda_{возб}$ = 365 нм максимум люминесценции незначительно смещается в коротковолновую область (рис. 7.4, а, кривая 3).

Таким образом, фосфатного стекла с МК PbSe позволяют эффективно преобразовывать широкополосное излучение из спектрального интервала 360-410 нм в область максимума эффективности ФЭП. Аналогичным образом, для

спектральной даун-конверсии УФ излучения Солнца могут быть использованы фосфатные стекла с МК PbS, CdSe и CdS (см. табл. 7.1).

На рис. 7.5 показаны спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции калиево-алюмо-боратного стекла МК $(CuCl)_n$ и $(Cu_2O)_n$.

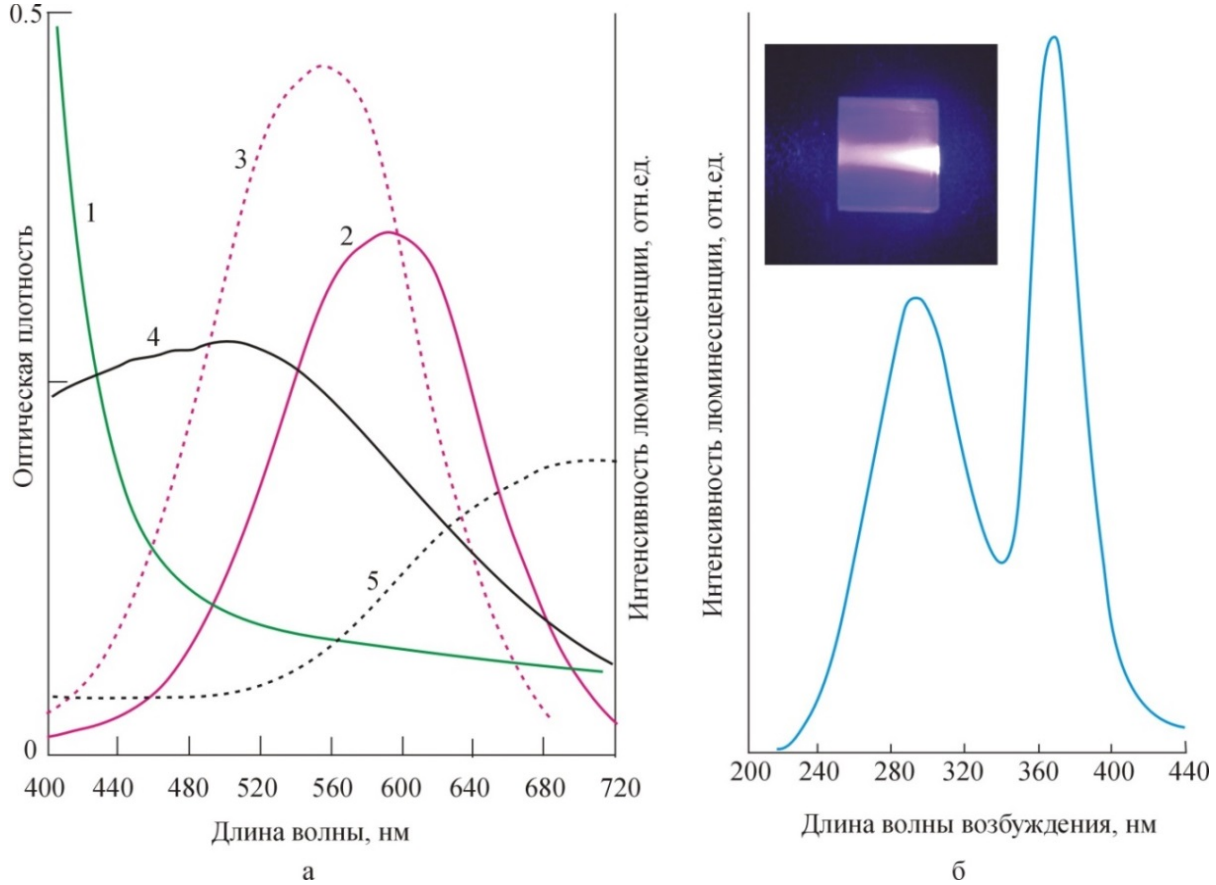


Рисунок 7.5 - а – спектры поглощения (1) и люминесценции (2, 3) калиево-алюмо-боратного стекла с МК $(CuCl)_n$ и $(Cu_2O)_n$; 2 - $\lambda_{возб}$ = 405 нм, 3 - $\lambda_{возб}$ = 365 нм.; Спектральные зависимости эффективности преобразования для ФЭП на основе α-Si:H (4) и μc-Si:H (5). б – спектр возбуждения люминесценции на длине волны 500 нм. На вставке – фотография люминесценции образца стекла, $\lambda_{возб}$ = 405 нм

Из рисунка видно, что заметный рост поглощения стекла начинается при $\lambda < 450$ нм (рис. 7.5, а, кривая 1). Полоса люминесценции для $\lambda_{возб}$ = 365 нм (рис. 7.5, а, кривая 2) охватывает спектральный интервал 440-640 нм. Коротковолновая часть полосы люминесценции попадает в область чувствительности ФЭП на основе α-Si:H, а ее длинноволновая часть попадает в область чувствительности ФЭП на основе μc-Si:H. При $\lambda_{возб}$ = 405 нм люминесценция происходит в полосе 500-680 нм с максимумом на λ = 600 нм. Спектр возбуждения люминесценции (рис. 7.5, б) состоит из двух полос с максимумами на λ = 280 нм и 370 нм. Широкополосная люминесценция в видимой области спектра калиево-алюмо-боратных стекол с хлоридом меди (I) обусловлена наличием в них люминесцентных центров в виде МК $(CuCl)_n$ и

$(Cu_2O)_n$. При изменении длины волны возбуждения максимум интенсивности люминесценции смещается по спектру (рис. 7.5, а, кривые 2, 3).

Из рис. 7.5 следует, что калиево-алюмо-боратные стекла и стеклокерамики с МК $(CuCl)_n$ и $(Cu_2O)_n$ позволяют эффективно преобразовывать широкополосное излучение из спектрального интервала 260-410 нм в область максимума эффективности ФЭП. К недостаткам калиево-алюмо-боратных стекол относится их относительно низкая химическая стойкость и необходимость защиты от воздействия влажной атмосферы. Поэтому они представляют интерес для малогабаритных ФЭП с защитой от атмосферного воздействия.

Таким образом, люминесцентные стекла с МК металлов и полупроводников перспективны для использования в солнечной энергетике новых для преобразования коротковолнового излучения Солнца в видимую область спектра. Оксифторидные и силикатные ФТР стекла с МК серебра позволяют эффективно преобразовывать широкополосное излучение из спектрального интервала 360-405 нм в область чувствительности ФЭП на основе α-Si:H и μc-Si:H. Особое внимание заслуживают ФТР стекла, поскольку МК серебра можно создавать УФ излучением в материале локально и, таким образом, управлять пространственным распределением люминесцентных центров. Достоинством стекол с МК халькогенидов свинца и кадмия является высокая яркость люминесценции в широкой спектральной полосе. Калиево-алюмо-боратные МК $(CuCl)_n$ и $(Cu_2O)_n$, обладающие широкополосной люминесценцией, перспективны для малогабаритных солнечных элементов. Важной особенностью всех рассмотренных стекол является то, что в них могут быть введены ионы редкоземельных металлов (например, ионы эрбия). Это дает возможность обеспечить в одном материале как даун-конверсию, т.е. преобразование УФ излучения в видимую область спектра, так и ап-конверсию, т.е. преобразование инфракрасного излучения в видимое. Можно сделать вывод, что применение люминесцентных стекол с МК металлов и полупроводников в тонкопленочной солнечной энергетике даст возможность повысить эффективность фотоэлектрического преобразования солнечной энергии в электрическую, а также дает возможность уменьшить количество каскадов фотоэлектрического преобразования.

Очевидно, что описанные люминесцентные стекла могут быть использованы и в светодиодах белого свечения, так как имеют широкие полосы люминесценции в видимой области спектра. Причем, возможно сочетание нескольких стекол с разными полосами люминесценции для получения белого свечения требуемого оттенка. Для возбуждения люминесценции могут быть использованы светодиоды с длиной волны 365 нм или 405 нм.

7.3. *Датчики искрения*

Своевременная и надежная регистрация электрического искрения и электрической дуги является необходимым условием безопасной эксплуатации

энергетических и крупных механических установок, нефте- и газопроводов и предприятий химической и угледобывающей промышленности. Для регистрации искрения могут быть использованы и полупроводниковые фотодиоды. Однако они не могут работать в условиях высокого уровня электромагнитных помех, так как в этом случае возможно ложное срабатывание датчика. Существует ряд волоконно-оптических датчиков электрической дуги, в которых используется преобразование излучения, падающего на боковую поверхность полимерного волокна или оптоволоконного жгута в волноводные моды. Такие датчики обладают низкой чувствительностью при регистрации искрения, что связано с низкой эффективностью захвата излучения, высокими потерями излучения в полимерных волокнах и низкой чувствительностью фотоприемников в спектральном интервале излучения искры. Кроме того, коротковолновое излучение искры не может быть передано по волокну на большое расстояние, так как потери на светорассеяние в волокне пропорциональны $1/\lambda^4$. В качестве чувствительного элемента датчика искры может быть использовано стеклянное волокно с полимерным покрытием, содержащим люминесцентный органический краситель. Это позволяет значительно повысить чувствительность датчика за счет увеличения эффективности захвата излучения и спектрального преобразования коротковолнового излучения искры в длинноволновое излучение люминесценции красителя. Однако органические красители недолговечны и нестойки к воздействию УФ излучения и температуры и со временем теряют свои люминесцентные свойства.

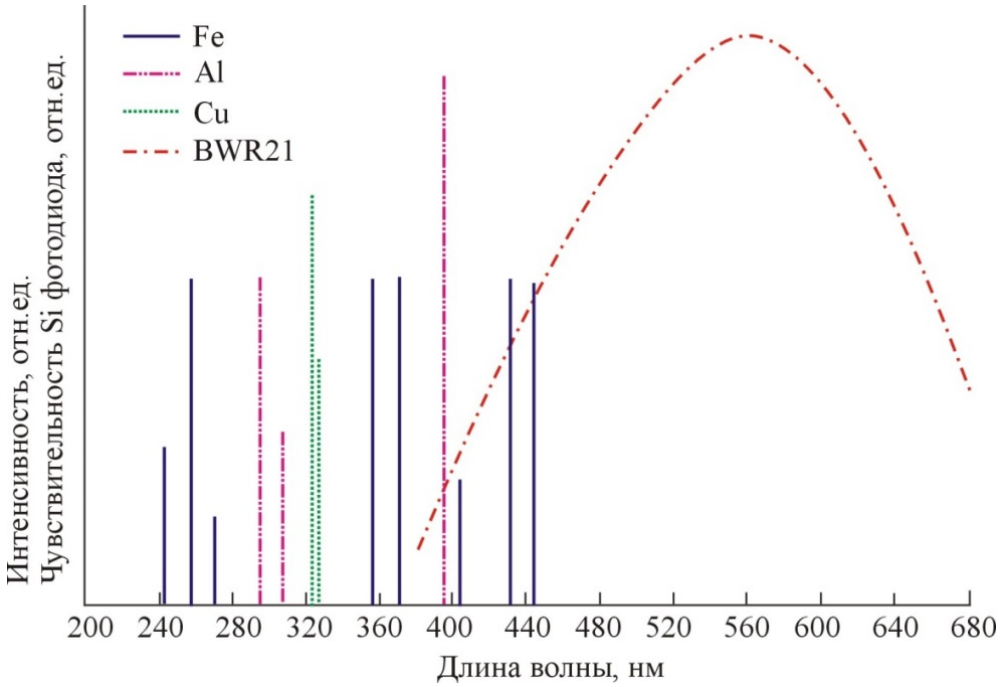


Рисунок 7.6 - Спектральные линии искрения металлических контактов и спектральная чувствительность кремниевого фотодиода BWR21

На рис. 7.6 показаны спектральные линии искрения контактов, изготовленных из различных металлов и спектральная чувствительность

кремниевого фотодиода. Из рисунка видно, что спектры искрения лежат, в основном, в УФ области спектра, где чувствительность кремниевого фотодиода мала или отсутствует. Очевидно, что метод спектрально преобразования УФ излучения в видимую область спектра позволяет использовать для регистрации излучения искры дешевые и распространенные кремниевые фотодиоды, спектральная область чувствительности которых лежит в видимой и ближней ИК областях спектра.

Блок-схема датчика искры показана на рис. 7.7. УФ излучение искры с помощью цилиндрической линзы 3 фокусируется на волокно чувствительного элемента 1. Использование цилиндрической линзы позволяет увеличить площадь, с которой УФ излучение собирается на чувствительный элемент и за счет этого увеличить чувствительность дозиметра. УФ излучение в чувствительном элементе возбуждает люминесценцию нейтральных МК серебра в видимой области спектра. Часть излучения люминесценции захватывается волокном чувствительного элемента и преобразуется в волноводные моды. Отражатель 2 возвращает волноводные моды, выходящие из заднего торца волокна чувствительного элемента, снова в волокно.

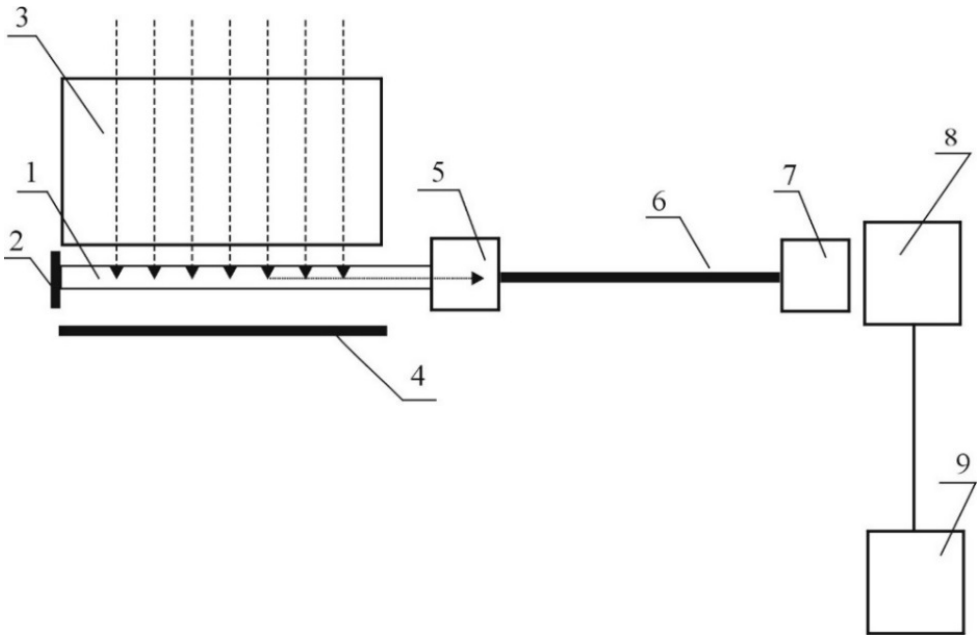


Рисунок 7.7 - блок-схема дозиметра УФ излучения. 1 – волокно с нейтральными молекулярными кластерами серебра; 2 – отражатель; 3 – цилиндрическая линза; 4 – отражатель; 5, 7 - оптические разъемы; 6 – передающее оптическое волокно; 8 – фотодиод; 9 - блок обработки электрического сигнала

В датчике искрения в качестве чувствительного элемента может быть использовано люминесцентное волокно из стекла с молекулярными кластерами серебра, спектры которого приведены на рис. 5.8 и рис. 5.9.

