

На правах рукописи

Шахгильдян Георгий Юрьевич

**Фосфатные стекла, активированные
наночастицами металлов и ионами
редкоземельных элементов**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2015 год

Работа выполнена на кафедре химической технологии стекла и ситаллов
Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Сигаев Владимир Николаевич,
заведующий кафедрой химической технологии
стекла и ситаллов
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент
Козюхин Сергей Александрович,
ведущий научный сотрудник лаборатории химии
координационных полиядерных соединений
Институт общей и неорганической химии
имени Н. С. Курнакова РАН

кандидат химических наук,
Малахо Артем Петрович,
ведущий научный сотрудник химического
факультета
Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова

Ведущая организация: акционерное общество «Лыткаринский завод
оптического стекла»

Защита состоится «14» декабря 2015 г. в 10 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.204.12 при РХТУ им. Д. И. Менделеева
(125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре
РХТУ им. Д. И. Менделеева и на официальном сайте РХТУ
им. Д. И. Менделеева. Автореферат диссертации размещен на официальном
сайте РХТУ им. Д. И. Менделеева и на официальном сайте ВАК.

Автореферат диссертации разослан «_____» _____ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.204.12

Н. А. Макаров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Важным вектором развития современного оптического материаловедения является разработка материалов на основе многокомпонентных оксидных стекол, активированных наночастицами металлов, и подходов к их локальному структурному модифицированию под действием лазерного излучения. Подобные комплексные решения, находящиеся на стыке химической технологии и физики конденсированных сред, открывают путь к созданию новых материалов для сенсорики, нанофотоники и интегральной оптики.

Стекла, активированные наночастицами металлов, демонстрируют уникальные нелинейно-оптические и спектрально-люминесцентные свойства, связанные с состояниями на границе диэлектрик – металл. В таких материалах ярко выражены размерные эффекты наночастиц металлов, а также проявляется электродинамический эффект поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Наиболее привлекательными металлами с точки зрения применения в устройствах фотоники являются золото, серебро и медь в силу того, что ППР этих металлов легко возбуждается и лежит в видимой области оптического спектра. Использование в стеклах металлических частиц с размерами менее 2-3 нм в качестве сенситизаторов редкоземельных активаторов перспективно для создания более эффективных лазерных сред.

Прогресс в области лазерной техники позволяет осуществлять более широкое использование лазеров для обработки стекол с целью создания активных плазмонных структур со специальными нелинейно-оптическими и спектрально-люминесцентными свойствами. Для получения локальных структур в объеме стекла перспективным является применение методик облучения пучком фемтосекундного лазера, приводящих к процессам многофотонного поглощения и формированию металлических наночастиц. Подобные методики открывают путь к созданию плазмонных волноводов для интеграции оптических и электронных устройств, а также возможности сверхплотной записи информации в стекле посредством формирования точечных люминесцентных структур.

Цель работы. Разработка методики синтеза оптически однородных фосфатных стекол, допированных наночастицами металлов. Выявление возможностей модифицирования структуры допированных стекол лазерным излучением и управления их нелинейно-оптическими и спектрально-люминесцентными свойствами. Установление взаимосвязи между нелинейно-оптическими, спектрально-люминесцентными свойствами стекол и условиями формирования металлических наночастиц в объеме стекла под действием термообработки и лазерного излучения.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

1. Разработка методики и синтез оптически однородных фосфатных стекол, допированных золотом, серебром и медью, в тиглях малого объема.
2. Изучение влияния условий термообработки на спектрально-люминесцентные свойства фосфатных стекол с золотом.
3. Выявление зависимости нелинейно-оптических свойств фосфатных стекол, допированных золотом, от условий термообработки.
4. Установление механизма взаимодействия наночастиц золота с ионами Eu^{3+} при возбуждении люминесценции фосфатных стекол.
5. Разработка методики и оптимальных режимов лазерного облучения фосфатных стекол с целью локального модифицирования структуры стекла, и выделения металлических наночастиц в объеме.
6. Разработка методики получения микрошариков с модами шепчущей галереи (МШГ) на основе фосфатных стекол и инициирования эффекта МШГ в зависимости от состава и размера микрошариков.

Научная новизна работы: Описан механизм и определена температурная зависимость рекомбинационной люминесценции наночастиц золота в фосфатном стекле, установлено влияние наночастиц золота на увеличение интегральной интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} . Показано образование двух типов оптических центров ионов Eu^{3+} , различающихся кинетикой затухания люминесценции в переходах ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$. Описан процесс одновременного формирования наночастиц серебра и золота в фосфатном стекле.

Впервые наблюдалось модифицирование структуры фосфатного стекла, допированного наночастицами золота, под действием лазерного УФ излучения, приводящее к структурному ограничению диффузии золота. Показана возможность выделения наночастиц золота, серебра и меди в объеме фосфатного стекла и формирования трехмерных структур непосредственно под действием излучения фемтосекундного лазера без дополнительной термообработки.

Практическая значимость работы: Разработана методика синтеза оптически однородных стекол на основе калиевоалюмофосфатной системы, содержащей металлические наночастицы и ионы РЗЭ, характеризующихся спектрально-люминесцентными свойствами, перспективными для лазерного модифицирования в разработках новых интегрально-оптических и лазерных устройств.

