



Г. П. Шевченко, Г. Е. Малашкевич, С. В. Ващенко,
Ю. В. Бокшиц, Л. Т. Потапенко, С. К. Рахманов

ФОРМИРОВАНИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА Eu-СОДЕРЖАЩИХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ, ЛЕГИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

Большой интерес, проявляемый в последние годы к наноструктурированным системам как объектам фундаментальных и прикладных исследований, связан с возможностью эффективного управления их свойствами (оптическими, каталитическими и др.) за счет варьирования размера составляющих элементов и их структурной организации. Одним из подходов к созданию наноструктурированных систем является получение нанокомпозитов, в которых ультрадисперсные частицы стабилизированы в полимерных или оксидных матрицах. При этом матрица в значительной мере определяет размеры, а в некоторых случаях и морфологию наночастиц, а инкорпорирование наночастиц может в свою очередь приводить к изменению структуры и свойств матрицы [1—5].

В оптоэлектронике в настоящее время актуальна задача поиска наносистем, которые могли бы при возбуждении светом эффективно люминесцировать в заданной области спектра. Перспективными материалами с этой точки зрения являются оксидные системы, содержащие ионы редкоземельных элементов, однако из-за малых величин ширины и сечений внутриконфигурационных полос поглощения этих активаторов они не могут обеспечить высокую интенсивность люминесценции, что существенно ограничивает их применение. В этом плане перспективным представляется дополнительное легирование таких пленок серебром. Так, известно, что ионы и кластеры серебра могут выполнять роль сенситизаторов люминесценции ионов редкоземельных элементов в оксидных матрицах, а близкое соседство серебряных наночастиц — способствовать значительному увеличению интенсивности их люминесценции [6—9]. В качестве основной причины такого увеличения рассматривается воздействие на ионы Ln^{3+} высоконеоднородного поля, порождаемого колебаниями электронной плазмы в наночастицах $(\text{Ag}^0)_m$ и приводящего к увеличению вероятности оптических переходов этих ионов в полосах, совпадающих с полосой поверхностного плазмонного поглощения наночастиц. Сказанное делает актуальным поиск методов формирования металлических наночастиц заданной дисперсности и морфологии в оксидных пленках без использования восстановителей, в присутствии которых может происходить дезактивация возбужденных состояний редкоземельных активаторов.

В данной статье представлены результаты исследования процессов формирования наночастиц серебра, золота и их биметаллов в тонкопленочных оксидных системах, формируемых коллоидно-химическим способом, при термическом воздействии в окислительной атмосфере и их влияния на люминесценцию ионов Eu(III).

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ

Исследуемые образцы пленок формировали центрифужным способом послойным нанесением на кварцевые подложки композитных золь GeO₂, SiO₂ и Al₂O₃, легированных Ag(I) и Au(III), с сушкой каждого слоя на воздухе при 150—300 °С в течение 5 мин, и последовательно отжигали в интервале 300—900 °С (30 мин при каждой температуре). В качестве исходных использовали золь SiO₂ (pH = 3,7, *w* = 3,0 масс. %), полученный ионообменным способом из силиката натрия, золь GeO₂ (pH = 8,0, *w* = 7,5 масс. %), полученный переосаждением реактивного GeO₂ в присутствии аммиака, и золь Al₂O₃ (pH = 5,5, *w* = 3,0 масс. %), полученный гидролизом Al(NO₃)₃ водным раствором аммиака. Все золи устойчивы в течение нескольких месяцев, размер частиц дисперсной фазы в них составлял 5—35 нм. При получении композитных золь в исходный оксидный золь добавляли расчетное количество водных растворов AgNO₃ и HAuCl₄, перемешивали для равномерного распределения компонентов и подвергали УЗ-обработке в течение 2 мин.

Морфологию и размер частиц в пленках изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-100. Спектры светослабления (ССО) пленок регистрировали на спектрофотометре Cary-500 и SPECORD M40 UV — VIS. Для идентификации продуктов, формируемых в изучаемых системах в процессе термообработки, использовали РФА, ДСК, ИК-исследования порошков ксерогелей, полученных высушиванием на воздухе (50 °С) соответствующих золь и отожженных в тех же условиях, что и пленки. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3,0 с использованием CoK_α и CuK_α излучения, ДСК-анализ — на дериватографе NETZSCH STA 449 C.

Системы GeO₂—Ag, SiO₂—Ag

На основании результатов оптической спектроскопии (рис. 1), рентгенофазового (рис. 2), термического анализа, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии (рис. 3) установлено, что в пленках GeO₂—Ag⁺ при температурах 150—350 °С формируются полидисперсные частицы серебра от 5 нм (150 °С) до 30—50 нм (350 °С) (низкотемпературная фаза серебра) в результате разложения исходной соли серебра в виде аммиачного комплекса. С увеличением температуры в интервале 500—600 °С эти частицы взаимодействуют с GeO₂ с формированием фазы германата серебра Ag₂Ge₄O₉, который при тем-

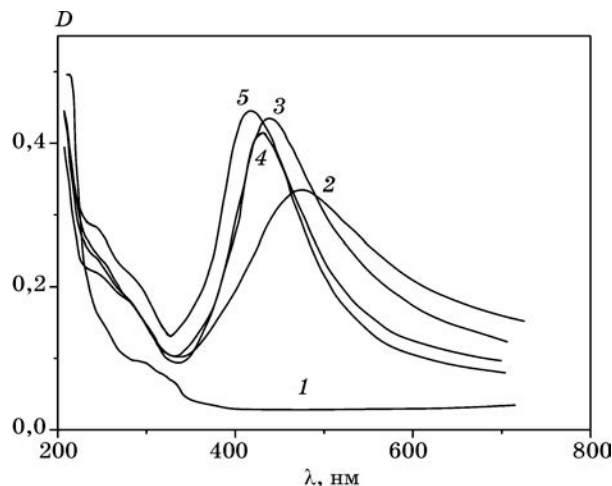


Рис. 1. ССО пленок состава (мольн. %) $90\text{GeO}_2\text{—}10\text{Ag}$, прогретых при температурах, °C:
1 — 150; 2 — 350; 3 — 500; 4 — 600; 5 — 800