На рис. 7.8 показана осциллограмма сигнала фотодиода датчика искрения, включенного в фотогальваническом режиме, при регистрации электрической искры. Искра располагалась на расстоянии 15 см от

чувствительного элемента датчика. Из рисунка видно, что сигнал фотодиода достигает 100 мВ, то есть датчик надежно регистрирует излучение искры.

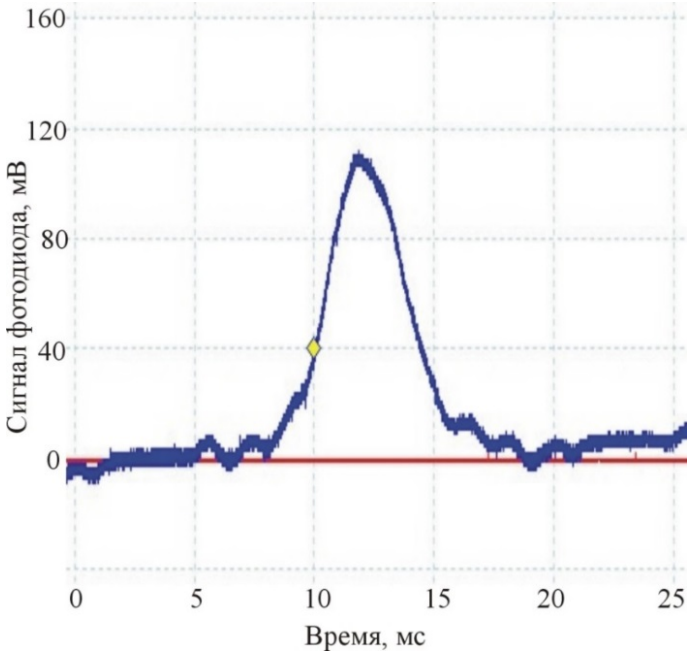


Рисунок 7.8 - Осциллограмма сигнала фотодиода датчика искрения

Использование в датчике искрения цилиндрической линзы обеспечивает ему узкую угловую диаграмму направленности (рис. 7.9). Из рисунка видно, что чувствительность датчика обеспечивается в угле 10°. Это дает возможность не только регистрировать излучение искры, но и определять с высокой точностью пространственное положение источника искрения.

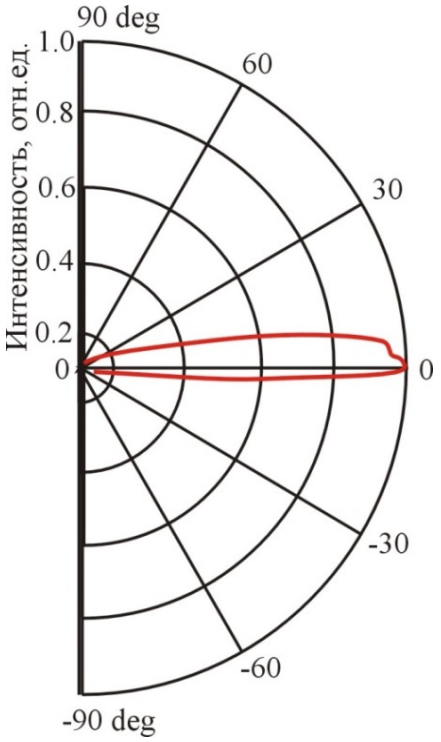


Рисунок 7.9 - Угловая диаграмма направленности датчика УФ излучения

7.4. *Дозиметры УФ излучения*

Ультрафиолетовую область спектра принято делить на три диапазона:

В А-области спектра (320-400 нм) излучение наименьшим образом поглощается озоновым слоем атмосферы. Оно необходимо человеку для выработки витамина D. Часть спектра (345-400 нм) используется, например, для флюорисцентной подсветки. Излучение А-области спектра используется для полимеризации некоторых полимеров. Излучение с длиной волны 320-345 нм может вызывать повреждения глаз. Излучение А-диапазона вызывает покраснение и пигментацию кожи человека.

Излучение В-области спектра (270-320 нм) наиболее вредоносно и при большой дозе может привести к мутациям и возникновению рака кожи. Это обусловливается тем, что поглощение компонентов ДНК и белков находится именно в этих областях спектра. Максимальная относительная эффективность генерации повреждений кожи достигается при длине волны 270 нм

Излучение С-области (200-270 нм) спектра практически полностью поглощается озоновым слоем. Излучение диапазона 200-280 нм активно разрушает клетки и используется, в частности, для стерилизации. Более коротковолновое излучение поглощается воздухом.

Датчики УФ излучения предназначены для регистрации УФ излучения и его дозы. Дозиметры УФ излучения используются для калибровки источников УФ излучения, контроля технологических процессов, в которых используется УФ излучение, а также для контроля предельно допустимой дозы УФ и солнечного облучения, приводящей к повреждению кожи человека (ультрафиолетовая эритема или "солнечный удар", пигментация, рак кожи и т.д.).

Для регистрации УФ излучения и измерения дозы УФ облучения могут быть использованы фотоприемные устройства, чувствительные к УФ излучению, например, фотодиоды на основе нитрида алюминия или карбида кремния. Однако они обладают низкой спектральной селективностью и небольшим сроком службы из-за деградации под действием УФ излучения. Кроме того, они не могут быть использованы в условиях высокого уровня электромагнитных помех и в установках высокого напряжения.

В п. 5 было показано, что нейтральные МК серебра Ag_n (n = 2-4) в ФТР стеклах обладают интенсивной люминесценцией в видимой области спектра при возбуждении люминесценции УФ излучением. Из ФТР стекла могут быть изготовлены люминесцентные волокна. При УФ облучении волокна, изготовленного из стекла с нейтральными МК серебра в нем возникает люминесценция в видимой области спектра. Часть излучения люминесценции захватывается этим волокном и преобразуется в волноводные моды. Сформированный оптический сигнал вводится в оптическое передающее волокно и передается на приемную площадку фотоприемного устройства, где преобразуется в электрический сигнал, пропорциональный освещенности чувствительного элемента.

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции стекла с нейтральными МК серебра показаны на рис. 5.8 и рис.5.9. Из рис. 5.8 видно, что полоса люминесценции занимает спектральный интервал 370-700 нм и имеет максимум на длине волны 500 нм. Данная полоса люминесценции попадает в область спектральной чувствительности кремниевого фотодиода. Из рис. 5.9 видно, что полоса возбуждения люминесценции занимает спектральный интервал 240-420 нм и имеет максимум на длине волны 360 нм. Таким образом, использование люминесцентных стекол с молекулярными кластерами серебра и волокон на их основе позволяет преобразовывать УФ излучение в видимую область спектра, и применять для регистрации сигнала дешевые и распространенные кремниевые фотодиоды. Блок-схема датчика УФ излучения аналогична блок-схеме датчика искрения, показанной на рис. 7.7.

Для определения дозы УФ облучения Q (Дж/м^2) может быть использована следующая формула:

$$Q = V \cdot t \cdot K,$$

где V – сигнал фотодиода (мВ), t – время облучения (с), K – коэффициент пропорциональности, который определяется по градуировочной кривой (Вт/мВ·м^2). На рис. 7.10 показана интегральная для спектрального интервала 250-400 нм градуировочная кривая датчика УФ излучения для кремниевого фотодиода BPW21R, включенного в фотогальваническом режиме. Облучение поводилось ртутной лампой, излучающей в спектральном интервале 250-400 нм.

Из рис. 7.10 видно, что градуировочная зависимость линейна в интервале освещенности от 0.2 до 7 Вт/м^2. Это позволяет для данного интервала освещенности определить коэффициент пропорциональности K = 0.6 Вт/мВ·м^2.

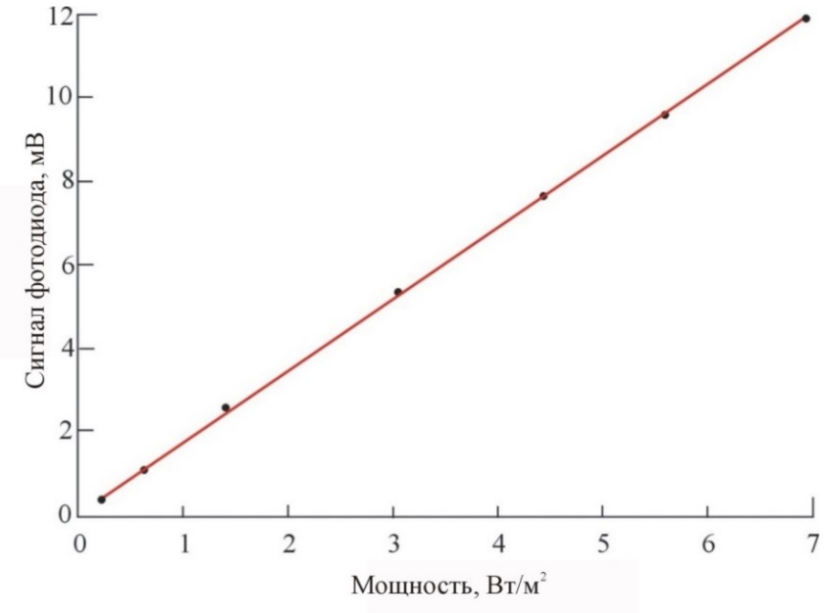


Рисунок 7.10 - Интегральная для спектрального интервала 250-400 нм градуировочная кривая датчика УФ излучения для кремниевого фотодиода BPW21R

Очевидно, что в дозиметрах УФ излучения могут быть использованы не только люминесцентные стекла с МК серебра, но и с МК полупроводников, оптические характеристики которых представлены в табл. 7.1.

Наибольшую опасность для человека представляет спектральный интервал 240-280 нм. Использование для регистрации излучения стекол с МК серебра неэффективно (см. рис. 5.8 и рис. 5.9). Для регистрации и измерения дозы УФ излучения спектрального интервала 240-280 нм может быть использован дозиметр с двойным спектральным преобразованием. На рис. 7.11 показаны спектры возбуждения люминесценции и люминесценции стекол с ионами сурьмы Sb^{3+} и МК серебра.

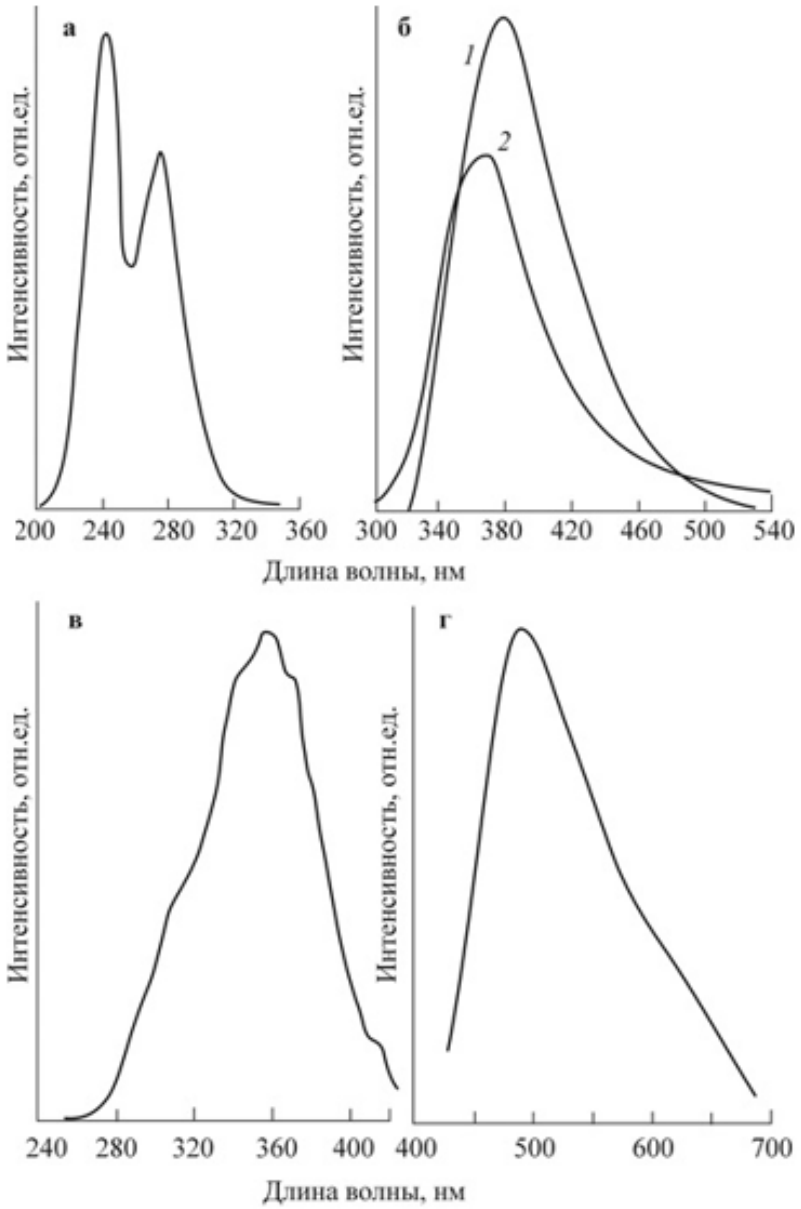


Рисунок 7.11 - Спектры возбуждения люминесценции (а, в) и люминесценции (б, г) стекол с ионами сурьмы (а, б) и МК серебра (в, г). а: длина волны люминесценции 365 нм; б: длины волн возбуждения 240 нм (*1*) и 280 нм (*2*). в: длина волны люминесценции 560 нм; г: длина волны возбуждения 360 нм

Из рисунка видно, что стекло с ионами сурьмы имеет две полосы возбуждения люминесценции с максимумами на λ = 240 нм и 280 нм, соответствующими разному окружению ионов Sb^{3+} в стекле (рис. 7.11,а). Им соответствуют две перекрывающиеся полосы люминесценции с максимумами на λ = 380 нм и 360 нм (рис. 7.11,б).

Стекло с нейтральными МК серебра имеет структурированную полосу возбуждения люминесценции с максимумом на λ = 360 нм (рис. 7.11,в) и широкую полосу люминесценции с максимумом на λ = 500 нм (рис. 7.11,г). Наличие у полосы возбуждения структуры связано с присутствием в стекле атомарного серебра и нескольких типов МК серебра Ag_n (n = 2-4).