Предложены методики создания с помощью фемтосекундного лазерного излучения областей (линий, решеток, разветвителей), в которых сформированы наночастицы металлов, для нужд нанопотоники и плазмоники, а также реализации возможности сверхплотной записи информации в стекле.

Разработана методика получения стеклянных микрошариков, активированных металлическими частицами, перспективных для создания поверхностных оптических сенсоров, основанных на сдвиге полос МШГ.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на ряде международных и всероссийских конференций и конкурсов: Международная конференция молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2013 г.), «III Международная конференция по химии и химической технологии» (Ереван, Армения, 2013 г.), International Conference on Coherent and Nonlinear Optics/Lasers, Applications and Technologies (Москва, 2013 г.), «The 8th International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts and the International Conference on Phosphate Glasses» (Пардубице, Чешская Республика, 2014 г.), Научно-техническая конференция «Оптико-электронные комплексы наземного и космического базирования» (Лыткарино, 2014 г.), 13-я Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-,

оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (Саранск, 2014 г.), IV Международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь-Россия-Украина (НАНО-2014)» (Минск, Республика Беларусь, 2014 г.), «The 7th International Conference on Photonics, Devices and Systems» (Прага, Чешская Республика, 2014 г.), «9th International Conference on f-elements» (Оксфорд, Великобритания, 2015 г.).

По теме диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК (одна в российском журнале, две – в международных). Подана заявка на патент РФ «Способ получения бесцветного фосфатного стекла, содержащего золото».

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (грант 14.Z50.31.0009) и РФФИ (проект 13-03-01018 и 14-03-31587).

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, общих выводов и списка используемой литературы. Общий объем диссертации – 141 страница машинописного текста, включая 58 рисунков, 5 таблиц и библиографию, содержащую 130 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведено обоснование актуальности диссертационной работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** обобщены современные представления о новых тенденциях в области оптического материаловедения, свойствах и особенностях синтеза стекол, содержащих металлические наночастицы. Описаны механизмы взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения со стеклами и приведены современные результаты по модификации структуры и выделению металлических частиц в объеме стекла с помощью лазеров.

Во **второй главе** изложена методика синтеза фосфатных стекол, активированных металлическими частицами и ионами РЗЭ, методика локального лазерного облучения образцов стекол и получения стеклянных микрошариков, описаны методы исследования структуры и свойств синтезированных стекол.

Для синтеза стекол применялись технологические решения, используемые в оптическом стекловарении. Особенностью разработанной методики синтеза фосфатных стекол с золотом являлся способ приготовления шихты. Золото вводилось через заранее синтезированный золь наночастиц золота, подготовленные компоненты сухой шихты – оксид кремния и оксид олова, смешивали с золею и выпаривали в муфельной печи при температуре 125 °С в течение 1 ч до образования однородной сухой массы. Последующая операция получения жидкой шихты заключалась в постепенном добавлении сухой части шихты к ортофосфорной кислоте при непрерывном перемешивании смеси. Разработанный метод позволил получать бесцветные оптически однородные образцы стекла в тиглях малого объема.

Варка стекла велась при 1400 °С с механическим перемешиванием стекломассы. Стекломасса вырабатывалась в предварительно подогретую металлическую форму, отжиг проводился при 400 °С, с последующим охлаждением со скоростью 2,5 град./ч. Для изучения зависимости свойств синтезированных стекол от температуры обработки на полученных бесцветных образцах с золотом и серебром был проведен анализ их кристаллизационных свойств политермическим методом в специально сконструированной градиентной печи.

В качестве матрицы стекла было выбрано модифицированное лазерное стекло составов (55,0/60,0/65,0)P₂O₅ – 4,1B₂O₃ – 8,5Al₂O₃ – 10,7BaO – (18,5/13,5/8,5)K₂O – 2,2SiO₂ – 1,0SnO₂ мас.%, обозначенное кодами P55, P60 и P65 соответственно. Добавки металлов вводились в состав сверх ста процентов. Из полученных стекол отбирались оптически однородные фрагменты, в которых свиля и пузыри отсутствовали.

Для облучения образцов применялись: наносекундный Nd-YAG лазер с длиной волны излучения 266 нм, энергией импульса в 15 мкДж, длительностью импульса 6 нс и частотой следования 10 Гц; иттербиевый волоконный регенеративный усилитель ТЕТА с длиной волны излучения 1030 нм, энергией импульса до 110 мкДж, длительностью импульса 300 фс и частотой следования импульсов до 100 кГц; иттербиевый твердотельный лазер ТЕМА с длиной волны излучения 1050 нм, формирующий пачки из 500 импульсов с частотой

следования до 1 кГц и максимальной частотой следования импульсов в пачке равной 70 МГц.

Для получения стеклянных микрошариков разработана методика, включающая в себя варку и выработку стекла в виде чипов, помол чипов в мельнице Retch PM 100, классификацию порошка мокрым рассевом на машине Retch AS 200, оплавление порошка в пламени модернизированной ацетиленовой горелки, классификацию полученных микрошариков и визуальный контроль качества посредством оптического микроскопа.