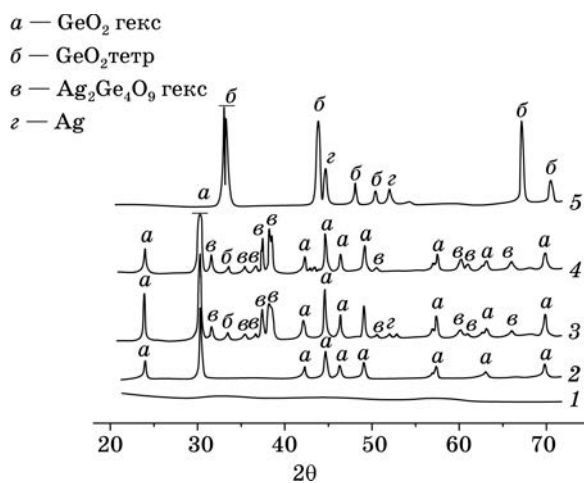


Рис. 2. Рентгенограммы ксерогеля состава $90\text{GeO}_2\text{—}10\text{Ag}$, прогретого при температурах, °C:
1 — 150; 2 — 350; 3 — 500; 4 — 600; 5 — 800

пературе выше $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ подвергается разложению на серебро и диоксид германия тетрагональной модификации [5, 10–12]. Образующиеся при этом наночастицы серебра (высокотемпературное серебро) характеризуются меньшими размерами (10–20 нм) и более узким распределением по размерам, чем низкотемпературная фаза серебра. Реализация указанного механизма формирования наночастиц серебра обеспечивает их высокую устойчивость к окислению вплоть до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

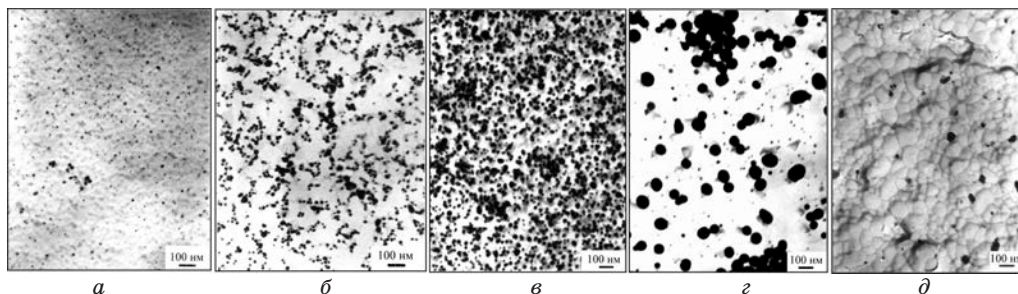


Рис. 3. ЭМ-изображения пленок $90\text{GeO}_2-10\text{Ag}$, прогретых при температурах, °C:
а — 150; б — 350; в — 500; г — 600; д — 800

Аналогичные процессы протекают и в пленках SiO_2-Ag^+ [13], что подтверждается данными оптической спектроскопии и РФА. Так, в оптических спектрах пленок SiO_2-Ag^+ (рис. 4) при температуре 350 °C появляется широкая полоса поглощения в видимой области с максимумом при 430 нм, связанная с образованием полидисперсных частиц серебра за счет разложения AgNO_3 . При дальнейшем прогреве пленок при 500 °C окраска и оптическое поглощение исчезают. После прогрева при 600 °C и выше пленки приобретают лимонно-желтую окраску, а в их ССО при 800 °C появляется интенсивная узкая симметричная полоса с $\lambda_{\text{max}} = 410$ нм, характерная для наночастиц серебра размером 10–15 нм. По данным РФА (рис. 5), в соответствующих ксерогелях, прогретых при 500–800 °C, наблюдается появление кристаллических фаз серебра и диоксида кремния — крестобалита и α -кварца. Прогрев при 800 °C ксерогелей SiO_2 , выделенных из аналогичных золь, не содержащих ионов серебра, не приводит к кристаллизации диоксида кремния, он остается аморфным.

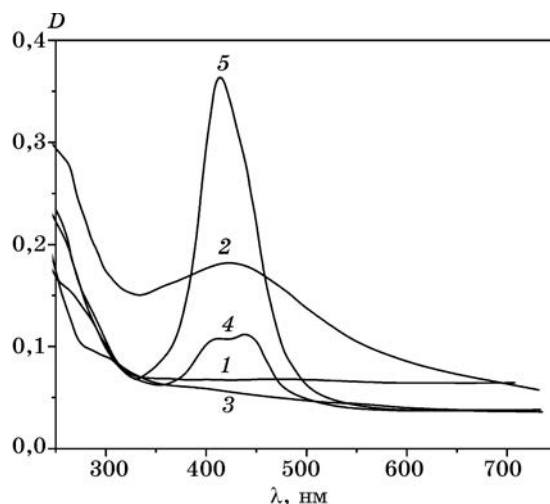


Рис. 4. ССО пленок состава (мольн. %) $90\text{SiO}_2-10\text{Ag}$, прогретых при температурах, °C:
1 — 150; 2 — 350; 3 — 500; 4 — 600; 5 — 800

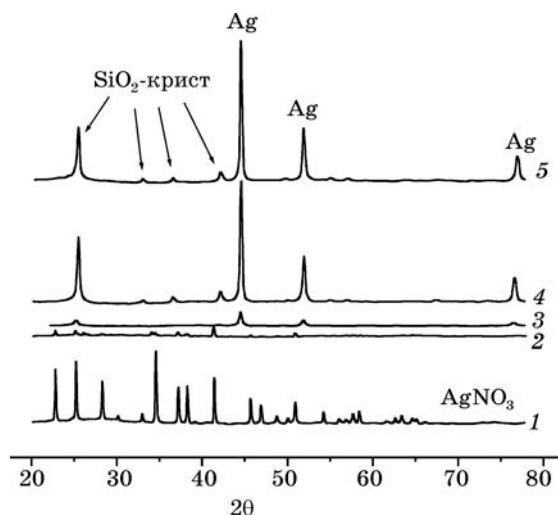


Рис. 5. Рентгенограммы ксерогелей состава $90\text{SiO}_2\text{—}10\text{Ag}$, прогретых при температурах, °C: 1 — 150; 2 — 350; 3 — 500; 4 — 600; 5 — 800