Из рис. 7.11 видно, что в стекле с ионами сурьмы происходит спектральное преобразование излучения из спектрального интервала 240-280 нм в спектральный интервал 340-420 нм, который соответствует полосе возбуждения люминесценции стекла с молекулярными кластерами серебра. В свою очередь, в стекле с молекулярными кластерами серебра происходит спектральное преобразование излучения из спектрального интервала 300-400 нм в спектральный интервал 450-650 нм, который соответствует спектральной чувствительности кремниевого фотодиода.

Таким образом, использование люминесцентных стекол с МК позволяет произвести спектральное преобразование УФ излучения в видимую область спектра, и при соответствующей калибровке измерять дозу облучения с помощью кремниевого фотодиода. Использование люминесцентных стекол с ионами сурьмы и нейтральными молекулярными кластерами серебра позволяет осуществлять двойное спектральное преобразование УФ излучения из спектрального интервала 240-280 нм в видимую область спектра и измерять дозу облучения описанным выше методом.

7.5. *Люминесцентные датчики температуры*

Температурная зависимость люминесценции различных люминофоров представляет не только научный, но и практический интерес. Так люминесцентные волокна из стекла с ионами редкоземельных металлов могут быть использованы в качестве чувствительных элементов в волоконных датчиках температуры. 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. Люминесцентные стекла с МК металлов и полупроводников также могут быть использованы в качестве чувствительных элементов датчиков температуры. На рис. 7.12 показана конструкция такого датчика температуры. Датчик состоит из источника возбуждающего излучения 1, представляющего собой светодиод с длиной волны излучения 365 нм или 405 нм; линзы 2, фокусирующей излучение светодиода на первый вход волоконного разветвителя 3; фотоприемника 4, представляющего собой кремниевый фотодиод; оптического фильтра 5, прозрачного для излучения

люминесценции и отсекающего паразитное возбуждающее излучение; стандартного передающего волокна из кварцевого стекла 6; и чувствительного элемента 7 представляющего собой волокно, изготовленное из стекла с нейтральными МК серебра.

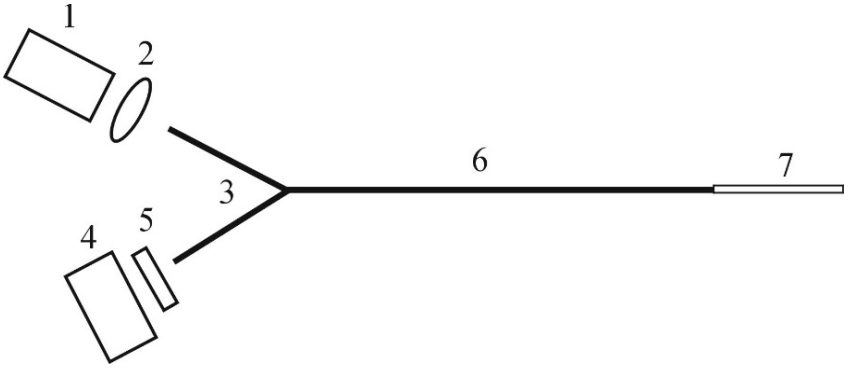


Рисунок 7.12 - Конструкция волоконного датчика температуры. 1 – источник возбуждающего излучения, 2 – линза, 3 – волоконный разветвитель, 4 – фотоприемник, 5 – фильтр, 6 – передающее волокно, 7 – чувствительный элемент датчика (волокно из люминесцентного стекла с МК)

Рассмотрим температурные характеристики некоторых люминесцентных стекол с МК металлов и полупроводников.

Температурные характеристики люминесцентных стекол с МК серебра

На рис. 7.13 показаны спектры люминесценции при различных температурах образца ФТР стекла с нейтральными МК серебра.

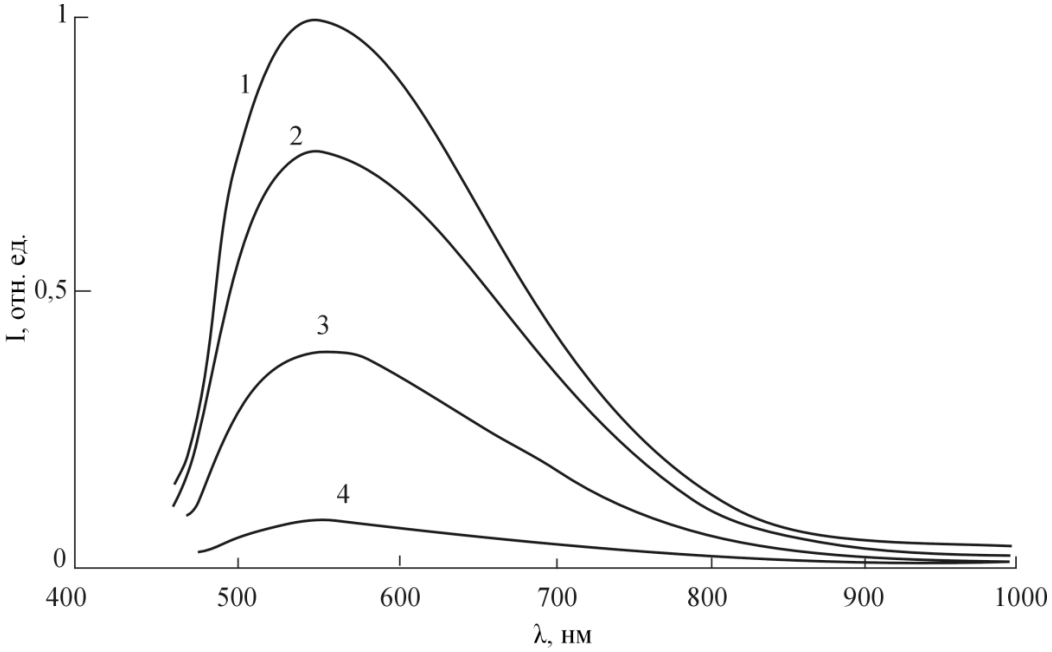


Рисунок 7.13 - Спектральные зависимости интенсивности люминесценции ФТР стекла с нейтральными МК серебра, измеренные при температуре t = 25°С (1), 50 (2), 100 (3) и 200 (4). Длина волны возбуждения 405 нм

Из рис. 7.13 видно, 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. 7.14, кривая 1). При изменении температуры от 25 до 200°С интенсивность люминесценции уменьшается в 10 раз. Данный эффект является обратимым. Такая сильная температурная зависимость люминесценции ФТР стекол с МК серебра делает их перспективными для использования в качестве чувствительных элементов в люминесцентных волоконных датчиках температуры.

При изготовлении люминесцентных датчиков температуры, с практической точки зрения, выгодно использовать волоконную конструкцию датчика. Поэтому представляет интерес сопоставление температурных зависимостей люминесценции волокна и объемного образца стекла с МК серебра. В многомодовое волокно диаметром 200 мкм из силикатного стекла серебро было введено методом ионного обмена. После ионного обмена в волокне возникает интенсивная люминесценция в видимой области спектра. Это указывает на то, что в данном случае нейтральные молекулярные кластеры серебра формируются уже в процессе ионного обмена. На рис. 7.14 (кривая 2) показана температурная зависимость нормированной интенсивности люминесценции для волокна с серебром, введенным методом ионного обмена. Из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 7.14 видно, что в пределах погрешности эти кривые совпадают.

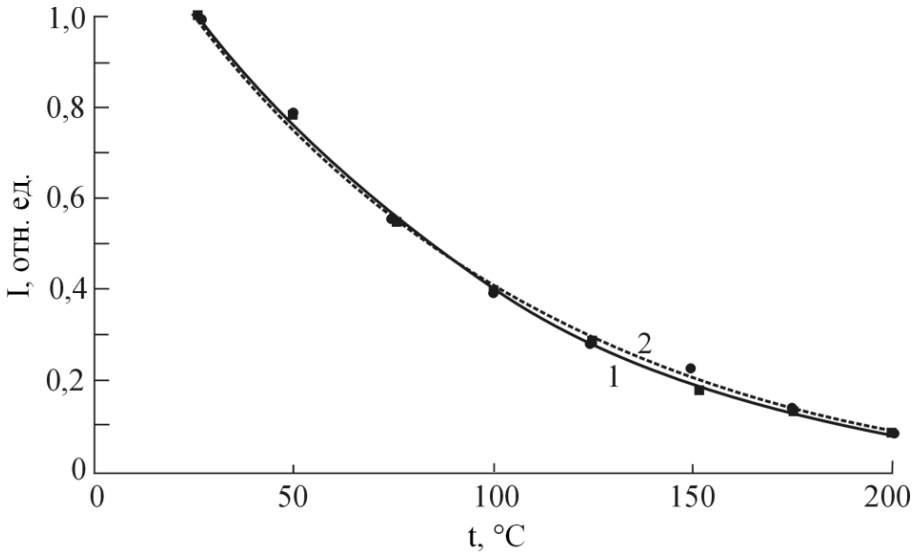


Рисунок 7.14 - Температурные зависимости нормированной интенсивности люминесценции *I* для образца стекла, подвергнутого УФ облучению и термообработке (кривая 1) и волокна из аналогичного стекла с введением серебра методом ионного обмена (кривая 2). Длина волны возбуждения – 405 нм

Наблюдаемое обратимое температурное тушение люминесценции может быть объяснено тремя механизмами. Первый − термически активируемый

кроссовер, проявляющийся в перекрытии потенциальных кривых возбужденного и основного состояний (при рассмотрении энергетической структуры в конфигурационных координатах). Однако такое перекрытие происходит в области высоких энергий, и для МК данный фактор пренебрежимо мал. Второй механизм − многофононная релаксация − играет значительную роль при переходах, энергия которых сравнима с несколькими энергиями фонона. Для МК, обладающих люминесценцией в спектральной области 480−720 нм, данный механизм также играет малую роль. При высоких температурах в общем случае третий механизм тушения люминесценции МК можно описывать как конкуренцию излучательных и безызлучательных переходов, которая представима в виде экспоненциальной связи типа $\exp(-U_a/kT)$ между заселенностями излучательных и безызлучательных состояний, разделенных энергией активации U_a. Простой характер измеренных температурных зависимостей и их обратимость указывает на то, что основным является именно третий механизм. Однако некоторый вклад в температурное тушение люминесценции может вносить и второй механизм.

Таким образом, силикатные стекла с нейтральными МК серебра могут быть использованы в качестве чувствительных элементов в волоконных датчиках температуры. В датчиках температуры могут быть использованы и оксифторидные стекла с МК серебра. Их достоинством является то, что в них можно ввести до 10% серебра, благодаря чему интенсивность люминесценции может быть увеличена. Для увеличения температурной зависимости интенсивности люминесценции в стекло могут также быть добавлены ионы редкоземельных металлов.

Спектры люминесценции оксифторидного стекла с серебром и ионами тербия (Tb^{3+}) при t = 20°С и t = 150°С показаны на рис. 7.15.

Из рис. 7.15 видно, что при увеличении температуры волокна интенсивность люминесценции уменьшается без спектрального сдвига и без изменения формы полосы люминесценции.

Амплитуда сигнала фотоприемного устройства в этом случае пропорциональна интегральной интенсивности люминесценции. Это позволяет использовать для регистрации изменения интенсивности люминесценции кремниевый фотодиод. На рис. 7.16 показана зависимость нормированного сигнала кремниевого фотодиода от температуры люминесцентного стекла. Из рис. 7.16 видно, что при изменении температуры от 20°С до 250°С сигнал фотодиода уменьшается в 50 раз.

Для температурного интервала 20-250°С изменение интенсивности люминесценции в 3 раза больше в сравнении с оксифторидным стеклом, содержащем МК серебра, но не содержащем ионы Tb^{3+}. Температурная зависимость интенсивности люминесценции не имеет температурного гистерезиса и многократно воспроизводится.

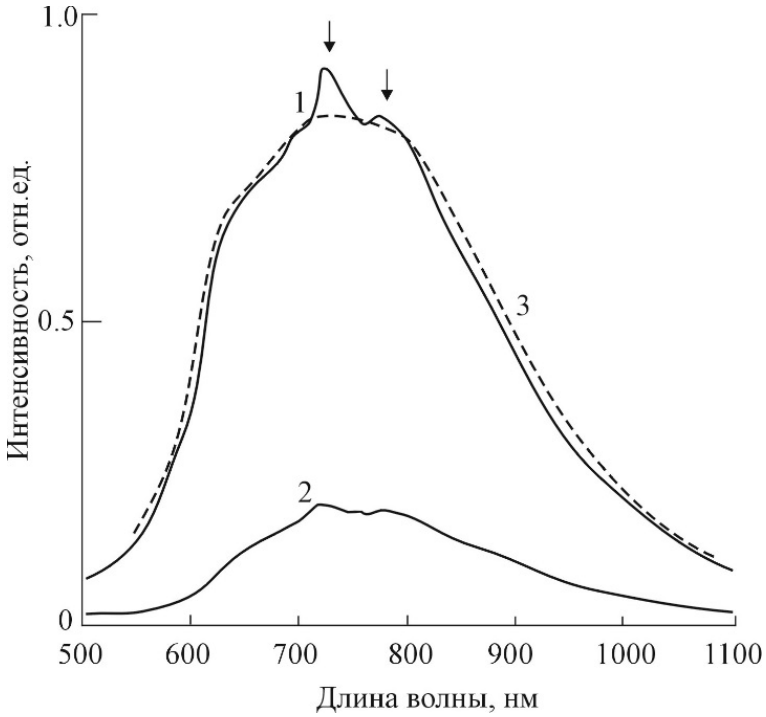


Рисунок 7.15 - Зависимость интенсивности люминесценции от длины волны для оксифторидного стекла с нейтральными МК серебра и ионами Tb^{3+} при различных температурах. 1 – t = 20°C, 2 – t = 120°C. 3 – огибающая спектральной полосы люминесценции МК серебра. Стрелками указаны полосы люминесценции Tb^{3+}. Длина волны возбуждающего излучения 405 нм

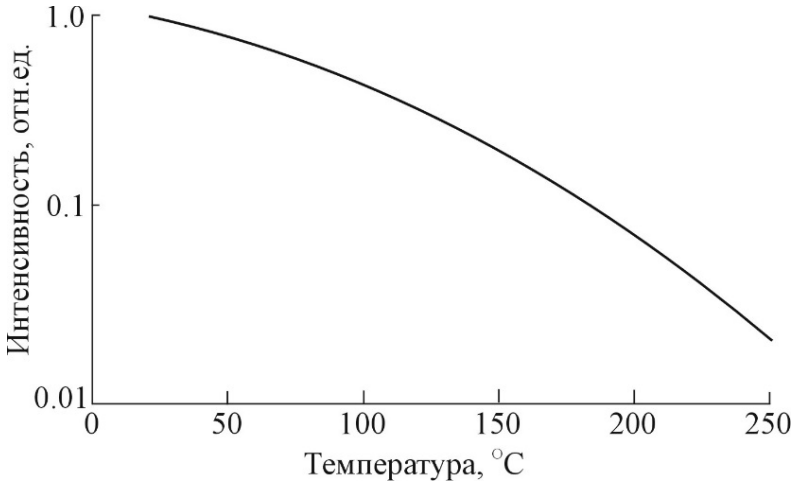


Рисунок 7.16 - Нормированная температурная зависимость амплитуды сигнала фотоприемного устройства от температуры волокна из стекла с МК серебра и ионами Tb^{3+}. Длина волны возбуждающего излучения 405 нм

Температурные характеристики люминесцентных фторфосфатных стекол с МК селенида свинца

На рис. 7.17,а показано влияние температуры образца фторфосфатного стекла с МК $(PbSe)_n$ на спектры люминесценции и ее интенсивность.

