

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

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

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель

доктор химических наук,  
профессор В.Н. Сигаев

**Москва – 2015 год**

## Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Аналитический обзор литературы.....	8
1.1 Новые тенденции в области оптического материаловедения для нужд нанофотоники и оптоэлектроники.....	8
1.2 Свойства стекол, содержащих наночастицы металлов .....	12
1.2.1 Теоретические представления о строении стекол с металлическими наночастицами .....	12
1.2.2 Нелинейно-оптические свойства стекол с частицами металлов .....	15
1.2.3 Особенности люминесценции наночастиц металлов .....	21
1.3 Методы и особенности синтеза стекол с наночастицами металлов .....	25
1.4 Структурные модификации в стеклах, вызванные фемтосекундным лазерным излучением .....	30
1.4.1 Взаимодействие фемтосекундного лазерного излучения с диэлектрическими материалами .....	31
1.4.2 Особенности формирования наноструктур в стекле под действием лазерного излучения.....	35
1.5 О влиянии наночастиц металлов на фотолюминесценцию редкоземельных ионов в диэлектрических матрицах.....	40
1.6 Резонаторы с модами шепчущей галереи на основе стеклянных микрошариков.....	47
1.7 Выводы из обзора литературы .....	53
Глава 2. Методическая часть.....	56
2.1 Синтез и приготовление образцов стекол, содержащих наночастицы металлов и ионы редкоземельных элементов .....	56
2.2 Методика получения стеклянных микрошариков с МШГ .....	63
2.2.1 Помол стекла и рассев порошков до заданной фракции.....	63
2.2.2 Оплавление порошков и получение микрошариков заданного размера..	64
2.3 Методика лазерного облучения стекол.....	66
2.3.1 Облучение стекол лазерным излучением УФ диапазона.....	66

2.3.2 Объемная кристаллизация стекол лазерным излучением ближнего ИК диапазона .....	67
2.4 Методы исследования структуры и свойств синтезированных стекол .....	69
2.4.1 Дифференциально–термический анализ (ДТА) .....	69
2.4.2 Рентгенофазовый анализ (РФА).....	69
2.4.3 Определение плотности.....	70
2.4.4 Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) .....	70
2.4.5 Методика измерения спектрально-люминесцентных свойств .....	71
2.4.6 Оптическая микроскопия.....	72
2.4.7 Электронная микроскопия.....	73
2.4.8 Методика измерения нелинейного показателя преломления (Z-сканирование) .....	73
Глава 3. Результаты эксперимента и их обсуждение .....	77
3.1 Влияние температуры на спектрально-люминесцентные и нелинейно-оптические свойства фосфатных стекол, содержащих наночастицы металлов ..	77
3.2 Особенности люминесценции ионов $\text{Eu}^{3+}$ при формировании наночастиц золота в фосфатном стекле .....	91
3.3 О перегруппировке структурных единиц сетки фосфатного стекла под действием лазерного излучения УФ диапазона .....	101
3.4 Выделение металлических частиц и формирование структур в объеме стекла под действием фемосекундного лазерного излучения с низкой частотой следования импульсов .....	110
3.5 Стекланные микрошарики с модами шепчущей галереи .....	123
Основные выводы работы. ....	127
Список литературы .....	129

## Введение

**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 сенсibilизаторов 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  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{Eu}^{3+}$ . Показано образование двух типов оптических центров ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , различающихся кинетикой затухания

люминесценции в переходах  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ . 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 нанофотоники и плазмоники, а также реализации возможности сверхплотной записи информации в стекле.

Разработана методика получения стеклянных микрошариков, активированных металлическими частицами и ионами РЗЭ, и реализованы в них МШГ для создания чувствительных датчиков температуры.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на ряде всероссийских и международных конференций и конкурсов: Международная конференция молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, РХТУ им. Менделеева, 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 8<sup>th</sup> 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, 2015 г.).

По теме диссертации опубликовано 12 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).

## Глава 1. Аналитический обзор литературы

### 1.1 Новые тенденции в области оптического материаловедения для нужд нанофотоники и оптоэлектроники

Важным направлением развития современного материаловедения является миниатюризация и интеграция элементной базы электронных и оптических систем, разработка новых материалов для нанофотоники и микроэлектроники. Результатом применения таких материалов становится создание уникальных электронных, магнитных, химико-биологических и оптических устройств [1-3].

В отношении развития приоритетных направлений нанофотоники и оптоэлектроники важной позицией является разработка материалов на основе многокомпонентных оксидных стекол, содержащих металлические частицы нанометровых размеров. Подобные материалы демонстрируют уникальные нелинейно-оптические, электромагнитные и спектрально-люминесцентные свойства, связанные с интерфейсными состояниями на границе стекло - металлические наночастицы [2, 4].

Нелинейные свойства таких материалов, обусловлены зависимостью показателя преломления и коэффициента нелинейного поглощения от интенсивности падающего излучения. В них ярко выражены размерные эффекты наночастиц металлов, а также проявляется электродинамический эффект поверхностного плазмонного резонанса (ППР), который значительно увеличивает нелинейный отклик при оптическом возбуждении. Высокие значения нелинейной восприимчивости объясняются влиянием увеличенных локальных полей на межзонные и внутризонные переходы. Значения нелинейной восприимчивости третьего порядка  $\chi^{(3)}$  определяются как типом металла и диэлектрика, так и структурными параметрами наночастиц, их размерами, формой и фактором заполнения металлом диэлектрика. 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 [5]. Помимо высокой оптической нелинейности,

другим важным фактором для рабочей среды нелинейно-оптических устройств является скорость отклика, - скорость релаксации индуцированных изменений оптических характеристик (показателей преломления и поглощения), которая определяет быстродействие таких устройств. В связи с этим, потенциальным преимуществом стекол с наночастицами металлов в качестве материалов для фотоники является возможность существенного усиления скорости переключения сигнала в оптических переключателях. Так как наночастицы имеют большое отношение поверхности к объему, их фотофизические свойства, включая фотолюминесценцию и динамику носителей, сильно зависят от интерфейсных состояний на границе раздела наночастица – диэлектрическая матрица. В общем случае, наличие поверхностных состояний уменьшает время отклика за счет поверхностей рекомбинаций [6].

Нелинейно-оптические материалы играют ключевую роль в реализации и развитии современных способов обработки и передачи оптического сигнала на сверхвысоких скоростях. Именно поэтому в настоящее время важнейшими задачами оптического материаловедения является разработка новых нелинейно-оптических материалов со сверхбыстрым откликом, высокой механической устойчивостью к объемному и поверхностному лазерному взаимодействию, низким двух-фотонным поглощением и высокими оптическими нелинейностями. Нелинейно-оптические переключатели и модуляторы на основе таких материалов смогут обеспечить эффективное преобразование лазерного излучения, передачу информации в диэлектрических волноводах нового поколения, создание направленных соединителей и интерферометров Маха-Цендера и разработку оптических систем параллельной обработки информации [7, 8].

В современных компьютерах информация передается с помощью электронов и металлических проводов. Хотя элементы электронных схем могут быть легко уменьшены до наноразмеров, их использование ограничивает рост скорости передачи информации из-за электрического сопротивления. Оптоволоконные системы позволяют передавать информацию примерно в 10 тысяч раз быстрее, однако здесь возникают ограничения на миниатюризацию:

элементы оптических волноводов не могут быть меньше половины длины волны света, в то время как компоненты современных электронных схем могут быть в несколько раз меньше.

Решением этой фундаментальной проблемы может стать использование для передачи информации волноводов на основе поверхностных плазмонов, - резонансных колебаний плазмы свободных электронов наночастиц металла, возникающих на границе металла и диэлектрика. Особенность плазмонных волноводов заключается в том, что они значительно меньше длины волны излучения и могут передавать информацию на высоких скоростях. Подобные плазмонные волноводы могут быть сформированы в объеме оксидных стекол, содержащих металлические наночастицы, методами объемной кристаллизации сфокусированным пучком фемтосекундного лазера [9, 10].

В то же время, существует колоссальная потребность в увеличении срока службы и емкости оптических устройств хранения данных, которая связана с прорывом, достигнутым в передаче и работе с большими объемами информации. Широко известные CD, DVD и «Blu-ray» диски являются двумерными (2D) устройствами хранения, информация в которых может быть записана лишь в несколько слоев, а для создания как можно большей плотности записи и преодоления лимита хранения информации, запись должна проводиться в трех и более направлениях. В то же время, срок службы имеющихся оптических и магнитных устройств хранения ограничивается несколькими десятками лет, а воздействие высоких температур и сильных электромагнитных полей приводит к их полному разрушению и потере всех данных.

В этой связи наиболее перспективным путем создания сверхплотной оптической памяти является локальное лазерное модифицирование свойств оптически однородных оксидных стекол, содержащих наноразмерные металлические частицы. Облучение подобных материалов фемтосекундным лазером позволяет управлять их свойствами – поляризацией, флуоресценцией, фазовым сдвигом, в микро- и наномасштабе. Каждый из этих факторов может увеличить плотность записи более чем на терабит на кубический сантиметр

(Тб/см<sup>3</sup>), а использование оксидных стекол лазерного качества обеспечить долговечность и сохранность информации [11, 12].

Неотъемлемым элементом любого сложного оптического прибора является резонатор, и именно прогресс в совершенствовании резонаторов зачастую приводил к достижению качественно новых результатов. Так, появление мазеров и лазеров было бы невозможно без реализации высокодобротных резонаторов СВЧ и оптического диапазонов. Высокодобротные резонаторы активно используются для сужения и стабилизации линии генерации, в качестве фильтров и дискриминаторов, в разнообразных высокочувствительных сенсорах и датчиках, в метрологии и прецизионных физических экспериментах [13, 14].

Дальнейшее развитие когерентной оптики и систем оптической обработки информации требует перехода к линейным и нелинейным оптическим устройствам, которые открывают путь к значительному сокращению габаритов приборов, уменьшению энергопотребления и повышению быстродействия. Новый развивающийся класс миниатюрных оптических резонаторов, потенциально важных для развития технологии интегральной оптики, включает стеклянные микросферы высокой симметрии, направленные на локализацию лазерных пучков в модах шепчущей галереи (МШГ). В таких структурах электромагнитные волны могут циркулировать, сильно локализуясь в пределах системы, а использование для их производства нелинейно-оптических материалов с улучшенными спектрально-люминесцентными характеристиками может открыть путь к использованию таких микросфер для многократного усиления оптического сигнала и генерации лазерного излучения [14, 15].

## 1.2 Свойства стекол, содержащих наночастицы металлов

### 1.2.1 Теоретические представления о строении стекол с металлическими наночастицами

Свойства материалов, состоящих из сферических металлических частиц радиуса  $R$  с комплексной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_m$ , помещенных в диэлектрическую матрицу с реальной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_d$  (рисунок 1а) сильно отличаются от свойств отдельных его компонентов. В свою очередь свойства металлических частиц с размерами много меньшими длины волны падающего излучения отличаются от свойств объемных металлов.

Так, оптические свойства объемных металлов связаны с внутризонными переходами свободных электронов зоны проводимости и межзонными переходами электронов с валентного уровня в зону проводимости. Щелочные металлы являются хорошим примером металлов с «почти свободным электроном». Они имеют только один валентный электрон на  $s$  уровне –  $2s$  у лития,  $3s$  у натрия и  $4s$  у калия. Поэтому  $s$  уровень заполнен наполовину, а электроны проводимости ведут себя как свободные электроны. Благородные металлы –  $Au$  и  $Ag$ , а также  $Cu$  также являются одновалентными металлами, но в отличие от щелочных металлов они имеют  $d$  оболочку [16]. Как показано на рисунке 1б  $d$ -уровень перекрывает проводящие  $s$ - $p$  уровни, лежащие на 2,1-3,8 эВ ниже уровня Ферми. Поэтому в случае благородных металлов в поглощение вносят вклад как механизм межзонного перехода между  $d$ -уровнем и зоной проводимости, так и внутризонные переходы [17].

Модель Друде для свободных электронов является наиболее точной для описания свойств объемных металлов [16, 17]. Эта теория строится на приближении, в котором свободные электроны металла свободно перемещаются внутри сферы с вязким затуханием и никакие другие силы не действуют на приложенное поле электрона.

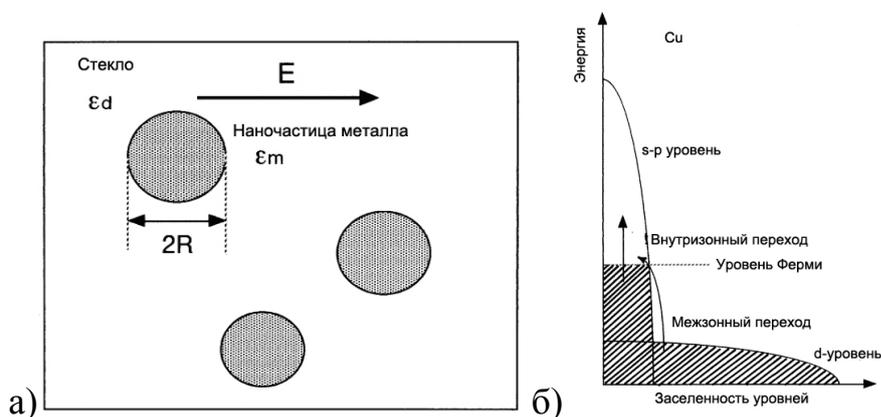


Рисунок 1 – а) Схематическое изображение строения стекол с наночастицами металлов; б) Строение электронных уровней атома меди [16]

Частица формирует сильный диполь в приложенном электрическом поле, а затухание возникает в результате столкновения электронов. В рамках этой теории диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_m$  выражается следующим образом:

$$\epsilon_m(\omega) = \epsilon'_m - i\epsilon''_m = 1 - \omega_p^2 / \{\omega(\omega - i/\tau)\}, \quad (1)$$

где  $\omega_p$  обозначает плазмонную частоту металла и зависит от количества электронов проводимости на единицу объема  $N$ . Это значит, что оптические свойства металлов вызваны колебаниями электронной плотности и различаются частотой  $\omega$  по отношению к  $\omega_p$ . Обычно плотность  $N$  составляет порядка  $10^{22} \text{ см}^{-3}$ , что дает плазмонную частоту  $\omega_p$  порядка  $10^{16} \text{ с}^{-1}$  для благородных металлов. Поэтому, в случае серебра или меди в видимом диапазоне  $\omega_p > \omega > 1/\tau$ .

При переходе к наночастицам металла, когда диаметр сферической частицы  $d$  меньше длины волны падающего света, потери на рассеивание света становятся незначительными. В то же время, большой вклад начинают вносить процессы столкновения электронов проводимости с поверхностями таких частиц, которые определяется временем рассеяния  $\tau_{eff}$ :

$$1/\tau_{eff} = 1/\tau_b + v_F / R, \quad (2)$$

где  $\tau_b$  – время электронного рассеяния в объемном металле,  $v_F$  – скорость Ферми свободных электронов,  $R$  – радиус частиц. Скорость Ферми  $v_F$  для серебра составляет  $1,4 \times 10^6 \text{ м/сек}$ , а средняя длина свободного пробега  $v_F \tau_b$  в объемных металлах  $\sim 500 \text{ \AA}$ . Если  $2R \ll \sim 500 \text{ \AA}$ , тогда средняя длина свободного пробега

обычно равна размеру частиц  $2R$  и полностью ограничивается граничным рассеиванием:

$$1/\tau_{eff} = v_F / R. \quad (3)$$

В связи с этим линейные свойства стекол с наночастицами металлов могут быть описаны в рамках классической теории Максвелла-Гарнетта введением эффективной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  [18, 19]. Теория предполагает, что наночастицы имеют сферическую форму, одинаковы в размере и меньше чем расстояние между частицами, что в свою очередь много меньше длины волны, объемная доля наночастиц должна быть меньше 10%.

В таком случае эффективная диэлектрическая проницаемость стекла с наночастицами металлов описывается выражением [20]:

$$\bar{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_d + 3p\varepsilon_d \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_d}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_d}, \quad (4)$$

где  $\varepsilon$  и  $\varepsilon_d$  - диэлектрические постоянные металлической наночастицы и стекла, соответственно,  $p$  - объемная концентрация наночастиц.

Коэффициент поглощения стекол с наночастицами металлов в рамках этой теории определяется выражением:

$$\alpha(\omega) = 9 \cdot \frac{p \cdot \omega \cdot n^{3/2}}{c} \cdot \frac{\varepsilon_2(\omega)}{(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_d)^2 + \varepsilon_2^2(\omega)}, \quad (5)$$

где  $\omega$  - угловая частота,  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  - действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$ ,  $c$  - скорость света. Соответственно, если наночастицы имеют отрицательную действительную часть диэлектрической постоянной  $\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_d$ , то на спектре поглощения наблюдается максимум. Такое явление называется поверхностным плазмонным резонансом (ППР), т.к. оно соответствует коллективному возбуждению электронов на границе между металлом и диэлектриком. Ширина пика определяется значением  $\varepsilon_2\omega$ . Так как при наличии ППР увеличивается электрическое поле внутри наночастицы, этот эффект можно описать через увеличение локального поля. Этот же эффект является причиной

увеличения нелинейного отклика, описание которого сводится к зависимости диэлектрической константы от распределения электронов.

Большую роль в геометрии пика ППР играет размер наночастиц. Например, частицы золота и меди с размерами от 5 до 100 нм изменяют цвет от розового до бурого с максимумом коэффициента поглощения при  $\sim 550$  нм. Положение пика поглощения регулируется в рамках теории Ми, – с увеличением размера частиц пик ППР смещается в длинноволновую область спектра [21].

### 1.2.2 Нелинейно-оптические свойства стекол с частицами металлов

Нелинейно-оптические параметры стекол с металлическими наночастицами можно описать с помощью изменения эффективной диэлектрической проницаемости всего материала из-за изменения диэлектрической проницаемости наночастиц при оптическом возбуждении. В работах [17, 18, 20] их основные свойства были описаны при помощи квантово-механической моделью частицы в бесконечной сферической потенциальной яме. В рамках этой модели было получено выражение для нелинейной восприимчивости третьего порядка  $\chi^{(3)}$ :

$$\chi^{(3)} = \frac{2e^2}{V_0} \sum_{i,j} \frac{T_1}{E_i - E_j - h\omega + ihT_2^{-1}} \cdot \frac{T_2^{-1}}{(E_i - E_j - h\omega)^2 + T_2^{-2}} \cdot |d_{ij}|^4, \quad (6)$$

и показано, что диэлектрическая восприимчивость композитного материала связана с восприимчивостью наночастицы соотношением [22]

$$\chi^{(3)}(\omega) = p |f_1(\omega)|^2 f_1(\omega)^2 \chi_m^{(3)}(\omega), \quad (7)$$

где, в рамках теории Максвелла-Гарнетта, фактор увеличения локального поля описывается выражением:

$$f(\omega) = \frac{3\varepsilon_d(\omega)}{\varepsilon'_m(\omega) + 2\varepsilon'_d(\omega) + i\varepsilon''_m(\omega)}, \quad (8)$$

где  $\chi_m^{(3)}$  - нелинейно-оптическая восприимчивость наночастиц металлов,  $\varepsilon'_m(\omega) + i\varepsilon''_m(\omega)$  - диэлектрическая восприимчивость металла,  $2\varepsilon_d(\omega)$  - диэлектрическая константа окружающей среды (матрицы).

В то же время, большой вклад в нелинейную восприимчивость стекол с наночастицами металлов вносит непосредственно нелинейная восприимчивость самого металла  $\chi_m^{(3)}$ . Было определено, что для частиц благородных металлов величина  $\chi_m^{(3)}$  складывается из трех основных квантовых механизмов – внутрizonных и межзонных переходов, а также увеличения электронной температуры при поглощении света [23].

Для внутрizonных переходов зависимость нелинейной восприимчивости третьего порядка от частоты и радиуса наночастицы определяется выражением [24]:

$$|\chi_m^{(3)}| \sim \frac{1}{R^3} \frac{e^4 E_F^4}{m^2 h^5 \omega^7} g(v) \left(1 - \frac{R}{R_0}\right) \quad (9)$$

где  $g(\omega) = \frac{1}{v^3} \int_{1-v}^1 x^{3/2} (x+v)^{3/2} dx$ ,  $\omega$  - частота лазерного излучения,  $m$  – масса электрона,

$E_F$  - энергия Ферми. Для  $R < R_0$   $|\chi_m^{(3)}|$  зависит от размера,  $|\chi_m^{(3)}| \sim R^3$ . Параметр  $R_0 = T_2(2E_F/m)^{1/2}$  определяет верхнюю границу квантового размерного эффекта [24] и составляет 10-30 им для различных металлов,  $T_2$  – время поперечной релаксации - 20 фс [25]. Для межзонных переходов в области резонанса:

$$|\chi_m^{(3)}| \sim \frac{2}{h^3} T'_1 T''_2 |d_{ij}|^4, \quad (10)$$

где  $T'_1 T''_2$  - время энергетической (продольной) и фазовой (поперечной) релаксации между состояниями  $i$  и  $j$  дипольного момента оператора перехода. Вклад межзонных переходов слабо зависит от размера частицы: так как электроны имеют относительно большие эффективные массы, потенциал ограничения на них слабо воздействует и не влияет на вероятность оптических переходов (за исключением сфер с радиусом меньше 1 нм) [26].

В дополнение к квантово-ограниченным внутризонным переходам, межзонные дипольные переходы между состояниями  $d$  зоны и состояниями зоны проводимости также стимулируют нелинейную поляризацию.

