

Технология Na^+ - Ag^+ ионного обмена в матрице фото-термо-рефрактивного стекла для различных применений фотоники

Е. М. Сгибнев¹, А. В. Шелаев¹, Н. В. Никоноров², А. В. Барышев¹

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова, Москва, Россия

² Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

В работе исследуется влияние добавок в составе фото-термо-рефрактивного (ФТР) стекла на спектральные и оптические свойства наностеклокерамик, полученных методом Na^+ - Ag^+ ионного обмена с последующей термообработкой. В матрице ФТР стекла без добавок происходит формирование nanoостровковой плёнки серебра. Ионы переменной валентности, церий и сурьма, восстанавливают ионы серебра, что приводит к формированию люминесцентных кластеров серебра или наночастиц в зависимости от температуры термообработки. При введении галогенидов в состав ФТР стекла наблюдается образование нанокристаллов галогенида серебра AgBr или при совместном введении поливалентных ионов наноструктур типа ядро-оболочка Ag-AgBr . В работе обсуждаются применения разработанных наностеклокерамик для различных применений фотоники, включая твердотельные люминофоры, фотохромные материалы, оптические сенсоры и фотокатализ.

Ключевые слова: Фото-термо-рефрактивное стекло, Ионный обмен, Серебряные наноструктуры.

Цитирование: Сгибнев, Е. М. Технология Na^+ - Ag^+ ионного обмена в матрице фото-термо-рефрактивного стекла для различных применений фотоники / Е. М. Сгибнев, А. В. Шелаев, Н. В. Никоноров, А. В. Барышев // HOLOEXPO 2023: 20-я Международная конференция по голографии и прикладным оптическим технологиям : Тезисы докладов. — СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2023. — С. 423–425.

Оптическое материаловедение в настоящее время развивается в сторону создания полифункциональных материалов на основе наноструктурированных стеклокерамик. Одним из таких материалов является фото-термо-рефрактивное (ФТР) стекло, разработанное для записи объёмных фазовых голограмм, в котором под действием УФ излучения и последующей термической обработки последовательно происходит формирование наночастиц серебра, образование галогенидной оболочки и рост кристаллической фазы NaF [1]. ФТР стекло может использоваться в качестве регистрирующей, активной [2] и фотоструктурируемой [3] сред для записи голограмм, лазерной генерации и создания микрофлюидных структур соответственно. Наличие в составе ФТР стекла щелочных ионов позволяет использовать технологию ионного обмена для создания волноводных структур. Однако, на сегодняшний день остаётся неизученным вопрос о влиянии малых добавок (церий, сурьмы, галогениды), определяющих функционал ФТР стекла, на его спектральные и оптические свойства после Na^+ - Ag^+ ионного обмена.

В работе исследовалась матрица ФТР стекла на основе системы $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2\text{-F}$ синтезированное при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ в воздушной атмосфере воздуха с использованием платинового тигля и мешалки. Также были синтезированы и исследованы стёкла, активированные CeO_2 ,

Sb_2O_3 и NaBr . Na^+ - Ag^+ ионный обмен (ИО) проводился методом погружения образцов стекла в расплав нитратов серебра и натрия (5мол.% AgNO_3 /95мол.% NaNO_3) при 320 °С. После процесса ИО образцы подвергались термической обработке при температурах 300-500 °С для формирования серебряных наноструктур.

Na^+ - Ag^+ ИО в матрице ФТР стекла приводит к длинноволновому сдвигу края УФ поглощения обусловленному поглощением внедрённых ионов Ag^+ . После термической обработки наблюдалась обратная диффузия серебра с формированием нанострочковой плёнки серебра на поверхности стекла. Оптическими свойствами таких плёнок можно управлять в широких пределах, варьируя температуру и длительность обработки. В работе продемонстрировано, что после механического удаления плёнки серебра, возможно повторно её сформировать, что открывает перспективы создания эффективных и многоцветных подложек для сенсоров на основе явления гигантского комбинационного рассеяния (ГКР).