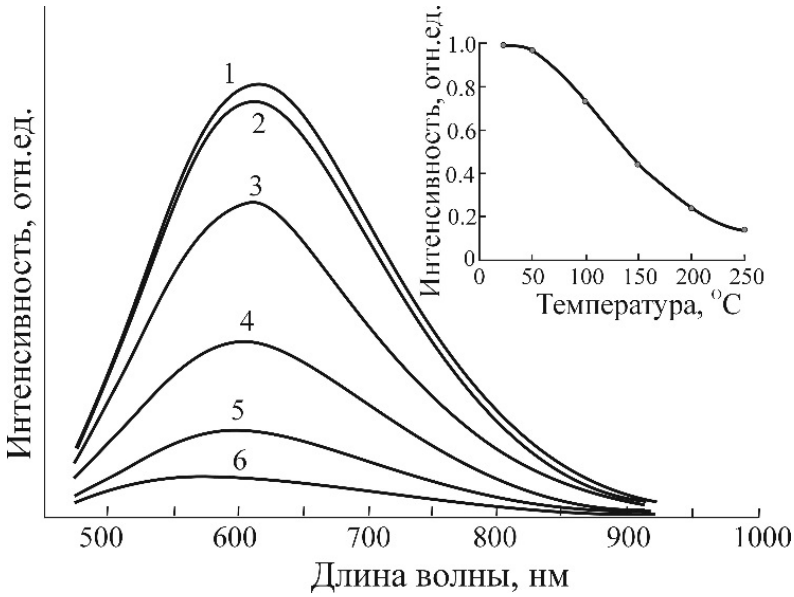


Рисунок 7.17 - Влияние температуры образца фторфосфатного стекла с МК (PbSe)n на спектры люминесценции. Температура образца *1* – 20°С, *2* – 50°С, *3* – 100°С, *4* – 150°С, *5* – 200°С, *6* – 250°С; На вставке - зависимость интенсивности люминесценции в максимуме от температуры образца. Длина волны возбуждения 405 нм

Из рисунка видно, что увеличение температуры образца от 20 до 250°С слабо влияет на форму и спектральное положение полосы люминесценции, но приводит к уменьшению ее интенсивности в 10 раз. При охлаждении образца интенсивность люминесценции восстанавливается. Эффект температурного тушения люминесценции многократно воспроизводится. Аналогичные результаты были получены и для фторфосфатных стекол с МК $(PbS)_n$, $(CdSe)_n$ и $(CdS)_n$. Таким образом, фторфосфатные люминесцентные стекла с МК халькогенидов свинца и кадмия также могут быть использованы в люминесцентных датчиках температуры, основанных на температурном тушении люминесценции.

Температурные характеристики люминесцентных калиево-алюмо-боратных и силикатных стекол с МК полупроводниковых соединений меди и серебра

Как было показано в п. 5 МК $(Cu_2O)_n$ и $(CuCl)_n$ в калиево-алюмо-боратном стекле обладают интенсивной люминесценцией в видимой области спектра при возбуждении УФ и фиолетовым излучением. Однако влияние температуры на люминесценцию таких стекол проявляется в существенно ином эффекте, в сравнении со стеклами, содержащими МК серебра и МК халькогенидов Cd и Pb.

На рис. 7.18,а показаны спектры люминесценции калиево-алюмо-боратного стекла в интервале температур от 20 до 300°С для длины волны возбуждения $\lambda_{возб} = 405$ нм, попадающей в край полосы возбуждения люминесценции калиево-алюмо-боратного стекла. Выбор максимальной

температуры определяется необходимостью исключения необратимых процессов в стекле, так как при более высоких температурах становятся существенными процессы термической диффузии, которые могут приводить к образованию новых люминесцентных центров и изменению свойств уже существующих. Из рисунка видно, что при увеличении температуры происходит «голубой» спектральный сдвиг полосы люминесценции. Максимум полосы люминесценции при этом смещается с λ = 630 нм на λ = 530 нм, а величина спектрального сдвига составляет 100 нм. Амплитуда полосы люминесценции в максимуме при этом изменяется незначительно, и это изменение не превышает погрешности измерений. Ширина полосы люминесценции при увеличении температуры уменьшается. Цвет люминесценции, при изменении температуры в указанном интервале, последовательно изменяется от красно-оранжевого, до оранжевого, желтого, желто-зеленого и зеленого.

На рис. 7.18,б показаны спектры люминесценции калиево-алюмо-боратного стекла в интервале температур от 20 до 200°С для $\lambda_{возб}$ = 360 нм. В данном случае, выбор длины волны возбуждения связан с тем, что данная длина волны соответствует максимуму длинноволновой полосы возбуждения люминесценции калиево-алюмо-боратного стекла. Из рисунка видно, что при увеличении температуры в указанном интервале также происходит «голубой» спектральный сдвиг максимума полосы люминесценции с λ = 560 нм на λ = 460 нм. Величина спектрального сдвига составляет 100 нм. Цвет люминесценции при этом изменяется от желто-оранжевого до сине-голубого. Как и в предыдущем случае, увеличение температуры приводит к уменьшению ширины полосы люминесценции, однако для $\lambda_{возб}$ = 360 нм становится заметным уменьшение интенсивности люминесценции с ростом температуры.

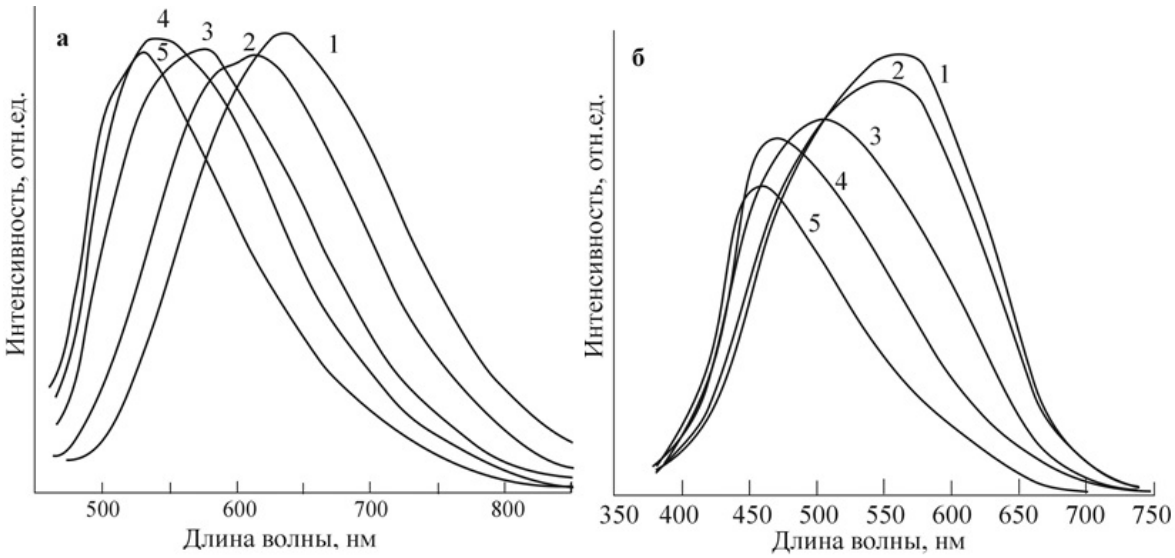


Рисунок 7.18 - Спектры люминесценции образца калиево-алюмо-боратного стекла с ионами меди при разных температурах для длины волны возбуждения 405 нм (а) и 360 нм (б). а: 1 – 20°С, 2 – 100, 3 – 200, 4 – 250, 5 – 300. б: 1 – 30°С, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200

На рис. 7.19,а показаны зависимости нормированной амплитуды люминесценции в максимуме от температуры калиево-алюмо-боратного стекла для длины волны возбуждения 360 нм и 405 нм.

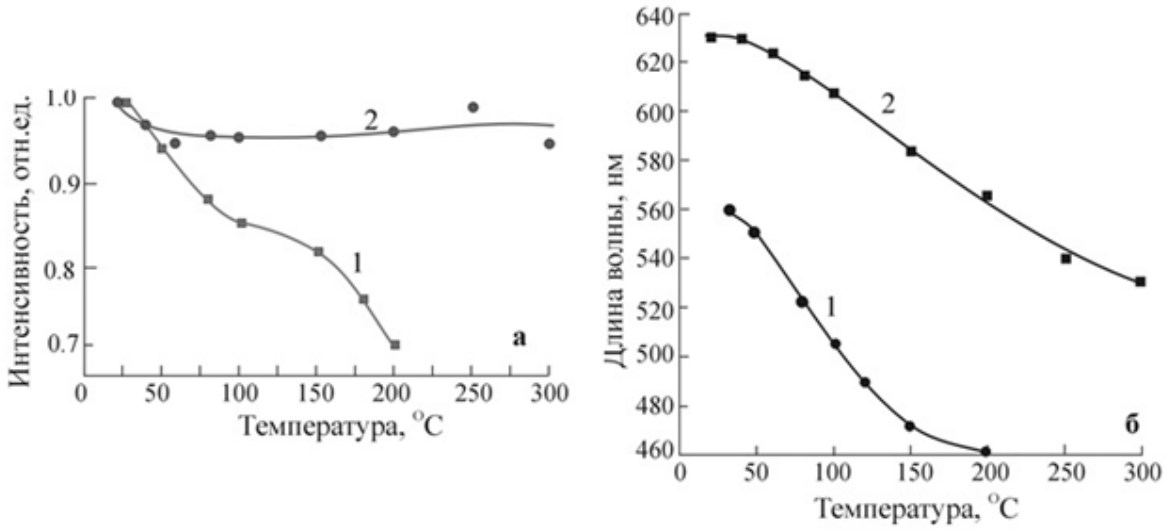


Рисунок 7.19 - а - Зависимости нормированной амплитуды люминесценции в максимуме от температуры калиево-алюмо-боратного стекла. Длина волны возбуждения: 1 – 360 нм, 2 – 405. б - Зависимость спектрального положения максимума полосы люминесценции от температуры. Длина волны возбуждения: 1 – 360 нм, 2 – 405

Из рисунка видно, что для $\lambda_{возб} = 360$ нм уменьшение амплитуды составляет 30% при изменении температуры в диапазоне 20-200°С, а для $\lambda_{возб} = 405$ нм – не превышает 5 % при изменении температуры в интервале 20-300°С. На рис. 7.19,б показаны температурные зависимости спектрального положения максимума люминесценции для $\lambda_{возб} = 360$ нм и 405 нм. Из рисунка видно, что для $\lambda_{возб} = 360$ нм температурная зависимость имеет более крутой наклон и сдвиг полосы люминесценции составляет в среднем 0.5 нм/К по сравнению со сдвигом полосы люминесценции равным 0.33 нм/К для $\lambda_{возб} = 405$ нм.

На рис. 7.20 показаны спектры возбуждения люминесценции калиево-алюмо-боратного стекла при разных температурах для длины волны люминесценции 580 нм. Из рисунка видно, спектры возбуждения состоят из двух полос: коротковолновой, в спектральном интервале 280-320 нм и длинноволновой, с максимумом в спектральном интервале 350-370 нм.

Увеличение температуры приводит к уменьшению амплитуды этих полос, «красному сдвигу» длинноволновой полосы на 20 нм и ее уширению (рис. 7.20). Отметим, что спектральный сдвиг и уширение полосы возбуждения приводит к тому, что для $\lambda_{возб} = 405$ нм при увеличении температуры эффективность возбуждения люминесценции не только остается постоянной, но даже увеличивается.

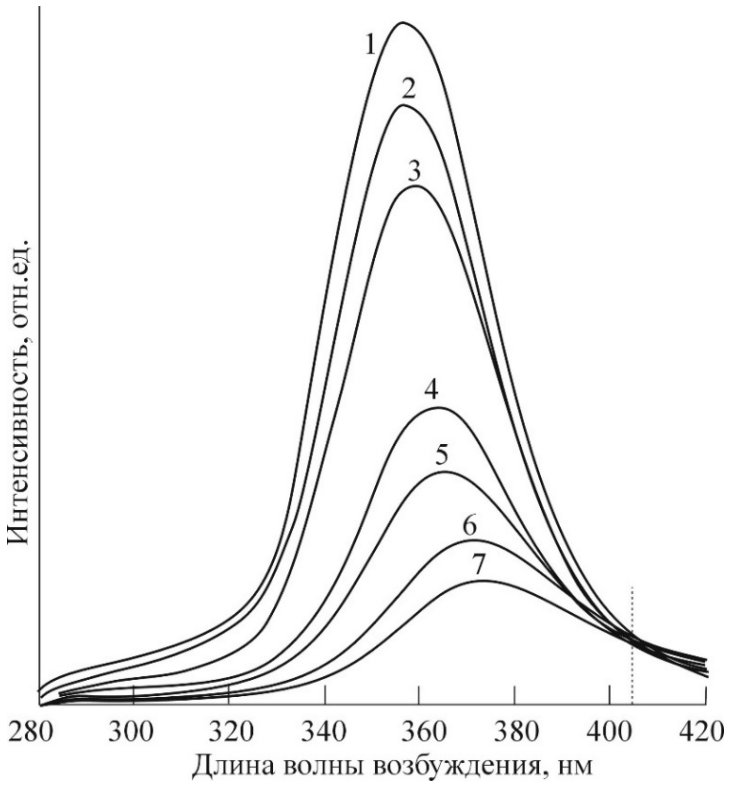


Рисунок 7.20 - Спектры возбуждения люминесценции калиево-алюмо-боратного стекла для λ = 580 нм при различных температурах. 1 – 20°С, 2 – 36, 3 – 50, 4 – 100, 5 – 150, 6 – 178, 7 – 203. Пунктир - $\lambda_{возб}$ = 405 нм

Таким образом, в калиево-алюмо-боратных стеклах с МК $(CuCl)_n$ и $(Cu_2O)_n$ наблюдается ярко выраженный люминесцентный термохромный эффект, который является обратимым и многократно воспроизводится. Увеличение температуры приводит к «голубому» сдвигу полосы люминесценции и уменьшению ее ширины. В п. 5 было показано, что термообработка калиево-алюмо-боратных стекол, содержащих ионы меди и хлора, приводит к формированию МК вида $(CuCl)_n$ и $(Cu_2O)_n$, обладающих интенсивной люминесценцией в видимой области спектра. Причем, полоса возбуждения люминесценции в спектральном интервале 330-410 нм соответствует возбуждению люминесценции Мк $(Cu_2O)_n$. Поэтому при возбуждении люминесценции излучением с $\lambda_{возб}$ = 360 нм и 405 нм основной вклад в люминесценцию вносят МК данного типа. Можно предположить, что «голубой» сдвиг полосы люминесценции при увеличении температуры связан с изменением энергетических уровней молекулярного кластера в результате изменения условий взаимодействия молекулярного кластера с окружающей его матрицей, в нашем случае - стеклом.