Дифференциально-сканирующая калориметрия исследуемых стекол проводилась на калориметре STA 449 F3 Jupiter Netzsch, рентгенофазовый анализ на дифрактометре Bruker D2 PHASER, спектры комбинационного рассеяния (КР) были записаны с помощью конфокального спектрометра Jobin-Yvon Labram, спектры поглощения на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 и микроспектрофотометре CRAIC 20/30 PV. Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции регистрировались на спектрофлуориметре СДЛ-2. Оптическая микроскопия проводилась на микроскопе Olympus BX 51, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) на микроскопе FEI Tecnai G2 F20. Нелинейный показатель преломления стекла определялся методикой Z-сканирования на длине волны возбуждающего излучения 515 и 1030 нм.

В **третьей главе** приведены результаты исследований и их анализ.

В разделе 3.1 изучен механизм формирования металлических наночастиц в фосфатных стеклах и влияние температуры обработки на спектрально-люминесцентные и нелинейно-оптические свойства стекла. Анализ спектров поглощения образца стекла состава Р60-Аu (0,01 мас.% Au) в диапазоне температур 340-440 °С (существенно ниже $T_g = 516$ °С по данным ДСК), продемонстрировал рост полосы при 2,3 эВ (539 нм), связанной с проявлением эффекта ППР, характеризующей формирование и рост наночастиц золота в объеме стекла (рис. 1а).

Анализ спектров люминесценции термообработанных образцов стекла Р60-Аu показал наличие широкополосной рекомбинационной люминесценции при 2,25 эВ (550 нм) (рис. 1б). Обработка при 340 °С приводит к увеличению

интенсивности люминесценции более чем в 16 раз по сравнению с исходным стеклом, дальнейшее увеличение температуры приводит к ее ослаблению.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что до термической активации золото в стекле находится в виде ионов, не проявляющих эффекта ППР. Обработка стекла при температурах много ниже T_g приводит к образованию наночастиц с размерами до 3 нм и проявлению интенсивной люминесценции, вызванной излучательной рекомбинацией формирующихся при возбуждении в УФ диапазоне электронов в sp-зоне проводимости и дырок в валентной d-зоне наночастиц золота.

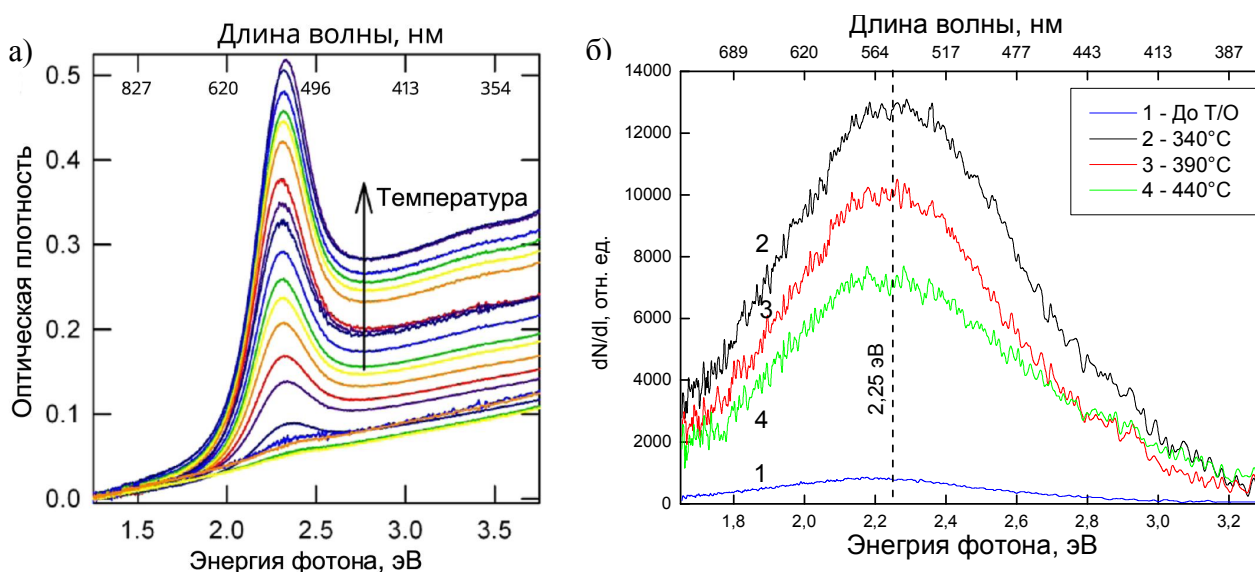


Рис. 1 – а) Спектры поглощения и б) люминесценции ($\lambda_{\text{воз.}}=280$ нм) образца стекла Р60-Аu, термообработанного от 340 до 440 °С в течение 3 ч. Толщина образца – 1,5 мм

Повышение температуры обработки стекла приводит к увеличению размеров наночастиц золота, появлению и росту интенсивности полосы ППР и ослаблению люминесценции. Обработка до 365 °С ведет к резкому увеличению размеров частиц и выражается в сдвиге максимума ППР в красную область. При дальнейшем увеличении температуры рост наночастиц замедляется. Согласно расчетам, оценивающим уширение спектральной полосы ППР, размер сформированных наночастиц при термообработке изменяется от 3,2 до 6,3 нм, что хорошо согласуется с данными электронной микроскопии (рис. 2). Наблюдаемая зависимость люминесценции от температуры термообработки разработанных

фосфатных стекол делает их перспективным материалом для применения в люминесцентных датчиках температуры повышенной чувствительности.

