

УДК 544.23.022

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ СТЕКЛА ДИФФУЗИЕЙ СЕРЕБРА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ

© 2021 г. Д. А. Юрченко<sup>1</sup>, С. К. Евстропьев<sup>2,3</sup>, А. В. Шашкин<sup>3</sup>, Н. Б. Князян<sup>4</sup>, Г. Г. Манукян<sup>4</sup>, член-корреспондент РАН В. Л. Столярова<sup>1,5,\*</sup>

Поступило 20.05.2021 г.  
После доработки 19.07.2021 г.  
Принято к публикации 18.08.2021 г.

Впервые продемонстрированы возможности диффузионной обработки бесщелочного стекла  $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$  в солевых расплавах или с использованием специальных паст, содержащих серебро, для образования люминесцентных кластеров молекулярного серебра в поверхностных слоях стекла. Установлено, что такая диффузионная обработка одновременно значительно увеличивает микротвердость стекла.

*Ключевые слова:* люминесцентные кластеры серебра, диффузионная обработка, бесщелочное ситаллообразующее стекло

DOI: 10.31857/S2686953521040099

Актуальность настоящей работы продиктована чрезвычайной необходимостью разработки новых и перспективных люминесцентных оптических элементов на основе высокопрочных и термостойких материалов для оптоэлектроники, фотоники и медицины.

Бесщелочные стекла и стеклокристаллические материалы на их основе характеризуются высокой термостойкостью, химической устойчивостью, механической прочностью, экологичностью и перспективны для создания различных оптических элементов [1, 2], биосовместимых бесцветных и высокопрочных медицинских материалов [3] и оптоэлектронных приложений [4]. Модификация этих стекол и ситаллов различными компонентами позволяет придать материалам новые функциональные свойства и расширить

области их возможного практического использования [1, 5, 6]. Введение серебра в состав бесщелочных стекол и стеклокристаллических материалов перспективно, поскольку дает возможность как модифицировать спектрально-люминесцентные свойства материалов для формирования оптических элементов [5], так и создавать новые материалы медицинского назначения [6].

Ранее было установлено, что диффузионное формирование молекулярных кластеров серебра в поверхностных слоях щелочносиликатных стекол позволяет создавать люминесцентные оптические сенсоры УФ-излучения [7]. Однако эффективность диффузионного модифицирования высокопрочных и термостойких стекол и ситаллов на основе системы  $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$  была не очевидной и весьма ограниченной из-за малой (на несколько порядков величины меньшей, чем в щелочносиликатных стеклах) диффузионной подвижности ионов в бесщелочных стеклах [8].

В настоящей работе впервые изучена возможность модификации химического состава и свойств стекла на основе системы  $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$  при диффузии серебра из расплава или пасты, содержащей  $AgNO_3$  и  $KNO_3$ .

В качестве объекта данного исследования было выбрано ситаллообразующее стекло, содержащее, мол. %:  $Al_2O_3$  – 18.2;  $MgO$  – 18.2,  $TiO_2$  – 9.0, и  $SiO_2$  – 54.6. Для сравнения было использовано аналогичное стекло, в состав которого при синте-

<sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова Российской академии наук, 199034 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> АО НПО “ГОИ им. С.И. Вавилова”, 192171 Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Институт общей и неорганической химии НАН РА, 0051 Ереван, Республика Армения

<sup>5</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: v.stolyarova@spbu.ru

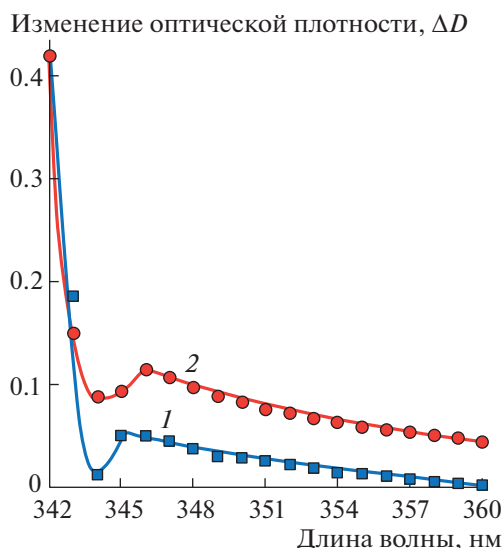


Рис. 1. Спектры дополнительного поглощения стекла после диффузионной обработки из расплава (кривая 1) и из композиционной пасты (кривая 2).