Для $\lambda_{возб}$ = 360 нм увеличение температуры приводит к заметному термическому тушению люминесценции, связанному с повышением вероятности безизлучательных переходов в результате увеличения интенсивности колебательных процессов. Для $\lambda_{возб}$ = 405 нм изменение температуры от 20 до 300°С практически не влияет на амплитуду полосы люминесценции в максимуме. Причиной этого является длинноволновый сдвиг

и уширение полосы возбуждения люминесценции при увеличении температуры. При этом, для $\lambda_{возб} = 405$ нм эффективность возбуждения люминесценции остается постоянной и даже возрастает. Этот эффект компенсирует термическое тушение люминесценции.

Аналогичные эффекты наблюдаются в калиево-алюмо-боратных стеклах с МК $(CuCl)_n$ и $(Cu_2O)_n$ и при криогенных температурах. На рис. 7.21 показаны спектры люминесценции калиево-алюмо-боратного стекла для интервала температур от +20 до -196°С.

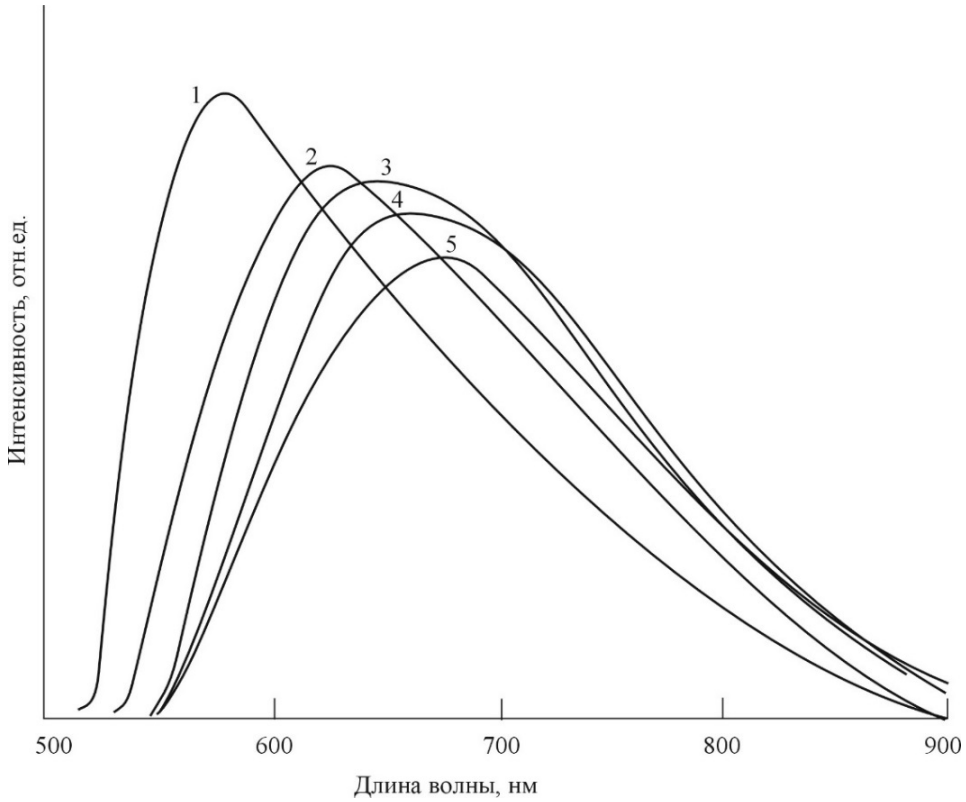


Рисунок 7.21 - Спектры люминесценции калиево-алюмо-боратного стекла с МК $(CuCl)_n$ и $(Cu_2O)_n$. 1 – +20 °С, 2 – -50, 3 – -100, 4 – -150, 5 – -196. Длина волны возбуждения 365 нм

Из рисунка видно, что при t = 20°С максимум полосы люминесценции соответствует $\lambda = 580$ нм. Для длины волны возбуждения люминесценции равной 365 нм основной вклад в данную полосу люминесценции вносят МК $(Cu_2O)_n$. При уменьшении температуры происходит уширение полосы люминесценции, уменьшение ее амплитуды и длинноволновый спектральный сдвиг. При достижении t = -196°С амплитуда полосы люминесценции в максимуме уменьшается на 30%. При изменении температуры от +20 до -196°С спектральный сдвиг максимума полосы люминесценции составляет 95 нм (рис. 7.22,а). Таким образом, для люминесценции калиево-алюмо-боратного стекла с МК $(CuCl)_n$ и $(Cu_2O)_n$ в области низких температур характерны те же закономерности, что и для области повышенных температур.

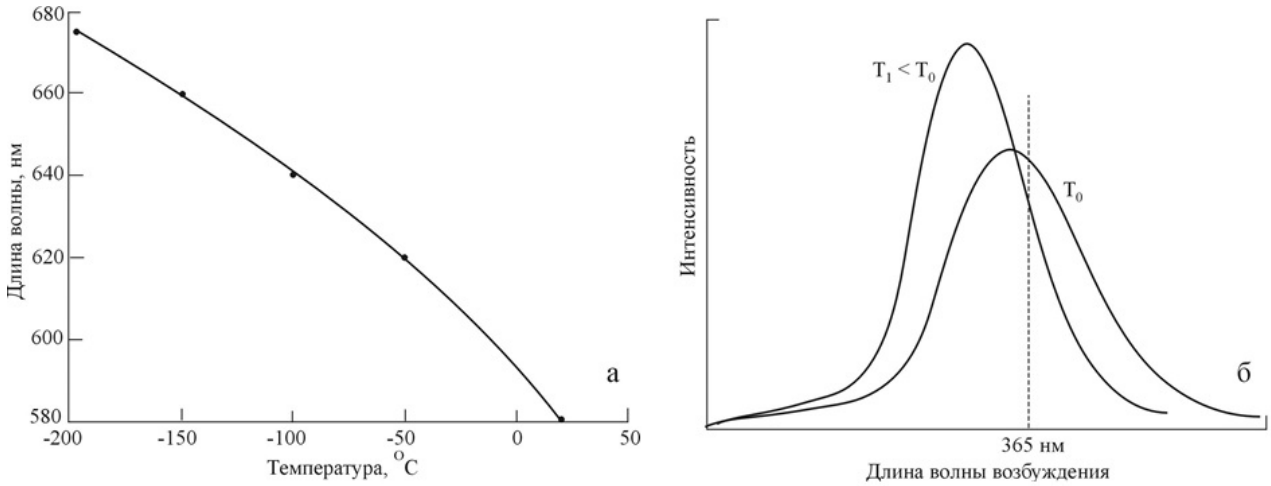


Рисунок 7.22 - а – Зависимость спектрального положения максимума люминесценции калиево-алюмо-боратного стекла с МК $(CuCl)_n$ и $(Cu_2O)_n$ от температуры. Длина волны возбуждения 365 нм. б – Изменение формы и спектрального положения полосы возбуждения люминесценции при изменении температуры. Пунктир – длина волны возбуждения люминесценции в экспериментах

Для большинства типов люминесцентных центров уменьшение температуры приводит к увеличению интенсивности люминесценции, так как при этом уменьшается роль безизлучательного сброса возбуждения за счет термических процессов. Как было показано выше, уменьшение температуры для интервала от +300 до 20°С сопровождается увеличением амплитуды полосы возбуждения люминесценции калиево-алюмо-боратных стекол с МК $(CuCl)_n$ и $(Cu_2O)_n$ и ее коротковолновым сдвигом. Длина волны возбуждения при комнатной температуре приходится на длинноволновый край полосы возбуждения люминесценции. При уменьшении температуры амплитуда полосы возбуждения увеличивается, однако это сопровождается коротковолновым спектральным сдвигом полосы возбуждения. Поэтому для длины волны возбуждения, равной 365 нм, уменьшение температуры приводит к уменьшению интенсивности люминесценции. На качественном уровне данный процесс иллюстрирует рис. 7.22,б.

Таким образом, при понижении температуры от +20°С до -196°С в калиево-алюмо-боратных стеклах с МК $(CuCl)_n$ и $(Cu_2O)_n$ возникает люминесцентный термохромный эффект, проявляющийся в длинноволновом спектральном сдвиге полосы люминесценции. Величина спектрального сдвига достигает 95 нм. Спектральный сдвиг полосы люминесценции сопровождается уменьшением ее амплитуды на 30 %. Аналогичные эффекты наблюдаются и в стеклах, содержащих МК $(Ag_2O)_n$ и $(AgCl)_n$.

В фотохромных силикатных стеклах, содержащих нанокристаллы хлорида меди или серебра, а также МК, при увеличении температуры происходят два конкурирующих процесса. Во-первых, происходит ослабление фотохромного эффекта, в результате чего поглощение стекла уменьшается. Во-вторых, происходит температурное тушение люминесценции. Наложение этих

двух процессов приводит к усложнению температурной зависимости интенсивности люминесценции. На рис. 7.23 показаны спектры люминесценции фотохромного силикатного стекла ФХС-7, содержащего нанокристаллы хлорида меди и МК $(CuCl)_n$ и $(Cu_2O)_n$ и фотохромного силикатного стекла, содержащего нанокристаллы хлорида серебра и МК $(Ag_2O)_n$ и $(AgCl)_n$ в интервале температур 20-230°С.

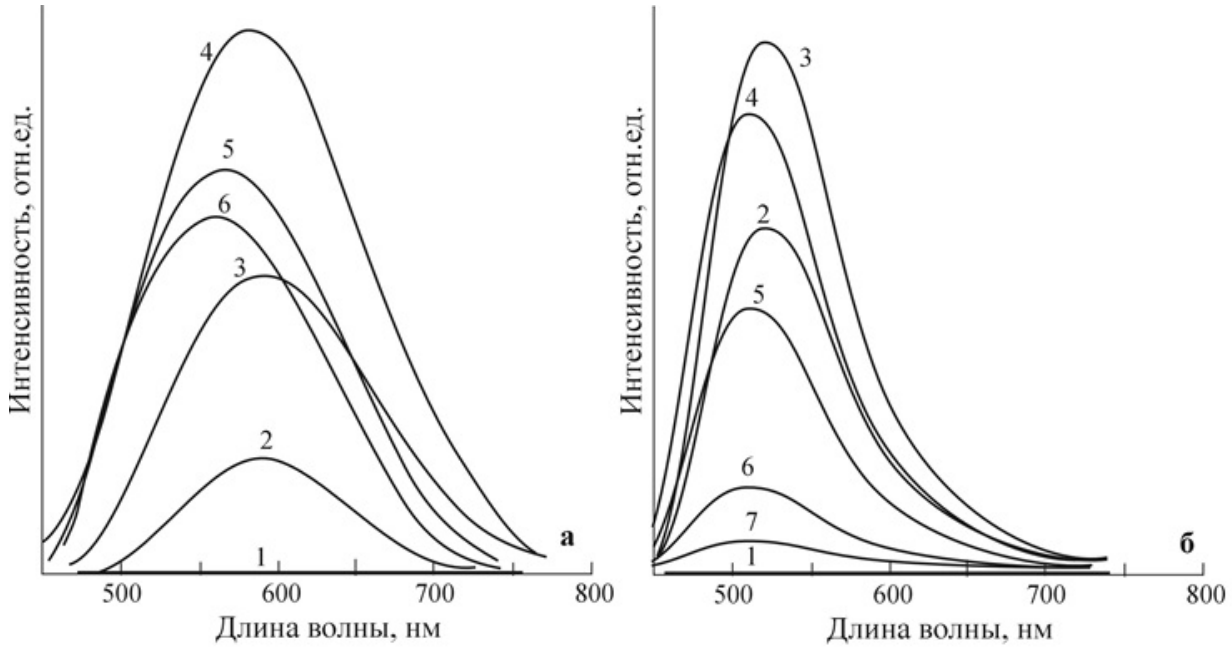


Рисунок 7.23 - Влияние температуры на люминесценцию фотохромных стекол с медью и серебром. Длина волны возбуждения 405 нм. а - Спектры люминесценции стекла с медью при различных температурах. Термообработка – 400°С, 10 ч. 1 – 20°С, 2 – 60, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200, 6 – 230. б – Спектры люминесценции стекла с серебром при различных температурах. 1 – 20°С, 2 – 60, 3 – 80, 4 – 100, 5 – 150, 6 – 200, 7 – 230

На рис. 7.24 показаны температурные зависимости нормированной интенсивности люминесценции в максимуме и спектрального положения максимума люминесценции данных типов стекол. Максимум полосы люминесценции при комнатной температуре для стекла с медью приходится на длину волны 580 нм, а для стекла с серебром – на длину волны 530 нм. Из рисунков видно, что в фотохромных стеклах также наблюдается люминесцентный термохромный эффект, однако «голубой» сдвиг полос люминесценции незначителен и составляет всего 20 нм при изменении температуры от 20 до 230°С. Однако для данного типа стекол существенным становится влияние фотохромного эффекта на интенсивность люминесценции.

Увеличение температуры приводит к ослаблению и исчезновению фотохромного эффекта. Результатом этого является увеличение интенсивности люминесценции при увеличении температуры. Для стекла с медью интенсивность люминесценции достигает максимума при t = 150°С, для стекла с серебром – при t = 80°С. При дальнейшем повышении температуры в обоих

типах стекол происходит термическое тушение люминесценции, причем, наиболее сильно оно проявляется в стекле с серебром. При охлаждении образцов с медью и серебром до комнатной температуры фотохромизм в них восстанавливается.