Исследование нелинейно-оптических свойств образца стекла Р60-Аu, термообработанного при 430 и 450 °С в течение 3 ч, методом Z-сканирования на длине волны $\lambda=1030$ и 515 нм, позволило впервые определить зависимость изменения значения нелинейного показателя преломления от температуры обработки в фосфатных стеклах с золотом. Для длины возбуждения 1030 нм значение n_2 составило $14,7 \cdot 10^{-14}$ СГСЭ и не зависело от температуры обработки, в то время как для длины возбуждения 515 нм, лежащей в области ППР наночастиц золота, значение n_2 увеличилось от $8,2 \cdot 10^{-11}$ СГСЭ при 430 °С до $2,7 \cdot 10^{-10}$ СГСЭ при 450 °С. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения разработанного материала в создании нелинейно-оптических переключателей.

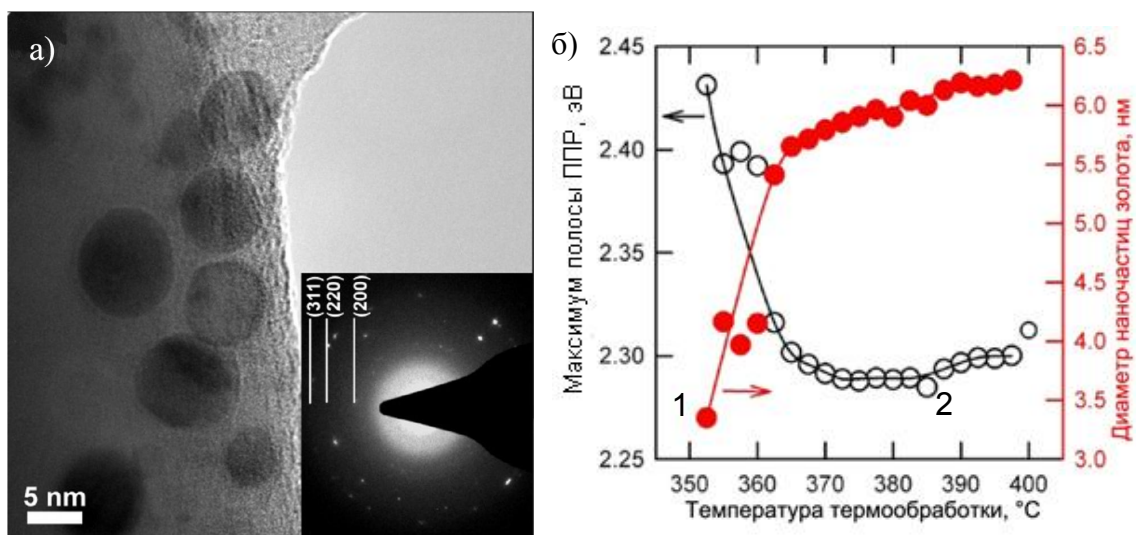


Рис. 2 – а) Снимок с ПЭМ участка стекла состава Р60-Аu и дифракционная картина от нанонеоднородности; б) Зависимость расчетного размера наночастиц золота (1) и максимума полосы ППР (2) от температуры обработки образца стекла Р60-Аu (линии проведены для визуализации)

Исследование спектров поглощения образца стекла Р60-АuAg, допированного двумя металлами (0,01 Au, 0,5 Ag, мас.%) и термообработанного в диапазоне от 320 до 450 °С, впервые позволило описать процесс формирования биметаллических частиц в матрице фосфатного стекла. При температурах до 370 °С (ниже T_g) в стекле происходит формирование соединения Au-Ag и

образование биметаллических наночастиц с ядром из частиц золота и оболочкой из серебра с расчетным размером до 8 нм, что выражается в наличии лишь полосы поглощения наночастиц золота, смещенной в синюю область. Дальнейшее увеличение температуры обработки приводит к появлению полосы поглощения при 419 нм с плечом на 490 нм, связанной с постепенным разрушением биметаллического соединения и образованием смеси наночастиц золота и серебра.

Полученные результаты демонстрируют возможность управления, посредством низкотемпературных термообработок, спектрально-люминесцентными и нелинейно-оптическими свойствами разработанных фосфатных стекол, активированных наночастицами металлов.