Системы $\text{GeO}_2\text{—Au}$, $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Au}$

В пленках $\text{GeO}_2\text{—Au}$ (III) и $\text{SiO}_2\text{—GeO}_2\text{—Au}$ (III) в температурном интервале 300—900 °C, в соответствии с данными оптической спектроскопии (рис. 6, а), РФА (рис. 7) и электронной микроскопии (рис. 8), образуются наночастицы золота [14]. По данным термического анализа (рис. 9), их образование при 300 °C

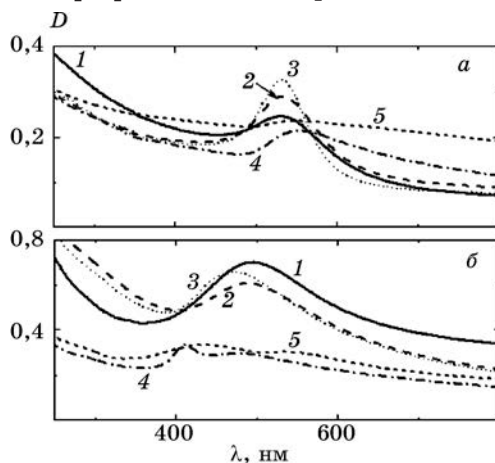


Рис. 6. ССО пленок состава (мольн. %) $95\text{GeO}_2\text{—}5\text{Au}$ (а) и $80\text{GeO}_2\text{—}15\text{Ag—}5\text{Au}$ (б). $T_{\text{отж}}$, °C: 1 — 300; 2 — 500; 3 — 700; 4 — 900; 5 — 1100

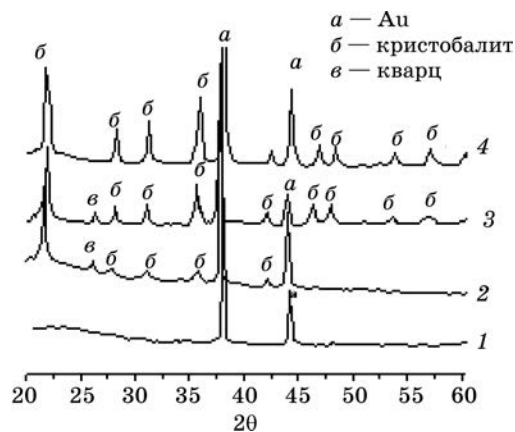


Рис. 7. Рентгенограммы ксерогелей состава $85\text{SiO}_2\text{—}14\text{GeO}_2\text{—}1\text{Au}$, прогретых при температурах, °C: 1 — 300; 2 — 700; 3 — 800; 4 — 900

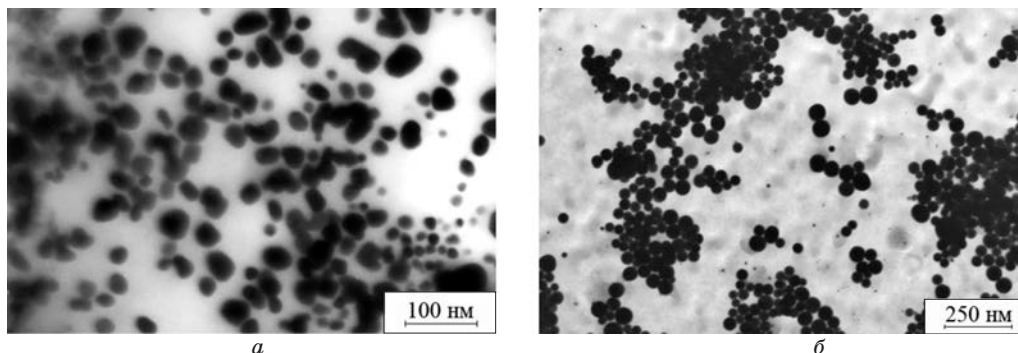


Рис. 8. ЭМ-изображения пленок состава $85\text{SiO}_2\text{—}14\text{GeO}_2\text{—}1\text{Au}$ (а, б),
прогретых при температурах, °С:
а — 300; б — 800

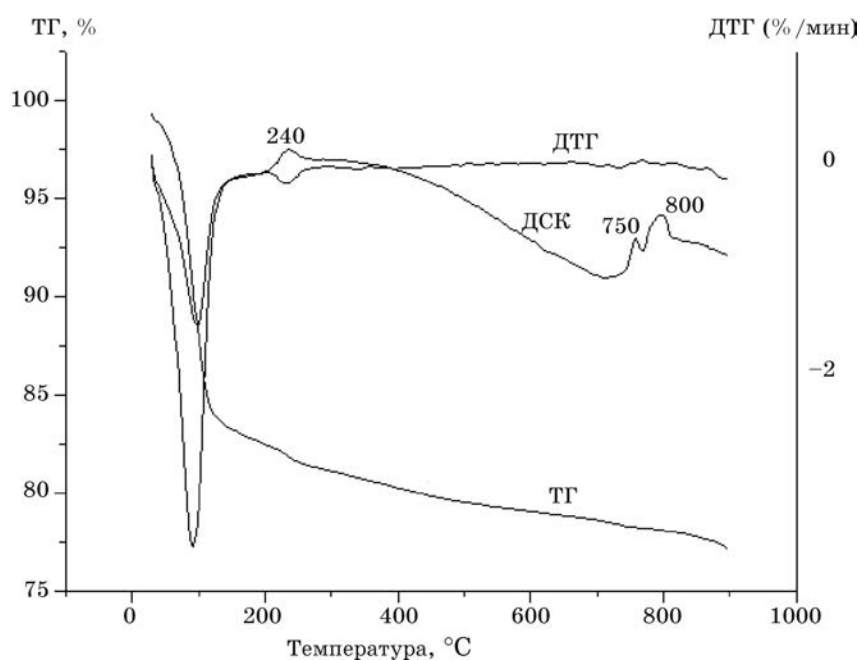


Рис. 9. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)
образцов ксерогелей состава $85\text{SiO}_2\text{—}14\text{GeO}_2\text{—}1\text{Au}$

можно связать с разложением HAuCl_4 . Размер Au-наночастиц в зависимости от температуры изменяется в пределах 10—25 нм (300 °С) до 25—50 нм (800 °С), а форма частиц — от округлой до сферической с четкой огранкой с одновременным уменьшением их полидисперсности. В связи с большей устойчивостью золотых наночастиц к окислению взаимодействия их с матрицей не происходит. Роль матрицы в этом случае заключается в стабилизации малых частиц Au и предотвращении их агрегации.