зе было введено 0.3 мол. % Ag<sub>2</sub>O. Стекла были синтезированы из реактивов квалификации “ос. ч.” в лабораторной печи с нагревателями из дисилицида молибдена при температуре 1550–1620°C в течение 8 ч в тиглях из кварцевой керамики при перемешивании кварцевыми мешалками. Затем расплав отливали на предварительно подогретую металлическую плиту. Стекла отжигали в муфельных печах при температуре 650–680°C. Печь отключали через 30 мин после помещения в нее стекла, и далее стекло охлаждалось инерционно до комнатной температуры. Вторичную термообработку проводили по двухстадийному режиму в интервале температур 680–1000°C.

Идентификация изученных образцов проведена микрорентгеноспектральным методом на рентгеновском энергодисперсионном микроанализаторе AztecX-Act (кремниевый дрейфовый детектор) компании Oxford Instruments (Великобритания), причем площадь спектров составляла не менее 500000 импульсов. Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных компонентов и полученного образца стекла выполнен на многофункциональном порошковом дифрактометре Rigaku Smart-Lab 3 (Япония) в диапазоне углов 2θ 5–60° (Cu–K<sub>α</sub> излучение, Ni-фильтр, шаг 0.01°). По данным РФА в образце исследуемого стекла наблюдался лишь один дифракционный пик при 26.6°, соответствующий α-кварцу.

Диффузионную обработку стекла проводили при температуре 600°C в течение 130 мин в расплаве KNO<sub>3</sub> (99.5 мол. %)–AgNO<sub>3</sub> (0.5 мол. %) или при диффузии из композиционной пасты, содержащей KNO<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ранее установлено

[9], что при данных температурно-временных режимах термообработки процессы кристаллизации в стеклах не протекают.

Измерение спектров поглощения стекол выполнено на спектрофотометре Perkin-Elmer-Lambda 900 (США). Для изучения фотолюминесценции материалов использовали люминесцентный спектрометр Perkin-ElmerLS 50B (США). Микротвердость стекол определяли на приборе ПМТ-3 (Россия) методом вдавливания пирамиды Виккерса. Средняя относительная погрешность определения величины микротвердости составляла ±5%.

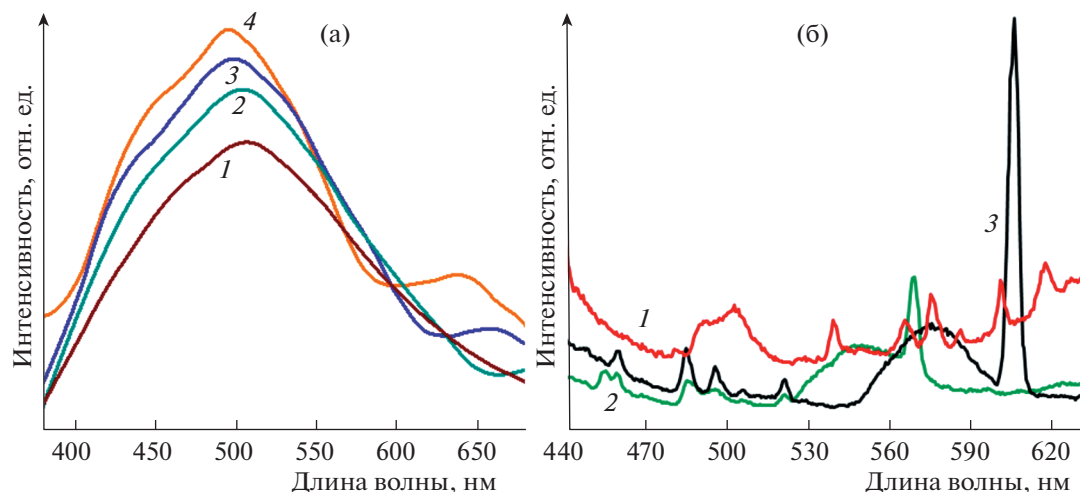
Установлено, что в результате диффузионной обработки рассматриваемого бесщелочного стекла наблюдается увеличение поглощения в УФ-области спектра (рис. 1). В этой области спектра находятся полосы поглощения небольших молекулярных кластеров Ag<sub>n</sub> (n ≤ 5) [10–12]. Аналогичные результаты были получены ранее [10] при диффузии серебра в щелочносиликатные стекла.