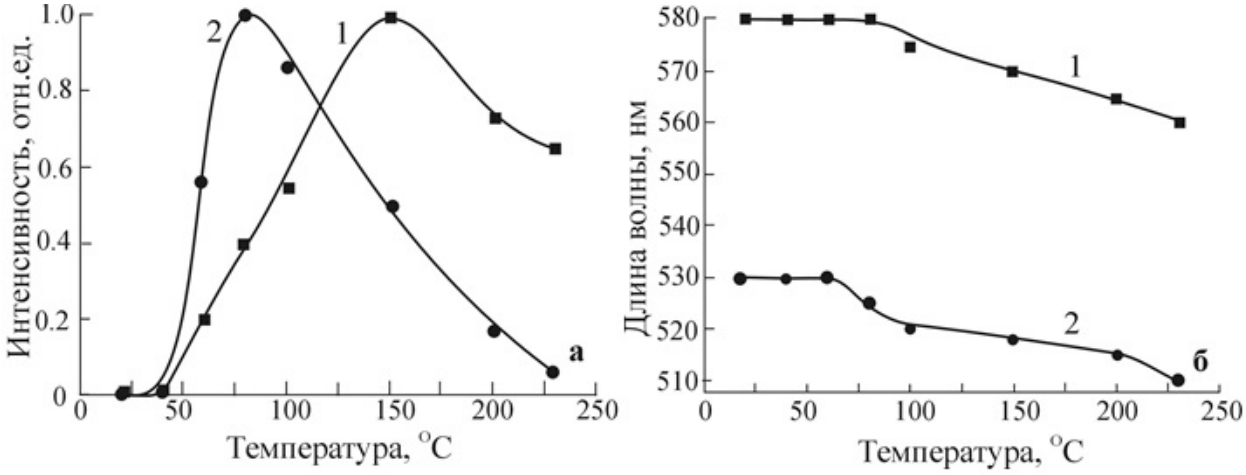


Рисунок 7.24 - а - Температурные зависимости нормированной интенсивности люминесценции в максимуме фотохромных стекол с медью (1) и серебром (2). б – Температурные зависимости спектрального положения максимума люминесценции фотохромных стекол с медью (1) и серебром (2). Длина волны возбуждения 405 нм

7.6. *Среды для записи и хранения оптической информации*

Запись оптической информации заключается в локальном изменении оптических свойств носителя информации, например, диска. Изменению могут быть подвергнуты коэффициент поглощения, интенсивность люминесценции, коэффициент отражения, светорассеяние, поляризация и др. Оптическая информация может быть записана в цифровом формате, например, в двоичном коде или кодах высших порядков, либо в аналоговом формате, например, в виде изображения. Основными требованиями к методам и материалам для записи оптической информации являются:

- Высокий контраст для повышения надежности считывания информации;
- Высокая плотность записи информации;
- Возможность стирания и перезаписи информации;
- Возможность длительного хранения информации;
- Устойчивость записанной информации к внешним воздействиям (нагрев, влажность, солнечный свет, радиация, агрессивная атмосфера и т.д.).

Стекла с МК металлов и полупроводников являются перспективным материалом для записи и хранения оптической информации. Запись информации может производиться непрерывным или импульсным УФ излучением. Благодаря короткой длине волны записывающего излучения плотность записи информации может быть повышена. Запись информации

может производиться путем создания люминесцентных центров за счет перевода заряженных МК в нейтральные, а также путем тушения люминесценции за счет обратного процесса. В стеклах с МК металлов термообработка стекла после УФ облучения приводит к формированию центров окраски – наночастиц металлов. При этом запись информации производятся за счет локального изменения поглощения. Стекла с МК и наночастицами прочны, долговечны и химически устойчивы, не боятся нагрева и солнечного света. Примером долговечности стекол с наночастицами серебра и золота являются цветные стекла в витражах готических соборов и древнеримская чаша Ликурга, которые не изменяют своей окраски в течение столетий. Недостатком стекол является их хрупкость. Рассмотрим возможности записи оптической информации на примере серебросодержащих ФТР стекол.

На рис. 7.25 показаны фотографии люминесценции ФТР стекол с серебром после УФ наносекундного лазерного облучения через маску и после такого же облучения ФТР стекла, предварительно облученного непрерывным УФ излучением ртутной лампы. Из рисунка видно, что в первом случае сформировалось позитивное люминесцентное изображение, благодаря трансформации заряженных МК серебра в нейтральные на облученных участках стекла. Во втором случае сформировалось негативное люминесцентное изображение, благодаря трансформации нейтральных МК серебра в заряженные и тушению люминесценции на облученных лазером участках. Таким образом, лазерное облучение позволяет формировать как позитивное, так и негативное люминесцентное изображение, в зависимости от того, в каком зарядовом состоянии исходно находились МК серебра. Данный рисунок также иллюстрирует возможность аналоговой записи информации в виде изображений.

Рисунок 7.25 - Фотографии люминесценции ФТР стекол с МК серебра, облученных через маску наносекундными лазерными импульсами с λ = 355 нм (а) и облученных равномерно непрерывным УФ излучением ртутной лампы с последующим облучением через маску наносекундными лазерными импульсами с λ = 355 нм (б). Длина волны возбуждения 365 нм

Для цифровой (битовой) записи информации необходимо использовать точечное лазерное воздействие. В этом случае так же может быть получено как позитивное, так и негативное изображение точки-бита (рис. 7.26). В стеклах с

МК полупроводников, например, халькогенидов кадмия и свинца, запись информации может быть произведена только путем тушения люминесценции импульсным лазерным излучением, аналогично тому, как показано на рис. 7.26,а. К подобным результатам приводит не только УФ наносекундное лазерное облучение, но и воздействие фемтосекунднды лазерных импульсов ближнего ИК диапазона. В этом случае основным механизмом является многофотонная фотоионизация.

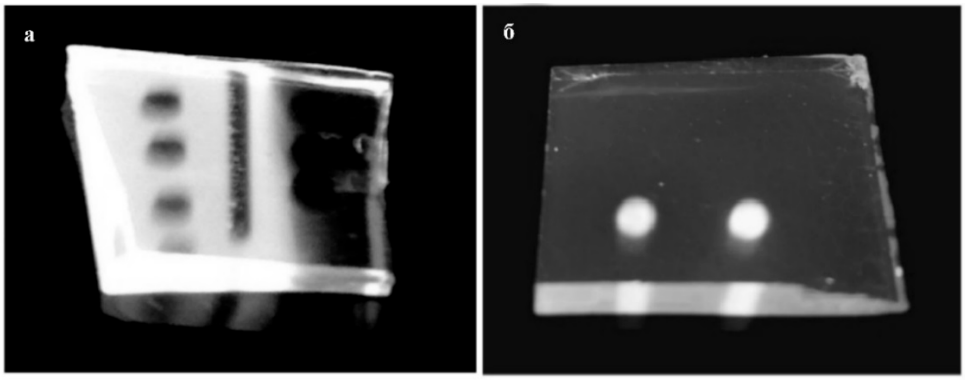


Рисунок 7.26 - Фотографии люминесценции ФТР стекол с МК серебра, облученных равномерно непрерывным УФ излучением ртутной лампы с последующим локальным облучением наносекундными лазерными импульсами с λ = 355 нм (а) и облученных локально наносекундными лазерными импульсами с λ = 355 нм (б). Длина волны возбуждения 365 нм

Оптическая информация, записанная в ФТР стеклах путем создания люминесцентных центров, устойчива к нагреву до температуры 350-400°С. Более того, интенсивность люминесценции после такого нагрева возрастает в 3-5 раз за счет образования в облученных зонах новых люминесцентных центров.

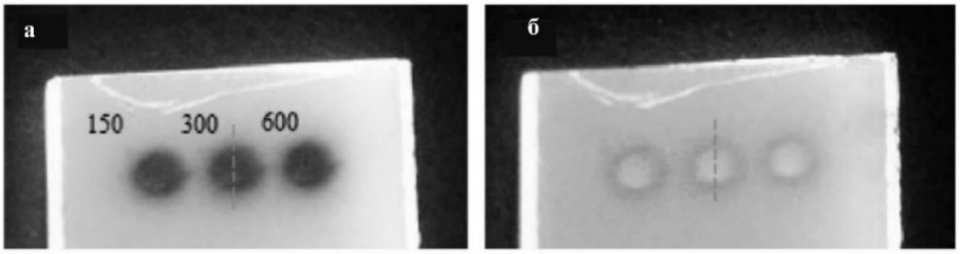


Рисунок 7.27 - Фотографии люминесценции ФТР стекла с серебром после локального облучения наносекундными лазерными импульсами с λ = 355 нм (а) и после последующего облучения непрерывным УФ излучением ртутной лампы (б). Длина волны возбуждения 365 нм

При лазерной записи информации в ФТР стекле путем тушения люминесценции возможно стирание записанной информации. Стирание информации может производиться либо облучением стекла УФ излучением ртутной лампы (рис. 7.27), либо нагревом стекла до температуры 350-400°С. В первом случае при УФ облучении происходит фотоионизация ионов церия, а освободившиеся при этом электроны захватываются заряженными МК серебра,

которые переходят в нейтральное состояние. Во втором случае нагрев приводит к тому, что электроны освобождаются из комплексов $[Sb^{5+}]^{-}$ и захватываются заряженными МК серебра.

Оптическая информация может быть записана лазером и локально в объеме стекла. Для этого записывающий лазерный луч фокусируют в объеме стекла на требуемой глубине. В фокусе луча интенсивность люминесценции значительно возрастает за счет увеличения концентрации нейтральных МК серебра. Контраст может быть увеличен за счет создания условий, при которых в фокусе возникает оптический пробой стекла. Яркость люминесценции при этом возрастает благодаря увеличению концентрации нейтральных МК серебра и увеличению светорассеяния на микро- и нанотрещинах в стекле в области пробоя (рис. 7.28).

Рисунок 7.28 - Фотографии люминесценции объема ФТР стекла с серебром после локального облучения наносекундными лазерными импульсами с λ = 355 нм, сфокусированными в объем стекла. Длина волны возбуждения 365 нм

Запись оптической информации в ФТР стеклах может быть осуществлена не только путем создания люминесцентных центров или тушения их люминесценции, но и путем локального создания центров окраски – наночастиц серебра. Для этого ФТР стекло, предварительно локально облученное лазером, термообрабатывают при температуре выше температуре стеклования. При этом в облученных участках стекла формируются наночастицы серебра, обладающие плазмонным резонансом. Плазмонная полоса поглощения наночастиц серебра лежит в спектральном интервале 400-600 нм (рис. 7.29). Это приводит к окрашиванию облученного участка стекла. Цвет облученной зоны при этом изменяется от желтого до темно-коричневого, в зависимости от дозы лазерного облучения.

В ФТР стеклах может быть осуществлена лазерная запись цифровой оптической информации не только в бинарном коде, но и в кодах более высокого порядка, например, в восьмеричной или шестнадцатеричной системах счисления. Данный метод основан на многоуровневой записи информации за счет модуляции интенсивности люминесценции или поглощения в облученной зоне стекла. Рассмотрим возможности такой записи.

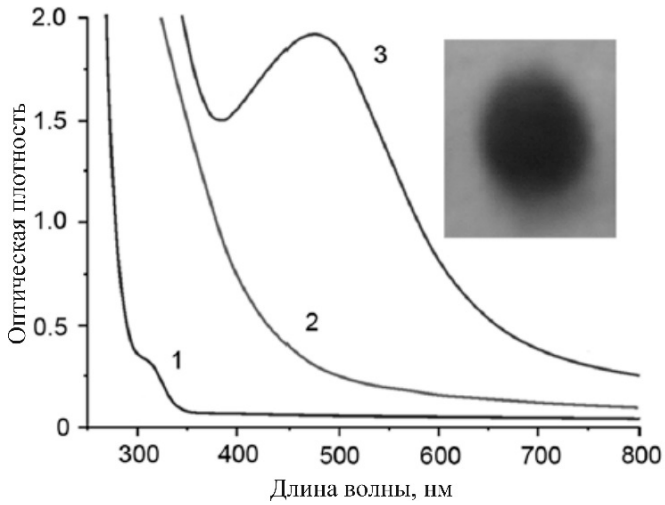


Рисунок 7.29 - Спектры оптической плотности ФТР стекла с серебром до лазерного облучения (1), после локального облучения наносекундными лазерными импульсами с λ = 355 нм (2) и после термообработки выше температуры стеклования (3). На вставке – облученный участок стекла с наночастицами серебра

На рис. 7.30 показаны спектры люминесценции облученных участков ФТР стекла после облучения одним и десятью лазерными импульсами с длиной волны 355 нм. Из рисунка видно, что увеличение количества воздействующих лазерных импульсов, что соответствует увеличению дозы облучения, не влияет на форму полосы люминесценции, но увеличивает ее интенсивность. Причиной этого является то, что при увеличении дозы облучения происходит увеличение концентрации нейтральных МК серебра, которые и являются люминесцентными центрами. Таким образом, изменяя дозу лазерного облучения можно варьировать интенсивность люминесценции в облученной зоне. Аналогичный результат может быть получен при варьировании плотности энергии в лазерном импульсе.

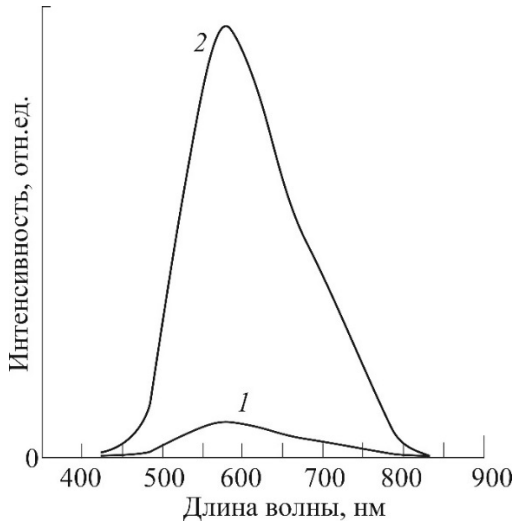


Рисунок 7.30 - Спектры люминесценции ФТР стекла после облучения одним (1) и десятью (2) лазерными импульсами с длиной волны 355 нм. Длина волны возбуждения 405 нм

Считывание информации может производиться с помощью сфокусированного луча полупроводникового лазера с длиной волны 405 нм и кремниевого фотодиода. Пример многоуровневой записи оптической информации в восьмеричной системе счисления в ФТР стекле иллюстрирует рис. 7.31. Из рисунка видно, что используя варьирование дозы лазерного облучения, в стекле могут быть сформированы люминесцентные участки, имеющие различную интенсивность излучения и соответствующие числам от 0 до 10 в восьмеричной системе счисления.

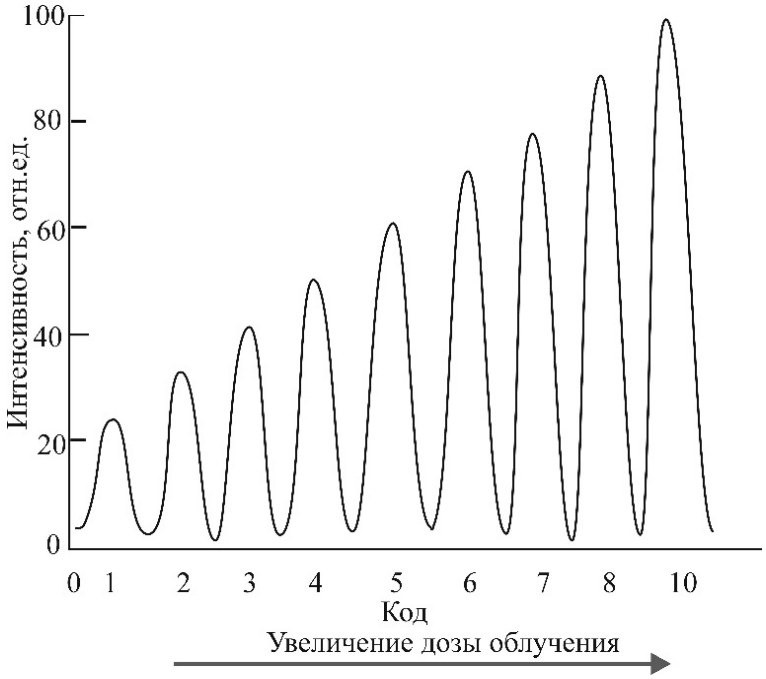


Рисунок 7.31 - Модуляция интенсивности люминесценции при увеличении дозы локального лазерного облучения и сопоставление ее с кодом числа в восьмеричной системе счисления

Для многоуровневой записи оптической информации в ФТР стекле может быть использовано и формирование наночастиц серебра в облученных зонах стекла. Для этого, после локального лазерного облучения с различной дозой необходимо провести термообработку стекла при температуре выше стеклования. Концентрация наночастиц серебра пропорциональна исходной концентрации нейтральных МК серебра, которая, в свою очередь, зависит от дозы лазерного облучения. В результате амплитуда плазмонной полосы поглощения на участках с больше дозой облучения будет больше (рис. 7.32). Из рисунка видно, что используя варьирование дозы лазерного облучения, в стекле могут быть сформированы поглощающие участки, имеющие различную амплитуду поглощения и соответствующие числам от 0 до 10 в восьмеричной системе счисления. Считывание информации может производиться с помощью сфокусированных лучей полупроводниковых лазеров с длинами волн 405, 450 или 532 нм, попадающими в полосу поглощения наночастиц серебра и кремниевого фотодиода.