Системы $\text{GeO}_2\text{—Ag—Au}$

При совместном присутствии в пленках GeO_2 ионов серебра и золота при 300°C образуются наночастицы сплава Ag—Au , о чем свидетельствует появление в ССО широкой плазмонной полосы, которая занимает промежуточное положение ($\lambda_{\text{max}} = 470\text{ нм}$) между плазмонными полосами наночастиц индивидуальных металлов (рис. 6, б). Возникновение в ССО пленки этого же состава при $T_{\text{отж}} = 900^\circ\text{C}$ двухпиковой структуры с максимумами, характерными для плазмонного спектра поглощения индивидуальных наночастиц серебра и золота, возможно, обусловлено окислением серебра в биметаллической частице с образованием фазы германата и его термолизом. Судя по длинноволновому смещению и уширению соответствующих полос при $T_{\text{отж}} = 1100^\circ\text{C}$, эти наночастицы сохраняются, претерпевая лишь сплавление в более крупные [14].

Отметим тот факт, что формирование нанофаз серебра, золота в оксидных матрицах оказывает влияние на характер фазовых превращений, протекающих в оксидной матрице при нагревании. Это влияние для пленок GeO_2 заключается в снижении температуры кристаллизации фазы тетрагонального GeO_2 , для пленок SiO_2 — в снижении температуры образования фазы α -кварца и кристобалита.

Системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Ag, Al}_2\text{O}_3\text{—Au}$

В пленках $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Ag}^+$ независимо от температуры отжига вплоть до 900°C не формируется фаза серебра: в ССО отсутствует полоса плазмонного поглощения, характерная для наночастиц Ag , а, по данным РФА, ксерогели, полученные из соответствующего золя, рентгеноаморфны. Можно предположить, что ионы серебра уже на стадии формирования пленок ($150\text{—}300^\circ\text{C}$) взаимодействуют с матрицей, встраиваясь в решетку оксида алюминия по механизму ионного обмена с образованием прочных связей Al—O—Ag [15], которые не позволяют выделить серебру в виде отдельной фазы при последующем прогреве. Такое предположение подтверждается также данными термического анализа ксерогелей Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Ag}^+$ (с 10 мольн. % серебра), проведенного на воздухе в интервале температур $100\text{—}900^\circ\text{C}$. Дериватограммы этих образцов идентичны и обнаруживают только эндоэффекты в области температур $245\text{—}255^\circ\text{C}$ и $300\text{—}320^\circ\text{C}$, обусловленные соответственно удалением химически связанной воды и разложением азотной кислоты, используемой в качестве пептизатора для получения оксидного золя. При легировании пленок Al_2O_3 золотом, в отличие от серебра, в температурном интервале $300\text{—}900^\circ\text{C}$ наблюдается образование наночастиц золота, размер которых с ростом температуры незначительно увеличивается.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА Eu -СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

Ранее обнаружено многократное увеличение интенсивности люминесценции ионов европия в пленках GeO_2 с содержанием Eu^{3+} 10—15 мольн. % и Ag^+ 10—20 мольн. % после прогрева на воздухе при температурах $650\text{—}750^\circ\text{C}$ и

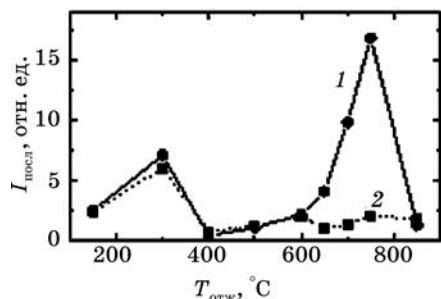


Рис. 10. Зависимости интегральной интенсивности люминесценции Eu^{3+} от температуры прогрева для пленок составов: $70\text{GeO}_2-20\text{Eu}_2\text{O}_3-10\text{Ag}$ (1) и $80\text{GeO}_2-20\text{Eu}_2\text{O}_3$ (2) при $\lambda_{\text{в}} = 280$ нм

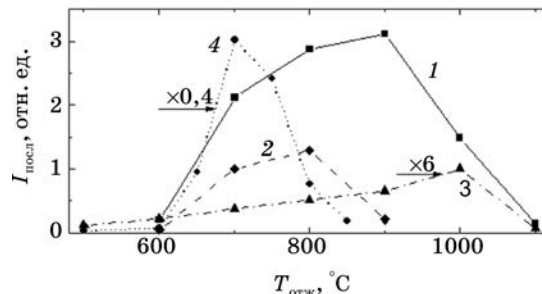


Рис. 11. Зависимость интегральной интенсивности люминесценции Eu^{3+} от температуры прогрева для пленок составов: $79,7\text{GeO}_2-10\text{Eu}_2\text{O}_3-10\text{Ag}-0,3\text{Au}$ (1); $69,4\text{GeO}_2-15\text{Eu}_2\text{O}_3-15\text{Ag}-0,6\text{Au}$ (2); $70\text{GeO}_2-10\text{Eu}_2\text{O}_3-15\text{Ag}-5\text{Au}$ (3); $75\text{GeO}_2-10\text{Eu}_2\text{O}_3-15\text{Ag}$ (4). $\lambda_{\text{в}} = 280$ нм