В стёклах, легированных церием или сурьмой, вследствие окислительно-восстановительных реакций происходит восстановление серебра с последующей агрегацией в молекулярные кластеры или наночастицы в зависимости от температуры отжига. Так, обработка при температурах ниже температуры стеклования ($T_g \approx 470$ °С) приводит к формированию люминесцентных кластеров серебра, характеризующихся белым свечением и абсолютным квантовым выходом фотолюминесценции до 65% при УФ возбуждении. Стёкла с кластерами серебра могут использоваться в качестве люминофоров для белых светодиодов, конвертеров УФ излучения для фотовольтаики, сред для записи и хранения информации. При более высоких температурах отжига наблюдается формирование наночастиц серебра, характеризующихся локализованным плазмонным резонансом. При химическом травлении верхнего слоя стекла, закрывающего наночастицы, такие подложки также могут быть использованы для сенсоров на основе ГКР [4].

Введение бромидов в матрицу ФТР стекла при Na^+ - Ag^+ ИО с последующей термообработкой при температуре выше температуры стеклования приводит к формированию в ионообменном слое нанокристаллов AgBr в случае. Наличие полупроводниковых нанокристаллов AgBr в стеклянной матрице позволяет использовать такие наностеклокерамики в качестве фото- и термохромных материалов, например для датчиков температуры.

Кроме того, одновременное введение в состав стекла ионов переменной валентности и бромидов приводит к формированию сложных наноструктур типа ядро-оболочка Ag-AgBr . Такие гибридные наноструктуры металл-полупроводник широко применяются в фотокатализе. Полученные результаты показывают, что фотокаталитическая активность стеклокерамик с наноструктурами металл-полупроводник позволяет в 24 и 12 раз повысить скорость разложения красителя метиленовый оранжевый под действием УФ излучения по сравнению со стеклокерамиками, содержащими Ag наночастицы и AgBr нанокристаллы соответственно.

Таким образом, в работе продемонстрировано, что малые добавки, характерные для ФТР стекла, играют ключевую роль в формировании серебряных наноструктур при использовании технологии Na^+ - Ag^+ ионного обмена и определяют функциональность стеклокерамик. Показано, что полученные наноструктуры в стеклокерамиках обладают люминесцентными, плазмонными, термохромными и фотокаталитическими свойствами и могут найти применения в качестве люминофоров, КГР сенсоров, датчиков температуры и фотокатализаторов.

Список источников

- [1] **Никоноров, Н. В.** Фототермо-рефрактивное стекло–перспективный материал фотоники(обзор) / Н. В. Никоноров, С. А. Иванов, Е. С. Мусихина // Оптический журнал. — 2023. — Том 90. — № 3. — С. 68–100.
- [2] **Nasser, K.** Spectroscopic and laser properties of erbium and ytterbium co-doped photo-thermo-refractive glass / K. Nasser, V. Aseev, S. Ivanov, A. Ignatiev, N. Nikonorov // Ceramics International. — 2020. — Vol 46. — № 16. — P. 26282–26288.
- [3] **Sgibnev, Y.** Photostructurable photo-thermo-refractive glass / Y. Sgibnev, N. Nikonorov, A. Ignatiev, V. Vasilyev, M. Sorokina // Optics Express. — 2016. — Vol 24. — № 5. — P. 4563–4572.
- [4] **Chen, Y.** Ag nanoparticles embedded in glass by two-step ion exchange and their SERS application / Y. Chen, L. Karvonen, A. Saynatjoki, C. Ye, A. Tervonen, S. Honkanen // Optical Materials Express. — 2011. — Vol 1. — № 2. — P. 164–172.

Na^+ - Ag^+ ion exchange technology in photo-thermo-refractive glass matrix for various photonic applications

Y. M. Sgibnev¹, A. V. Shelaev¹, N. V. Nikonorov², A. V. Baryshev¹

¹ Dukhov Research Institute of Automatics, Moscow, Russia

² ITMO University, St Petersburg, Russia

In this study the influence of small additives of photo-thermo-refractive (PTR) glass on spectral and optical properties of Na^+ - Ag^+ ion-exchanged and heat-treated glassceramics is presented. Formation of nanoisland silver films was observed for PTR matrix with no dopants. Polyvalent ions, cerium and antimony, reduced embedded silver ions, which led to formation of luminescent silver clusters or nanoparticles depending on heat treatment temperature. Presence of halogenides in PTR glass composition resulted to growth of AgBr nanocrystals or core-shell nanostructures Ag-AgBr in case of polyvalent ions codoping. Potential applications of the developed nanoglassceramics for photonics including including solid-state lighting, photochromic materials, optical sensors, and photocatalysis were discussed.

Keywords: Photo-thermo-refractive glass, Ion exchange, Silver nanostructures.