Диэлектрическое ограничение значительно увеличивает локальные электрические поля в области поверхностного плазмонного резонанса. Внутризонное квантовое ограничение приводит к значительному вкладу в Керровскую нелинейность, в то время как на линейную восприимчивость это влияет слабо.

Таким образом, высокая нелинейная восприимчивость стекол, содержащих наночастицы металлов, преимущественно связана с усилением локального поля вблизи поверхностного плазмонного резонанса наночастиц металлов. На рисунке 2 представлен спектр поглощения и зависимость значения  $\chi^{(3)}$  от длины волны для стекол, содержащих наночастицы меди и серебра [20]. На рисунке видна широкая полоса ППР, соответствующая полосе поглощения. Значения  $\chi^{(3)}$ , обозначенные точками, имеют пик на той же длине волны, что и пик оптического поглощения. Максимальное значение  $|\chi^{(3)}|$  для обоих случаев составляет порядка  $10^{-7}$  СГСЭ.

Используя значение фактора локального поля и объемной доли  $p$  можно вычислить значение собственной нелинейной восприимчивости наночастиц металла  $\chi_m^{(3)}$ . Для серебряных частиц значение  $\chi_m^{(3)}$  составляет  $(2\sim 4)\times 10^{-9}$  СГСЭ [20, 27],  $\sim 10^{-6}$  СГСЭ для медных частиц [20] и  $\sim 8,0\times 10^{-9}$  СГСЭ для частиц золота [24, 27]. Значение  $\chi_m^{(3)}$  для наночастиц меди значительно выше, чем для частиц серебра и золота, что связано с различиями в процессах межзонных переходов при плазменном резонансе. Электронное строение меди имеет большую плотность уровней, связанных с  $d$ -уровнями, что усиливает вклад горячих электронов в связи с размытием уровня Ферми вблизи частоты ППР.

В работах [28-29] было показано, что значение  $\chi_m^{(3)}$  золота в стеклах, полученных золь-гель методом на несколько порядков выше, чем в стеклах, полученных методом варки с последующей термообработкой ( $10^{-7}\sim 10^{-6}$  СГСЭ для золь-гель стекол и  $\sim 10^{-9}$  СГСЭ для стекол, полученных из расплава). Такие

высокие значения для золь-гель стекол могут быть связаны с неравновесным состоянием наночастиц золота в гель-матрицах.

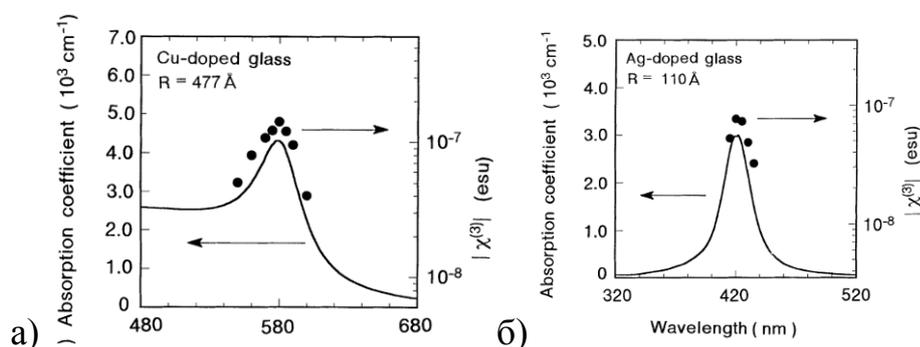


Рисунок 2 – Спектры поглощения и значения  $\chi^{(3)}$  для стекол, содержащих наночастицы а) меди; б) серебра [20]

При изучении зависимости значений  $\chi_m^{(3)}$  от размера частиц металлов было установлено, что для частиц меди (с размерами  $R=2,5\sim 47,7$  нм), серебра ( $R=2,1\sim 15,3$  нм) [21] и золота ( $d=2,8\sim 30$  нм [24] и  $d=5\sim 30$  нм [29]) такая зависимость отсутствует. В то же время, в работе [25] была установлена зависимость значения  $\chi_m^{(3)}$  для медных частиц в матрице кварцевого стекла. Авторы установили, что значение  $\chi_m^{(3)}$  обратно пропорционально диаметру в кубе  $d^3$  медных частиц, при условии, что  $d < 10$  нм (как показано на рисунке 3). Этот факт указывает на то, что при размере частиц меньше 10 нм, преобладают эффекты внутризонных переходов в зоне проводимости.

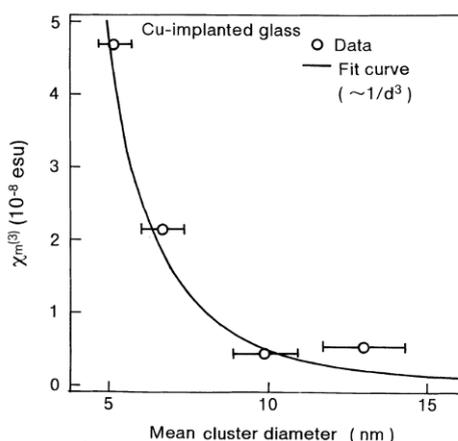


Рисунок 3 – Зависимость значения  $\chi_m^{(3)}$  от размера наночастиц меди [25]

Нелинейный отклик металлических наночастиц основан на неравновесном нагреве электронов, поэтому время отклика такой системы определяется временем охлаждения горячих электронов, которые охлаждаются до температуры кристаллической решетки металла через электрон-фононное рассеяние в течении 2-3 пс [30]. Время отклика нелинейного фазового сопряжения стекол, содержащих наночастицы золота, состоит из двух компонентов. Первая компонента быстрее лазерного импульса длительностью 30 пс, что вероятно связано с процессом охлаждения нагретого электронного газа до температуры кристаллической решетки золота. Медленная компонента связана с остаточным тепловыделением решетки золота. Время охлаждения кристаллической решетки золота увеличивается с увеличением размера частиц и для наночастиц золота с диаметром 30 нм составляет порядка 115 пс.

Нелинейные материалы характеризуются наличием показателя  $\chi^{(3)}$ , вызванного сильным оптическим поглощением, в то же время для их применения в реальных нелинейных устройствах важны высокие значения пропускной мощности. Для подобной характеристики нелинейных материалов используется коэффициент эффективности  $F$ , который можно выразить следующим образом:

$$F = \chi^{(3)} / \alpha . \quad (11)$$

Вблизи частоты плазмонного резонанса  $\omega_s$  (при выполнении условия  $\varepsilon_d \sim n_g^2$ ) фактор локального поля можно представить как:

$$f_i(\omega_s) = 3\varepsilon_d / \varepsilon_m'' = 3n_g^2 / \varepsilon_m'' , \quad (12)$$

где  $n_g$  – показатель преломления матрицы стекла. Коэффициент поглощения можно записать в виде:

$$\alpha = p(\omega / nc) |f_i|^2 \varepsilon_m'' . \quad (13)$$

Тогда коэффициент эффективности материала  $\chi^{(3)} / \alpha$  можно выразить следующим образом:

$$\chi^{(3)} / \alpha = (cn / \omega) |f_i|^2 |\chi_m^{(3)}| / \varepsilon_m''(\omega) = 9n_g^5 (c / \omega_s) |\chi_m^{(3)}| / |\varepsilon_m''(\omega)|^3 . \quad (14)$$

В силу того, что значение  $\varepsilon_m''$  зависит от размера частиц, то коэффициент эффективности материала будет увеличиваться с увеличением размера наночастиц или с увеличением показателя преломления стеклянной матрицы.

На рисунке 4 для стекол, содержащих наночастицы меди и серебра, приведена зависимость коэффициента эффективности, измеренная в области длин волн, соответствующей максимуму поглощения, от размера частиц металлов [21]. Значения коэффициента эффективности увеличиваются с увеличением радиуса, для наночастиц меди при  $R < 30$  нм, для наночастиц серебра при  $R < 15$  нм. Сплошные линии на графике показывают расчетное значение  $|f_i|^2 \varepsilon_m''$ , основанное на теории о средней длине свободного пробега. Была найдена корреляция между экспериментальными значениями  $\chi^{(3)}/\alpha$  и расчетными значениями  $|f_i|^2 \varepsilon_m''$ , что экспериментально подтверждает приведенные выше уравнения. Схожее увеличение значения  $\chi^{(3)}/\alpha$  с увеличением размеров наночастиц было получено в работе [31] для пленок из оксида кремния, содержащих наночастицы золота.

Влияние показателя преломления состава матрицы для стекол, содержащих наночастицы меди и серебра, на коэффициент его эффективности детально рассматривались авторами [31]. В работе было установлено, что в стеклах, содержащих наночастицы меди, с увеличением показателя преломления от 1,7 до 2,07, коэффициент эффективности увеличивается в 2,07 раза.

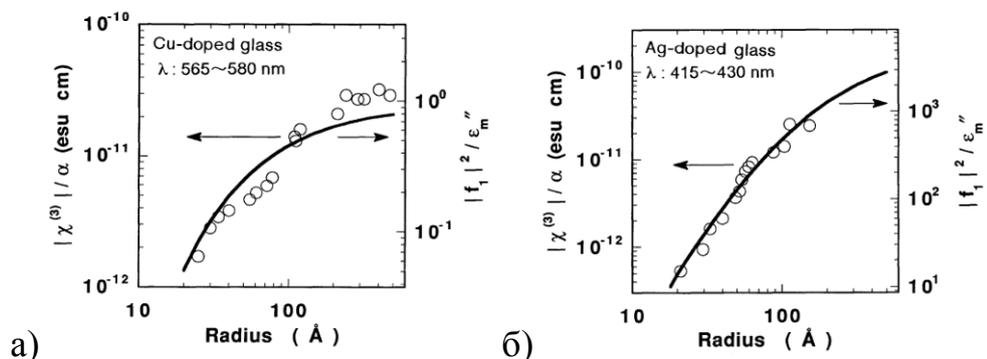


Рисунок 4 – Зависимость коэффициента эффективности в максимуме поглощения, от размера частиц для стекол с наночастицами а) меди; б) серебра [21]

Схожий эффект роста коэффициента эффективности с увеличением показателя преломления стекла был установлен в материалах, содержащих наночастицы золота [32]. Величина коэффициента эффективности  $\chi^{(3)}/\alpha$  прямо пропорциональна показателю преломления матрицы  $n_g$  и обратно пропорциональна значениям  $\omega_s$  и  $\varepsilon'_m$ . Таким образом, коэффициент эффективности нелинейного материала увеличивается с уменьшением значения  $\omega_s$  и увеличением значения  $n_g$ . Так, для стекол, содержащих наночастицы серебра, коэффициент эффективности увеличивался в 4,5 раза при изменении показателя преломления матрицы от 1,7 до 2,3 [33].

Таким образом, можно констатировать, что нелинейно-оптические параметры стекол, содержащих наночастицы металлов, зависят от изменения эффективной диэлектрической проницаемости материала вследствие изменения диэлектрической проницаемости наночастиц при оптическом возбуждении. Нелинейно-оптические параметры таких стекол зависят как от размера металлических наночастиц, так и от свойств матрицы стекла, в которой они расположены.

### 1.2.3 Особенности люминесценции наночастиц металлов

Интерес к люминесцентным свойствам нано- и субнанометровых частиц благородных металлов возник в середине XX века. Он был связан как с потребностью фундаментального исследования изменения свойств вещества при переходе от атомарного состояния к наноразмерному, так и с возможностью практического применения молекулярных кластеров и наночастиц металлов в фотонике, оптоэлектронике, катализе [34] и спектроскопии [35].

Первым фотолюминесценцию от образцов благородных металлов в своей работе [36] описал Мурадян в 1969 году. Он использовал образцы пленок золота и меди, которые облучал сильным непрерывным лучом лазера на ионах аргона. Наблюдаемая в результате люминесценция была обусловлена возбуждением d-электронов в зоне sp-проводимости с последующей излучательной

рекомбинацией. В результате, пик спектра люминесценции центрировался относительно межзонной границы поглощения. В силу того что безызлучательное затухание доминирует над излучательным, квантовая эффективность этого процесса была очень мала – порядка  $10^{-10}$  для гладких металлических пленок.

Существенное усиление фотолюминесцентного выхода (до  $10^6$ ) было достигнуто в опытах с шероховатыми металлическими пленками [37] и металлическими наночастицами [38, 39, 40]. Аналогичное усиление характерно для комбинационного рассеяния. Подобное усиление описывается в рамках модели усиленных локализованных полей, обусловленных плазмонным возбуждением и громоотводным эффектом. Коэффициент усиления фотолюминесценции  $L(\nu)$  масштабируется в модели локального поля согласно формуле:

$$P_{lum} \propto L(\omega_{exc})^2 L(\omega_{em})^2, \quad (15)$$

где  $\omega_{exc}$  и  $\omega_{em}$  – частоты возбуждения и излучения соответственно. Такая модель может естественным образом объяснить, почему в экспериментах наблюдается значительное усиление широкой полосы люминесценции лишь в случае спектрального положения плазмонного резонанса с более резким спектром излучения. Это явления наблюдали Линк и его коллеги, исследуя золотые наностержни с разным соотношением сторон [38].

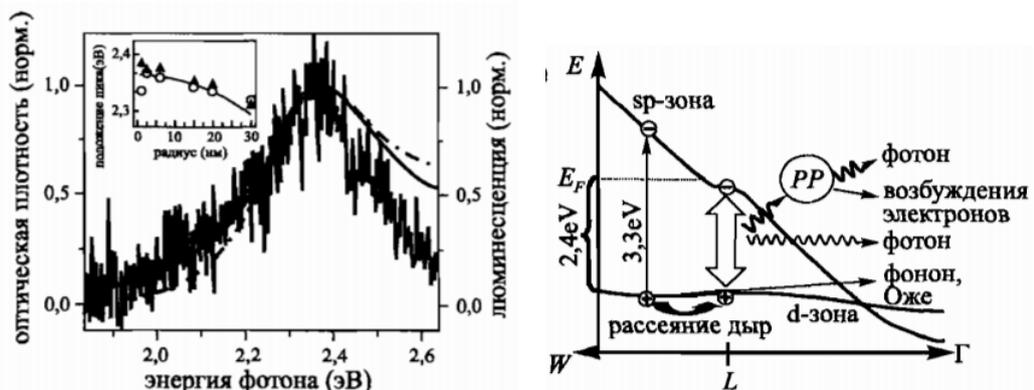


Рисунок 5 – а) Оптическая плотность (черная линия) и спектр фотолюминесценции (серая линия) для наночастиц золота радиусом 6 нм.; б) Схема процесса фотолюминесценции, осуществляемой посредством плазмонов [40]

На снимке локального поля процесс фотолюминесценции наночастиц не сильно отличается от соответствующего процесса для плоских поверхностей, в том смысле, что излучение света обусловлено рекомбинацией между  $sp$  и  $d$  зонами, хоть и в скрытых локальных полях.

Дулкейт разработал другую модель для описания усиления на базе исследований фотолюминесценции золотых наносфер [40]. Как и в ранних исследованиях, они наблюдали спектр люминесценции, схожий со спектром для локализованной плазмонной моды наносфер (рисунок 5а). Модель локального поля, однако, не может объяснить эффективность порядка  $10^{-6}$ . Была предложена другая модель, в рамках которой значительная порция возбужденных  $sp$ -электронов распадается в плазмоны (рисунок 5б). Преобладание плазмонного затухания объясняется высокой поляризуемостью плазмона частицы, в силу чего излучательное затухание оказывается гораздо более сильным, чем излучательное затухание при межзонной рекомбинации. Излучательный распад плазмона в фотоны и дает наблюдаемое усиление фотолюминесценции.

В стеклах могут быть сформированы как нанокластеры, так и наночастицы металлов. К настоящему времени исследованы оптические свойства нанокластеров  $Ag_n$  в твердом аргоне и цеолите [41]. В работе [42] определены полосы поглощения и люминесценции атомов и ионов  $Ag^+$ , а также ионов  $Ag_2^+$ ,  $Ag_3^+$  и димеров  $Ag^+-Ag^+$  в матрицах из NaCl и фосфатного стекла. Атомарные и молекулярные ионы серебра обладают люминесценцией в спектральном интервале 450-560 нм при возбуждении излучением с длиной волны  $\lambda_b = 250-350$  нм. Для нейтральных кластеров  $Ag_n$  ( $n=2-8$ ) полосы возбуждения и люминесценции смещаются в длинноволновую область спектра ( $\lambda_b = 300-500$  нм,  $\lambda_l=450-800$  нм) тем больше, чем выше номер  $n$ , т.е. крупнее кластер.

В работах [43-44] изучались люминесцентные свойства силикатных стекол, содержащих нанокластеры серебра и золота, они формировались путем облучения образцов рентгеновским излучением для восстановления ионов серебра и золота до атомарного состояния и последующей термообработкой при температуре 300-550°C. Для образцов с золотом, активированных рентгеновским излучением было

установлено наличия люминесценции в красной области с максимумом на 753 нм, связанной с образованием димеров золота  $\text{Au}_2$ . Последующий отжиг образцов при  $550^\circ\text{C}$  привел к образованию интенсивной люминесценции в зеленой области спектра с двумя максимумами на 525 и 555 нм, при возбуждении на 337 нм (рисунок 6).

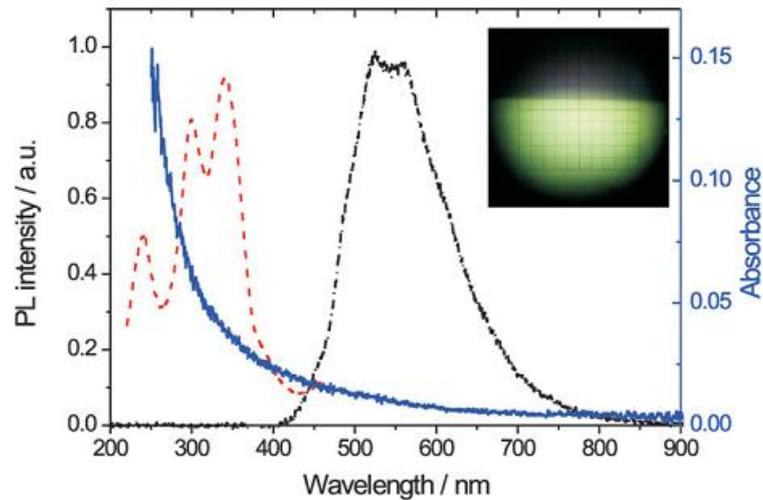


Рисунок 6 – Спектр поглощения (син.), возбуждения (красн.) и люминесценции (черн.) силикатного стекла с золотом [43]

В литературе практически отсутствуют систематические данные по влиянию температуры на люминесценцию нанокластеров серебра и золота за исключением работы [45], где исследована область температур 15-300 К для оксифторидных стекол системы  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CdF}_2\text{-PbF}_2\text{-ZnF}_2$  разного состава с введением при синтезе добавки  $\text{AgNO}_3$  (5 мол.%). В работе показано, что для стекол характерна люминесценция кластеров серебра в интервале длин волн 420-800 нм и температурное тушение люминесценции в диапазоне от  $-170$  до  $25^\circ\text{C}$ .

Исследования влияния температуры на люминесценцию наночастиц и нанокластеров благородных металлов важны с практической точки зрения для применения данных люминесцентных материалов в устройствах фотоники, в детекторах оптического излучения, светодиодах, солнечных элементах [46], для конверсии оптического излучения в другие области спектра [47] а также для создания люминесцентных датчиков температуры [48].

### 1.3 Методы и особенности синтеза стекол с наночастицами металлов

Окрашивание стекол коллоидными растворами металлов, известно с древних времен. Найдены образцы стекол, окрашенные в коричнево-красный цвет металлической медью, которые относят к 2900 г. до н.э., но вплоть до конца XIX столетия цветные стекла использовались исключительно для хозяйственных и декоративных целей. Стекла, содержащие в своем составе наночастицы золота, являются самыми известными и за характерную окраску получили собственное название, - «рубиновые стекла». В античности такие стекла применялись в хозяйственных и декоративных целях, так до нас дошел Кубок Ликурга, - большая стеклянная чаша, окрашивающаяся в различный цвет в зависимости от освещения, в силу наличия в составе стекла биметаллических наночастиц золота и серебра [49].

Частицы серебра и меди также активно применялись для окрашивания стеклянных изделий в желтый и бурый цвета соответственно. Однако в первой половине XX века возникает всплеск интереса к диэлектрическим системам, которые содержат наночастицы металлов, что приводит к систематизации данных по окрашиванию стекол как ионными, так и коллоидными красителями [50]. Наибольший интерес для исследователей представляли стекла, содержащие частицы золота, серебра и меди, в силу проявления в них яркого эффекта ППР в видимой области спектра.

Основным методом синтеза таких стекол был и остается классический способ варки стекла и выработки отливки в форму. Металлы при этом вводятся в стекольную шихту в виде солей или оксидов. Подробное изучение стекол с металлическими частицами пришлось на время всплеска интереса к микродисперсным системам, когда структура рубиновых стекол стала одной из самых обсуждаемых тем научного сообщества. Так, после ультрамикроскопических исследований Жигмонди и Зидентофа стала ясна природа окраски золотого рубина, а изучение коллоидных растворов золота, позволило установить аналогии спектров поглощения растворов и стекол,

окрашенных золотом. Рентгенографическое исследование золотых рубиновых стекол, проведенное Руксбаем, подтвердило наличие металлического золота в стеклах [51]. Образование коллоидных частиц золота в стекле Жигмонди объяснил, основываясь на теории Таммана о кристаллизации переохлажденных жидкостей. Во время варки стекла при высокой температуре происходит диссоциация солей золота и растворение металлического золота в стекломассе без образования химических соединений. В этом случае металлическое золото находится в растворе в молекулярно-дисперсном состоянии (кристаллоид) без окрашивания стекла. При температурах ниже температуры выработки, стекло пересыщается золотом вследствие уменьшения растворимости и последнее может выкристаллизовываться [52].