возбуждении светом с $\lambda = 280$ нм (рис. 10) [14, 16]. Заметим, что активация пленок GeO_2-Ag^+ ионами Eu^{3+} вследствие их конкуренции с серебром за образование фазы германата усложняет процессы, протекающие в пленках при прогреве, однако особенности химических превращений в них с температурой не изменяются [16]. С учетом результатов, представленных в первом разделе статьи, можно предположить, что наблюдаемый эффект увеличения интенсивности люминесценции ионов европия при $600^\circ\text{C} < T_{\text{отж}} < 800^\circ\text{C}$ обусловлен окислением высокотемпературного серебра, образующегося в результате термического разложения германата серебра. При этом, по-видимому, формируется значительная доля изолированных ионов серебра и олигомерных кластеров Ag_m^{n+} на поверхности серебряных наночастиц, которые их стабилизируют, и одновременно реализуются химические связи $\text{Eu}-\text{O}-\text{Ag}$. Это позволяет добиться в указанном интервале температур высокого (близко к 100 %) квантового выхода передачи электронных возбуждений редкоземельному активатору от ионов и олигомерных кластеров серебра. Подчеркнем, что при полном окислении наночастиц серебра в пленках ($T_{\text{отж}} > 800^\circ\text{C}$) эффект увеличения интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} не наблюдается.

Увеличение интенсивности люминесценции ионов европия наблюдается и в пленках GeO_2 , легированных серебром и золотом (рис. 11) [14]. При этом установлено, что даже небольшие добавки золота (0,3 мольн. %) существенно изменяют люминесценцию европия и сдвигают температурную область появления эффекта до $T_{\text{отж}} = 800-900^\circ\text{C}$.

Ниже представлены экспериментальные результаты исследования влияния природы матрицы на спектрально-люминесцентные свойства пленок $\text{GeO}_2-\text{Eu}_2\text{O}_3-\text{Ag}-\text{Au}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3-\text{Ag}-\text{Au}$ в зависимости от условий их термообработки. Использование матрицы Al_2O_3 обусловлено тем, что в ней не формируются наночастицы серебра и, соответственно, не будут образовываться центры, которые влияют на увеличение интенсивности люминесценции ионов европия.

В данном исследовании пленки формировали, как описано в первом разделе статьи, а Eu(III) вводили в оксидные золи перед добавлением растворов солей благородных металлов в виде раствора $\text{Eu(NO}_3)_3$ (в случае пленок на основе золя Al_2O_3) или тартратного комплекса $\text{Eu}^{3+}-\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ (в случае пленок на основе золя GeO_2). Спектры люминесценции (СЛ) и ее возбуждения (СВЛ) регистрировали на спектрофлуориметре СДЛ-2. СЛ записывали при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{в}} = 280$ нм, а СВЛ — при длине волны регистрации $\lambda_{\text{р}} = 615$ нм. Все спектральные измерения проведены при $T = 298$ К.

В работе изучали пленки следующих составов (мольн. %):

74,7 GeO_2 —10,0 Eu_2O_3 —15,0 Ag —0,3 Au (образец Ge1);

74,0 GeO_2 —10,0 Eu_2O_3 —15,0 Ag —1,0 Au (образец Ge2);

74,7 Al_2O_3 —10,0 Eu_2O_3 —15,0 Ag —0,3 Au (образец Al1);

74,0 Al_2O_3 —10,0 Eu_2O_3 —15,0 Ag —1,0 Au (образец Al2).

Спектроскопическое исследование показало, что в спектрах исходных пленок Ge1 и Ge2 наблюдается одна четко выраженная полоса поглощения с максимумом при 470 нм (рис. 12, *a—б*). Такое положение максимума свидетельствует о том, что в пленках при температуре 300 °С происходит формирование сплава Ag—Au в результате термического разложения солей серебра и золота [17, 18]. При этом более высокому содержанию золота (а следовательно, и сплава Ag—Au) в образце соответствует более интенсивная полоса поглощения. После отжига при 700 °С в ССО пленок Ge1 и Ge2 присутствует полоса поглощения с максимумом при 430—435 нм, положение которой при последующем прогреве сдвигается в длинноволновую область до 440—455 нм (800 °С) и 475—500 нм (900 °С) при значительном уменьшении интенсивности. Наблюдаемый сдвиг максимума поглощения в коротковолновую область с 470 нм (300 °С) до 430—435 нм (700 °С) можно объяснить тем, что с увеличением температуры происходит разрушение биметаллического сплава: серебро окисляется и взаимодействует с оксидной матрицей, а затем при 700 °С появляется вновь в результате терморазложения германата серебра. Наночастицы золота, по-видимому, окислению не подвергаются, но полоса плазмонного поглощения наночастиц золота из-за низкой интенсивности не видна в спектрах описываемых пленок. При дальнейшем прогреве при 800 °С происходит взаимодействие наночастиц серебра и золота с образованием сплава Ag—Au , что приводит к монотонному длинноволновому сдвигу полосы поглощения. Наблюдаемое падение интенсивности поглощения при 900 °С можно связать с частичным окислением серебра.

Тот факт, что в пленках Ge1 и Ge2 в интервале температур 300—700 °С могут протекать химические взаимодействия, косвенно подтверждается данными ЭМ-исследования и рентгенофазового анализа. На ЭМ-снимках пленок Ge1 и Ge2 в зависимости от температуры видны существенные изменения в их морфологии и дисперсности по сравнению с исходными пленками. Так, в пленках Ge1 и Ge2, прогретых при 300 °С, наблюдается большое количество частиц размером 3—7 нм, которые можно отнести к частицам сплава Ag—Au , регистрируемого методом оптической спектроскопии при этой температуре. После прогрева при 500 °С в пленках наблюдается появление агрегатов, которые разрушаются при температуре 700 °С с образованием частиц размером 5—10 нм. После дальнейшего прогрева в пленках присутствуют частицы размером