В разделе 3.2 изучены особенности люминесценции ионов Eu^{3+} при формировании наночастиц золота в фосфатном стекле. В работе были синтезированы стекла состава $(60,0-X)\text{P}_2\text{O}_5-4,1\text{B}_2\text{O}_3-8,5\text{Al}_2\text{O}_3-10,7\text{BaO}-13,5\text{K}_2\text{O}-2,2\text{SiO}_2-1,00\text{SnO}_2-X\text{Eu}_2\text{O}_3$, где $X=1; 2,8; 5,6$ мас.%, с добавкой золота 0,005 мас.%

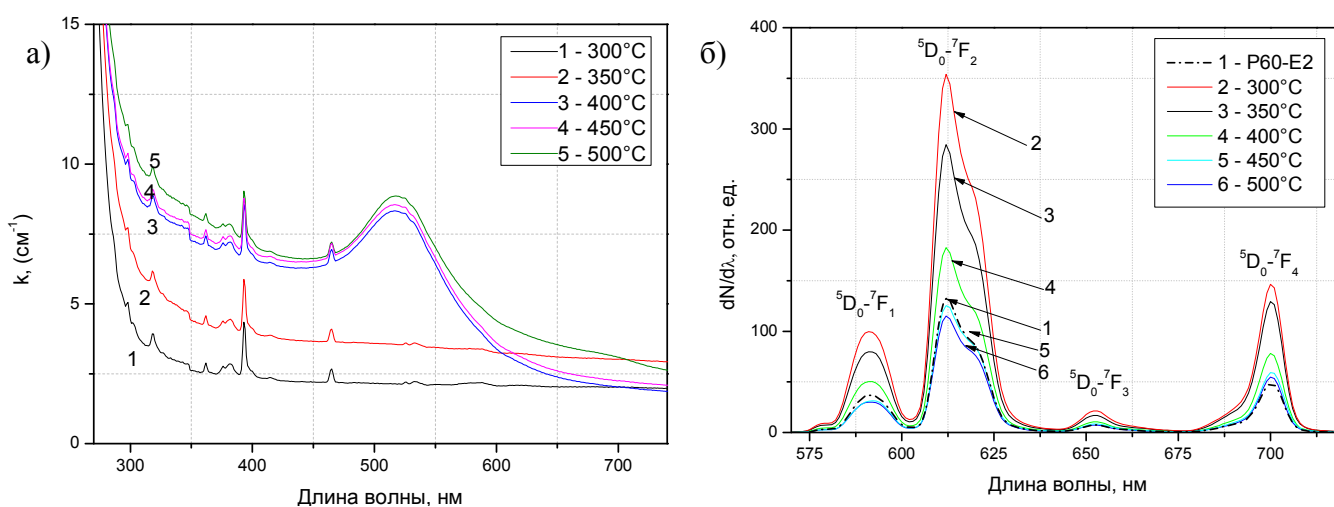


Рис. 3 – а) Спектры поглощения и б) люминесценции ($\lambda_{\text{воз.}} = 393$ нм) образца стекла Р60-АЕ, термообработанного от 300 до 500 °С в течение 3 ч

Анализ спектров поглощения стекол серии Р60-АЕ с европием и золотом, термообработанных в диапазоне 300-500 °С (рис. 3а), показал наличие семи характеристических полос поглощения, вызванных $4f-4f$ электронными переходами в Eu^{3+} из основного состояния 7F_0 и изменение расчетного диаметра наночастиц золота с $\sim 4,8$ до 6 нм с увеличением температуры. При возбуждении излучением с длиной волны $\lambda_{\text{воз.}}=393$ нм стекла серии Р60-Е и Р60-АЕ характеризуются четырьмя полосами люминесценции с максимумами

на 591, 612, 652 и 700 нм (рис. 3б), соответствующими электронным переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2,3,4}$ в ионах европия. В стеклах с золотом на начальном этапе термообработки наблюдается увеличение интегральной интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} более чем в 2 раза, дальнейшее увеличение температуры обработки сопровождается снижением относительной интенсивности полос ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$.

Наблюдаемое увеличение интегральной интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} в стекле связано с поглощением излучения наночастицами золота с размерами до 3 нм, формирующимися при температурах до 350 °С, и переноса энергии на ионы европия. Последующее снижение интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} при увеличении температуры обработки стекла связано с увеличением размера наночастиц золота и выражается в проявлении эффекта внутреннего фильтра, вносимого полосой ППР, которая экранирует возбуждающее излучение и коротковолновую часть люминесценции.

В результате анализа кинетики затухания люминесценции образцов серии Р60-АЕ передачи энергии с ионов Eu^{3+} на наночастицы золота установлено не было, в то же время были обнаружены отличия в кинетики затухания в переходах ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ при регистрации на 612 и 700 нм, что предполагает наличие двух типов оптических центров европия.

В разделе 3.3 описано влияние лазерного излучения УФ диапазона на структурные изменения в фосфатном стекле Р60-Аu. Методами оптической и КР спектроскопии показано, что облучение стекла лазером на 266 нм приводит к образованию электронных и дырочных центров окраски, а последующая термообработка образца при 400 °С в течение 3 ч не приводит к образованию наночастиц золота в облученной зоне, что связано со структурными перегруппировками в сетке фосфатного стекла.

Анализ спектров КР в облученной и необлученной области образца Р60-Аu, подтверждает, что лазерное облучение УФ диапазона приводит к возбуждению структурных группировок фосфатного стекла, локальной перестройке сетки фосфатного стекла и пространственному ограничению диффузии атомов золота. Глубина структурных изменений определяется параметрами лазерного излучения.