Стекло, окрашиваемое металлическими частицами, при охлаждении получается бесцветным, и окраска появляется лишь при вторичной термообработке до температуры размягчения, когда стекло приобретает известную подвижность и растворенные металлы выделяется на имеющихся кристаллических центрах, образуя коллоидные частицы уже различимые с помощью электронной микроскопии и окрашивающие стекло в цвет, присущий коллоидным растворам металла.

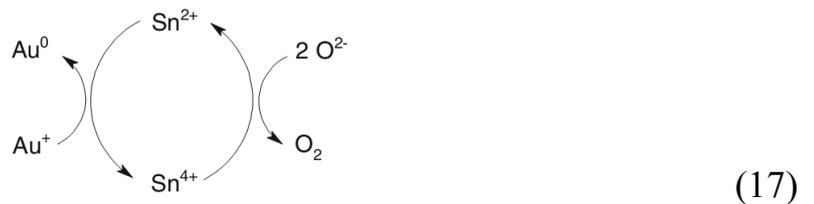
Дальнейшие исследования золотых и серебряных стекол, проведенные Ланге, Банкрофтом, Гарнетом, Сильверманом с помощью более точных способов определения величины частиц установили связь между размером, формой и количеством коллоидных частиц и спектральными характеристиками стекол [50]. Так, было установлено, что стекла, интенсивно окрашенные в печеночный цвет, имеют частицы не менее 56 нм диаметром, в то время как диаметр частиц в прозрачных рубиновых стеклах значительно меньше. При размере частиц 70-100 нм наблюдаются признаки глушения в стекле, а основной функцией частиц размером 200-500 нм являются отражение и рассеяние света (заметная опалесценция). В общем случае, причиной окраски стекла являются частицы размером 5-60 нм. При размере частиц менее 5 нм получают бесцветные или светло-желтые стекла, с увеличением до 10 нм – розового цвета, при размере

частиц 10-20 нм – фиолетового - красного оттенка и, наконец, 20-50 нм дают возможность получить красные или пурпурные рубины. [50, 52, 53].

В работе [53] методом Мессбауэровской спектроскопии было изучено влияние оксида олова на структуру рубиновых стекол. Спектроскопией  $^{197}\text{Au}$  и  $^{119}\text{Sn}$  было установлено, что в стекле проходят реакции между оловом и наночастицами золота. Было показан механизм, по которому олово увеличивает скорость образования наночастиц золота, связанный с окислительно-восстановительным равновесием проходящей реакции:



И, контролируя содержание олова в стекле, можно смещать равновесие в нужную сторону в соответствии с реакциями:



Другим методом формирования частиц металлов в стеклах является ионная имплантация. С помощью ионной имплантации в стеклах удастся синтезировать наночастицы серебра [54, 55], меди [56, 57], золота [59], также биметаллические наночастицы Ag-Au [59]. Зарождение и рост металлических наночастиц во время имплантации происходит при превышении концентрацией атомов металла предела растворимости [57]. Работа [59] рассматривает зависимость размера имплантированных наночастиц золота от нелинейно-оптической восприимчивости третьего порядка и общего числа частиц в силикатном стекле. В результате работы было установлено, что имплантированные ионы  $\text{Au}^+$  формируются в наночастицы согласно закону перекоденсации Оставльда, контролируемой диффузией в глубь стекла. Авторами была получена зависимость нелинейно-оптической восприимчивости третьего порядка от времени отжига образцов.

В работе [60] приведены примеры создания композитов на основе стекол, допированных наночастицами меди. Так, стекла, допированные медью, были

получены группой Падова, методом эфирной ионной имплантации и ионным обменом в стекле. Образцы были имплантированы при 90 кэВ медными ионами с потоком  $5 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, половина всех образцов была впоследствии имплантирована ионами азота и аргона. Имплантированное кварцевое стекло продемонстрировало бимодальное распределение меди. РФА показал, что в областях, где концентрация меди превышает 2%, медь находится в двух разных состояниях, - металлических агрегатах и атомах меди. Это коррелирует с результатами оптического поглощения, которые показывают максимум поглощения на длине 560 нм. Изображения ПЭМ подтверждают образование кластеров меди со средним диаметром порядка 6,5 нм и с кубическими параметрами решетки металлических агрегатов. При низких концентрациях присутствуют только ионы  $\text{Cu}^+$ .

В натрийсодержащих стеклах профиль концентрации меди по форме приближается к гауссовскому распределению. РФА и ПЭМ подтверждают наличие металлических частиц, максимум распределения по размерам которых равен 4,5 нм. После имплантации в среде азота происходит химическое взаимодействие между медью и азотом, с образованием нитридов меди или оксинитридов, распределенных в матрице стекла. Как следствие, металлические агрегаты растворяются. С другой стороны высокая активность ионов натрия, связанная с немостиковыми ионами кислорода, приводит к реакциям между матрицей стекла и азотом (образованию  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) без растворения нанокластеров меди. Характерный пик ППР исчезает, в то время как он заметен в натрийсодержащих стеклах. В натриевых стеклах, истощение ионами натрия, также как и выделение энергии, приводит к реакциям между имплантированной медью и азотом, с образованием  $\text{CuO}_2$ , диспергированного в матрице, что подтверждается РФА.

Американскими и японскими исследователями были получены коллоидные частицы в имплантированных медью стеклах. Кластеры меди были обнаружены ПЭМ и измерением оптического поглощения, которое показало наличие типичного пика, расположенного на длине волны 530 нм, соответствующем 2,2 эВ.

Для получения нанокompозитных стекол используют магнетронное напыление. Для напыления материала мишени-катода обычно применяет бомбардировку ионами аргона в плазме тлеющего разряда. В качестве рабочего газа используют аргон [61], в частности, пленки оксида кремния с наночастицами меди были получены в результате одновременного магнетронного напыления  $\text{SiO}_2$  и меди [62].

В работах [63, 64] представлены экспериментальные результаты по формированию наночастиц серебра в фототерморелактивных стеклах при ультрафиолетовом облучении и облучении электронами и последующей термообработке. Зарегистрировано формирование слоистой структуры наночастиц со слоями, расположенными параллельно поверхности. В ряде работ [65, 66] рассматривалось формирование наночастиц при отжиге в воздушной атмосфере, в частности, в работе [66] исследовалось распределение серебряных наночастиц по размерам с помощью просвечивающей электронной микроскопии и оптической спектроскопии. Однако следует отметить, что при термической обработке в воздушной атмосфере воспроизводимость результатов весьма низкая, т.к. на процесс значительно влияет влажность воздуха и окисление наночастиц. Просвечивающая электронная микроскопия использовалась также в работе [67] для исследования влияния режимов отжига на структуру серебряных наночастиц и морфологию стеклянной матрицы. Говоря об экспериментальных исследованиях стекол с наночастицами, следует отметить работу [68], в которой исследовалась электрическая проводимость композитов с наночастицами серебра и меди. Информация о возможностях ионообменного формирования наночастиц двух металлов в одной и той же матрице была опубликована только в работе [69], где приводятся фотографии сформированных медных и серебряных наночастиц. Однако никаких данных об их распределении по глубине и взаимном расположении в матрице стекла не представлено.

Несмотря на преимущества перечисленных методов получения стекол с наночастицами металлов, основным их недостатком является невозможность

гомогенного распределения металла в объеме стекла, в силу того, что наночастицы формируются лишь вблизи поверхности.

Альтернативным методом получения стекол с наночастицами металлов является золь-гель метод [70]. При добавлении частиц металлов к золям на этапе их приготовления были получены композитные материалы с наночастицами золота и серебра на основе  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  [70]. Недостаток такого метода заключается в его нетехнологичности, ограниченном выборе стекломатриц и длительности процесса.

Таким образом, наиболее перспективным методом синтеза стекол с частицами металлов является классический метод варки и выработки. Для достижения гомогенного распределения металлической фазы по объему стекломассы следует использовать технологии оптического стекловарения – особо чистые сырьевые материалы, варку в платиновых или кварцевых сосудах и перемешивание расплава.

#### **1.4 Структурные модификации в стеклах, вызванные фемтосекундным лазерным излучением**

Сфокусированные фемтосекундные (фс) лазерные импульсы с энергиями в несколько сот наноджоулей в последнее время стали ключевым инструментом для модификации физических и химических свойств в объеме диэлектрических материалов. Нелинейное распространение лазерных импульсов в диэлектриках обнаруживает ряд интересных явлений, таких как нелинейная самофокусировка, изменение показателя преломления в среде, микровзрывы [71]. В силу нелинейного характера взаимодействия лазерного луча с материалом вся энергия фемтосекундного импульса концентрируется в фокальном объеме, что дает возможность модифицировать структуру материалов в субмикрометровом масштабе [72]. Такой способ модифицирования структуры и обнаруживаемые при этом явления имеют большой потенциал в микрохирургии, биомедицинских

технологиях, фемтохимии, создании трехмерных оптических запоминающих устройств, волноводов в стеклах, дифракционных решеток, фотонных кристаллов и т.д. [73-75].

#### **1.4.1 Взаимодействие фемтосекундного лазерного излучения с диэлектрическими материалами**

Процессы с оптически прозрачными материалами активно изучаются последние десять лет. И хотя на сегодняшний день окончательная картина в понимании процессов, происходящих при взаимодействия лазерного излучения со стеклами пока не создана, были предложены последовательности процессов, происходящих при взаимодействии одного фс импульса с материалом (рисунок 7).

При взаимодействии с диэлектриком энергия лазера поглощается материалом, и образуются фотоэлектроны. Эти электроны передают свою кинетическую энергию решетке, в результате чего распространяется теплота и материал начинает нагреваться. Затем, спустя 0,5-1 мкс после импульса, происходят фотохимические процессы, включающие в себя диффузию атомов в температурном градиенте.

Обычно процесс передачи энергии фс импульса материалу представляют в виде трех физических процессов, - возникновение свободных электронов в результате фотоионизации, ускорение свободных электронов в результате поглощения фотонов и дополнительное образование свободных электронов через поток ионизации, когда кинетическая энергия свободных электронов превышает энергию запрещенной зоны материала [72].

Многофотонная и туннельная ионизация были теоретически описаны Келдышем в работе [76]. Многофотонная ионизация атома это одновременное поглощение нескольких фотонов с общей энергией превышающей ионизационный потенциал уровня энергии электронов. Многофотонная

ионизации происходит в коротковолновой области. Туннельная ионизация происходит, когда падающее электрическое поле достаточно высоко, чтобы преодолеть потенциальный барьер, который удерживает электрон в поле ядра атома и оторвать электрон.

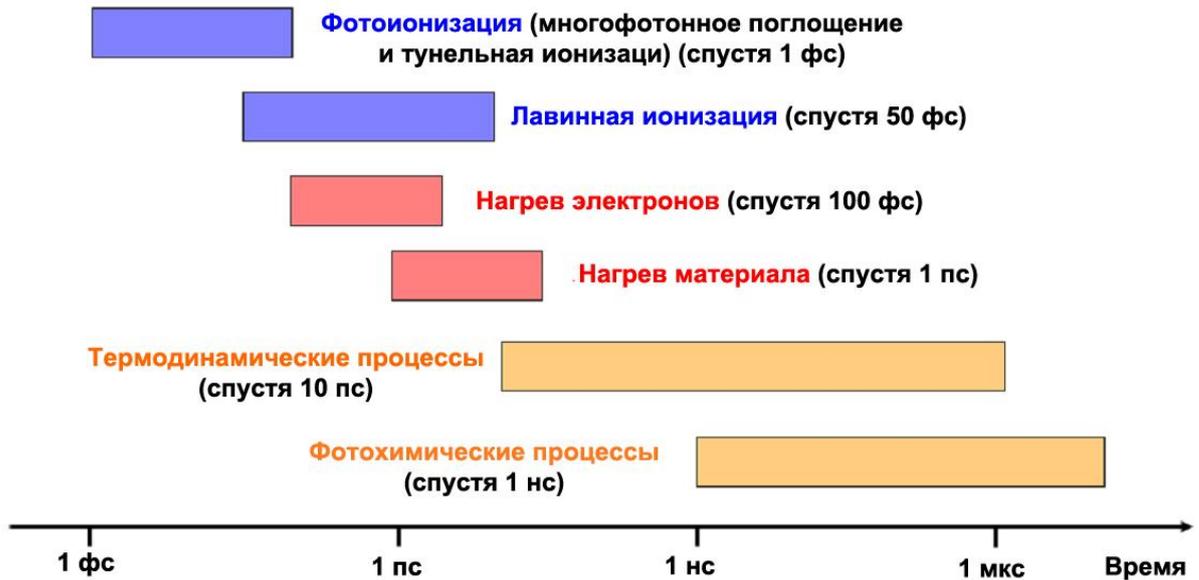


Рисунок 7 – Схема физических процессов, происходящих при взаимодействии лазерного излучения с оптически прозрачным материалом [72]

В силу того, что возможность преодоления потенциального барьера зависит от интенсивности излучения, туннельная ионизация может происходить только в фемтосекундном режиме. Взаимодействия между многофотонной и туннельной ионизацией являются комплексными и, в общем, выражаются параметром Келдыша  $\gamma$ :

$$\gamma = \sqrt{\frac{m_e c \varepsilon_0 n_0 E_g \omega_L^2}{e^2 I}}, \quad (18)$$

где  $\omega_L$  – угловая частота лазера,  $m_e$  и  $e$  – масса и заряд электрона соответственно,  $c$  – скорость света в вакууме,  $n_0$  и  $E_g$  – показатель преломления и энергия запрещенной зоны материала соответственно,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $I$  – интенсивность излучения. При значениях  $\gamma < 1$  (высокая интенсивность излучения) преобладает туннельная ионизация, при  $\gamma > 1$  (низкая интенсивность) – многофотонная ионизация [72].

Тепловые эффекты в облученной области материала напрямую зависят от частоты следования импульсов лазера [77-79]. Время релаксации тепловой диффузии определяется коэффициентом тепловой диффузии  $D_{th}$ :

$$D_{th} = \frac{\kappa}{\rho_0 C_p}, \quad (19)$$

где  $\kappa$  – теплопроводность,  $\rho_0$  – плотность среды,  $C_p$  – теплоемкость при постоянном объеме. Для Гауссова пучка с перетяжкой  $w_0$ , тепло из облученной области будет отводиться за время  $\tau_D$ , которое определяется следующим образом:

$$\tau_D \approx w_0^2 / 4D_{th}. \quad (20)$$

Для кварцевого стекла коэффициент тепловой диффузии примерно равен  $8,4 \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$  [78]. Для пучка с  $w_0=2 \text{ мкм}$  значение  $\tau_D$  составляет порядка 1 мкс. Таким образом, для создания кумулятивного теплового эффекта значение частоты следования импульсов должно быть больше чем  $1/\tau_D$ , что составляет около 1 МГц. В случае частоты следования импульсов менее  $1/\tau_D$  для модификации материалов необходимо увеличивать интенсивность излучения до такой степени, чтобы температура в сфокусированной области составляла более сотни или тысячи градусов [80]. Для серии фс импульсов с частотой следования выше  $1/\tau_D$  нагрев материала достигается кумулятивным эффектом нагрева каждого одиночного импульса, таким образом, для эффективной модификации структуры материала можно использовать низкие интенсивности излучения. В данном случае проходят те же термодинамические процессы, что и в случае одиночного импульса, но в то же время протекают фотохимические процессы, - химические реакции и фазовые превращения. Так, в цинк-фосфатном стекле, содержащем серебро, при его лазерном облучении серией из 10000 импульсов с частотой 10 МГц, достаточной для процесса многофотонного поглощения, температура в облученной области поднимается до  $375^\circ\text{C}$ , что ниже  $T_g$  стекла. Такая температура в облученной области инициирует диффузию атомов серебра, не разрушая стекло [12]. Когда же температура в сфокусированной области достигает нескольких сот градусов, начинается процесс химической диффузии, который описывается уравнением

Фика, учитывающим концентрацию частиц и температурную зависимость коэффициента диффузии.

Стандартная схема системы для фс лазерной модификации материалов состоит из источника лазерного излучения, акустооптического модулятора для контроля энергии, частоты и количества импульсов, устройства контроля поляризации, устройства фокусировки (обычно это объектив микроскопа), столика для перемещения образца в трех направлениях и комплекса записи, состоящего из источника света и камеры (рисунок 8).

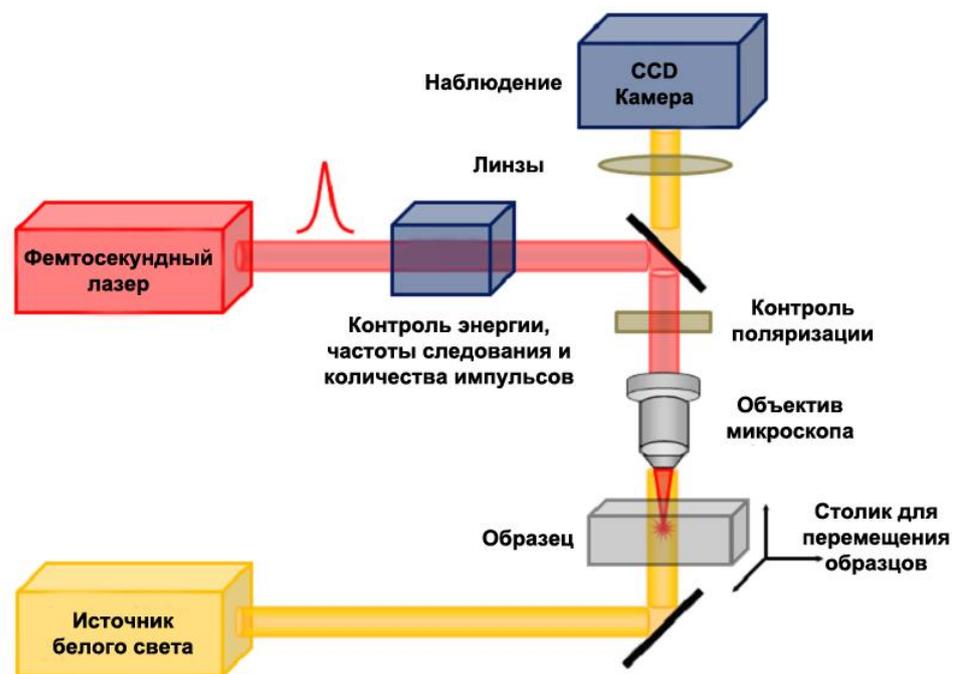


Рисунок 8 – Схема стандартной установки для лазерного модифицирования стекол [72]

Результаты лазерного модифицирования материалов зависят от ряда параметров, определяющихся как настройками лазера, так и свойствами материалов. Так, числовая апертура NA фокусирующего элемента определяет площадь облучаемой области. Наряду с числовой апертурой важным параметром является энергия импульса, которая определяет как пороговое значение мощности лазера, так и количество сгенерированных фотоэлектронов [81]. В то же время длительность импульса в большинстве случаев не является определяющим параметром до значений менее 1 пс, что достаточно для электронно-фононного взаимодействия.

Длина волны лазерного излучения связана с шириной запрещенной зоны материала и определяет порядок многофотонной ионизации. Если лазер излучает в УФ области поглощение материала будет линейным, в силу того, что электронный резонанс большинства материалов лежит в этой области. При излучении лазера в видимом или ближнем ИК диапазоне многофотонная ионизация происходит в зависимости от положения края фундаментального поглощения материала. Частота следования импульсов лазерного излучения играет важнейшую роль в аккумуляции тепла материалом, благодаря чему можно контролировать локальную температуру в облученной области [78]. При движении образца по оси важную роль играет также скорость записи  $V$ , которая вместе с частотой следования импульсов  $R$  определяет количество импульсов, взаимодействующих с образцом за определенное время –  $N=2w_0R/V$ . Поляризация лазерного луча в большинстве случаев не является ключевым параметром, но, тем не менее, влияет на взаимодействие с материалом. Так, при фото-ионизации, сечение многофотонной ионизации намного выше для линейно поляризованного луча, чем для кругового [82].

#### **1.4.2 Особенности формирования наноструктур в стекле под действием лазерного излучения**

Диффузия подвижных частиц – атомов или ионов в стекле в результате лазерного модифицирования может проходить двумя путями. Первый – когда локальная температура в зоне облучения  $T$  больше температуры стеклования  $T_g$ , в таком случае коэффициент диффузии подчиняется соотношению Эйнштейна:

$$D_i(T) = \mu_i(T)k_B T, \quad (21)$$

где  $\mu_i$  – подвижность частиц  $i$ ,  $k_B$  – константа Больцмана [72]. В случае, когда  $T < T_g$  основным механизмом диффузии является переход подвижных частиц ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}^0$ ,  $\text{Au}^0$ ) от одной вакансии к другой (под вакансиями понимаются дефекты в структурной сетке стекла) [83]. В данном случае коэффициент диффузии зависит от параметров структурной сетки стекла – частоте колебаний связей в

стекле, энергии стабилизации вакансий и массы стеклообразующих компонентов. Было показано, что введение в стекла ионов тяжелых металлов, таких как  $\text{Ca}^{2+}$  снижает частоту колебаний немоستиковых связей, что приводит к снижению коэффициента диффузии более чем в два раза [72]. Таким образом, лазерная модификация структуры стекла позволяет активировать химическую диффузию подвижных атомов и ионов даже при температурах ниже  $T_g$ .