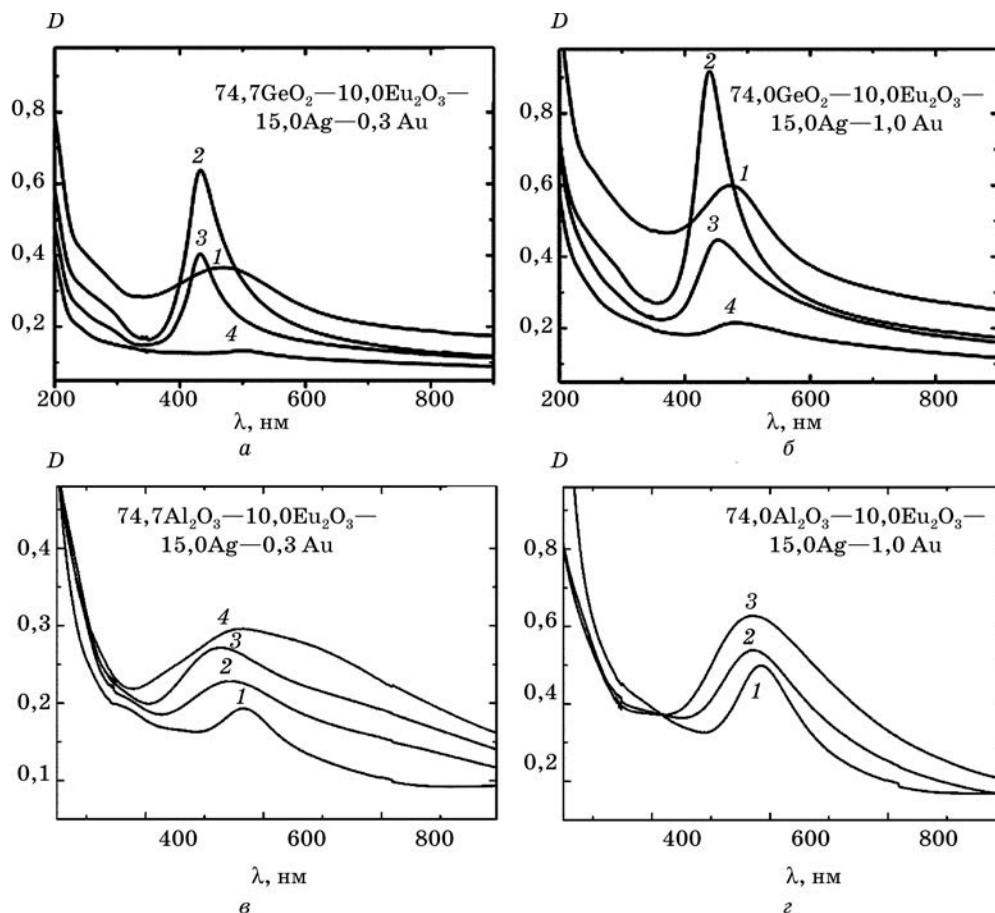


Рис. 12. ССО пленок Ge1 (а), Ge2 (б), Al1 (в) и Al2 (г), прогретых при температурах, °C:
1 — 300; 2 — 700; 3 — 800; 4 — 900

10—20 нм (800 °C) и 10—40 нм (900 °C). При температуре 500 °C происходит также усложнение рентгенограмм соответствующих ксерогелей. Рентгенограммы содержат помимо рефлексов, которые с одинаковой вероятностью можно приписать серебру, золоту или сплаву Ag—Au (вследствие идентичности параметров решетки этих металлов), ряд линий, наиболее интенсивные из которых характеризуются $2\theta = 33,10, 35,45, 36,57, 37,10, 37,60$ и которые вследствие близости структурных параметров можно отнести к германатам серебра и европия.

В ССО пленок Al1 и Al2 присутствуют полосы поглощения с максимумами при 560 (Al1) и 580 (Al2) нм, характерные для наночастиц золота (рис. 12, в—г), т. е. образования сплава Ag—Au не наблюдается. При дальнейшем прогреве в диапазоне 700—900 °C во всех спектрах регистрируется полоса, характерная для наночастиц золота ($\lambda_{\max} = 530—570$ нм), лишь незначительно меняется положение максимума.

По данным РФА, в ксерогеле Al1, прогревом при 300, 500 и 700 °С, присутствует только фаза золота, а при температурах 800—900 °С появляются дополнительные рефлексы, характерные для алюмината европия EuAlO_3 . По данным ЭМ-исследования, в исходных пленках Al1 и Al2, прогретых при 300 °С, присутствуют частицы размером 3—12 нм, которые после прогрева при 500 °С имеют размеры от 5 до 30 нм. Дальнейшая термообработка при 700—900 °С приводит к росту их размеров и уменьшению количества. С учетом данных оптической спектроскопии можно заключить, что в случае образцов Al1 и Al2 при всех температурах прогрева мы наблюдаем частицы золота.

На рис. 13 представлены СЛ и СВЛ пленок Ge1 и Ge2 при разных температурах прогрева. Видно, что интенсивность люминесценции обеих пленок меняется немонотонно: с увеличением температуры прогрева от 300 до 800 °С возрастает, а после прогрева при 900 °С снижается. Наиболее выраженный эффект наблюдается для пленки Ge2, прогретой при 800 °С, для которой интен-