В разделе 3.4 показана возможность выделения наночастиц металлов и формирования структур в объеме фосфатного стекла под действием фемтосекундного лазера ближнего ИК диапазона. Варьированием средней мощности излучения, фокусировки, скорости сканирования и частоты следования импульсов (с использованием двух типов лазерных систем) впервые удалось получить линии в объеме стекла, сформированные наночастицами золота, серебра и меди при низкой частоте следования импульсов без дополнительной термообработки.

Облучение образца стекла Р60-Au лазерным лучом с частотой следования импульсов 25 кГц, средней мощностью излучения 2,55 Вт при скорости перемещения образца 15 мкм/с, привело к образованию линий толщиной более 300 мкм с розовой окраской по краям, вызванных формированием наночастиц золота, что подтверждается данными спектров поглощения, полученных от площадки размером 6x2 мм, состоящей из подобных линий (рис. 4а). На спектре после лазерного облучения появляется полоса поглощения на 535 нм, соответствующая ППР наночастиц золота, расчетный размер сформированных наночастиц золота составил ~4 нм.

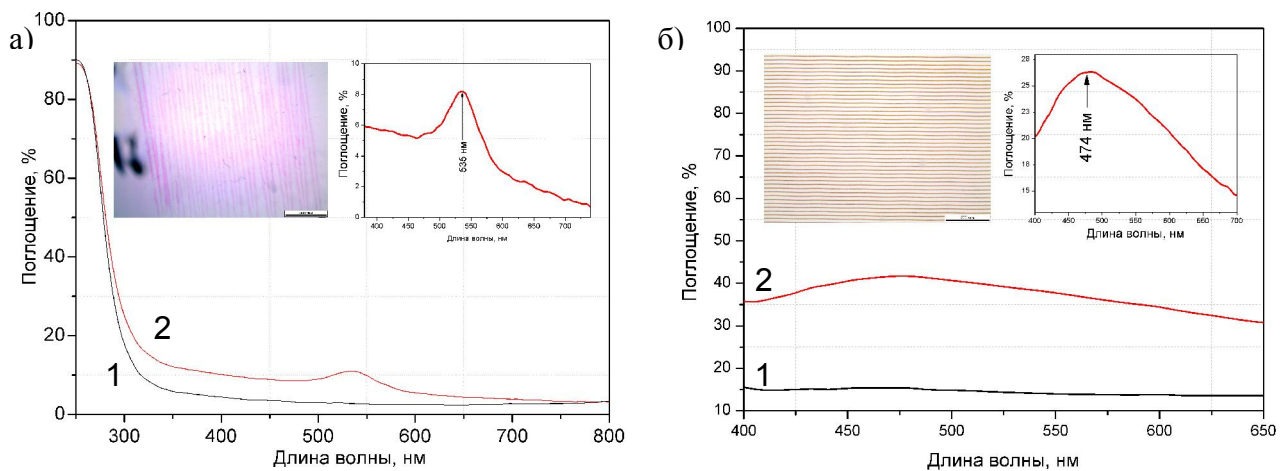


Рис. 4 – Спектры поглощения до (1) и после (2) лазерного облучения а) образца стекла Р60-Au, б) образца стекла PZ.

На вставках – разница в спектрах и снимки облученных зон

Облучение образцов фосфатных стекол составов Р-60Ag (0,5 мас.% Ag) и Р-60Cu (0,5 мас.% Cu), а также состава PZ (40P₂O₅-4Ag₂O-55ZnO-1Ga₂O₃ мол.%), лазерным лучом со средней мощностью излучения 1,42 Вт и скоростью перемещения образца 200 мкм/с, как при частоте следования импульсов

100 кГц, так и при частоте следования пачек импульсов 1 кГц (с частой импульсов 70 МГц внутри пачки), впервые позволило получить линий с желтой (для серебра) и бурой (для меди) окраской. Факт формирования наночастиц серебра в матрице стекла также подтверждается спектром оптического поглощения, полученным от одной линии (рис. 4б). В облученной зоне появляется широкая полоса поглощения с максимумом на 474 нм, соответствующая ППР наночастиц серебра.

В разделе также сформулирован механизм формирования наночастиц металлов в объеме фосфатного стекла под действием фемтосекундного лазерного излучения, который заключается в многофотонном поглощении излучения компонентами стекла, образовании свободных электронов и захвате электронов ионами металла. Воздействие лазерного излучения приводит к локальному нагреву стекла, диффузии атомов металлов в сторону меньших температур и агрегации с образованием наночастиц.

Спустя год после исследований в изученных образцах не было зафиксировано как никаких видимых изменений, так и изменений в спектрах поглощения, что говорит о химической стабильности сформированных наночастиц и перспективе применения метода для создания плазмонных волноводов и сверхплотной оптической памяти. Полученные результаты доказывают возможность осуществления эффекта аккумуляции тепла при относительно низкой частоте следования импульсов фемтосекундного лазера (25-100 кГц относительно 200-800 кГц) и демонстрируют возможность локального выделения наночастиц металлов в фосфатном стекле без дополнительной термообработки.