При взаимодействии лазерного излучения с материалами, содержащими подвижные частицы (атомы и ионы фоточувствительных элементов) проходит ряд фотохимических реакций. Под действием фото-ионизации сначала образуются нейтральные атомы и центры окрашивания. Затем последовательно образуются нанокластеры, наночастицы и нанокристаллиты. Схема подобных превращений приведена на рисунке 9.

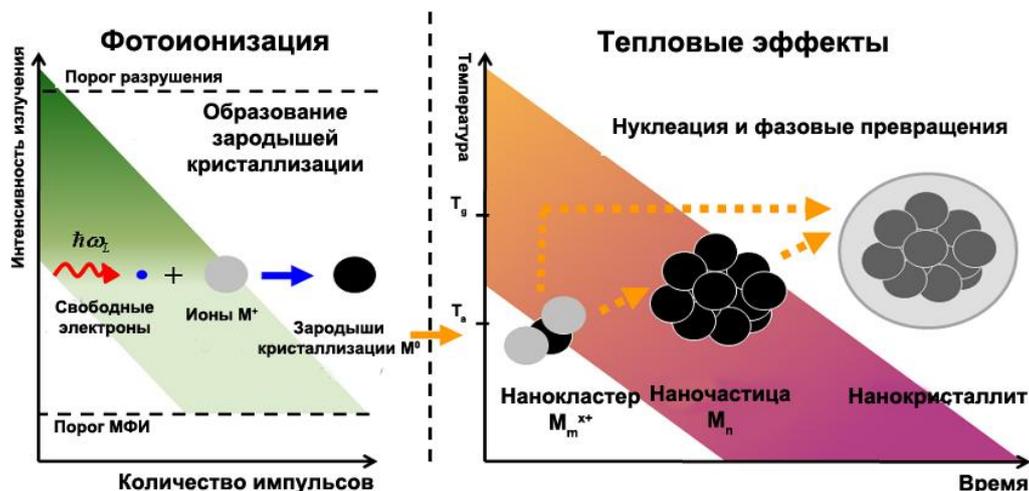


Рисунок 9 – Схема превращений в материале, содержащем фоточувствительные ионы, под действием фс лазерного излучения [72]

С. Д. Стуки в середине 20-го века [84] впервые применил двухступенчатый процесс формирования наночастиц благородных металлов в силикатном стекле. При воздействии УФ-излучения и последующей термообработке за счет частиц металлов микро- и нанометровых размеров, достигался эффект окрашивания стекла. В настоящее время развитие лазерной модификации материалов идет по пути одноступенчатого процесса выделения наночастиц металлов, используя преимущества фемтосекундных лазеров.

Первое, что образуется при взаимодействии лазерного излучения с материалом это центры окраски, – точечные дефекты решетки, поглощающие оптическое излучение вне области собственного поглощения диэлектрика, то есть в той спектральной области, где поглощение бездефектного диэлектрика отсутствует и он вследствие этого прозрачен. Лазерное излучение способствует локальному перераспределению зарядов внутри материала, что приводит к изменению валентного состояния активных ионов, которые формируют центры окраски. Такие центры окраски могут возникать как благодаря активным ионам благородных металлов или ионам РЗЭ [72]. Для создания центра окраски необходимы условия облучения, достаточные для фото-активации окислительно-восстановительных реакций через генерацию фотоэлектронов в облученной зоне. Подобные процессы проходят при низких частотах следования импульса излучения, порядка 1 кГц. Такой частоты недостаточно для сильного увеличения подвижности ионов, но хватает для изменения валентного состояния материала. В силу низкой энергии активации центров окраски при повышении температуры стекла начинается их распад, а при температуре около 200°C они распадаются полностью и окраска стекла пропадает [85].

При облучении стекла лазерным импульсом с частотой следования более 1 кГц могут возникать нанокластеры – объединенные молекулярно-подобные группы, состоящие из нескольких атомов. Размер таких нанокластеров настолько мал, что в них не проявляются эффекты ППР, однако они обладают яркими флуоресцентными свойствами [86]. Образование нанокластеров в стеклах посредством фс лазерного облучения состоит из двух этапов, - образование нейтральных атомов под действием фото-ионизации и последующая агломерация активных ионов и нейтральных атомов под действием тепловой диффузии [83].

При образовании нанокластеров в фосфатных стеклах, содержащих серебро, под действием фс лазерного облучения происходит как фото-ионизация, так и нагрев материала [11, 12, 87]. Было установлено, что при низкой частоте следования импульсов вероятнее образование небольших кластеров, состоящих из 2-3 атомов серебра [87], в то время как при высокой частоте вероятно образование

крупных кластеров  $Ag_m$  (при  $m < 10$ ) [11, 12]. Систематическое изучение влияния частоты следования импульсов в широком диапазоне частот (от 100 кГц, до 10 МГц) на образование серебряных кластеров показал, что при частоте до 200 кГц процесс образования нанокластеров проходит лишь частично [88], в то время как в мегагерцевом диапазоне идет активное образование нанокластеров [11, 12].

Крупные нанокластеры серебра  $Ag_m$  демонстрируют устойчивость в фосфатных стеклах при температурах до 300°C [12], в то время как небольшие кластеры, отдельные атомы и центры окраски распадаются при подобных температурах [85]. Для силикатных стекол было установлено увеличение количества серебряных кластеров при температуре около 300°C, в то же время при более высоких температурах такие кластеры начинают объединяться в наночастицы, что приводит к уменьшению интенсивности их люминесценции [88].

Последующее образование наночастиц в стекле может происходить не только при направленной термообработке облученных стекол, но и при одностадийном лазерном облучении [89]. Вне зависимости от способа получения, для образования наночастиц требуется достаточно высокая температура, выше, чем температура активации перемещения атомов в стекле, т.е. на уровне или выше  $T_g$ . При таких температурах рост наночастиц происходит вокруг образовавшихся нанокластеров, которые выступают в роли зародышей кристаллизации. Рост наночастиц в стеклах при лазерной активации был описан во многих работах, включающих изучение стекол с наночастицами серебра [90, 91] и золота [85, 92]. Было показано, что рост наночастиц в облученных областях происходит при значительно меньших температурах, чем в необлученных областях [92]. Отличия в кинетике роста наночастиц заключается в том, что в облученных лазером областях создаются зародыши кристаллизации, что впоследствии позволяет осуществлять пространственно-селективный рост наночастиц металлов в стекле.

Работы по одноступенчатому формированию в стеклах наночастиц металлов под действием фемтосекундного лазерного облучения, не требующему

последующей термообработки, стали появляться относительно недавно. Так, в работах [93, 94] впервые удалось напрямую без дополнительной термообработки с помощью фемтосекундного лазера с высокой частотой следования импульсов выделить наночастицы меди и серебра в силикатном стекле (рисунок 10). В работе [95] удалось создать в стекле волноводные структуры из наночастиц серебра, потери света в таких волноводах составляли порядка 60%.

Применение одноступенчатого процесса выделения наночастиц упрощает и делает более экономичной методику изготовления активных структур для фотоники и интегральной оптики. Предполагаемый механизм наноструктурирования заключается в многофотонной ионизации под действием излучения высокой интенсивности и разогрева стекла, вследствие высокой частоты следования импульсов лазера.

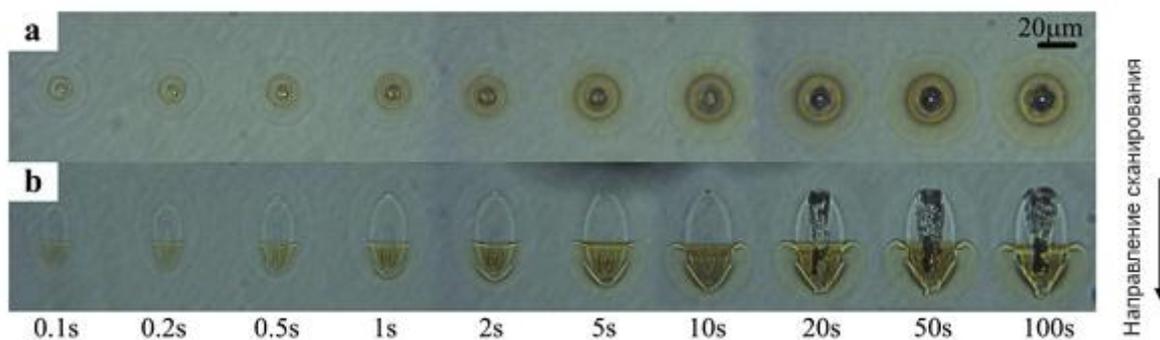


Рисунок 10 – Вид сверху (a) и вид сбоку (b) точек, полученных в стекле состава  $20\text{Na}_2\text{O}-10\text{CaO}-70\text{SiO}_2-0.05\text{Ag}_2\text{O}$  при различном времени облучения титан-сапфировым лазером с частотой следования импульсов 250 кГц и мощностью излучения 900 мВт [94]

Тем не менее, до сих пор не исследована возможность выделения металлических наночастиц в объеме стекла посредством лазерного воздействия с низкой частотой следования импульсов. Этот переход от сложных и дорогих лазеров с высокой частотой следования импульсов к более доступным лазерным системам, где частота повторения импульсов менее 100 кГц мог бы стать значительным шагом в разработке технологий получения локально наноструктурированных материалов с заданными люминесцентными и нелинейно-оптическими свойствами.

## 1.5 О влиянии наночастиц металлов на фотолюминесценцию редкоземельных ионов в диэлектрических матрицах

В последние годы большое внимание привлекает идея использования благородных металлов для улучшения спектральных характеристик стекол для нанофотоники и оптоэлектроники, активированных ионами редкоземельных элементов (РЗИ) [96]. Одну из первых попыток изучения процесса взаимодействия РЗИ и наночастиц благородных металлов совершил Мальта и др. в 1985 году [97], получив заметно усиление люминесценции люминофора, исследуя боросиликатные стекла с серебром. В качестве люминофора были выбраны ионы европия  $\text{Eu}^{3+}$ , которые, как и большинство ионов лантаноидов ( $\text{Ln}^{3+}$ ), являются перспективными для создания различных фотонных и лазерных устройств [98]. Исследования взаимодействия металлических частиц и лантаноидов привлекает все больше внимания вследствие возможности гигантского увеличения плотности фотонных состояний (ПФС) лантаноидов [99, 100]. Увеличение ПФС усиливает как эффективность накачки, так и скорость радиационного распада, что поможет преодолеть главный недостаток ионов лантаноидов – их низкий коэффициент поглощения. Изначально исследования проводились в растворах, содержащих металлические наночастицы и ионы редкоземельных металлов. В результате исследований наблюдалось как увеличение, так и тушение люминесценции редкоземельных ионов [96].

Считается, что излучение флуоресцирующих частиц, усиливается скрытыми электромагнитными полями вблизи металлических поверхностей, которые обусловлены резонансами локализованных плазмонов и распространением поверхностных плазмон-поляритонов. Для молекул, соприкасающихся с металлической поверхностью следует учитывать гашение флуоресценции вследствие безызлучательных переходов. Для наблюдения за усиленной флуоресценцией необходимо, чтобы разделительный слой диэлектрика был толщиной нескольких нанометров, тогда между молекулой и металлом будет происходить безызлучательный перенос возбуждения [101].

Для подтверждения этой теории Ангер и его коллеги провели исследование усиления и подавления излучения от одиночной флуоресцирующей молекулы вблизи субволновой золотой сферы [101]. Флуоресценция обусловлена возбуждением молекулы, внешним полем (это возбуждение может привести к существенному усилению за счет плазмонного резонанса золотой частицы) и последующим излучением молекулой, которое определяется разностью между излучательным и безызлучательным процессами затухания. Поскольку безызлучательный перенос энергии к наночастице возможен лишь на малых расстояниях между молекулой и сферой, следует ожидать снижение вероятности испускания, несмотря на увеличение скорости возбуждения из-за усиления локального поля.

При слабом возбуждении скорость флуоресцентного излучения  $\gamma_{em}$  можно связать со скоростью возбуждения  $\gamma_{exc}$  и общей скоростью затухания  $\gamma = \gamma_r + \gamma_{nr}$ :

$$\gamma_{em} = \gamma_{exc} \frac{\gamma_r}{\gamma}, \quad (22)$$

где  $\gamma_r$  – скорость излучательного затухания, а  $\gamma_{nr}$  – скорость безызлучательного затухания. Вероятность испускания  $q_a = \gamma_r/\gamma$  также называют квантовым выходом излучения. Таким образом, процесс флуоресценции можно описать, применив двухуровневую модель молекулярного перехода и модель электромагнитного окружения, модифицированного присутствием золотой наночастицы, построенную с помощью функции Грина. В рамках этого исследования для малых расстояний  $z$  между излучателем и сферой было доказано, что рассмотрение частицы как простого диполя сильно отличается от ее описания с учетом мультиполей высших порядков. На рисунке 11 показаны результаты для квантового выхода  $q_a$ , нормированной скорости возбуждения  $\gamma_{exc}$  и нормированной скорости флуоресцентного излучения  $\gamma_{em}$  как функций расстояния между молекулой и золотыми сферами различных субволновых размеров.

Принимая во внимание взаимодействие высших порядков (помимо простой дипольной связи), исследователи подтвердили полученные экспериментальным путем данные, касающиеся гашения излучения при малых зазорах между

излучателем и металлической структурой. Излучение гасится вследствие безызлучательного переноса энергии. Стоит отметить, что поскольку  $\gamma_{nr}$  пропорционально джоулевой теплоте, максимальное флуоресцентное усиление не обязательно достигается возбуждением при частоте плазмонного резонанса.

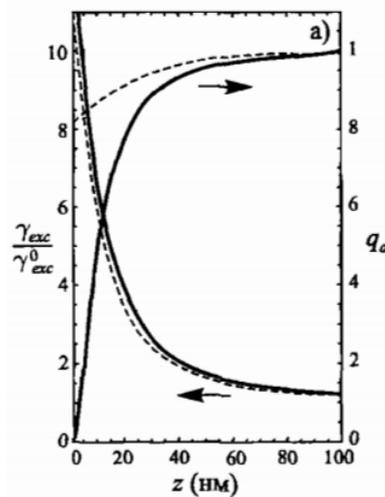


Рисунок 11 – а) Значения квантового выхода  $q_a$ , скорости возбуждения  $\gamma_{exc}$  и скорости флуоресценции  $\gamma_{em}$  для одиночной молекулы, расположенной на расстоянии  $z$  от золотой сферы диаметром 80 нм [101].

В связи с этим, в дальнейшем исследования были направлены на изучение влияния наночастиц благородных металлов на усиление люминесценции ионов РЗЭ в стеках. В подавляющем числе ранних публикаций по указанной тематике усиление связывали с «усилением локального поля» вблизи серебряных наночастиц  $(Ag^0)_n$ . Так, в своей работе [102] в результате исследования силикатных стекол, допированных серебром и медью Хайкава зафиксировал увеличение фотолюминесценции ионов европия, связав ее с эффектами локального поля, возникающими благодаря ППР наночастиц металлов. В работе [103] Наранжо и др. также подтвердили влияние ППР наночастиц серебра, вызвавших по их мнению увеличение люминесценции ионов празеодима  $Pr^{3+}$  в матрице свинцово-германатного стекла. С усилением локального поля также связывают увеличение интенсивности люминесценции ионов самария  $Sm^{3+}$  в сурьмяно-боратном стекле, содержащем наночастицы золота [104]. Авторы утверждают, что наночастицы золота концентрируют падающее

электромагнитное излучение, создавая дополнительное поле в субволновых структурах вблизи ионов  $\text{Sm}^{3+}$ , тем самым увеличивая интенсивность их излучения. В работе [105] авторы объясняют наблюдаемое увеличение интенсивности люминесценции ионов европия в матрице теллуритного стекла с золотом усилением локального поля вокруг ионов РЗЭ вследствие влияния наночастиц золота. Пятикратное усиление люминесценции ионов неодима  $\text{Nd}^{3+}$  в матрице боро-сурмянного стекла, содержащего комплексные наночастицы золота и серебра ( $\text{Au}_{\text{ядро}}\text{-Ag}_{\text{оболочка}}$ ) было получено в работе [106]. Авторы установили возрастание двух пиков люминесценции ионов неодима на длине волны 540 и 649 нм, соответствующих переходам  ${}^4\text{G}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  и  ${}^4\text{G}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ , при возбуждении на 805 нм. Зафиксированное увеличение люминесценции было связано с усилением локального поля, вызванное ППП наночастиц Au-Ag.

Впоследствии, в рамках квантовой и классической электродинамики было показано, что в случае металлической наносферы в условиях плазмонного резонанса, когда выполняется условие:

$$|\varepsilon + 2| \ll (kR)^2 \ll 1, \quad (23)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $k$  – волновое число,  $R$  – радиус наносферы, вероятность оптических переходов активатора возрастает обратно пропорционально  $R^4$  [107], что может обуславливать многократное увеличение интенсивности его люминесценции. И рассматриваемое явление усиления следует относить к процессу переноса энергии.

В работе [108] Штрохоффер и Польшман отнесли усиление интенсивности люминесценции ионов эрбия  $\text{Er}^{3+}$  в боросиликатном стекле с серебром к процессу переноса энергии от серебра к ионам эрбия. Более того, Порталес и др. в работе [109] отнесли наблюдаемое усиление люминесценции ионов эрбия в силикатном стекле с серебром не к эффектам локального поля, вызванных влиянием наночастиц серебра, а к переносу энергии от наночастиц к ионам эрбия. В работе [110] был изучен механизм люминесценции ионов европия  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$  в модельном фосфатном стекле, содержащем наночастицы серебра после гамма облучения. Схема механизма переноса энергии в рассматриваемой системе

приведена на рисунке 12. Авторы предполагают, что основным механизмом взаимодействия кластеров серебра и ионов европия является резонансное мультиполярное связывание, в результате которого энергия с возбужденного уровня кластеров серебра передается на верхние энергетические уровни ионов европия  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$ , а также с верхнего уровня ионов  $\text{Eu}^{2+}$  на верхний уровень ионов  $\text{Eu}^{3+}$  через процесс кросс-релаксации, что в результате выражается в усиленной люминесценции ионов  $\text{Eu}^{2+}$  на 470 нм и ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в красной области спектра (рисунок 12).

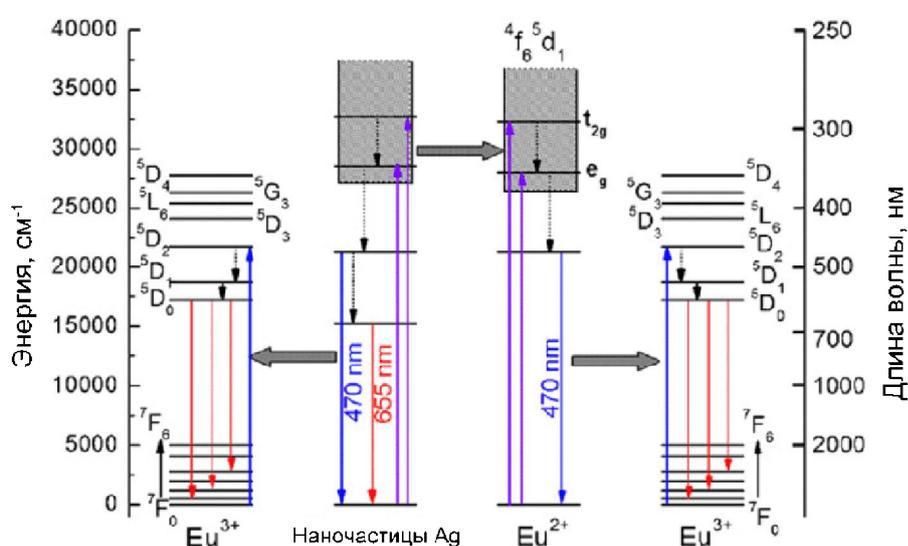


Рисунок 12 – Диаграмма энергетических переходов ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$  и наночастиц серебра [110]

В работе [111] авторами был предложен механизм взаимодействия наночастиц золота с ионами эрбия в стекле (рисунок 13а). Возбуждающее излучение  $I_p$  поглощается ионами эрбия  $\text{Er}^{3+}$ , после чего происходит активация наночастиц золота энергетическим переносом, в результате чего происходит квази-эффективное поглощение, усиливающее локальное поле. Наночастицы золота колеблются с частотой  $\omega_p$ , в результате чего происходит нагрев (эффект Джоуля) и излучательное высвобождение энергии, которое посредством диполя передается ионам эрбия. Количество энергии напрямую зависит от расстояния между наночастицами золота и ионами активатора. Общая интенсивность излучения системы  $\text{Er}^{3+}$ -Au составляет  $I_T = I_1 + I_2$ .