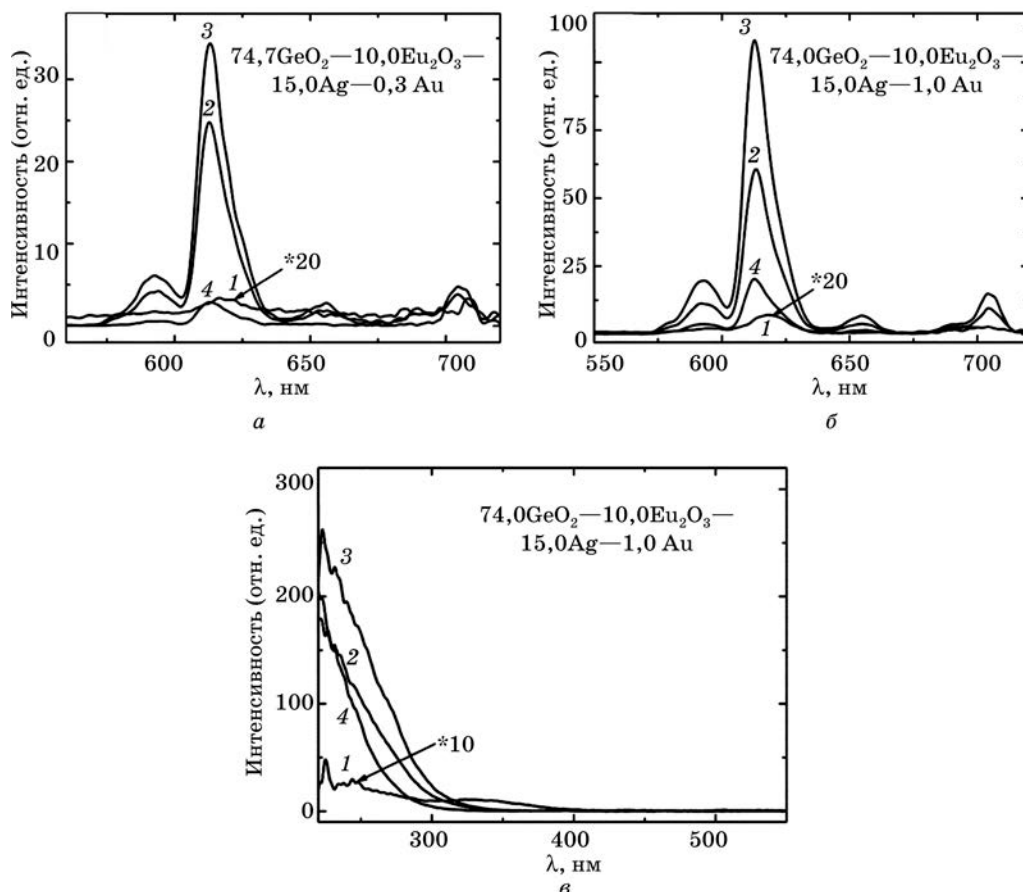


Рис. 13. Спектры люминесценции (а, б) и ее возбуждения (в) для пленок Ge1 и Ge2 в зависимости от температуры прогрева, °С: 1 — 300; 2 — 700; 3 — 800; 4 — 900

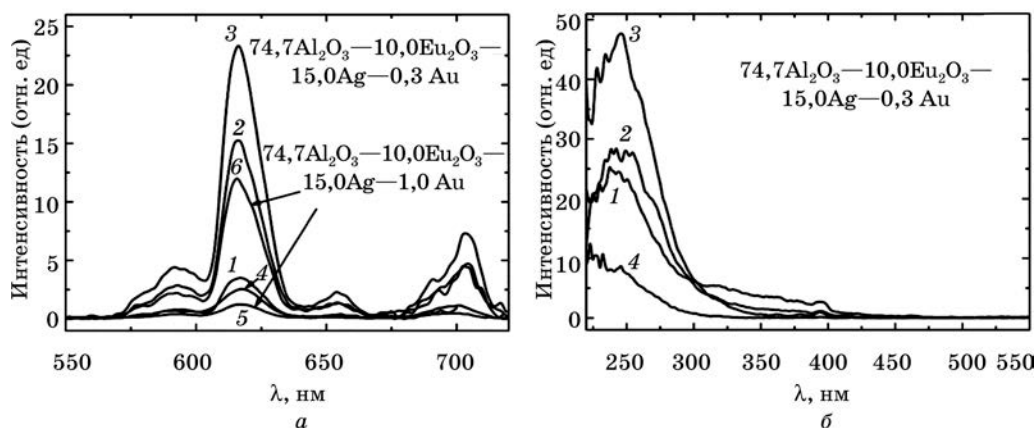


Рис. 14. Спектры люминесценции (а) и ее возбуждения (б) для пленки Al1 в зависимости от температуры прогрева, °С: 1 — 300; 2 — 700; 3 — 800; 4 — 900. Кривые 5 и 6 соответствуют спектру люминесценции пленки Al2, прогретой соответственно при 300 и 800 °С

сивность люминесценции возрастает почти на два порядка по сравнению с исходным образцом. В СВЛ этих пленок при температурах 700—800 °С регистрируется значительное уширение и многократное увеличение интенсивности ультрафиолетовой полосы возбуждения (в области $\lambda = 250$ нм).

В СЛ пленок Al1 и Al2 не наблюдается ярко выраженной зависимости интенсивности люминесценции от температуры прогрева (рис. 14): небольшой рост характерен для температуры 800 °С, при этой же температуре несколько возрастает интенсивность ультрафиолетовой полосы возбуждения в спектре СВЛ. Отметим факт, что в случае матрицы оксида алюминия более интенсивная люминесценция характерна для пленки с меньшим содержанием золота (Al1).

Из изложенных выше результатов можно заключить, что природа оксидной матрицы определяет характер процессов, протекающих в пленках $\text{GeO}_2-\text{Eu}_2\text{O}_3-\text{Ag}-\text{Au}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3-\text{Ag}-\text{Au}$ при термообработке на воздухе, и таким образом оказывает существенное влияние на оптические свойства изучаемых пленок. В пленках на основе GeO_2 при температуре 300 °С образуются частицы биметаллического сплава $\text{Ag}-\text{Au}$, серебро которого в процессе прогрева при 500—700 °С окисляется и взаимодействует с матрицей с образованием фазы германата с последующим ее термолизом. После прогрева при 800 °С складываются условия, при которых в пленке вновь образуются частицы сплава $\text{Ag}-\text{Au}$, но уже начинается окисление серебра на поверхности или в объеме этих частиц. Поскольку при этой температуре наблюдается значительное увеличение интенсивности люминесценции ионов европия, то можно предположить, что в этих условиях формируются сложные оптические центры, включающие ионы Eu^{3+} , ионы Ag^+ и олигомерные кластеры серебра Ag_m^{n+} , расположенные на поверхности наночастиц сплава $\text{Ag}-\text{Au}$. Особенностью таких центров является эффективная внутрицентровая сенсibilизация люминесценции Eu(III) образующимися олигомерными кластерами. В пленках на основе Al_2O_3 ионы серебра прочно связываются с оксидной матрицей, поэтому при всех температурах прогрева в пленках присутствуют только наночастицы золота. Это приводит к тому, что

образования сложных Eu—Ag_m^{n+} оптических центров, ответственных за эффективную сенсibilизацию люминесценции европия, не происходит.