В видимой части спектра изменения спектральных характеристик рассматриваемого стекла после диффузионной обработки серебром не наблюдались. Известно [13, 14], что протравное окрашивание щелочносиликатного стекла в желтый или янтарный цвета при диффузии серебра связано с образованием в его поверхностном слое наночастиц серебра. Отсутствие в спектре поглощения интенсивной плазмонной полосы поглощения с максимумом в области 410–415 нм, характерной для наночастиц серебра, свидетельствует о том, что при указанных выше условиях диффузионной обработки формирование наночастиц серебра не происходит.

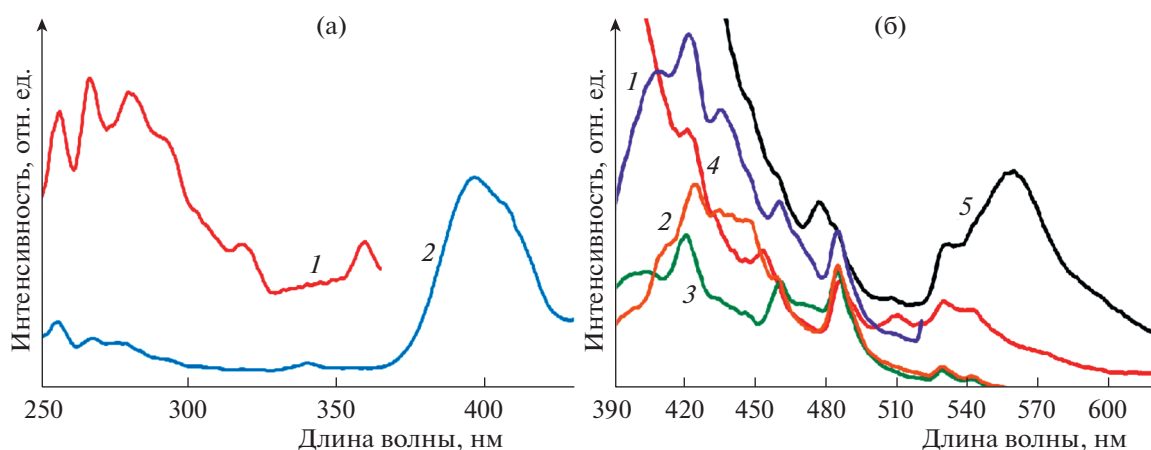
При УФ-облучении образца стекла, полученного в результате диффузионной обработки, в спектрах люминесценции наблюдается широкая полоса, свидетельствующая о формировании молекулярных кластеров Ag<sub>n</sub> (n ≤ 5) (рис. 2а). Следует подчеркнуть, что форма полосы на полученном спектре аналогична приведенной ранее для слоев щелочносиликатного стекла, сформированных диффузией серебра [10]. Формы спектров фотолюминесценции стекол, подвергнутых диффузионной обработке из солевого расплава и из композиционной пасты, были близки.