Также авторы установили, что в матрице германо-теллуричного стекла наночастицы золота образуют электрические диполи с ионами активатора  $\text{Er}^{3+}$ . Они активируются рядом электронных переходов ионов эрбия, -  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (рисунок 13б), образующих локальный поверхностный плазмонный резонанс. Было установлено, что в результате накачки образцов на длине волны 488 нм происходит усиление люминесценции ионов эрбия в широкой полосе от 800 до 840 нм. Также усиление люминесценции было обнаружено в полосе от 640 до 720 нм. В то же время, было зафиксировано тушение люминесценции в длинноволновой области спектра для нетермообработанных образцов и значительное усиление люминесценции для образцов, термообработанных при 300°C в течении 3ч. Полученные результаты свидетельствуют о том, что формирование диполей зависит от размеров наночастиц и, управляя размерами наночастиц, можно управлять интенсивностью люминесценции редкоземельных ионов.

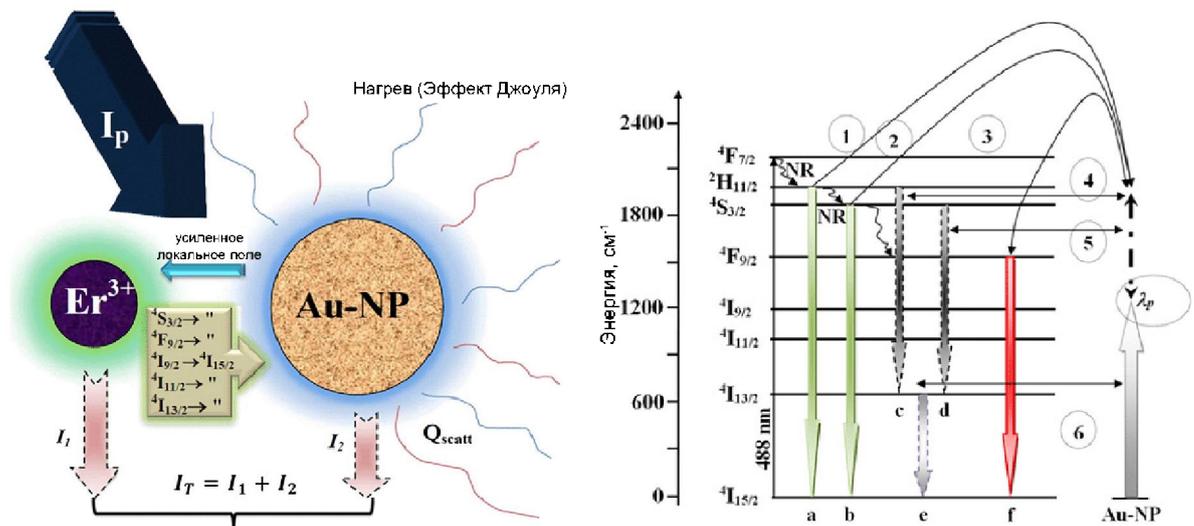


Рисунок 13 – а) Схема механизма взаимодействия наночастиц золота с ионами эрбия в стекле (пояснения в тексте); б) Диаграмма энергетических переходов системы  $\text{Er}^{3+}$ -Au в стекле при возбуждении на 488 нм [111].

В работе [96] была изучена фотолюминесценция модельного фосфатного стекла с оловом и наночастицами серебра, активированного ионами европия  $\text{Eu}^{3+}$ . Было установлено усиление люминесценции ионов европия вблизи наночастиц серебра

при нерезонансном возбуждении на 270 нм на не термообработанных образцах. Предполагается, что поглощение света может происходить как на отдельных ионах серебра  $\text{Ag}^+$ , так и на двухкоординированных центрах олова, с последующим переносом энергии на ионы европия. Авторы утверждают, что наночастицы серебра не играют роли в усилении люминесценции ионов европия. Более того, было установлено тушение люминесценции ионов европия с увеличением времени термообработки образцов. В работе утверждается, что наночастицы серебра играют важную роль именно в процессе тушения люминесценции, из-за потери энергии ионами европия через связь с модами плазмонного резонанса.

Используя методику синхротронной рентгеновской активации в работе [44] в матрице силикатного стекла были получены субнанометровые частицы золота и серебра и изучено их влияние на люминесценцию РЗИ. В результате работы было установлено, что для субнанометровых частиц  $(\text{Ag}^0)_n$  условие плазмонного резонанса не выполняется и диссипация энергии возбуждения активатора в наносфере должна превышать её радиационные потери. Позднее были предложены убедительные объяснения наблюдаемого увеличения интенсивности люминесценции ионов  $\text{Ln}^{3+}$  в  $(\text{Ag}^0)_n$ -содержащих оксидных матрицах её сенсбилизацией присутствующими простыми и сложными ионами серебра, а также его кластерами, стабилизированными на поверхности  $(\text{Ag}^0)_n$  [112, 113].

Тем не менее, дискуссия о причинах наблюдаемого увеличения интенсивности люминесценции активаторов в присутствии наночастиц благородных металлов до сих пор не прекращается. Предполагается, что формирование в стёклах золотых наночастиц, для которых отклонение от условий плазмонного резонанса меньше чем для серебряных [107], а также малая вероятность присутствия золота в матрице стекла в ионном виде, позволит внести большую ясность в выяснение природы описанного эффекта и более осмысленно использовать его для создания новых оптических материалов.

## 1.6 Резонаторы с модами шепчущей галереи на основе стеклянных микрошариков

Резонаторы с модами шепчущей галереи (МШГ) вполне могут стать следующим поколением резонаторов после резонаторов Фабри-Перо в микрооптике, подобно тому, как твердотельная схемотехника пришла на смену электровакуумным приборам в радиоэлектронике. Резонаторы с МШГ начали развиваться в середине прошлого века, хотя сама история их изучения насчитывает около столетия. Такое название моды получили по аналогии с акустическими модами в Шепчущей галерее собора Святого Павла в Лондоне, которые исследовал и объяснил лорд Рэлей.

Впервые на возможность создания электромагнитных резонаторов с использованием МШГ, возникающих при полном внутреннем отражении от поверхности аксиально-симметричного тела, указал в 1939 году Роберт Рихтмайер [114] (один из руководителей американского проекта водородной бомбы). Как оказалось, излучательная добротность экспоненциально растет с ростом отношения радиуса резонатора к длине волны и поэтому не препятствует достижению сколь угодно высоких значений добротности. Резонаторы с МШГ СВЧ диапазона получили широкое применение в экспериментальной физике и радиотехнике. Их главной особенностью является высокая добротность, составляющая около  $10^8$  при температуре жидкого азота и свыше  $10^9$  при околотеминых температурах (лейкосапфир  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , длина волны  $\lambda \sim 3$  см, диаметр резонатора  $D = 10$  см), которая ограничена СВЧ-поглощением в материале.

При уменьшении линейных размеров резонатора на три-четыре порядка и при использовании материала с достаточно малыми собственными потерями оказывается возможным создание высокодобротного оптического диэлектрического микрорезонатора с такими модами. Идея таких резонаторов состоит в том, чтобы радикально уменьшить потери при отражении от границ, перейдя от нормального падения лучей к скользящему. Наиболее простой формой резонатора, в которой возможны моды шепчущей галереи, является сферическая.

В оптическом диапазоне МШГ впервые косвенно наблюдались еще в 1961 г. по снижению порога лазерной генерации в шариках диаметром 1-2 мм из флюорита ( $\text{CaF}_2$ ), активированного ионами  $\text{Sm}^{2+}$ . Косвенная оценка добротности МШГ в этих экспериментах не превышала  $Q=10^4$  [115]. Именно флюорит в настоящее время наиболее широко применяется при создании дисковых оптических микрорезонаторов (МР) в которых была продемонстрирована наибольшая добротность.

Можно указать на следующие преимущества оптических резонаторов с МШГ по сравнению с традиционными резонаторами типа Фабри-Перо (РФП):

1. Гораздо меньший размер при той же добротности. У РФП добротность линейно зависит от размера, у резонаторов с МШГ излучательные потери падают с размерами экспоненциально. Резонаторы миллиметровых размеров могут иметь ту же добротность, что РФП длиной в десятки сантиметров.

2. Широкий диапазон частот в котором сохраняется высокая добротность резонаторов с МШГ. Высокодобротные резонаторы Фабри-Перо требуют использование суперзеркал, которые могут работать только в узком интервале частот.

3. Малая чувствительность твердотельных микрорезонаторов с МШГ к механическим воздействиям. У РФП требуется предпринимать специальные меры для обеспечения большой механической жесткости.

Зеркала РФП можно закрепить на корпусе из материала с очень низким коэффициентом теплового расширения, тогда как тепловое расширение резонатора МШГ задается материалом резонатора. Поэтому резонаторы с МШГ больше подвержены тепловым флуктуациям. С другой стороны, миниатюрный резонатор ШГ проще разместить в стабилизированном термостате, чем крупный РФП [13].

В 1989 году на физическом факультете МГУ на кафедре физики колебаний были впервые продемонстрированы сферические оптические микрорезонаторы с МШГ, изготовленные из плавленого кварца [116]. При использовании плавленого кварца (оптическое поглощение в волокнах  $\alpha=10$  дБ/км

при  $\lambda = 0,63$  мкм) внутренние потери в веществе и излучение с изогнутой боковой поверхности резонатора не препятствуют достижению добротности  $10^{10}$  при диаметре микрорезонатор (МР)  $D \geq 15$  мкм. Основным фактором ограничения добротности должно быть рассеяние на поверхностных неоднородностях. Оценки показывают, что и оно не препятствует достижению  $Q = 10^9$  для  $D = 150$  мкм и  $Q = 10^5$  для  $D = 15$  мкм при типичном для стеклянных поверхностей среднем размере неоднородности  $\sigma = 50$  нм.

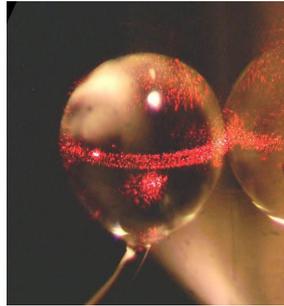


Рисунок 14 – Оптические микрорезонаторы МР из плавленого кварца [116]

Экспериментально исследованы образцы сферических микрорезонаторов из плавленого кварца диаметром от 40 до 400 мкм. С использованием перестраиваемого одночастотного He—Ne-лазера и призмного ввода излучения в них наблюдались эффективно возбуждаемые моды ШГ с типичной добротностью  $10^7—10^8$ . Максимальное измеренное значение добротности составило  $Q = (3 \pm 0,3) \cdot 10^8$  в одном из резонаторов диаметром 150 мкм [116].

Помимо очевидной перспективы использования оптических МР с модами ШГ в качестве миниатюрных узкополосных оптических фильтров (в линейном режиме) следует выделить две другие важные области их возможного применения:

1) Перекрестное взаимодействие мод ШГ за счет нелинейности вещества позволяет предложить процедуру квантовневозмущающего измерения числа квантов в одной моде  $N_i$  по сдвигу резонансной частоты  $\omega_k$  другой моды [13]. Оценки показывают, что сочетание малого эффективного объема с высокой добротностью мод ШГ позволяет осуществить такие измерения с погрешностью  $\Delta N_i \leq 1$

2) Малые размеры и рекордно низкая пороговая мощность бистабильности позволяют предложить микрорезонаторы с модами шепчущей галереи на роль базового элемента в реальном оптическом компьютере. Микрорезонатор на основе стекла с примесью  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $\chi^{(3)} \approx 10^9$  СГСЭ,  $\alpha=10^4$  дБ/км) практически полностью удовлетворял бы набору требований [116], предъявляемых в настоящее время для дискретного бистабильного элемента оптической ЭВМ. Так, при размере  $D = 4$  мкм ( $l=30$ ) он может иметь добротность  $Q = 3 \cdot 10^4$ , быстродействие  $\tau \approx Q/\omega \approx 10$  пс, пороговую мощность бистабильности  $W_{\text{бист}} = 4 \cdot 10^{-5}$  Вт и энергию управления на одно переключение  $E_0 \approx 4 \cdot 10^{-16}$  Дж (тысяча фотонов). При ослаблении требований к быстродействию ( $\tau \approx 3$  нс) и использовании более высокодобротных МР (потери в стекле с  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  допускают  $Q \approx 10^7$ ), величина  $E_0$ , в принципе, может быть снижена до  $10^{-18}$  Дж (монофотонное управление).

Более того, подобные микрорезонаторы могут быть использованы в качестве оптических сенсоров для контроля температуры или давления [117].

В настоящее время наблюдается устойчивый рост количества исследований, посвященных оптическим микрорезонаторам. Если говорить о резонаторах с очень высокой добротностью, там где требуется время звона больше 1 мкс, альтернативы резонаторам с модами шепчущей галереи просто нет.

На момент проведения исследований в подавляющем большинстве лабораторий для изготовления сферических минирезонаторов используется высокочистый плавленый кварц, например, отечественный типа КУВИ или типа KS-4V производства США. В качестве заготовок берут небольшие цилиндры сечением до  $10 \text{ мм}^2$  и длиной до 40 мм с полированной поверхностью. Перед использованием нарушенный поверхностный слой образцов после предварительной стандартной очистки стравливается в плавиковой кислоте погружением примерно на 1 минуту и промывается в дистиллированной воде.

Для удобства манипуляций очищенные образцы привариваются к кварцевому стержню в пламени газовой или водородной горелки. Затем образец приваривается другим концом ко второму кварцевому стержню и растягивается в

пламени горелки после нагрева посередине до толщины 0,1 – 1,0 миллиметр. После пережигания получающейся кварцевой нити и обламывания слишком длинных концов получают сразу две заготовки, из которых и изготавливают в дальнейшем резонаторы.

Общий принцип изготовления резонатора из заготовки состоит в следующем. Самый кончик заготовки приваривается к кварцевой подложке, на которой планируется размещение резонатора, разогревается до белого свечения и растягивается до нужной толщины 10 – 100 мкм в зависимости от требуемого размера будущего резонатора и чуть выше в расплавленном состоянии обрывается.

Следует иметь в виду, что толщина растянутого участка определяется скоростью растяжения, поэтому для изготовления резонаторов очень малого размера и, соответственно, для формирования их заготовок диаметром порядка микрометров движения должны быть достаточно быстрые. В результате на подложке оказывается прикрепленный короткий кварцевый ус длиной ~ 1мм с утолщением на конце. При разогревании этого утолщения до температуры плавления, под действием сил поверхностного натяжения образуется сферический резонатор правильной формы на ножке.

Все манипуляции достаточно не просто делать вручную в поле зрения микроскопа, для этого требуются исключительные навыки. Сомнительное преимущество ручного изготовления состоит в возможности свободной манипуляции и подстройки к вариациям пламени микрогорелки. При использовании для изготовления резонаторов стандартных оптических волокон для растяжения и формования резонатора естественно использовать трехкоординатные микрометрические подачи. При этом крайне необходимо обеспечить дополнительно возможность вращения заготовки, чтобы иметь возможность прогревать ее с разных сторон, выправляя искажения формы - при нагреве в фокусе CO<sub>2</sub> лазера волокно и формирующаяся микросфера из-за неравномерного плавления стремятся наклониться в сторону луча, при нагреве в пламени, наоборот от пламени.

Микрорезонаторы могут быть изготовлены и с помощью  $\text{CO}_2$  лазера (мощностью 40 Вт). Несмотря на простоту и кажущуюся чистоту обработки, лазерный процесс изготовления диэлектрических микросфер обладает рядом недостатков. Главным из них является невозможность достижения однородного температурного поля на поверхности образца. Сфокусированный луч лазера прогревает волокно и резонатор неравномерно, в первую очередь со стороны, обращенной к лучу лазера, где происходит поглощение лазерного излучения, что приводит к отклонениям формы резонатора от сферической. Кроме того, неоднородность нагрева вызывает поверхностное испарение кварца и его осаждение на более холодные области. Испарение можно было отчетливо наблюдать по появлению слабого белого налета на поверхности подложек.

Оказалось, что резонаторы лучшего качества (с добротностью  $\sim 10^9$ ) получаются при их изготовлении в лабораторных условиях в пламени обыкновенной газовой горелки с соплом малого диаметра. Наилучшие результаты, однако, были получены пока с помощью водородно-кислородной микрогорелки. Такую микрогорелку электролизного типа нужно изготавливать самостоятельно в лабораторных условиях или использовать чистый водород и кислород в газовых баллонах. Как было установлено опытным путем, наилучшие результаты получались при последующем отжиге в течение нескольких минут уже сформированного резонатора в области пламени с более низкой температурой. Аналогичным образом можно изготавливать микросферы из разнообразных оптических стекол с малыми оптическими потерями [7]. Специфика стеклообразного состояния вещества предоставляет исследователю уникальную возможность плавно и целенаправленно изменять составы стекол и, соответственно, их свойства, в широких пределах модифицировать микро- и наноструктуру, создавать разнообразные стеклообразные матрицы, а также вводить в состав стекла люминесцирующие ионы в широкой области концентраций.

Очевидно, что все рассмотренные выше методы получения микрорезонаторов являются трудоемкими процессами с использованием ручного

труда при получении единичных образцов микрошариков. В этой связи примечательны работы кафедры стекла РХТУ, связанные с созданием опытно-промышленной технологической линии по производству микрошариков для ядерной медицины [118, 119]. В рамках этих исследований использовались тугоплавкие стекла алюмосиликатной системы в связи с чем, был предложен способ сфероидизации порошков стекла в плазматроне. В рамках данной диссертационной работы был предложен способ получения микрошариков легкоплавкого фосфатного стекла в пламени ацетиленовой горелки с высоким выходом микрошариков и возможностью их синтеза нужного размера.

## **1.7 Выводы из обзора литературы**

1. Оптически прозрачные материалы с нелинейно-оптическими и спектрально-люминесцентными свойствами находят все более широкое применение в устройствах обработки, хранения, изображения и передачи информации. Быстрый темп роста научно-технического прогресса и возросший поток обмена информацией формируют новый круг задач в оптическом материаловедении, связанный, в частности, с формированием ансамблей металлических наночастиц в аморфных средах, в первую очередь, в оксидных стеклах. Такого рода наноструктурированные стекла могут быть получены либо в ходе направленной термообработки, либо путем объемной лазерной кристаллизации в матрице стекла. В результате подобных структурных преобразований в стекле могут быть инициированы нелинейно-оптические свойства, в частности кубическая оптическая нелинейность, а также изменены или улучшены спектрально-люминесцентные свойства. В то же время, принципиальной остается проблема гомогенизации наночастиц металла в объеме стекла и получение стекла в оптически-однородном состоянии, в связи с чем, необходимо применять методы оптического стекловарения и распространять их на стекла составов, которые лежат на границах областей стеклообразования.

2. Несмотря на относительно широкую изученность структуры и свойств модельных и промышленных лазерных фосфатных стекол, в литературе практически отсутствует информация о методиках приготовления таких стекол с гомогенным распределением наночастиц благородных металлов, о зависимости влияния температуры и состава на их спектрально-люминесцентные и нелинейно-оптические свойства, а также о структурных изменениях, происходящих в этих стеклах под действием лазерного излучения.

3. Остается малоизученным один из ключевых вопросов современного оптического материаловедения: о причинах и механизмах изменения интенсивности люминесценции ионов редкоземельных элементов в присутствии наночастиц золота, а также о влиянии их размеров на спектрально-люминесцентные и нелинейно-оптические свойства материала.

4. Прогресс в области лазерной техники привел к широкому применению лазеров различных типов в промышленности и науке. Особый интерес представляет использование лазеров для создания активных волноводных структур со специальными нелинейно-оптическими и спектрально-люминесцентными свойствами в стеклах для нужд фотоники, интегральной оптики и оптоэлектроники. Можно полагать, что для получения локальных структур из наночастиц металлов в объеме стекла перспективным является применение методик облучения стекла пучком фемтосекундного лазера в сочетании с последующей термообработкой. Совсем недавно в литературе начали появляться данные о формировании металлических наночастиц в стекле с помощью лазерного излучения в одну стадию, с помощью сложных фемтосекундных лазерных систем с высокой частотой следования импульсов (более 200 кГц). Вопросы применения более доступных фемтосекундных лазеров с относительно низкой частотой следования импульсов (менее 100 кГц), а также получения локальных наноструктур в фосфатных оптически однородных стеклах до сих пор остаются малоизученными.

5. Развитие волоконной и интегральной оптики привело к разработке широкой гаммы малогабаритных оптических устройств, фильтров, модуляторов и

дефлекторов. Дальнейшее развитие когерентной оптики и систем оптической обработки информации требует перехода к чисто оптическим линейным и нелинейным устройствам, которые открывают путь к значительному сокращению габаритов приборов, уменьшению энергопотребления и повышению быстродействия. Перспективным для полностью оптических систем может стать новый развивающийся класс миниатюрных оптических резонаторов, потенциально важных для развития технологии интегральной оптики. В них используются стеклянные микросферы высокой симметрии, направленные на локализацию лазерных пучков в моды шепчущей галереи (МШГ). В таких структурах электромагнитные волны могут циркулировать, преимущественно локализуясь в пределах системы, а использование для их производства нелинейно-оптических материалов с улучшенными спектрально-люминесцентными характеристиками может открыть путь к использованию таких микросфер для многократного усиления оптического сигнала и генерации лазерного излучения.

## Глава 2. Методическая часть

### 2.1 Синтез и приготовление образцов стекол, содержащих наночастицы металлов и ионы редкоземельных элементов

При разработке стекол, предназначенных для использования в нелинейных переключателях, лазерах, оптической памяти и оптоэлектронике, возникает необходимость получения образцов стекла и оптических изделий лазерных систем высокой степени химической и физической однородности, без пузырей и свилей. В связи с этим была использована лабораторная технологическая линия малой производительности, включающая весь спектр технических и технологических решений, используемых в оптическом стекловарении. Особенности такой линии в лабораторных условиях связаны с использованием особо чистых сырьевых материалов, специально сконструированных стекловаренных печей, оборудования для размешивания шихты и стекломассы, особо чистых стекловаренных сосудов и мешалок из платины и кварцевого стекла, печей отжига, станочного оборудования для механической обработки стекла и т.д.