Влияние наночастиц золота на люминесценцию Eu^{3+} в пленках Al1 и Al2 может проявляться, с одной стороны, в тушении люминесценции путем безызлучательного переноса возбуждения от редкоземельных ионов на металл, а с другой — в увеличении вероятности их оптических переходов. Наблюдаемые изменения в спектроскопическом поведении европия при увеличении температуры прогрева определяются соотношением этих двух процессов. Учитывая тот факт, что для пленки с большим содержанием золота (Al2) характерна более низкая интенсивность люминесценции (см. рис. 14), можно предполагать, что вклад в интенсивность люминесценции ионов европия безызлучательного переноса возбуждения на металл превалирует над вкладом от увеличения вероятности оптических переходов.

Представленные в статье результаты позволяют заключить, что процессы формирования и свойства (спектрально-люминесцентные, размер частиц, распределение по размерам, устойчивость к окислению) наночастиц серебра и золота в тонкопленочных оксидных системах GeO_2 , SiO_2 и Al_2O_3 при термическом воздействии на воздухе в значительной степени определяются химической природой оксидной матрицы.

В пленках на основе GeO_2 и SiO_2 в интервале температур 500—600 °C происходит взаимодействие серебра с оксидной матрицей с формированием фаз германата и (или) силиката серебра и их последующее терморазложение при температуре выше 700 °C. При этом образуются практически монодисперсные наночастицы серебра (10 нм), устойчивые к окислению. В пленках Al_2O_3 наночастицы серебра не образуются в широком интервале температур (300—800 °C) в результате образования уже на стадии получения пленок прочных связей Al—O—Ag , не позволяющих серебру выделиться в виде отдельной фазы при последующем прогреве.

Формирование наночастиц золота наблюдается во всех исследуемых оксидных матрицах за счет термического разложения HAuCl_4 . Вследствие их устойчивости к окислению они не взаимодействуют с матрицей, а роль матрицы заключается в стабилизации малых частиц золота и предотвращении их агрегации.

Показано, что формирование металлических наночастиц в оксидных пленках влияет на структурно-фазовые превращения самой матрицы, снижая температуру кристаллизации соответствующих оксидов.

Исследование спектрально-люминесцентных свойств Eu -содержащих тонкопленочных оксидных систем с серебром и золотом показало, что в пленках GeO_2 , прогретых при 800 °C, наблюдается эффективная сенсibilизация люминесценции ионов европия, что связано с формированием при этой температуре сложных оптических центров, включающих ионы европия, простые ионы серебра и олигомерные кластеры серебра Ag_m^{n+} , расположенные на поверхности наночастиц сплава Ag—Au . В пленках на основе Al_2O_3 серебро прочно связывается с матрицей и образования оптических центров, ответственных за эффективную сенсibilизацию люминесценции ионов Eu^{3+} , как в случае пленок GeO_2 , не происходит.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балыгин И. Е. // Кристаллография. 1961. Т. 6, вып. 5. С. 727.
2. Altamirano-Juarez D. C., Carrera-Figueiras C., Garnica-Romo M. G. et al. // J. Phys. Chem. Sol. 2001. Vol. 62, № 11. P. 1911.
3. Garnica-Romo M. G., Yanez-Limon J. M., Gonzalez-Hernandez J. et al. // J. Sol-Gel Sci. Techn. 2002. Vol. 24, № 2. P. 105.
4. Bokshits Yu. V., Potapenko L. T., Serezhkina S. V., Shevchenko G. P. // Materials Science. 2002. Vol. 20, № 4. P. 101.
5. Сereжкина С. В., Потапенко Л. Т., Бокшиц Ю. В. и др. // Физ. и химия стекла. 2003. Т. 29, № 5. С. 673.
6. Selvan S. T., Hayakawa T., Nagami M. // J. Phys. Chem. B. 1999. Vol. 103. P. 7064.
7. Nabika H., Deki S. // Eur. Phys. J. D. 2003. Vol. 24. P. 369.
8. Almeida R. M., Marques A. C. // The 13th Int. Workshop on Sol-Gel Science and Technology. Los Angeles, 2005. P. 143.
9. Pivin C., Sendova-Vassileva M., Lagarde G. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. Vol. 39. P. 2955.
10. Serezhkina S. V., Shevchenko G. P., Rakhmanov S. K. // Superlattices and Microstructures. 2004. Vol. 36, № 4. P. 47—54.
11. Сereжкина С. В., Шевченко Г. П., Рахманов С. К. Формирование наночастиц серебра в пленках диоксида германия золь-гель методом // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст., посвящ. 25-летию НИИ ФХП БГУ / Под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2003. С. 168—178.
12. Serezhkina S. V., Tyavlovskaya E. A., Shevchenko G. P., Rakhmanov S. K. // J. Non-Cryst. Solids. 2005. Vol. 351, № 1. P. 35.
13. Shevchenko G. P., Vashchenko S. V., Bokshits Yu. V., Rakhmanov S. K. // J. Sol-Gel Sci. Techn. 2008. Vol. 45, № 2. P. 143—149.
14. Малашкевич Г. Е., Шевченко Г. П., Сereжкина С. В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2006. Т. 70, № 11. С. 1662.
15. She X., Flytzani-Stephanopoulos M. // J. Catal. 2006. Vol. 237. P. 79.
16. Малашкевич Г. Е., Шевченко Г. П., Сereжкина С. В. и др. // ФТТ. 2007. Т. 49, вып. 10. С. 1804—1814.
17. Link S., Wang Z. L., El-Sayed M. A. // J. Phys. Chem. 1999. Vol. 103. P. 3529.
18. Han S. W., Kim Y., Kim K. // J. Colloid and Interface Sci. 1998. Vol. 208. P. 272.