При облучении образцов более длинноволновым излучением в спектрах люминесценции наблюдались полосы различных кластеров (рис. 2б). Необходимо отметить, что присутствие в спектрах полосы с λ<sub>em</sub> = 610 нм может свидетельствовать о формировании молекулярных кластеров Ag<sub>2</sub>, Ag<sub>4</sub>, Ag<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ag<sub>5</sub> [10–12].

Стекла с поверхностными слоями, модифицированными серебром методом диффузии, могут быть использованы для создания датчиков



**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции стекла, модифицированного диффузией серебра из композиционной пасты (а) и из расплава  $\text{KNO}_3\text{--AgNO}_3$  (б). Длина волны возбуждения люминесценции, нм: (а) – 230 (кривая 1), 220 (кривая 2), 210 (кривая 3), 200 (кривая 4); (б) – 300 (кривая 1), 380 (кривая 2), 405 (кривая 3).



**Рис. 3.** Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) стекла с содержанием 0.3 мол. %  $\text{Ag}_2\text{O}$ , введенного традиционным методом. Длина волны, нм: (а) люминесценции – 430 (кривая 1), 550 (кривая 2); (б) возбуждения люминесценции – 270 (кривая 1), 300 (кривая 2), 350 (кривая 3), 380 (кривая 4), 400 (кривая 5).

УФ-излучения. В известных люминесцентных датчиках УФ-излучение поглощают содержащиеся в их составе люминофоры, а эмиссия происходит в видимой или ближней ИК-области спектра [15, 16]. Люминесцирующими компонентами в этих датчиках являются различные ионы редкоземельных металлов ( $\text{Eu}^{3+}$  [15, 16],  $\text{Dy}^{3+}$  [16]), что обеспечивает высокую эффективность поглощения УФ-излучения и высокий квантовый выход люминесценции. Однако следует отметить, что спектральный диапазон чувствительности этих датчиков довольно узок и ограничен полосой поглощения света редкоземельным ионом-активатором.

В полученном в настоящей работе стекле, поверхность которого была модифицирована серебром методом диффузии, сформировались молекулярные кластеры  $\text{Ag}_n$  ( $n = 2\text{--}5$ ) различного размера, о чем свидетельствует спектр фотолюминесценции (рис. 1). Спектры кластеров имеют перекрывающиеся полосы поглощения, лежащие в широком спектральном диапазоне от 250 до 410 нм, и соответствующие полосы люминесценции в интервале 380–610 нм [10–12]. Таким образом, использование в качестве фотоактивного элемента  $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2$  стекло, модифицированных серебром методом диффузии, обеспечивает широкий спектральный диапазон чувствительности датчиков УФ-излучения.

**Таблица 1.** Влияние метода диффузионной обработки на микротвердость стекла на основе системы MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>

Нагрузка, г	Микротвердость по Виккерсу, МПа		
	Исходное стекло	Диффузия из расплава	Диффузия из пасты
50	469 ± 24	559 ± 28	556 ± 28
100	463 ± 23	548 ± 28	589 ± 30

Общая тенденция изменения спектрального положения полос поглощения и люминесценции состоит в их длинноволновом сдвиге при увеличении размера кластеров серебра [10]. При этом самые маленькие кластеры ( $n = 2, 3$ ) имеют полосы поглощения в наиболее коротковолновой части спектра (250–350 нм) и полосы люминесценции в синей части спектра (380–430 нм) [10, 11]. Более крупные кластеры ( $n = 4, 5$ ) поглощают УФ-излучение в более длинноволновом диапазоне (350–410 нм), а их полосы люминесценции лежат в зеленой и красной частях видимого спектрального диапазона. На основании этих данных по длине волны эмиссии можно будет оценивать спектральный состав внешнего УФ-излучения, воздействующего на фотоактивный элемент датчика.