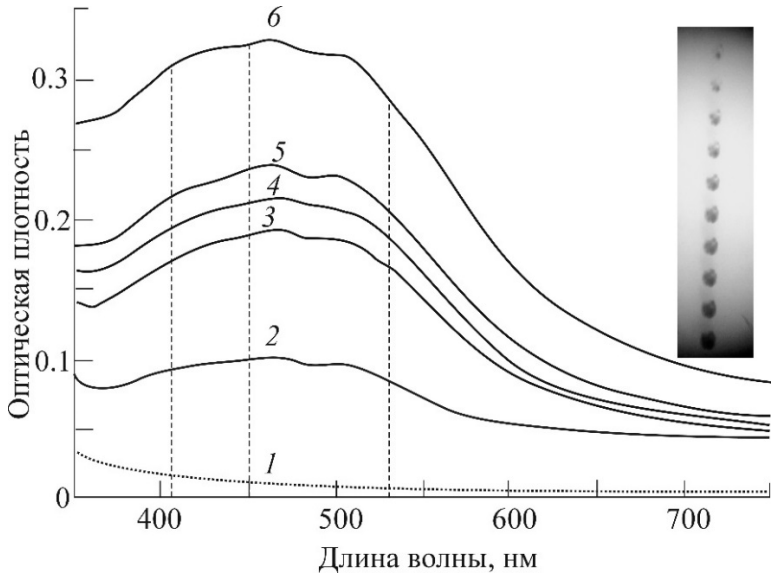


Рисунок 7.32 - Спектры оптической плотности ФТР стекла с серебром после локального облучения наносекундными лазерными импульсами с λ = 355 нм с различной дозой и после термообработки выше температуры стеклования. Доза облучения: 1 – 0, 2 – 1 импульс, 3 – 5, 4 – 6, 5 – 7, 6 – 10. Пунктир – длины волн считывающего лазера: 405, 450 и 532 нм. На вставке – облученные участки стекла с наночастицами серебра

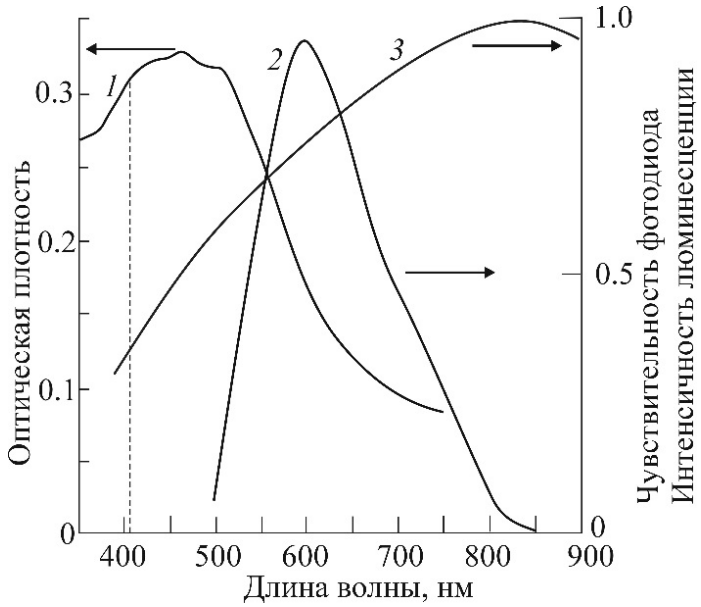


Рисунок 7.33 - Схема увеличения контраста считывания. 1 - спектр оптической плотности облученной зоны ФТР стекла с наночастицами серебра, 2 – спектр люминесценции необлученных лазером участков стекла после облучения ртутной лампой, 3 – спектральная зависимость чувствительности кремниевого фотодиода. Пунктир – длина волны считывающего лазера

Для считывания оптической информации, записанной в ФТР стекле методом модуляции коэффициента поглощения выгодно использовать лазер с длиной волны 405 нм, так как малая длина волны позволяет сфокусировать лазерный луч в пятно малого диаметра. Однако дешевые и распространенные

кремниевые фотодиоды имеют на этой длине волны очень низкую чувствительность. Это приводит к существенному снижению контраста считывания. Контраст считывания может быть повышен путем спектрального преобразования излучения лазера, проходящего через необлученные участки стекла, в спектральную область высокой чувствительности кремниевого фотодиода. Для этого ФТР стекло, после формирования в нем наночастиц серебра, облучают непрерывным УФ излучением ртутной лампы. В результате такого облучения заряженные МК серебра в необлученных участках стекла переходят в нейтральное состояние, и эти участки стекла приобретают люминесценцию. При этом полоса люминесценции попадает в спектральную область высокой чувствительности кремниевого фотодиода (рис. 7.33). Благодаря такой процедуре контраст считывания может быть увеличен в 3-5 раз.

Фотография люминесценции образца ФТР стекла с многоуровневой записью информации и повышенным контрастом считывания оптической информации показана на рис. 7.34.

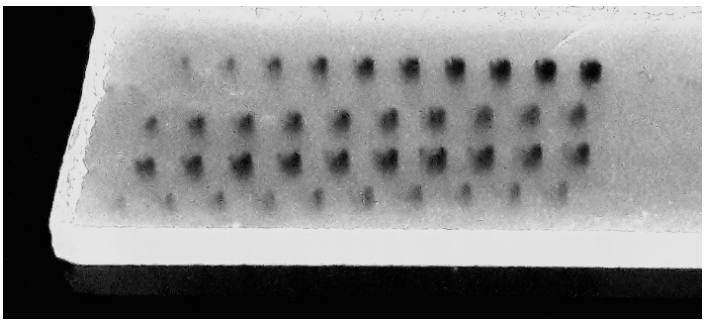


Рисунок 7.34 - Фотография люминесценции образца ФТР стекла с серебром после локального лазерного облучения, термообработки и облучения ртутной лампой. Длина волны возбуждения 365 нм

Таким образом, использование методов многоуровневой записи цифровой оптической информации за счет модуляции интенсивности люминесценции МК серебра или поглощения наночастиц серебра позволяет использовать цифровые коды высших порядков, например, восьмеричную или шестнадцатеричную системы счисления. Это дает возможность существенно увеличить плотность записи цифровой оптической информации.

7.7. *Применение жидких сред и полимеров с молекулярными кластерами металлов [7]*

В настоящее время разработано большое количество методов синтеза МК металлов, в основном, серебра, золота и меди в жидких средах и полимерах. Для стабилизации свойств МК в жидкостях их окружают оболочками из органических лигандов. В качестве примера на рис. 7.35 показан гибридный МК золото-медь $Au_{13}Cu_4$, стабилизированный органическими соединениями. МК золота расположен в центре гибридного МК.

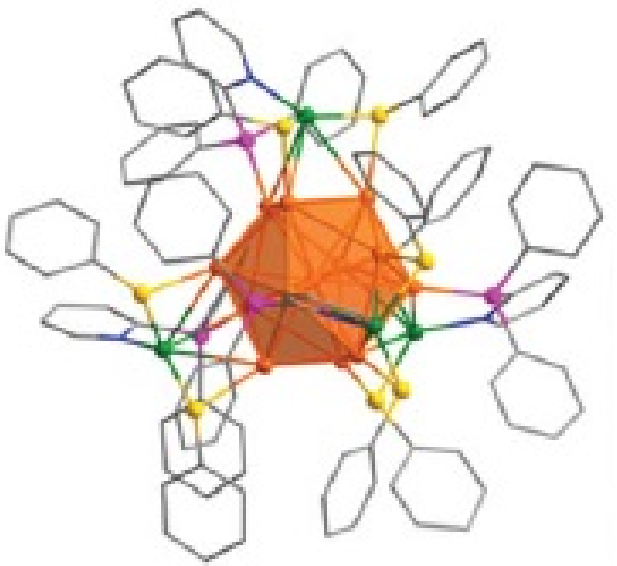


Рисунок 7.35 - Структура гибридного МК $[Au_{13}Cu_4(PPh_2Py)_4(SPhtBu)_8]^+[ClO_4]^-$

В ряде случаев МК с помощью органических лигандов «пришивают» к неорганическим подложкам. В случае медицинского и биологического применений МК покрывают органическими оболочками, к которым «пришиты» молекулы, обладающие свойством конъюгации (соединения) с определенными биологическим объектами и молекулами. Рассмотрим некоторые области применения МК металлов в жидкостях и органических средах.

Химические сенсоры

В химических сенсорах на основе МК металлов, как правило, используется изменение их люминесцентных свойств в присутствии малого количества детектируемых молекул и ионов. Одним из применений МК металлов в жидкостях и полимерах является детектирование присутствия ионов тяжелых металлов, таких как Pb^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} и др., которые обладают токсичными свойствами. Допустимое содержание указанных металлов в питьевой воде составляет 0.015, 0.002 и 0.005 мг/л соответственно. На рис. 7.36 показано тушение люминесценции МК серебра в присутствии ионов различных металлов при возбуждении люминесценции излучением с длиной волны 650 нм. Механизм тушения заключается в том, что посторонний ион металла присоединяется к нейтральному МК, переводя его в заряженное состояние. А интенсивность люминесценции заряженных МК значительно меньше, чем нейтральных МК. Из рисунка видно, что в присутствии ионов ртути происходит наиболее сильное тушение люминесценции. Порог регистрации ионов ртути с помощью таких МК серебра составляет 5 нмол.

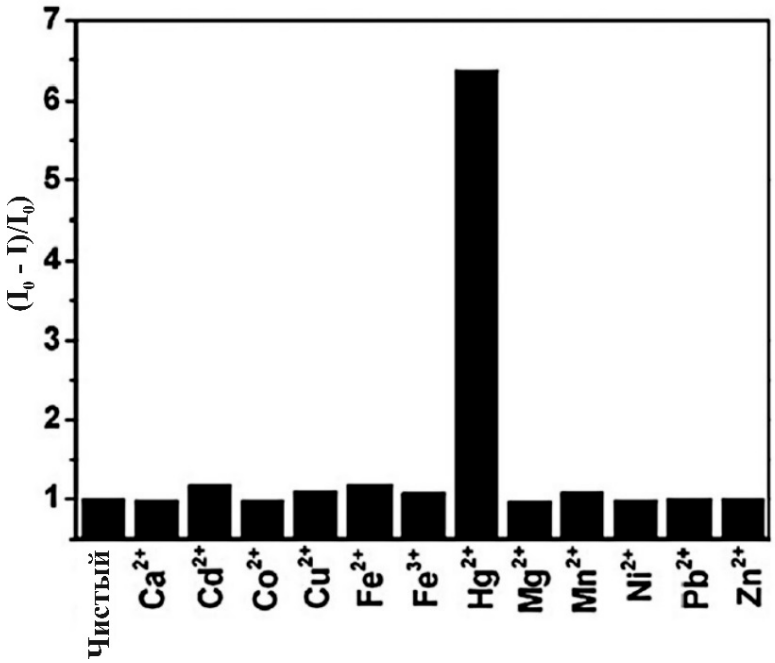


Рисунок 7.36 - Тушение люминесценции МК серебра в присутствии ионов различных металлов при возбуждении люминесценции излучением с длиной волны 650 нм

В табл. 7.2 приведены данные по чувствительности люминесценции некоторых МК металлов к посторонним ионам металлов.

Таблица 7.2 - Чувствительность люминесценции некоторых МК металлов к посторонним ионам металлов

Эффект	Аналит	МК&оболочка	Чувствительность
Тушение люминесценции	Hg^{2+}	Ag_{25}&глютатион	1 ppb*
		Au_n&SiO_2&Ag_{15}	0.1×10^{-21} мол.
		Au_n&альбумин	80 нмол.
		Ag_n&олигонуклеотид	1 ppb
	As^{3+}	Au_n&цистозин	54×10^{-9} мол.
	Cu^{2+}	Au_{15}&α-циклодекстрин	10^{-6} мол.
	Pb^{2+}	Cu_{13}&альбумин	20 ppb
Усиление люминесценции	Ag^{+}	Au_{16}&альбумин	10^{-6} мол.

* - частей на миллиард (parts per billion).

МК металлов позволяют определять присутствие в воде и воздухе малых примесей цианистых соединений, взрывчатого вещества тринитротолуола, таких вредных веществ как C_2Cl_4, C_2ClF_3, CCl_4 и др.

Катализаторы

Многие МК металлов чрезвычайно химически активны, и обладают каталитической активностью. Каталитические реакции с участием МК могут проводиться как в жидкой, так и в газовой фазах. Наиболее изучены

каталитические свойства МК золота, таких как Au_{25}, Au_{38}, Au_{102}, Au_{144} и др. Каталитическая активность МК золота возрастает при уменьшении его размера. В настоящее время изучены каталитические реакции окисления в присутствии МК золота таких соединений как стирол, монооксид углерода (угарный газ), спирты, циклогексан. Изучены каталитические реакции с участием МК золота гидрогенизации кетонов и альдегидов, восстановления нитрофенолов. МК Au_8 сохраняет свою каталитическую активность даже при криогенных температурах – до 150 К. В некоторых каталитических реакциях заряженные МК проявляют большую каталитическую активность, чем нейтральные. На рис. 7.37 показана схема каталитической реакции гидрогенизации ненасыщенного кетона в ненасыщенный спирт в присутствии МК $Au_{25}SR_{18}$. Такая реакция может происходить даже при $0^{O}C$.