Условия миниатюризации получения стекла оптического качества, и высокая стоимость исходного сырья диктует необходимость использование тепловых агрегатов с малым размером рабочих камер, малым градиентом температур по объему и точным выполнением заданного температурного режима. В связи с этим в работе использовались электрические печи периодического действия с автоматическим регулированием и контролем температуры, которые удовлетворяют требованиям синтеза оптически однородных стекол малого объема.

В качестве базового состава стекла (Р60) было выбрано модифицированное фосфатное оптическое стекло, разработанное в РХТУ им. Д.И. Менделеева [120], в состав дополнительно введен оксид олова  $\text{SnO}_2$  замещением  $\text{P}_2\text{O}_5$  для предотвращения сегрегации наночастиц золота на этапе варки и выработки стекломассы. Также были синтезированы образцы с различным отношением

$P_2O_5/K_2O$  (55/19 и 65/9 мас.%) и фосфатные стекла с различным содержанием  $Eu_2O_3$ . Составы синтезированных стекол приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Составы синтезированных стекол мас.%

Обозначение состава	Содержание компонента, мас.%								Добавка металла сверх 100%
	$P_2O_5$	$K_2O$	$Al_2O_3$	$BaO$	$B_2O_3$	$SiO_2$	$SnO_2$	$Eu_2O_3$	
P55-Au0,01	54,49	18,82	8,45	10,74	4,1	2,38	1,02	-	Au – 0,01
P60-Au0,01	59,49	13,82	8,45	10,74	4,1	2,38	1,02	-	Au – 0,01
P60-Au0,02	59,49	13,82	8,45	10,74	4,1	2,38	1,02	-	Au – 0,02
P65-Au0,01	64,49	8,82	8,45	10,74	4,1	2,38	1,02	-	Au – 0,01
P60-E0,34	58,49	18,82	8,45	10,74	4,1	2,38	1,02	1	-
P60-E1	57,51	13,59	8,03	10,54	4,13	2,36	1,02	2,82	-
P60-E2	55,42	13,36	7,89	10,36	4,06	2,32	0,99	5,58	-
P60-E5	49,57	12,73	7,52	9,87	3,87	2,21	0,95	13,29	-
P60-E10	40,96	11,79	6,97	9,14	3,58	2,05	0,88	24,63	-
P60-AE0,34	58,49	18,82	8,45	10,74	4,1	2,38	1,02	1	Au – 0,005
P60-AE1	57,51	13,59	8,03	10,54	4,13	2,36	1,02	2,82	Au – 0,005
P60-AE2	55,42	13,36	7,89	10,36	4,06	2,32	0,99	5,58	Au – 0,005
P60-AE5	49,57	12,73	7,52	9,87	3,87	2,21	0,95	13,29	Au – 0,005
P60-AE10	40,96	11,79	6,97	9,14	3,58	2,05	0,88	24,63	Au – 0,005
P60-Au-Ag	59,49	13,82	8,45	10,74	4,1	2,38	1,02	-	Au – 0,01/ Ag – 0,5
P60-Ag0,5	59,49	13,82	8,45	10,74	4,1	2,38	1,02	-	Ag 0,5
P60-Cu0,5	59,49	13,82	8,45	10,74	4,1	2,38	1,02	-	Cu 0,5

Особое внимание было обращено к операции приготовления шихты, так как известно, что качество сваренной стекломассы во многом зависит от точности и тщательности подготовки исходных компонентов и их смешивания. Нарушение однородности шихты приводит к целому ряду пороков стекла, кроме того, внесение сторонних примесей на этом этапе может привести к изменению спектроскопических характеристик и безвозвратному браку стекла. Для предотвращения этого, при приготовлении шихты использовались емкости, и перемешивающие оснастки из кварцевого стекла.

Повышение однородности шихты осуществлялось введением золота через отдельно синтезированный золь наночастиц золота. При синтезе золя наночастиц золота использовались реактивы, приведенные в таблице 2. Методика приготовления золя заключалась в следующем: в подготовленную колбу на 100

мл наливали 60мл этилового спирта, 40 мл дистиллированной воды. Затем добавляли 0,02 г золотохлористоводородной кислоты (ЗХВК) и 0,06 г глутатиона. Затем вели перемешивание при средних оборотах магнитной мешалки в течение 15 мин. до образования белой прозрачной студенистой массы. Следующим шагом, при увеличении оборотов мешалки, в реакционную массу добавляли 5,2 мл 0,2М раствора борогидрида натрия. Происходило изменение окраски реакционной массы до темно-коричневой. Затем производилось добавление разбавленного раствора спирта для осаждения наночастиц. Через 15-30 мин. происходило выпадение осадка защищенных монослоем стабилизатора наночастиц золота. Колба оставлялась на сутки для того, чтобы осадок отстоялся, затем его отделяли декантацией. Осадок центрифугировался, сушился при комнатной температуре, а затем перерастворялся в 5 мл воды, давая конечный образец.

Распределение наночастиц золота по размерам в растворе определялось на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern) (предел измерений 0,6–6000 нм) методом динамического рассеяния света (длина волны излучения 633 нм). Программное обеспечение (Dispersion Technology Software, Malvern) позволяет определять средний размер наночастиц, исходя из распределения по размерам частиц интенсивности светорассеяния (в единицах интенсивности), объемного содержания и числа частиц.

Значения размеров наночастиц являются результатами усреднения по шести последовательным циклам измерений. Полученное в каждом цикле значение является, в свою очередь, результатом автоматической обработки 10–15 «прогонов» (выбирается автоматически). Измерения проводились при комнатной температуре. По результатам измерений средний размер синтезированных наночастиц составил 1,9 нм.

Подготовленный золь с наночастицами золота вводился в состав стекла сверх 100%. Особенность подготовки шихты заключалась в том, что в зависимости от выбранного состава подготовленные компоненты сухой шихты – оксид кремния и оксид олова смешивали с золем золота, либо нитратом серебра и

выпаривали в муфельной печи при температуре 125°C в течении 1 часа до образования однородной сухой массы. Последующая операция получения жидкой шихты заключалась в том, что в кварцевый сосуд помещалась ортофосфорная кислота в необходимом объеме, а сухая часть шихты загружалась в этот сосуд мелкими порциями при непрерывном перемешивании смеси с помощью кварцевого стержня. В результате такого метода приготовления шихты получали однородную смесь, постоянное перемешивание предотвращало цементацию смеси и выпадение осадка, что характерно для жидкой шихты с использованием ортофосфорной кислоты.

Шихту для варки стекол рассчитывали исходя из содержания основного сырьевого компонента в составе сырья (таблица 2) и потерь на улетучивание.

Таблица 2 – Содержание основного вещества в используемых сырьевых материалах

№ п/п	Сырьевой материал, категория	Содержание основного вещества мас. %
	Золотохлористоводородная кислота, ЧДА	65,0
	Тетрагидроборат натрия, ХЧ	86,0
	Глутатион, ХЧ	88,0
	Этиловый спирт, ХЧ	80,0
1	Ортофосфорная кислота, ХЧ	87,0
2	Алюминия гидроокись, ОСЧ 7-3	99,7
3	Калий углекислый, ХЧ	96,46
4	Кислота борная, ОСЧ	99,3
5	Барий углекислый, ОСЧ 7-5	99,7
5	Крупка кварцевая, ОСЧ	99,9
7	Оксид олова, ОСЧ	98,0
8	Европия оксид, ОСЧ	99,0
9	Серебра нитрат, ХЧ	99,8
10	Меди окись, ХЧ	99,8

Расчет шихты для варки фосфатных стекол производили на 100 грамм стекла.

Пример расчета шихты для варки стекла состава Р-60 приведен в таблице 3.

Таблица 3 – Расчет шихты для состава Р-60 на 100 г стекла

Оксид	% масс.	Содержание основного вещества, % масс.	Кол-во сырьевых материалов; г	Шихтный множитель
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	59,49	87,00	$\frac{59,49 \times 1,3804 \times 1,0}{0,87} = 94,39$	1,3804
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,10	99,80	$\frac{4,10 \times 1,7762 \times 1,0}{0,998} = 7,30$	1,7762
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,45	98,30	$\frac{8,45 \times 1,5301 \times 1,0}{0,983} = 13,15$	1,5301
BaO	10,74	99,30	$\frac{10,74 \times 1,2870 \times 1,0}{0,993} = 13,92$	1,2870
K <sub>2</sub> O	13,82	96,46	$\frac{13,82 \times 1,4672 \times 1,0}{0,9636} = 21,04$	1,4672
SiO <sub>2</sub>	2,38	99,90	$\frac{2,38 \times 1,0 \times 1,0}{0,999} = 2,38$	1,0000
SnO <sub>2</sub>	1,02	98,0	$\frac{1,02 \times 1,0 \times 1,0}{0,98} = 1,04$	1,0000
Σ	100,00		153,22	



Рисунок 15 – Фотография лабораторной печи для варки стекла с перемешиванием стекломассы.

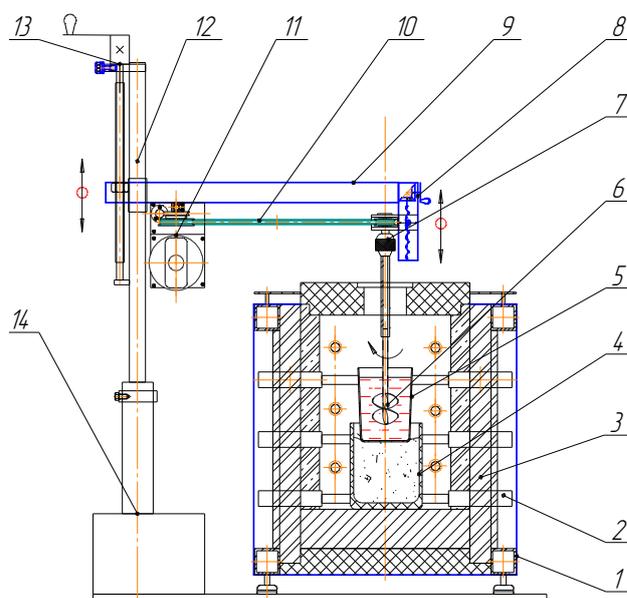


Рисунок 16 – Схема лабораторной ПЕЧИ: 1- корпус печи, 2 – SiC нагреватели (тип КЭН , длина рабочей части 180 мм) 12 шт., 3 – футеровка печи, 4 – корундовая подставка, наполненная кварцевым песком, 5 – платиновый тигель, 6 – платиновая мешалка, 7 – зажим мешалки, 8 – механизм точного позиционирования мешалки, 9 – консоль, 10 – ременная передача, 11 – двигатель постоянного тока, 12 – штанга стекломешальной машины, 13 – механизм подъема-опускания мешалки, 14 – основание стекломешальной машины.

Варка разработанных составов стекол проводилась в кварцевых тиглях объемом до 300 мл в специально сконструированной лабораторной электрической печи шахтного типа с SiC нагревателями (рисунок 15). Конструкция печи обеспечивает варку стекол в платиновых, кварцевых и корундовых тиглях объемом до 300 мл (рисунок 16). Заливка жидкой шихты в разогретый тигель, производилась порциями на образующийся расплав, не допуская вспенивания материала и переливания.

Варка стекла с золотом проводилась при температуре  $1400^{\circ}\text{C}$ , с серебром при температурой  $1280^{\circ}\text{C}$  с выдержкой в течении часа в обоих случаях (режимы варки стекол с золотом и серебром приведены на рисунке 17).

Степень однородности расплава определялась методом отбора проб во время варки стекла. При получении пробы без пузырей установка отключалась, и производили инерционное снижение температуры до температуры выработки. Стекломасса выливалась в предварительно подогретую металлическую форму размером  $120 \times 80 \times 15 \text{ мм}$ .

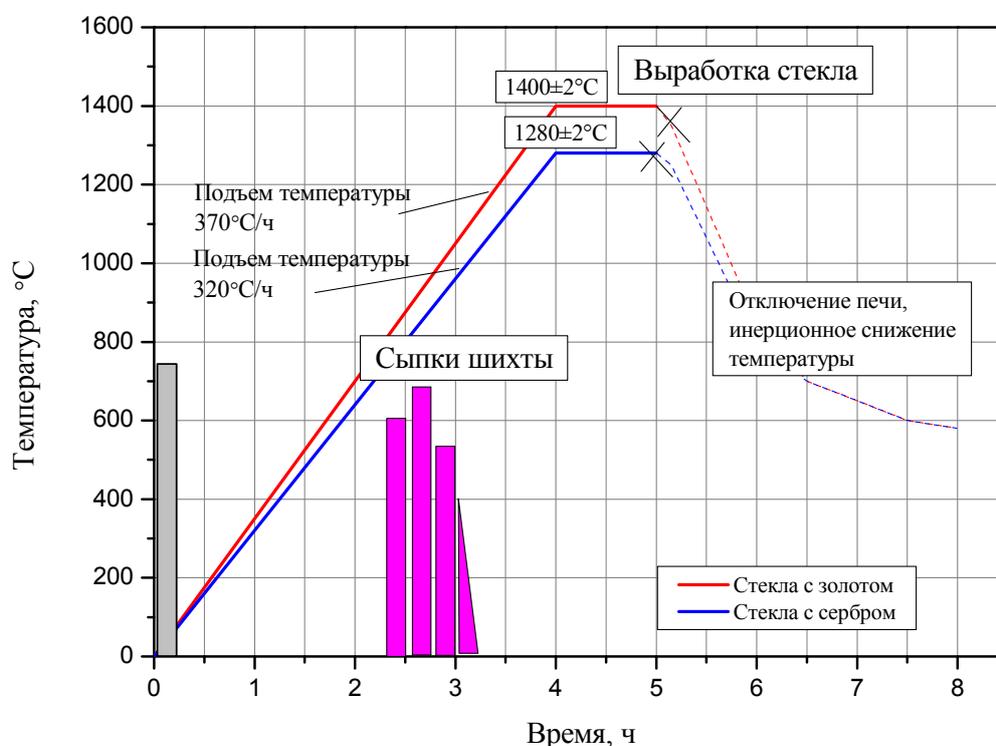


Рисунок 17 – Режимы варки фосфатных стекол с золотом (красн.) и с серебром и медью (син.)

Отливку стекла вместе с формой помещали в разогретую до  $400^{\circ}\text{C}$  муфельную печь, обеспечив температурный режим грубого отжига стекла (выдержка при температуре отжига в течении 4 часов и снижение температуры со скоростью  $3\text{-}5^{\circ}\text{C}/\text{час}$  до температуры выгрузки  $30^{\circ}\text{C}$ ). Отожженную отливку стекла выгружали из муфельной печи, после чего изготавливали образцы для проведения оптических и спектроскопических исследований. Из полученных пластин стекол изготавливали образцы, поверхность которых шлифовалась и полировалась. Другая часть стекол измельчалась в порошок в агатовой ступке, с целью их дальнейшего исследования с помощью РФА и ДТА.

Для изучения кристаллизационной способности синтезированных стекол на полученных бесцветных образцах с золотом и серебром была проведена политермический анализ в специально сконструированной градиентной печи (рисунок 18), которая продемонстрировала изменение окраски образцов.

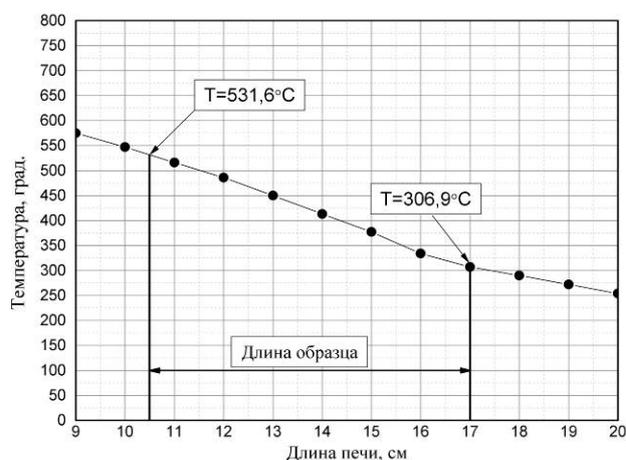


Рисунок 18 – Внешний вид и температурный режим лабораторной печи с задаваемым градиентом температур

Для проведения политермического анализа были изготовлены пластины стекла с размерами  $65 \times 10$  мм, отполированные с обеих сторон. Полученные после термообработки образцы стекол направлялись на спектроскопические анализы.

## **2.2 Методика получения стеклянных микрошариков с МШГ**

Для получения стеклянных микрошариков с МШГ была разработана технологическая схема, отвечающая подходам производства оптического лазерного стекла. Такая схема по качеству подготовки шихты и стекломассы относится к производству особо чистых стекол. Было установлено, что для малых объемов варок оптимально применять специальную лабораторную печь шахтного типа с SiC нагревателями, с регулируемыми окислительно-восстановительными условиями и с перемешиванием стекломассы миниатюрной платиновой винтовой мешалкой или малыми мешалками из кварцевого стекла марки КУ1. Выработка стекол осуществлялась закалкой расплава, вылитого на металлическую плиту. Полученное стекло осматривалось на предмет наличия кристаллизации, и отбирались чистые куски фритты для помола. Полученный порошок анализировался методом рентгенофазового анализа (РФА).

### **2.2.1 Помол стекла и рассев порошков до заданной фракции**

Помол синтезированных стекол производился в планетарной мельнице «RETCN» с агатовыми шарами, при соотношении между массой мелющих шаров и измельчаемого материала равным 5:1. Длительность помола составляла 2 ч. Полученный порошок в работающем вытяжном шкафу извлекался из планетарной мельницы пластиковым совком и подвергается мокрой классификации.

Мокрая классификация осуществлялась с помощью ситового анализатора «RETCN», в котором установлен следующий набор сит: диаметром отверстий 63 мкм (верхнее сито), диаметром отверстий 38 мкм (среднее сито), диаметром отверстий 20 мкм (нижнее сито).

Партия порошка массой не более 100 г помещалась пластиковым совком на сито с диаметром отверстий 63 мкм, и классифицировалась в течение 30 мин, после чего порошок, оставшийся на сите с диаметром отверстий 20 мкм,

выгружался в стеклянный контейнер. Фракцию порошка с размером частиц более 38 мкм высушивали в сушильном шкафу при температуре 125°C в течение 8 ч и подвергали повторному помолу.

### **2.2.2 Оплавление порошков и получение микрошариков заданного размера**

Получение микрошариков заданного размера осуществлялось путем оплавления полученных порошков в специально разработанной установке. В процессе оплавления было установлено, что плазменная технология оплавления порошков фосфатных стекол не является оптимальной для данной группы материалов, поскольку температура плазмы превышает минимальный необходимый порог для оплавления частиц стекол и подавляющая часть исходного материала возгоняется в высокотемпературной плазме плазмотрона. В связи с этим использовалась газопламенная схема оплавления легкоплавких стекол при которой максимальная температура области оплавления порошков стекол не превышает 3000°C.

Принцип действия установки для оплавления порошков легкоплавких стекол заключается в оплавлении исходного порошка в высокотемпературном пламени, получаемом путем сжигания горючего газа с кислородом, с последующей закалкой сферических частиц стекла и их улавливании мелкодисперсными фильтрами.

Принципиальная схема установки приведена на рисунке 19. Горючий газ (ацетилен, MAPP Gas (смесь ацетилена с метилацетиленом), пропанобутановая смесь, водород) подается под давлением 3,5 атм. из баллона Б2 с редуктором на ротаметр Р2, служащий для регулировки потока газа с целью получения устойчивого пламени в горелке, которое достигается для различных газов при разных потоках. Так для MAPP Gas этот поток составляет 5 л/мин. Далее газ поступает в стеклянную ловушку-осушитель Л2 объемом 0,5 л. Осушенный газ поступает в нижнюю часть дозатора Д, где подхватывает исходный порошок стекла и продувает его через нержавеющую сетку с размером ячейки 40 мкм,

расположенную в верхней части дозатора. Часть порошка пролетает, а остальная падает обратно в нижнюю коническую часть дозатора.