На рис. 3 приведены спектры фотолюминесценции стекла, в состав которого при синтезе было введено 0.3 мол. % Ag<sub>2</sub>O. Из рис. 3 следует, что на спектре присутствуют те же полосы люминесценции молекулярных кластеров серебра, что и в образце, полученном в результате диффузионной обработки. Однако сопоставление данных, приведенных на рис. 2 и 3, показывает, что соотношение интенсивностей различных полос люминесценции в образцах различно. В спектре на рис. 3 заметно более высокая интенсивность полос находится в более коротковолновой части спектра, а также отсутствует полоса люминесценции с максимумом  $\lambda_{\text{max}} = 610$  нм, наблюдающаяся в спектре образца, полученного методом диффузии серебра. Это свидетельствует о том, что в образце, полученном при введении серебра при варке стекла, заметно выше доля самых маленьких кластеров Ag<sub>n</sub> ( $n = 2, 3$ ), что может быть связано с общим низким содержанием серебра в объеме стекла и его равномерным распределением по объему материала. В образце, полученном методом диффузии серебра, концентрация серебра в поверхностном диффузионном слое относительно выше, что приводит к возможности формирования наряду с самыми маленькими, более крупных кластеров. Необходимо отметить, что при сопоставлении спектров, приведенных на рис. 1 и 3, установлено, что для создания широкополосных селективных датчиков УФ-излучения целесообразно использовать стекла, полученные диффузионной обработкой.

При измерении микротвердости полученных образцов стекла установлено, что диффузионная обработка стекла как в солевом расплаве, так и при применении композиционной пасты приводит к заметному увеличению микротвердости материала (+30%) (табл. 1). Повышение микротвердости при ионообменной обработке щелочно-держащих стекол наблюдалось ранее [17]. Достигнутое существенное увеличение микротвердости при диффузионной обработке бесщелочного стекла является неожиданным, и механизм этого явления нуждается в дальнейшем в дополнительном изучении. Результаты, полученные в настоящей работе, позволяют заключить, что применение диффузионной обработки серебром является эффективным методом упрочнения и бесщелочных стекол на основе системы MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>.

Таким образом, в результате проведенного исследования на примере стекла системы MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> впервые показано, что диффузионная обработка в расплавах солей или при применении специальных паст является эффективным методом модификации поверхности бесщелочных ситаллообразующих стекол. Подход, описанный в настоящей работе, позволяет сформировать на поверхности бесщелочного стекла слои, имеющие более высокую микротвердость и содержащие люминесцентные молекулярные кластеры Ag<sub>n</sub> ( $n \leq 5$ ).

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы признательны О.А. Богданову (Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН) за выполненную идентификацию исследуемых образцов.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и КН РА (проект № 20-53-05013).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu B.-T., Zhou S.-F., Qiu J.-R., Peng M.-Y., Yang L.-Y., Jiang X.-W., Zhu C.-S. // Chinese Phys. Lett. 2006. V. 23. P. 2778–2781.  
<https://doi.org/10.1088/0256-307X/23/10/042>