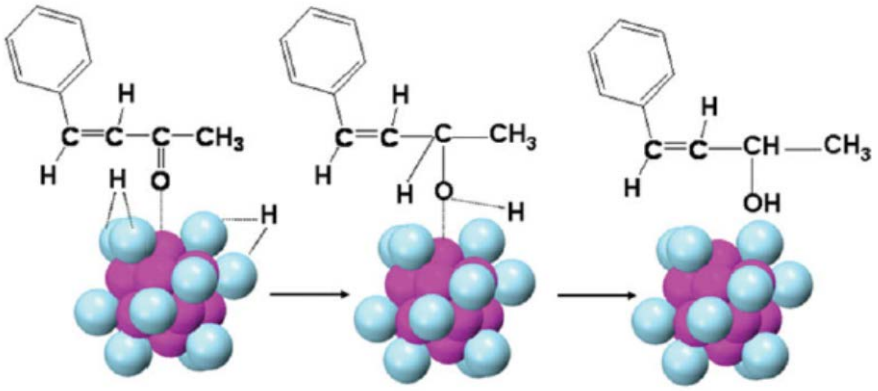


Рисунок 7.37 - Схема каталитической реакции гидрогенизации ненасыщенного кетона в ненасыщенный спирт в присутствии МК $Au_{25}SR_{18}$

В табл. 7.3 представлены некоторые каталитические реакции с участием МК металлов. Из таблицы видно, что МК металлов позволяют осуществлять каталитические реакции окисления, гидрогенизации, восстановления и фотокаталитической деградации.

Таблица 7.3 - Каталитические реакции с участием МК металлов

МК&оболочка	Реакция
Au_8	Окисление монооксида углерода
Pd_{13}	
Au_{38}&$(SCH_2CH_2Ph)_{24}$	
Au_{11}&TPP	Окисление спиртов
$Pd_1Au_{24}(SC_{12}H_{25})_{18}$	
$Au_{25}SR_{18}$	Фотокаталитическая деградация красителей
$Au_{25}SR_{18}$	Гидрогенизации ненасыщенного кетона в ненасыщенный спирт
$Ag_{7,8}(H_2MSA)_{7,8}$	Восстановление нитрофенола

Таким образом, благодаря своей химической и каталитической активности МК металлов находят применение в качестве сенсоров тяжелых металлов, токсичных соединений и взрывчатых веществ, а также в качестве катализаторов реакций органических соединений.

Заключение

МК металлов и полупроводников, являющиеся промежуточным состоянием материи между отдельными атомами и наночастицами, представляют значительный интерес с научной и практической точек зрения. Они обладают люминесценцией, и, изменяя их зарядовое состояние, можно изменять интенсивность люминесценции. Изменяя размер МК и их состав можно управлять спектральным положением полосы люминесценции. МК металлов и полупроводников могут быть синтезированы в газах, жидкостях и стеклах. В неорганических стеклах нейтральные МК металлов и полупроводников служат основой для формирования соответствующих наночастиц. Изменяя начальную концентрацию нейтральных МК можно изменять концентрацию наночастиц. Свойства МК полностью еще не изучены и продолжают интенсивно исследоваться экспериментальными и теоретическими методами. В то же время, они уже начинают находить практическое применение в различных областях науки, техники, промышленности.

Основными областями практического применения МК металлов и полупроводников являются следующие:

- Люминесцентные среды;
- Даун-конвертеры солнечного излучения;
- Люминофоры для белых светодиодов;
- Люминесцентные датчики температуры;
- Дозиметры УФ излучения;
- Датчики искрения;
- Среды для записи оптической информации;
- Химические и биосенсоры;
- Химические катализаторы;
- Фотокатализаторы.

В перспективе возможно использование неорганических стекол с МК металлов и полупроводников в качестве лазерных сред, в том числе, в волоконных лазерах и усилителях, в устройствах нелинейной оптики, оптических переключателях в интегральной оптике и других устройствах фотоники, в которых необходимо использование люминесцентных материалов с высокой интенсивностью люминесценции. Таким образом, неорганические стекла с МК металлов и полупроводников являются многофункциональными композитными оптическими материалами, область применения которых будет постоянно расширяться.

Контрольные вопросы

К п. 1

1. Чем отличается энергетический спектр МК от энергетических спектров атома и наночастицы?
2. Что такое магические числа?
3. На что влияют электронные свойства МК?
4. Что такое гибридные МК?

К п. 2

1. Перечислите основные методы синтеза МК.
2. В чем преимущества и недостатки газофазного метода синтеза МК?
3. Как можно синтезировать МК в стеклах?

К п. 3

1. Какие параметры МК могут быть определены масс-спектрометрическим методом?
2. Какие параметры МК могут быть определены методом ЭПР?
3. Какие параметры МК могут быть определены методом ЯМР?
4. Какие параметры МК могут быть определены методами оптической спектроскопии?
5. Какие параметры МК могут быть определены методом комбинационного рассеяния?

К п. 4

1. Какие характеристики МК могут быть рассчитаны методами теории функционала плотности?
2. Что такое молекулярная орбиталь?

К п. 5

1. В каком зарядовом состоянии могут находиться МК серебра в стекле, и как это влияет на их люминесцентные свойства?
2. Какую роль в ФТР стекле играют ионы церия и сурьмы?
3. Как происходит формирование наночастиц серебра в ФТР стекле?
4. Что такое плазмонный резонанс?
5. К каким результатам приводит воздействие импульсного лазерного излучения на стекла с МК серебра?
6. К чему приводит лазерная фотодеструкция наночастиц серебра в стекле?

К п. 6

1. Какие типы полупроводниковых МК могут быть сформированы в неорганических стеклах?
2. Какую роль играют МК халькогенидов кадмия и свинца при формировании полупроводниковых квантовых точек?
3. Как по спектрам возбуждения люминесценции можно определить, что в калиево-алюмо-боратном стекле присутствует два типа МК?

К п. 7

1. Перечислите основные области применения стекол с МК металлов и полупроводников.
2. Какую роль играют люминесцентные стекла с МК в солнечной энергетике?
3. Для чего используют люминесцентные стекла с МК в белых светодиодах?
4. В чем достоинства датчика искрения на основе люминесцентных стекол с МК?
5. В чем достоинства датчиков температуры на основе люминесцентных стекол с МК?
6. В чем особенность температурной зависимости люминесценции калиево-алюмо-боратного стекла с МК соединений меди?
7. Какими методами можно записать оптическую информацию в люминесцентных стеклах с МК?
8. В каком случае возможно стирание и перезапись оптической информации в люминесцентных стеклах с МК?
9. Каким методом можно увеличить плотность записи оптической информации в люминесцентных стеклах с МК?
10. Каким методом можно увеличить контраст считывания информации в ФТР стекле с наночастицами серебра?

11. Перечислите основные области применения жидких и полимерных сред с МК.

Литература

1. Vazquez-Vazquez, C. Synthesis of Small Atomic Copper Clusters in Microemulsions / C. Vazquez-Vazquez, M. Banobre-Lopez, A. Mitra, M.A. Lopez-Quintel, J. Rivas // Langmuir. - 2009. - V. 25. – № 14. - P. 8208 - 8216.
2. Никоноров, Н.В. Нанофотоника и наноплазмоника / Н.В. Никоноров, А.И. Сидоров // - СПб.: Изд. Университета ИТМО, 2014. - 108 с.
3. Розеншер, Э. Оптоэлектроника / Э. Розеншер Б. Винтер. - М.: Техносфера, 2004. - 588 с.
4. Пул, Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. - М.: Техносфера, 2004. - 327 с.
5. Fedrigo, S. Optical response of Ag2, Ag3, Au2, and Au3 in argon matrices / S. Fedrigo, W. Harbich, J. Buttet // J. Chem. Phys. - 1993. - V. 99. - P. 5712.
6. Felix, C. / Fluorescence and excitation spectra of Ag4 in an argon matrix //C. Felix, C. Sieber, W. Harbich, J. Buttet, I. Rabin, W. Schulze, G. Ertl // Chem. Phys. Lett. - 1999. - V. 313. - P. 105 - 109.
7. Mathew, A. Noble Metal Clusters: Applications in Energy, Environment, and Biology // A. Mathew, T. Pradeep // Part. Part. Syst. Charact. – 2014. - V. 31. – P. 1017 – 1053. DOI: 10.1002/ppsc.201400033.
8. de Heer, W.A. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models / W.A. de Heer // Rev. Mod. Phys. - 1993. - V. 65. - P. 612.
9. Lu, Y. Sub-nanometre sized metal clusters: from synthetic challenges to the unique property discoveries / Y. Lu, W. Chen // Chem. Soc. Rev. – 2012. - V. 41. - P. 3594 - 3623.
10. Столярчук, М.В. Квантово-химическое моделирование молекулярных кластеров в программе ADF / М.В. Столярчук, И.А. Дёмичев, А.И. Сидоров / Учеб. пособие по выполнению лабораторного практикума. – СПб: Университет ИТМО, 2015. – 42 с.
11. Руководство по пакету ADF: http://www.scm.com/Doc/Doc2014/GUI/GUItutorial/
12. Dubrovin, V.D. Luminescence of silver molecular clusters in photo-thermo-refractive glasses / V.D. Dubrovin, A.I. Ignatiev , N.V. Nikonorov, A.I. Sidorov, T.A. Shakhverdov, D.S. Agafonova // Optical Materials. – 2014. – V. 36. – P. 753–759.
13. Ignatiev, A.I. The formation of luminescent centers in photo-thermo-refractive silicate glasses under the action of UV laser nanosecond pulses / A.I. Ignatiev, D.A. Klyukin, V.S. Leontieva, N.V. Nikonorov, T.A. Shakhverdov, A.I. Sidorov // Opt. Mat. Expr. - 2015. - V. 5. - № 7. - P. 1635-1646.
14. Колобкова, Е.В. Люминесцентные свойства фторфосфатнфх стекол с молекулярными кластерами селенида кадмия / Е.В. Колобкова, Д.С. Кукушкин, Н.В. Никоноров, А.И. Сидоров, Т.А. Шахвердов // Опт. Спектр. - 2015. - Т. 118. - № 2. - С. 237-241.

15. Колобкова, Е.В. Влияние термообработки на люминесценцию фторфосфатных стекол с молекулярными кластерами сульфида кадмия / Е.В. Колобкова, Д.С. Кукушкин, Н.В. Никоноров, А.И. Сидоров, Т.А. Шахвердов // Физ. и Хим. Стекла. – 2015. - Т. 41. - № 1. - С. 140-145.
16. Kolobkova, E.V. Luminescent properties of fluorophosphate glasses with lead chalcogenides molecular clusters / E.V. Kolobkova, D.S. Kukushkin, N.V. Nikonorov, T.A. Shakhverdov, A.I. Sidorov, V.N. Vasiliev // J. Lumin. - 2015. - V. 162. - P. 36-40.
17. Бабкина, А.Н. Термохромный эффект в алюмо-боратных стеклах с ионами меди (I) и хлора / А.Н. Бабкина, А.И. Сидоров, П.С. Ширшнев // Опт. журн. – 2014. - Т. 81. № 1. - С. 73-76.
18. Babkina, A.N. Luminescent thermochromism in potassium-alumina-borate glass with copper-containing molecular clusters at elevated temperatures / A.N. Babkina, N.V. Nikonorov, T.A. Shakhverdov, P.S. Shirshnev, A.I. Sidorov // Optical Materials V. – 2014. – V. 36. – P. 773–777.
19. Бабкина, А.Н. Люминесцентные свойства калиево-алюмо-боратных стекол с ионами Cu (I) при криогенных температурах / А.Н. Бабкина, А.И. Сидоров, П.С. Ширшнев // Опт. Спектр. - 2014. - Т. 116. - № 4. – P.638-640.
20. Klyukin, D.A. Formation of luminescent and nonluminescent silver nanoparticles in silicate glasses by near-infrared femtosecond laser pulses and subsequent thermal treatment: the role of halogenides / D.A. Klyukin, V.D. Dubrovin, A.S. Pshenova, S.E. Putilin, T.A. Shakhverdov, A.N. Tsypkin, N.V. Nikonorov, A.I. Sidorov // Opt. Eng. - 2016. - V. 55. – P. 067101-1-7.
21. Ignatiev, A.I. The formation of luminescent centers in photo-thermo-refractive silicate glasses under the action of UV laser nanosecond pulses / A.I. Ignatiev, D.A. Klyukin, V.S. Leontieva, N.V. Nikonorov, T.A. Shakhverdov, A.I. Sidorov // Opt. Mat. Expr. - 2015. - V. 5. - № 7. - P. 1635-1646.

Миссия университета – генерация передовых знаний, внедрение инновационных разработок и подготовка элитных кадров, способных действовать в условиях меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

КАФЕДРА ОПТОИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ

1994 г.: Организована базовая кафедра СПбГУ ИТМО при ГОИ им. С.И.Вавилова – кафедра оптического материаловедения. Образование кафедры явилось логичным развитием тесных связей, которые в течение многих лет существовали между ГОИ и ИТМО. В частности, для преподавания в ИТМО широко привлекались ведущие сотрудники ГОИ, а ИТМО был постоянным источником молодых кадров для ГОИ. Кафедра начала подготовку специалистов по образовательному направлению «Оптотехника», специальность «Оптические технологии и материалы».
1999 г.: На кафедре созданы три направления: оптическое материаловедение, информа-ционная оптотехника, физическая оптика и спектроскопия. Кафедра переименована в кафедру оптического материаловедения и оптики (ОМиО).
2002 г.: Кафедра ОМиО вошла в состав нового факультета СПбГУ ИТМО – Фотоники и оптоинформатики.
2004 г.: Кафедра явилась одним организаторов создания нового образовательного напра-вления подготовки бакалавров и магистров – «Фотоника и оптоинформатика». Подготовка бакалавров и магистров по направлению – «Фотоника и оптоинформатика».
2005 г.: Переименование в кафедру оптоинформационных технологий и материалов (ОТиМ).
с 2006 г.: Кафедра ОТиМ – лидер в России по подготовке специалистов по оптическому материаловедению. Совместные научные исследования с зарубежными компаниями Corning (USA), Samsung (Korea), PPG Inc. (USA), Oxford Instruments Analytical (Germany).
2007 г.: Первый выпуск бакалавров по направлению «Фотоника и оптоинформатика».
2007 г.: Кафедра ОТиМ – участник выполнения инновационной образовательной программы в СПбГУ ИТМО «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий», реализуемой в рамках Приоритетных Национальных Проектов «Образование».

2009 г.: Кафедра ОТиМ - участник выполнения программы развития ИТМО в 2012 - 2018 гг.
2013 г.: Кафедра ОТиМ - участие в программе повышения конкурентоспособности НИУ ИТМО среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013-2020 гг.
2008, 2009, 2010, 2012, 2013 гг.: Кафедра ОТиМ победитель конкурса ведущих научно-педагогических коллективов НИУ ИТМО (1, 2, и 3 места).
2012 г.: К кафедре ОТиМ присоединена кафедра оптических технологий.
2013 г.: Кафедра ОТиМ участник Программы повышения конкурентоспособности НИУ ИТМО. При кафедре создана международная лаборатория «Advanced Photonic Materials and Technologies».
2011-2014 г.: Кафедра ОТиМ награждена дипломами и медалями многочисленных международных выставок: “OPTICS-EXPO-2012”, “Photonics. World of Lasers and Optics” (2011, 2013, 2014), «ВУЗПРОМЭКСПО -2013».

Сидоров Александр Иванович

Молекулярные кластеры металлов и полупроводников: синтез, свойства, применение

Учебное пособие

В авторской редакции
Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО
Зав. РИО Н.Ф. Гусарова
Подписано к печати
Заказ №
Тираж 50
Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49