В разделе 3.5 впервые описана генерация сигнала МШГ при возбуждении излучением He-Ne лазера на длине 632,8 нм в микрошариках из фосфатного стекла состава Р60-Au, полученных оплавлением порошка заданной фракции по разработанной методике.

Показано, что спектр широкополосной люминесценции микрошариков в диапазоне 650-900 нм состоит из интенсивных узких полос (рис. 5), характер которых совпадает с МШГ сферических микрорезонаторов. Установлены периоды полос модуляции $\Delta\lambda$ для микрошариков диаметром

22, 29 и 32 мкм, равные 3,1, 3,4 и 3,5 нм. Показано, что период полос модуляции МШГ находится в линейной зависимости от размера микрошариков.

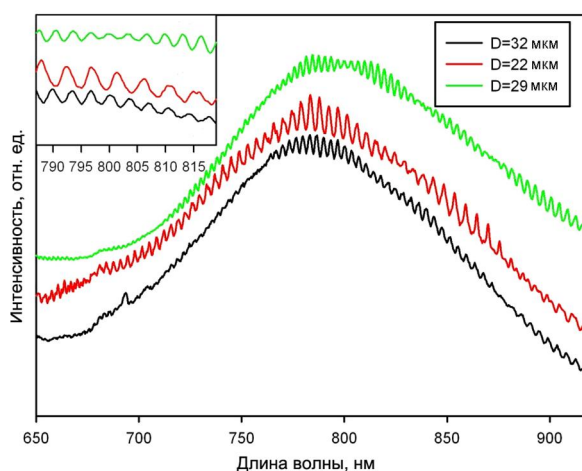


Рис. 5 – Спектры люминесценции микрошариков из стекла состава P60-Au

Подобные микрошарики являются перспективным объектом для создания микрорезонаторов, генераторов светоизлучения и поверхностных оптических сенсоров, основанных на измерении сдвига спектрального положения резонансных линий МШГ.

Выводы.

1. Методами спектрально-люминесцентного и ЭМ анализа описан механизм образования и роста наночастиц золота в фосфатном стекле при температурах обработки ниже T_g . Установлено, что термообработка стекла в интервале 200-350 °С приводит к образованию наночастиц золота с размерами до 3 нм и широкополосной люминесценции в зеленой области спектра при возбуждении на 260-280 нм. Дальнейшая термообработка в интервале 350-500 °С приводит к их укрупнению и образованию наночастиц золота с размерами от 3 до 7 нм, проявляющих эффект ППР. Методом Z-сканирования установлено, что при термообработках стекла при температурах ниже T_g максимальное значение нелинейного показателя преломления n_2 может достигать значений, превышающих 10^{-10} СГСЭ на длине волны возбуждения $\lambda = 515$ нм.
2. Предложена и разработана методика получения нового люминесцентного материала на основе лазерного фосфатного стекла, содержащего наночастицы золота. Установлена область оптимальных составов

(58-62)P₂O₅ – (3,5-4,2)B₂O₃ – (8-9)Al₂O₃ – (10-11,5)BaO – (13-15)K₂O – (2-3)SiO₂ – (1-1,5)SnO₂ мас.%, (0,005-0,01)Au мас.% сверх 100%, в которой высокая технологичность (возможность выработки стекол оптического качества) сочетается с возможностью достижения контролируемых люминесцентных свойств.

3. Спектрально-люминесцентными методами описан механизм изменения интегральной интенсивности люминесценции ионов Eu³⁺ в фосфатном стекле в зависимости от изменения размеров наночастиц золота при термообработке. Установлено, что формирование наночастиц золота с размерами до 3 нм при термообработке стекла в интервале 300-350 °С приводит к двукратному увеличению интегральной интенсивности люминесценции Eu³⁺. Показано, что ионы Eu³⁺ формируют два типа оптических центров, различающихся кинетикой затухания люминесценции в переходах ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$.
4. Проведены исследования по модификации структуры фосфатного стекла с золотом под действием лазерного излучения УФ и ближнего ИК диапазонов. Методами оптической и КР спектроскопии показано, что действие лазерного излучения на 266 нм приводит к разрыву сетки фосфатного стекла и структурной перегруппировке с образованием межцепочечных связей. Установлено, что подобные перегруппировки приводят к пространственному ограничению диффузии атомов золота и определяются параметрами лазерного излучения. Предложена методика и оптимальные режимы формирования наночастиц золота, серебра и меди в фосфатных стеклах фемтосекундным ИК лазером с низкой частотой следования импульсов (до 100 кГц) без дополнительной термообработки. Сформированы объемные структуры, перспективные для применений в плазмонике и фотонике. Методами оптической спектроскопии показано образование в облученных зонах металлических наночастиц.
5. Предложена и разработана методика получения стеклянных микрошариков с МШГ на основе фосфатных стекол с золотом. Показана возможность генерации МШГ в полученных микрошариках.

Публикации по теме диссертации.