2. Ohsato H., Kim J.-S., Cheon C.-I., Kagomiya I. // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. S588–S593.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.140>
3. Dittmer M., Rüssel C. // *J. Biomed. Mater. Res. Part B.* 2012. V. 100B. P. 463–470.  
<https://doi.org/10.1002/jbm.b.31972>
4. Sohn S.-B., Choi S.-Y., Lee Y.-K. // *J. Mater. Sci.* 2000. V. 35. P. 4815–4821.  
<https://doi.org/10.1023/A:1004876829705>
5. Verné E., Miola M., Ferraris S. // *Key Eng. Mat.* 2008. V. 361–363. P. 1195–1198.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.361-363.1195>
6. Enrichi F., Cattaruzza E., Finotto T., Riello P., Righini G.C., Trave E., Vomiero A. // *Appl. Sci.* 2020. V. 10. № 6. Article no. 2184.  
<https://doi.org/10.3390/app10062184>
7. Agafonova D.S., Kolobkova E.V., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Shakhverdov T.A., Shirshnev P.S., Sidorov A.I., Vasiliev V.N. // *Opt. Eng.* 2015. V. 54. № 11. Article no. 117107.  
<https://doi.org/10.1117/1.OE.54.11.117107>
8. Жабрев В.А. Диффузионные процессы в стеклах и стеклообразующих расплавах. Санкт-Петербург, РАН, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова. 1998. 188 с.
9. Chuvaeva T.I., Dymshits O.S., Petrov V.I., Tsenter M.Ya., Shashkin A.V., Zhilin A.A., Golubkov V.V. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2001. V. 282. № 2–3. P. 306–316.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00314-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00314-3)
10. Столярчук М.В., Сидоров А.И. // *Оптика и спектроскопия.* 2018. Т. 125. № 3. С. 291–296.  
<https://doi.org/10.21883/OS.2018.09.46540.42-18>
11. Lecoultre S., Rydlo A., Buttet J., Félix C., Gilb S., Harbich W. // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 134. Article no. 184504.  
<https://doi.org/10.1063/1.3589357>
12. Evstropiev S.K., Nikonorov N.V., Saratovskii A.S., Dukelskii K.V., Vasiliev V.N., Karavaeva A.V., Soshnikov I.P. // *J. Photochem. Photobiol. A: Photochemistry.* 2020. V. 403. Article no. 112858.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112858>
13. Odom T.W. // *Nat. Nanotechnol.* 2012. V. 7. P. 550–551.  
<https://doi.org/10.1038/nnano.2012.135>
14. Guloyan Yu.A. // *Glass Ceram.* 2011. V. 68. P. 171–181.  
<https://doi.org/10.1007/s10717-011-9347-3>
15. Yan Y., Zhang X., Li H., Ma Y., Xie T., Qin Z., Liu S., Sun W., Lewis E. // *Sensors.* 2018. V. 18. № 11. Article no. 3754.  
<https://doi.org/10.3390/s18113754>
16. Miluski P., Kochanowicz M., Żmojda J., Dorosz D. // *Metrology and Measurements Systems.* 2016. V. 23. № 4. P. 615–621.  
<https://doi.org/10.1515/mms-2016-0049>
17. Jurchenko D.A., Evstropiev S.K., Nikonorov N.V. // *Glass Phys. Chem.* 2020. V. 46. № 6. P. 510–513.  
<https://doi.org/10.1134/S1087659620060279>

## MODIFICATION OF MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> GLASS USING THE SILVER DIFFUSION FOR FORMATION OF THE LUMINESCENT MOLECULAR CLUSTERS

**D. A. Yurchenko<sup>a</sup>, S. K. Evstropiev<sup>b,c</sup>, A. V. Shashkin<sup>c</sup>, N. B. Knyazyan<sup>d</sup>, G. G. Manukyan<sup>d</sup>, and Corresponding Member of the RAS V. L. Stolyarova<sup>a,e,#</sup>**

<sup>a</sup> *Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, 199034 St. Petersburg, Russian Federation*

<sup>b</sup> *Saint-Petersburg State Institute of Technology, 190013 St. Petersburg, Russian Federation*

<sup>c</sup> *Open Joint Stock Company “S.I. Vavilov State Optical Institute”, 192171 St. Petersburg, Russian Federation*

<sup>d</sup> *Institute of General and Inorganic Chemistry after M.G. Manvelyan of the National Academy of Sciences, 0051 Yerevan, Republic of Armenia*

<sup>e</sup> *Saint Petersburg State University, 199034 St. Petersburg, Russian Federation*

<sup>#</sup> *E-mail: v.stolyarova@spbu.ru*

The capabilities of diffusion processing of alkali-free MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> glass in Ag-containing salt melts or by using of special pastes for the formation of luminescent molecular silver clusters in glass surface layers have been demonstrated for the first time. It was found that such diffusion processing simultaneously significantly increases the glass microhardness.

**Keywords:** luminescent silver clusters, diffusion processing, alkali-free glass forming pyroceramics