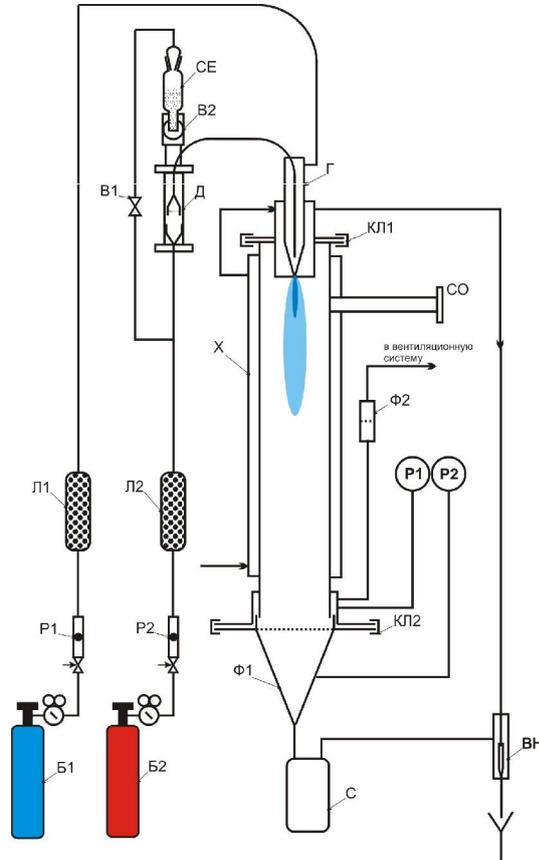


Рисунок 19 – Принципиальная схема установки для сфероидизации легкоплавких стекол по газопламенной технологии

Исходный порошок попадает в дозатор периодически порциями по 2 мл из сырьевой стеклянной емкости СЕ через модифицированный запорный шаровой кран В2. Каждая последующая порция порошка добавляется в тот момент, когда предыдущая порция уже пролетела через сетку дозатора. Контроль осуществляется визуально через стеклянную стенку дозатора. Дозированное количество порошка вместе с горючим газом подается в горелку, в смеситель которой также подается избыток кислорода из баллона Б1 с редуктором через ротаметр Р1 и ловушку-осушитель Л1, аналогичную Л2. В пламени горелки происходит оплавление частиц стекла.

Во избежание перегрева сопло горелки охлаждается проточной водой. Визуальный контроль пламени осуществляется через смотровое окно СО. Оплавленные частички стекла вместе с дымовыми газами поступают в холодильник X типа труба в трубе, охлаждаемый проточной водой. Здесь происходит закалка частиц, охлаждение дымовых газов и конденсация из них паров воды, образующихся при горении. Диаметр внутренней трубы холодильника 76 мм, длина - 1 м. В нижней части холодильника при помощи быстросъемного разъема CLAMP присоединен фильтр Ф1 с приемным стаканом объемом 80 мл. Стакан заполняется конденсатом, содержащим оплавленные частички стекла. Для эффективного удаления воды под фильтром создается разрежение при помощи водоструйного насоса ВН, работающего от потока воды, охлаждающего сопло и холодильник.

## **2.3 Методика лазерного облучения стекол**

### **2.3.1 Облучение стекол лазерным излучением УФ диапазона**

С целью изучения влияния УФ излучения на изменение структуры фосфатного стекла, содержащего наночастицы золота, были проведены эксперименты по облучению образцов таких стекол лазерным излучением УФ диапазона.

Для облучения фосфатных стекол применялся наносекундный Nd-YAG лазер с длиной волны излучения 266 нм, энергией импульса в 15 мДж, длительностью импульса 6 нс и частотой следования 10 Гц. Длительность облучения составляла от 5 до 30 минут. Лазерный пучок фокусировался цилиндрической линзой для образования линейного пятна шириной 10 мм и высотой 4 мкм. Итоговая дифракционная длина пучка составила 40 мкм.

### 2.3.2 Объемная кристаллизация стекол лазерным излучением ближнего ИК диапазона

С целью изучения возможности формирования структур, состоящих из металлических наночастиц, в объеме стекла, были проведены эксперименты по объемной кристаллизации фосфатных стекол, содержащих наночастицы золота, серебра и меди фемтосекундным лазером.

Основным преимуществом, использования фемтосекундных лазеров, является возможность достичь в фокальной области высоких значений плотности мощности излучения, на уровне  $\sim 10^{14}$  Вт/см<sup>2</sup>. При таких значениях мощности возникают эффекты нелинейного поглощения и фотоионизации [121], что позволяет передавать энергию лазерного излучения стеклу независимо от наличия в нем линейного поглощения, а также обеспечивают оптимальную локализацию нагреваемой области, ограничивая её исключительно точкой фокусировки пучка.

Для объемной кристаллизации фосфатных стекол применялись две разные лазерные системы, - на базе иттербиевого волоконного регенеративного усилителя ТЕТА-25 с длиной волны излучения 1029 нм и максимальной частотой следования импульсов 25 кГц и на базе иттербиевого твердотельного лазера ТЕМА, с длиной волны излучения 1050 нм и максимальной частотой следования импульсов 70 МГц.

Лазерная система на базе иттербиевого волоконного регенеративного усилителя ТЕТА-25 построена на принципе усиления чирпированных импульсов и включает в себя волоконный задающий генератор фемтосекундных импульсов, волоконный стретчер, изолятор Фарадея, регенеративный усилитель с диодной накачкой, дополнительную ячейку Поккельса и компрессор импульсов. Все компоненты лазерной системы интегрированы в единый термостабилизированный корпус, что обеспечивает устойчивый режим работы и бесперебойную эксплуатацию. Дополнительная ячейка Поккельса позволяет понижать частоту следования импульсов до заданного значения и мгновенно включать/выключать излучение на выходе лазерной системы с помощью

внешнего сигнала. Схема и внешний вид лазерной установки на базе иттербиевого волоконного регенеративного усилителя ТЕТА-25 приведены на рисунке 20.

Лазерная система на базе иттербиевого твердотельного лазера ТЕМА имеет длину волны в районе 1 мкм и высокую среднюю мощность, порядка 7 Вт. Встроенный блок диодной накачки сильно повышает стабильность всей системы и облегчает работу с лазером. Цельный корпус лазера также увеличивает стабильность, а самозапуск фемтосекундного режима обеспечивает бесперебойную эксплуатацию. Основной отличительной особенностью этой системы является возможность генерации лазерного излучения в виде «пачек» импульсов, доставляемых с высокой частотой, до 70 МГц. Высокая частота следования импульсов является важным параметром, влияющим на распределение и аккумуляцию тепла в фокальной области излучения.

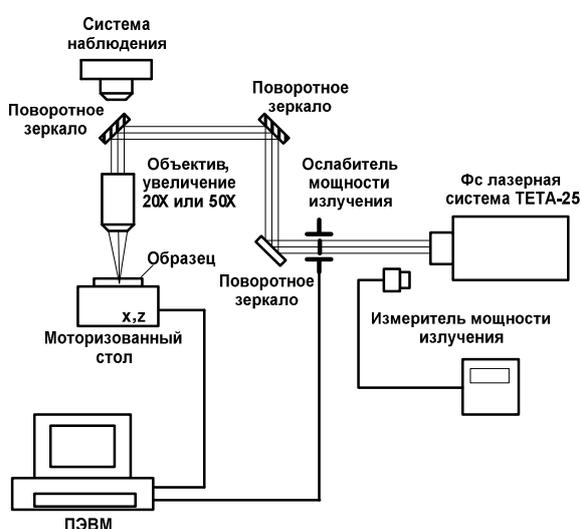


Рисунок 20 – а) Схема экспериментальной установки и б) внешний вид установки для лазерной кристаллизации стекол фемтосекундным лазером

В обоих случаях перед попаданием на образец луч лазера проходил через ослабитель мощности излучения, систему поворотных зеркал и прозрачный для ближней ИК-области объектив Olympus LCPLN-IR с увеличением 50X, который фокусировал лазерный пучок в глубину стекла. Фокусировка выполнялась

вручную с помощью перемещения моторизованного столика, на котором располагался образец по оси Z. Передвижение микроскопического стола вдоль осей X и Y осуществлялось также моторизовано, с заранее заданной на ПЭВМ скоростью от 1 до 1000 мкм/с.

## **2.4 Методы исследования структуры и свойств синтезированных стекол**

### **2.4.1 Дифференциально–термический анализ (ДТА)**

Неизотермическая кристаллизация стекол была изучена методом ДТА. Образцы для ДТА получали длительным шлифованием поверхности стекла до получения тонкой пластины малого размера. Кривые ДТА получены для образцов пластин стекла массой ~ 50 мг. Это позволило разделить тепловые эффекты, наблюдающиеся на поверхности и в объеме стекла. Измерения проводились на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter Netzsch (дифференциальный сканирующий калориметр) в платиновых тиглях на воздухе в режиме равномерного подъема температуры 1200°C со скоростью 10 град/мин.

Калориметр STA 449 F3 Jupiter Netzsch позволяет снимать данные дифференциального термического анализа и термогравиметрии, а также значения энтальпии экзо- и эндоэффектов. Прободержатели прибора оснащены термопарами для прямого измерения температуры тиглей образца/эталоны. Платиновый тигель с анализируемым веществом устанавливается на корундовую трубку-подставку.

Анализ полученных экспериментальных данных проводился с помощью автоматизированных программ сбора и обработки данных. Результаты в виде кривых ТГ и ДСК регистрируются на дисплее компьютера.

### **2.4.2 Рентгенофазовый анализ (РФА)**

Для контроля степени аморфности исходных стекол и идентификации кристаллических фаз, выделяющихся во время термообработки, стекла мелко

измельчали в порошки дисперсностью  $\sim 40$  мкм и анализировали методом РФА. Рентгенограммы исследуемых стекол записывались на рентгеновском дифрактометре D2 Bruker PHASER с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  – излучения и никелевого фильтра. Измерения проводились при комнатной температуре в интервале углов  $2\theta = 10-70^\circ$  при скорости движения детектора от 1/4 до 1 град/мин. Идентификацию кристаллических фаз проводили путем сравнения относительных интенсивностей пиков кристаллических отражений на дифракционной кривой и соответствующих им межплоскостных расстояний данными электронного каталога дифрактограмм JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

### 2.4.3 Определение плотности

Плотность полученных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на плотномере «Сарториус» YDK 01-0D. Максимальное отклонение между результатами трех определений плотности не превышало  $\pm 0,6\%$ .

### 2.4.4 Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР)

Спектры КР были записаны с помощью конфокального спектрометра Jobin-Yvon Labram, с источником возбуждения в виде He-Ne лазера на длине волны 633 нм, сфокусированного в точку диаметром 1 мкм через объектив микроскопа Olympus с числовой апертурой 0,90 и при 100 кратном увеличении. Полученный сигнал был выделен при помощи конфокальной оптики и полихроматора с толщиной фокального слоя 2 мкм. Рассеянное излучение регистрировалось охлаждаемой до 200 К кремниевой CCD-матрицей, обеспечивающей финальное спектральное разрешение в  $1 \text{ см}^{-1}$ . Образцы стекол представляли собой полированные плоскопараллельные пластины.

## 2.4.5 Методика измерения спектрально-люминесцентных свойств

Спектры пропускания измерялись с целью исследования явления ППР в синтезированных стеклах. Спектры были получены на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 со спектральным разрешением в 1 нм, в диапазоне длин волн от 250 до 900 нм. Образцы для регистрации спектров представляли собой полированные с двух сторон пластины стекла размером 20×20 мм. Измерения проводились по стандартной методике.

Спектры люминесценции (СЛ) и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) регистрировались на спектрофлуориметре СДЛ-2 и, исправлялись с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения соответственно и представлялись в виде зависимости числа квантов на единичный интервал длин волн  $dN/d\lambda$  от длины волны. Все СЛ и СВЛ записывались при температуре образцов  $T = 298\text{K}$ .

Кинетика люминесценции исследовалась с помощью цифрового осциллографа «Tektronix» при возбуждении четвертой ( $\lambda = 266\text{ nm}$ ) и пятой ( $\lambda = 213\text{ nm}$ ) гармониками излучения моноимпульсного неодимового лазера, а также второй гармоникой излучения перестраиваемого лазера на сапфире с титаном ( $\lambda = 395\text{ nm}$ ). Длительность возбуждающего импульса составляла 10 нс. Постоянная цепи регистрации не превышала 0.01 от средней длительности исследуемого процесса.

Измерения микролюминесценции микросфер производились на спектрометре Labram (JobinYvon) с гелий-неоновым лазером в качестве источника накачки на длине волны 632.8 нм при фокусировке лазерного пучка в пятно размером 10 мкм при помощи оптических компонентов микроскопа (Olympus) и объектива с увеличением 10 крат и числовой апертурой 0,25. Испускаемое излучение регистрировалось ПЗС-детектором, охлаждаемым элементом Пельтье, после прохождения фильтра и монохроматора со спектральным разрешением около 0,3 нм. Спектры записывались с одной

микросферы при активации сопряжения с МШГ путем направления части пучка лазера на сторону микросферы.

#### **2.4.6 Оптическая микроскопия**

Оптическая микроскопия проводилась для изучения процессов лазерной кристаллизации стекол с золотом и серебром при помощи исследовательского микроскопа Olympus BX 51 с системой визуализации. Увеличение микроскопа составляло 50-1000 крат, источник света – галогенная лампа (12 В, 100 Вт).

При наблюдении в отраженном свете, в светлом поле лучи от источника света через коллектор, теплофильтр, осветительную линзу, диафрагмы, отражаются от плоскопараллельной полупрозрачной пластины и направляются через объектив на объект. Лучи, отраженные от поверхности объекта, снова проходят через объектив, который совместно с дополнительной тубусной линзой проецирует изображение объекта в фокальную плоскость окуляров.

При наблюдении в проходящем свете, в светлом поле лучи от источника света через коллектор, теплофильтр, осветительную линзу, диафрагмы, отражаются от зеркала и отправляются через конденсор на объект попадают в объектив, который совместно с дополнительной тубусной линзой проецирует изображение объекта в фокальную плоскость окуляров. С помощью системы призм изменяется направление оптической оси микроскопа. Призмный блок насадки разделяет пучок лучей и обеспечивает возможность бинокулярного наблюдения объекта.

При визуальном наблюдении в поляризованном свете в ход лучей вводятся поляризатор и анализатор. Сменные светофильтры повышают контрастность исследуемого объекта.

#### **2.4.7 Электронная микроскопия**

Микроструктура синтезированных стекол с наночастицами золота была исследована просвечивающим электронным микроскопом FEI Tecnai G2 F20 с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешающей способностью в 0,24 нм. Система визуализации микроскопа состояла из двух CCD камер. Образцы для исследования представляли собой мелкодисперсный порошок, выложенный на золотую сетку микроскопа.

#### **2.4.8 Методика измерения нелинейного показателя преломления (Z-сканирование)**

Нелинейный показатель преломления образцов стекла с золотом определялся стандартной методикой Z-сканирования [122]. Сущность методики Z-сканирования заключается в регистрации изменения параметров гауссова пучка (фазы и амплитуды) при движении исследуемого образца вдоль фокальной области линзы. Для эксперимента были подготовлены плоскопараллельные полированные пластины стекла толщиной 0,5 мм.

Вдали от фокуса нелинейные эффекты не проявляются. При движении образца в сторону фокуса, увеличение интенсивности излучения приводит к тому, что образец проявляет свойства линзы и коллимирует лазерный пучок, за счёт этого происходит сужение пучка и, как результат, увеличивается доля излучения, прошедшего через апертуру, что приводит к появлению положительного пика слева от нуля на фазовой кривой. Когда образец находится справа от фокуса (+Z на рисунке 21), тот же линзовый эффект приводит к увеличению расхождения пучка, и доля излучения, прошедшего через апертуру, уменьшается, что вызывает провал на соответствующей кривой. Если такая наведенная линза расположена точно в фокусе ( $z = 0$ ), то это не должно приводить к изменениям в распределении излучения в дальнем поле. Наличие нелинейного просветления или поглощения также дает вклад в пропускание через апертуру, однако вклад в изменение

коэффициента поглощения может быть исключен делением зависимостей пропускания через апертуру на пропускание без апертуры.

Схема установки Z-сканирования изображена на рисунке 21. В качестве источника излучения использовался иттербиевый фемтосекундный регенеративный усилитель ТЕТА-100, излучающий импульсы длительностью ~300 фс и энергией до 110 мкДж с частотой следования до 100 кГц на длине волны 1029 нм. Лазерный пучок формировался с помощью линз с фокусным расстоянием (f) равным 200 мм. Полуширина перетяжки пучка  $\omega_0$  был вычислен по формуле:

$$\omega_0 = 2M^2 \lambda f / \pi d, \quad (24)$$

где  $M^2$  – показатель качества лазерного пучка,  $\lambda$  – длина волны лазерного излучения,  $d$  – диаметр пучка до фокусных линз. Значение радиуса перетяжки пучка  $\omega_0$  оказалось равным 38 мкм. Значение дифракционной длины пучка  $z_0$  определялось по формуле:

$$z_0 = \pi n \omega_0^2 / \lambda, \quad (25)$$

где  $n$  – линейный показатель преломления стекла. Значение  $z_R$  составляло 7 мм, что во много раз превышало толщину исследуемого образца.

Образец плавно перемещался вдоль оптической оси в области фокуса с постоянной скоростью 125 мкм/с. Изменение в пропускании фиксировалось с помощью чувствительных сенсоров (детектор 1, 2 и 3 на схеме) Ophir PD-300R и записывалось с помощью программного обеспечения Starlab 3.0. Детектор №1 использовался для измерения энергии входного излучения, энергию излучения, прошедшего через образец регистрировал детектор №3 с апертурой, а отведенный луч попадал на детектор №2, измеряющий энергию излучения, прошедшего сквозь образец. Отношение показаний детектора №2 к детектору №1 является пропусканием  $T$ , а отношение показаний детектора №3 к детектору №1 является пропусканием через апертуру  $T_{p-v}$ . Линейное пропускание апертуры (S) составляло 15%.

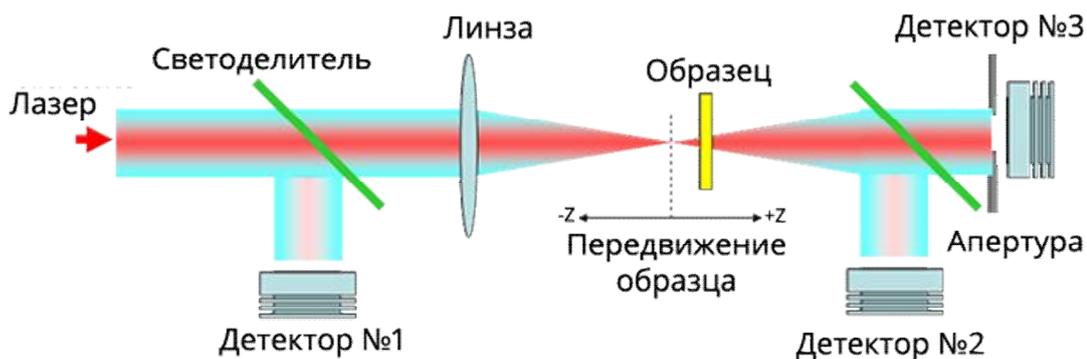


Рисунок 21 – Схема экспериментальной установки Z-сканирования

В ходе работы измерялось пропускание стекла через ограниченную апертуру, расположенную в дальнем поле как функция от положения образца относительно фокуса. Также измерялось пропускание образца стекла без апертуры. Деление нормализованных кривых Z-сканирования для закрытой и открытой апертуры в итоге давало кривую нелинейной рефракции.

В случае нелинейности третьего порядка пропускание через открытую апертуру определяется нелинейным поглощением и описывается выражением:

$$\Delta T(z, S=1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z)]^m}{(m+1)^{3/2}}, \quad (26)$$

где  $q_0(z) = \frac{\gamma_0 L_{ef}}{1 + z^2/z_0^2}$ ,  $L_{ef} = \frac{1 - \exp(-\alpha L)}{\alpha}$  — эффективная толщина образца, L — толщина образца,  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $z_0$  — дифракционная длина пучка,  $\omega_0$  — полуширина перетяжки Гауссова пучка в фокусе,  $\lambda$  — длина волны,  $I_0$  — интенсивность излучения лазера.

Фазовый сдвиг связан с разницей пропускания между минимумом и максимумом фазовой кривой

$$\Delta T_{p-v} = 0.406(1-S)^{0.25} |\Delta \Phi_0| \quad (27)$$

где  $S$  — пропускание диафрагмы, а расстояние между максимумом и минимумом фазовой кривой пропускания  $\Delta Z_{ef} \approx 1.7z_0$ . Деление полученных кривых с закрытой и открытой апертурами дало кривую нелинейной рефракции.

Обработка результатов измерений производилась аппроксимацией экспериментальных кривых методом наименьших квадратов. Изменение

показателя преломления определяется суммой вкладов от локализованных электронов и свободных носителей:

$$\Delta n = \Delta n_b + \Delta n_f, \quad (28)$$

где индексы  $b$  и  $f$  обозначают локализованные и свободные электроны.

В итоге, нелинейный коэффициент преломления может быть определен следующим образом:

$$n_2 = \frac{\Delta T_{p-v}}{0,406(1-S)^{0,25} kL_{ef} I_o}. \quad (29)$$

Для калибровки экспериментальной установки Z-сканирования была определена зависимость изменения времени фазового сдвига  $\Delta\Phi(t)$  от энергии импульса. На основе аппроксимации экспериментально полученной зависимости было установлено, что наиболее оптимальной энергией импульса является значение в 15 мДж, которое отвечает линейной аппроксимации зависимости.

## **Глава 3. Результаты эксперимента и их обсуждение**

### **3.1 Влияние температуры на спектрально-люминесцентные и нелинейно-оптические свойства фосфатных стекол, содержащих наночастицы металлов**

Как показал анализ литературы, проблема формирования и гомогенного распределения в стеклах наночастиц благородных металлов, является ключевым вопросом создания люминесцирующих сред с улучшенными характеристиками, перспективных для создания нелинейных ограничителей и интегральных устройств для нанофотоники [85, 90, 92]. Известно, что формирование в стеклах ансамбля металлических частиц, обладающих поверхностным плазмонным резонансом в определенной области спектра, позволяет значительно усовершенствовать спектрально-люминесцентные характеристики гетерогенной системы за счет направленного процесса переноса возбуждения. Термообработка является определяющим фактором зарождения и роста наночастиц благородных металлов в стеклах, что и выражается в проявлении эффекта ППР в видимом диапазоне оптического спектра [123]. При этом практически отсутствуют какие-либо систематические данные о качественных методиках синтеза оптически однородных стекол, содержащих наноструктуры золота с гомогенным распределением по объему стекла, о совокупном влиянии температуры и структуры фосфатного стекла на кинетику роста наночастиц и люминесценцию нанокластеров.