1. Sigaev V.N., Savinkov V.I., Lotarev S.V., **Shakhgildyan G.Y.**, Lorenzi R., Paleari A. Spatially selective Au nanoparticle growth in laser-quality glass controlled by UV-induced phosphate-chain cross-linkage // Nanotechnology. 2013. № 24. С. 225-302.
2. Савинков В.И., **Шахгильдян Г.Ю.**, Палеари А., Сигаев В.Н. Синтез оксидных оптически однородных стекол, содержащих наночастицы золота, и изучение их спектрально-люминесцентных и нелинейно-оптических свойств // Стекло и керамика. 2013. № 4. С. 35-40.
3. Lipatiev A.S., Lotarev S.V., Lipateva T.O, Savinkov V.I., **Shakhgildyan G.Y.**, Kazansky P.G., Sigaev V.N. Space-selective modification of Au-doped optical grade glass by the femtosecond laser beam // Proc. of SPIE photonics, devices, and systems VI. 2015. № 9450. С. 94501F1-94501F8.
4. **Шахгильдян Г.Ю.**, Савинков В.И., Конев Д.О., Палеари А., Сигаев В.Н. Оптически однородные фосфатные стекла, допированные наночастицами металлов // Успехи химии и химической технологии. МКХТ-2013. Т. XXVII. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. С. 94-101.
5. Lotarev S.V., Lipatiev A.S., Savinkov V.I., **Shakhgildyan G.Y.**, Paleari A., Sigaev V.N. Space-selective laser-induced modification of phosphate glass containing gold nanoparticles // Intern. conf. on coherent and nonlinear optics, intern. conf. on lasers, applications, and technologies ICONO/LAT. Tech. digest. М.: Russian Academy of Sciences, 2013. С. 51-52.
6. **Шахгильдян Г.Ю.**, Савинков В.И., Палеари А., Сигаев В.Н. Синтез и изучение стекол, содержащих наночастицы благородных металлов // III Междунар. конф. по химии и хим. технологии. Сб. мат. Ереван: Институт общей и неорганической химии НАН РА, 2013. С. 431-433.
7. **Shakhgildyan G.**, Savinkov V., Paleari A., Lotarev S., Lorenzi R., Sigaev V. Precipitation of gold nanoparticles in optical uniform phosphate glass // The 8th Int. Conf. on Borate Glasses, Crystals and Melts and The Int. Conf. on Phosphate Glasses. Book of abstracts. Prague: Icaris Ltd., 2014. С. 225.
8. **Шахгильдян Г.Ю.**, Савинков В.И., Сигаев В.Н., Малашкевич Г.Е., Ковгар В.В., Суходола А.А., Ступак А.П., Орлович В.А., Дашкевич В.И. Синтез, структура и спектроскопия Ln-содержащих фосфатных стекол с

- наночастицами золота // Наноструктурные материалы - 2014: Беларусь-Россия-Украина (НАНО-2014). Мат. IV Межд. науч. конф. Минск: Беларуская навука, 2014. С. 146-147.
9. **Шахгильдян Г.Ю.**, Савинков В.И., Малашкевич Г.Е., Сигаев В.Н. Разработка нанокompозитных материалов на основе оптически однородных Ln-Au-фосфатных стекол // Конк. пр. мол. уч. Тез. док. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. С. 44-45.
10. Липатьев А.С., Лотарев С.В., Савинков В.И., **Шахгильдян Г.Ю.**, Казанский П.Г., Сигаев В.Н. Модифицирование оптического фосфатного стекла с наночастицами золота сверхкороткими лазерными импульсами // Опт.-эл. компл. наз. и косм. базир. Науч.-тех. конф. Тез. док. Лыткарино: ОА «Контенант» ОАО «ЛЗОС», 2014. С. 142-143.
11. **Шахгильдян Г.Ю.**, Савинков В.И., Палеари А., Малашкевич Г.Е., Сигаев В.Н. Оптические свойства фосфатных стекол, содержащих наночастицы золота и ионы редкоземельных металлов // Опт.-эл. компл. наз. и косм. базир. Науч.-тех. конф. Тез. док. Лыткарино: ОА «Контенант» ОАО «ЛЗОС», 2014. С. 148.
12. Липатьев А.С., Лотарев С.В., Гельманова Т.О., Савинков В.И., **Шахгильдян Г.Ю.**, Казанский П.Г., Сигаев В.Н. Модифицирование фосфатного стекла, допированного золотом, фемтосекундным лазерным излучением // 13-я Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение». Сб. науч. тр. Саранск: Изд-во Мордовского университета, 2014. С. 47.
13. Malashkevich G., **Shahgildyan G.**, Kouhar V., Savinkov V., Sigaev V., Sukhodola A. Influence of gold on spectral-luminescent properties of Eu-containing phosphate glass // 9th International Conference on f-elements. Progr. and Book of Abstracts. Oxford: European Rare Earth Society, 2015. С. 45.
14. Martin I., Sigaev V., Savinkov V., **Shakhgildian G.**, Acosta-Lopez VR., Soler-Carracedo K., Hernandez-Rodriguez M.A., Rios S. Temperature control through whispering gallery modes in microspheres // 9th International Conference on f-elements. Progr. and Book of Abstracts. Oxford: European Rare Earth Society, 2015. С. 51.