В связи с этим, в работе было изучено влияние температуры и структурных факторов, на спектрально-люминесцентные свойства фосфатных стекол, содержащих наночастицы металлов. Для этого были синтезированы фосфатные стекла с разным содержанием металлов, по разработанной методике, описанной в разделе 2.1, составы также приведены в разделе 2.1. Особенность применяемой методики заключалась в использовании технологии оптического стекловарения, использования особо чистых сырьевых материалов, ответственного приготовления шихты и варки стекла. Составы синтезированных стекол, с разным

соотношением оксидов стеклообразователей и модификаторов в мольных процентах приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Составы синтезированных фосфатных стекол в мол.%

Обозначение состава	Содержание компонента, масс.%						
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>
P55	46,22	7,32	9,76	8,54	22,93	4,88	0,83
P60	51,22	7,32	9,76	8,54	17,93	4,88	0,83
P65	56,22	7,32	9,76	8,54	12,93	4,88	0,83

Полученные образцы стекол после отжига были бесцветные, без признаков кристаллизации, за исключением образца с повышенным содержанием оксида K<sub>2</sub>O состава P55-Au, который окрасился в красный цвет еще на стадии выработки. Стекла с медью, составов P60-Cu после отжига была окрашены в характерный для ионов меди сине-зеленый цвет.

На полученных рентгенограммах стекол (рисунок 22 а) отсутствуют дифракционные пики, что свидетельствует о полной аморфности синтезированных стекол. Кривые ДТА монолитных образцов полученных стекол представлены на рисунке 22 б. Повышение содержания щелочного компонента K<sub>2</sub>O в стеклах привело к постепенному снижению температуры T<sub>g</sub> в интервале от 540 до 495°C. На кривой ДТА для образца состава P-55Au, присутствует ярко выраженный экзотермический пик при температуре порядка 840°C. Полученные данные свидетельствуют о значительной роли состава матрицы стекла при введении наночастиц золота, особенно с учетом того, что данный образец состава с повышенным содержанием щелочного компонента окрасился в красный цвет еще на стадии выработки. Возрастание температуры стеклования с увеличением содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> связано с увеличением связанности анионного мотива матрицы фосфатного стекла. Результаты дифференциально-термического анализа хорошо согласуются с теорией строения фосфатных лазерных стекол [124].

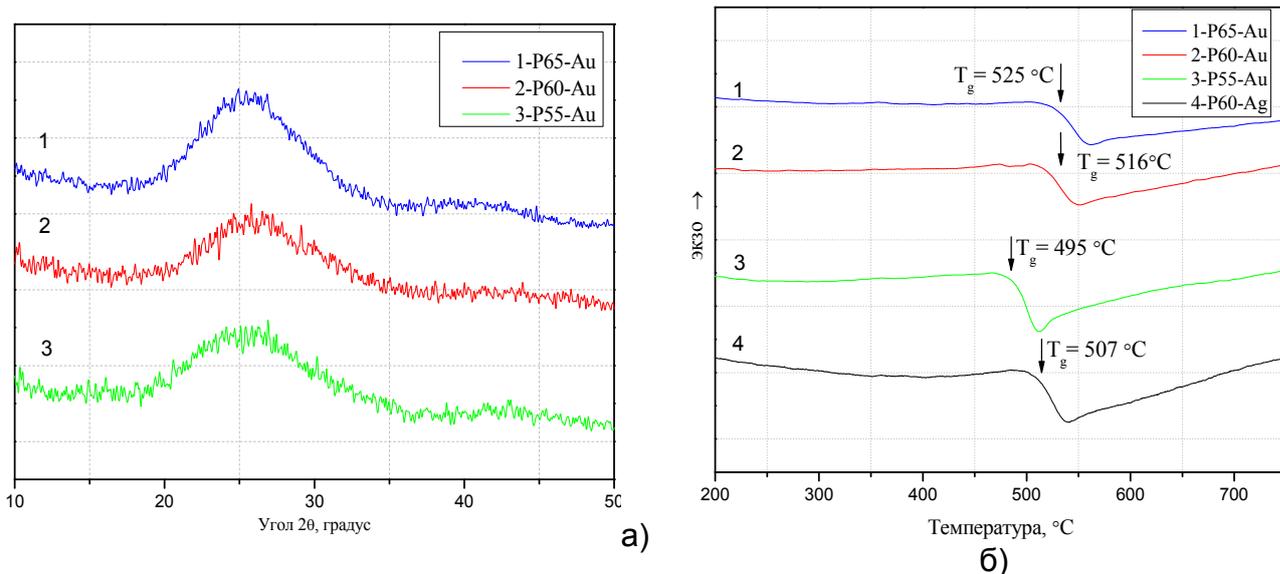


Рисунок 22 – а) Рентгенограммы и б) кривые ДТА порошков стекол серии P-Au и P-Ag

На полученных бесцветных образцах стекол с золотом и серебром была проведена последующая термообработка в градиентной печи по методике, описанной в разделе 2.1, позволяющая оценить кристаллизационную способность исследуемых стекол. Внешний вид и спектры поглощения исследуемых образцов с золотом и серебром представлены на рисунке 23.

Градиентная термообработка бесцветного образца стекла состава P60-Ag0,5 в градиентной печи в течении трех часов при температурах в диапазоне 400-500°C продемонстрировала изменение окраски образца от бесцветного до желтого, с последующим растеканием образца и обесцвечиванием. В результате спектрального анализа различных точек по длине термообработанного в градиентной печи образца стекла состава P60-Ag0,5 была установлена строгая зависимость изменения оптического поглощения от температуры. Средний диаметр сформированных наночастиц можно определить в рамках теории Ми, при помощи оптического D спектра поглощения, исследуя уширение спектральных линий полосы ППР, по уравнению:

$$D = \frac{2(\varepsilon_0 + 2n^2)cmv_F}{\omega 2N_c e^2}, \quad (1)$$

где  $D$  – диаметр частиц,  $\varepsilon_0$  – постоянная диэлектрической проницаемости золота равная 4,9,  $n$  – показатель преломления стекла, - 1,5,  $c$  – скорость света, -  $3 \cdot 10^8$  м/с,

$m$  – масса электрона,  $N_c$  – количество электронов в единице объема,  $e$  – заряд электрона,  $N_c e^2 / m = 1,7 \cdot 10^{31}$ ,  $v_F$  – скорость Ферми атома,  $- 1,4 \cdot 10^6$  м/с,  $\omega$  – полная ширина на половине высоты полосы ППР (FWHM) в м [125].

Спектральные кривые (рисунок 23 б) показывают, что эффект поверхностного плазмонного резонанса начинает проявляться при температуре  $430^\circ\text{C}$ , при которой начинается агломерация отдельных атомов серебра в наночастицы с радиусом более 2 нм, что отражается на спектре поглощения стекла, согласно теории Ми [126]. При температуре порядка  $450^\circ\text{C}$  эффект поверхностного плазмонного резонанса наночастиц Ag радиусом около 12 нм проявляется в полной мере на характерной длине волны 425 нм [65], а при последующем повышении температуры до  $500^\circ\text{C}$  пик поверхностного плазмонного резонанса смещается в длинноволновую область.

На спектре образца обработанного при  $500^\circ\text{C}$  также присутствует второй пик на длине волны порядка 390 нм, который можно отнести к квадрупольному плазмонному возбуждению, свойственному наночастицам больших размеров [21]. При дальнейшем увеличении температуры и значительном превышении температуры  $T_g$ , которая по данным ДСК составляет  $507^\circ\text{C}$  (рисунок 22), образовавшиеся наночастицы серебра снова распадаются на отдельные атомы, что подтверждается отсутствием полосы поглощения вследствие поверхностного плазмонного резонанса.

Кинетику образования наночастиц золота в фосфатном стекле можно описать при помощи анализа оптического спектра поглощения исследуемых образцов. На рисунке 24 приведены оптические спектры поглощения, записанные в различных точках образца стекла Р-60А, термообработанного в градиентной печи при температурах от  $340$  до  $440^\circ\text{C}$ , в соответствии с методикой, приведенной в главе 2.

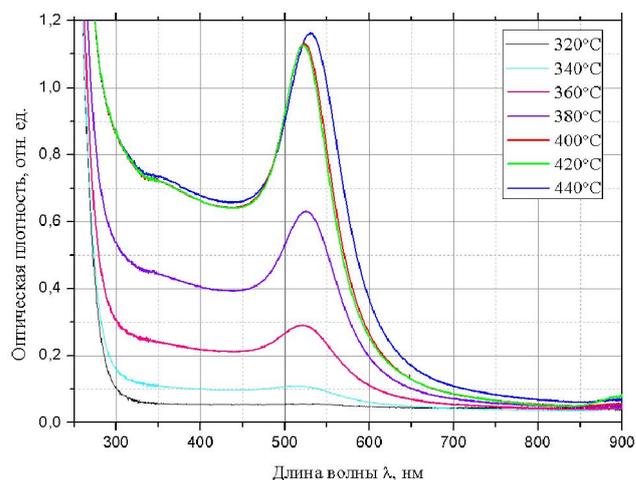
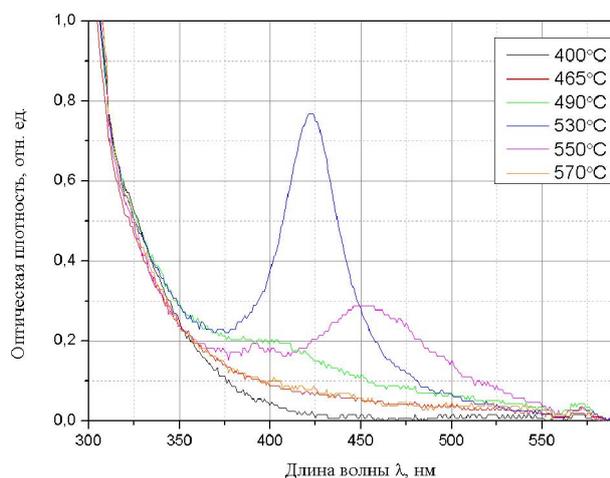


Рисунок 23 – Спектры поглощения участков образца фосфатного стекла а) состава Р60-Аg0,5, термообработанного в градиенте температур 400-570°С в течение 3 ч, и его внешний вид; б) состава Р60-Аu0,01, термообработанного в градиенте температур 320-440°С в течение 3 ч, и его внешний вид

В видимой области спектра, на уровне 2,3 эВ, присутствует ярко выраженная полоса поглощения, проявляющаяся в силу эффекта поверхностного плазмонного резонанса ППР наночастиц золота в стекле. Ее интенсивность возрастает с увеличением температуры обработки, в тоже время, приблизительно с той же амплитудой возрастает интенсивность плато высокоэнергетической области, при 3,1 эВ (рисунок 24).

Поглощение на 3,1 эВ зависит непосредственно от общего содержания частиц золота в металлической фазе, в независимости от их размера. Такая зависимость сохраняется, по крайней мере, до размеров порядка 0,54 нм, что примерно соответствует нескольким атомам золота. В то же время, при очень малых размерах наночастиц полосу ППР практически невозможно обнаружить в силу того, что ее уширение обратно пропорционально радиусу наночастиц.

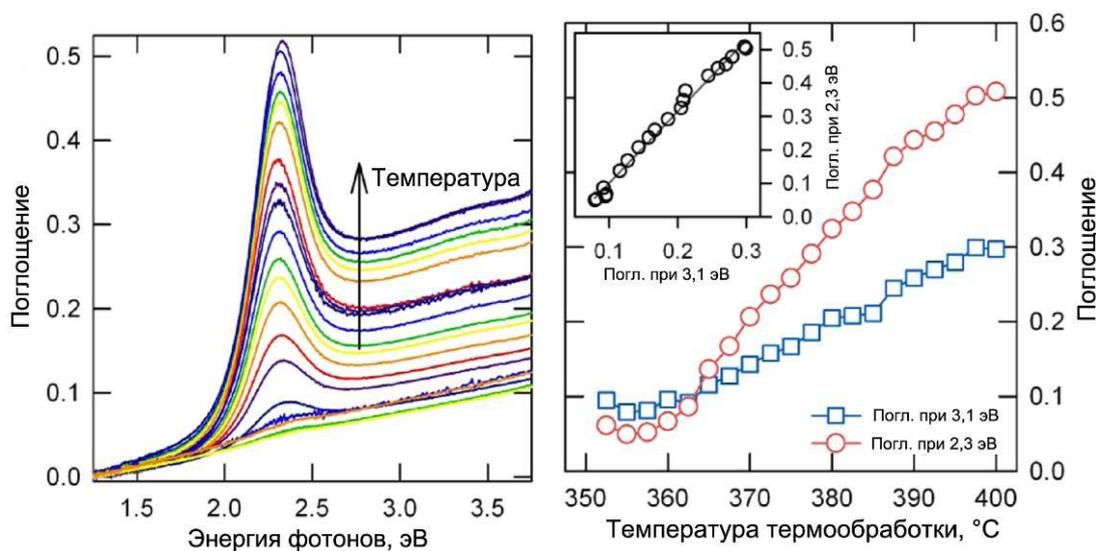


Рисунок 24 – а) Спектр поглощения образца стекла Р60А после обработки в градиентной печи в течении 3 ч при температурах от 340 до 440°С (с шагом в 2,5°С) б) Изменение максимума поглощения полос при 2,3 и 3,1 эВ

Таким образом, анализ зависимости интенсивности поглощения в зеленой и фиолетовой областях спектра от температуры позволяет исследовать процесс, определяющий рост наночастиц золота в фосфатном стекле.

Полученные оптические спектры поглощения свидетельствуют о том, что до термической активации не проявляются как полосы поглощения ППП, так и поглощение в высокоэнергетической области. Это является подтверждением того, что до термической активации золото в стекле находится в качестве отдельных атомов или ионов, либо в виде суб-нанометровых кластеров, состоящих из 3-5 атомов золота. Данный факт также подтверждается спектрами люминесценции образца стекла Р60-Аu при возбуждении в коротковолновой области спектра на 280 нм (рисунок 25).

Было установлено, что образец Р-60Au характеризуется широкополосной рекомбинационной люминесценцией золота с  $\lambda_{\max} \approx 550$  нм, возбуждаемой в полосе с  $\lambda_{\max} \approx 280$  нм. В исходном образце стекла рекомбинационная люминесценция слаба, что говорит о том, что золото находится в стекле в виде кластеров, которые из-за малости размера ещё не характеризуются выраженной зонной структурой. Термообработка при 350°С приводит к увеличению интегральной люминесценции более чем в 10000 раз, что говорит об образовании

субнанокластеров золота  $Au_n$  ( $n < 10$ ), для которых характерна интенсивная люминесценция в зеленой области спектра на 550 нм [39, 40].

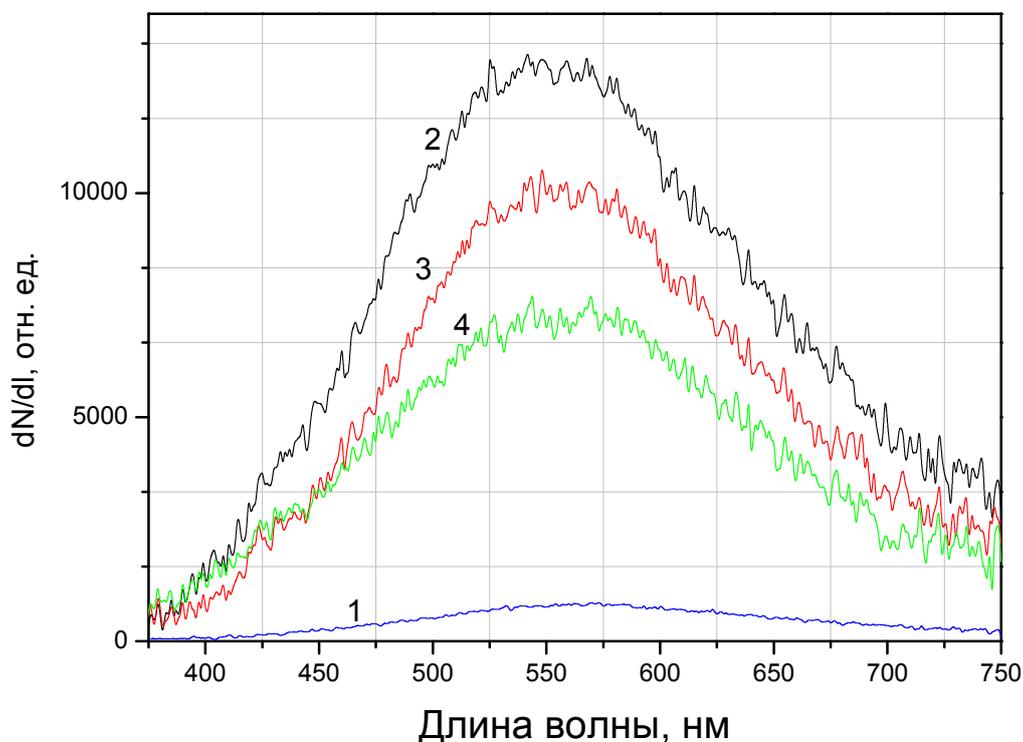


Рисунок 25 – Спектры люминесценции образца стекла Р60-Au при возбуждении на 280 нм – без термообработки (1), обработанного в течении 3 ч при 350°C (2), 420°C (3) и 500°C (4)

Дальнейшая термообработка образцов при температуре более 400°C приводит к снижению интегральной интенсивности люминесценции более чем в два раза, что соответствует процессу агломерации нанокластеров золота в наночастицы. Рассмотренная люминесценция возникает в результате рекомбинации формирующихся при возбуждении в УФ диапазоне электронов в  $sp$ -зоне проводимости и дырок в валентной  $d$ -зоне наночастиц золота. Дальнейшее повышение температуры обработки стекла приводит к увеличению размеров наночастиц золота и сужению полосы ППР, перекрывающейся с полосой люминесценции. Стоит отметить, что исследований люминесценции нанокластеров золота в фосфатных стеклах ранее не проводилось.

Параллельное увеличение пика ППР и плато при 3,1 эВ на спектре поглощения показывает, что после отжига стекла, в ходе последующей

термической обработки, рост наночастиц в основном регулируется путем диффузии золота, так как процесс роста от небольших наночастиц в более крупные не вносит энергетический вклад в оптическое поглощение металлического золота. Анализ положения и ширины пика поглощения ППР в зависимости от температуры термообработки позволяет описать механизм образования частиц золота в фосфатной матрице. По сути, изменение позиции пика ППР отражает некоторые изменения, диэлектрической проницаемости матрицы стекла и/или изменение диэлектрической проницаемости наночастиц металлов, вызванные изменением размера наночастиц. Размеры наночастиц, в свою очередь, определяют ширину пика поглощения ППР.

Как было показано выше, средний диаметр  $d$  наночастиц золота можно определить при помощи оптического спектра поглощения. На рисунке 26 а приведена зависимость расчетных значений размера наночастиц золота от температуры термообработки. Примечательно, что размер, определенный после термообработки, составляет около 6-7 нм, что подтверждается анализом электронной микроскопии (рисунок 26 б).

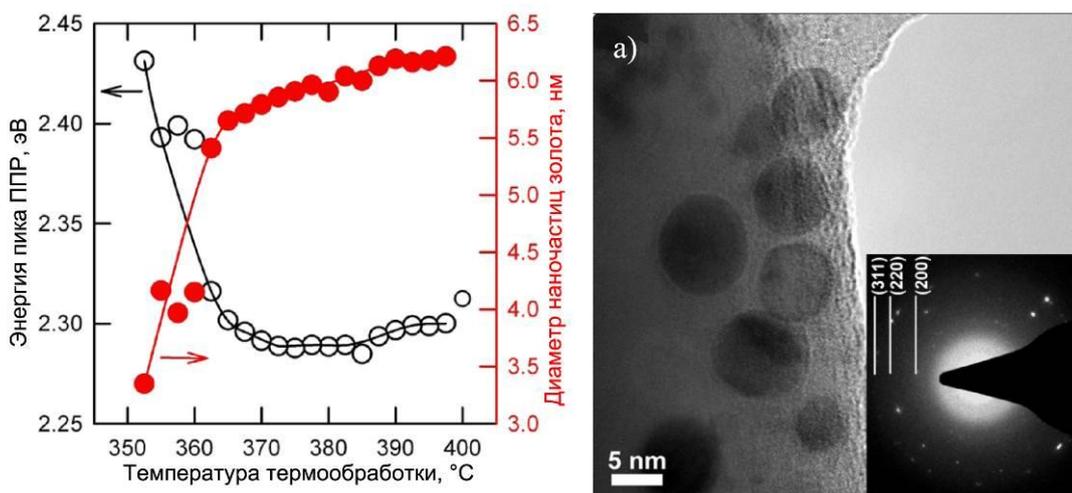


Рисунок 26 – а) Зависимость расчетного размера наночастиц (красн.) и энергии пика ППР (черн.) от температуры термообработки образца стекла Р60-Аu; б) Снимок с электронного микроскопа участка стекла состава Р60-Аu в термообработанной зоне и дифракционная картина

Было определено существование двух стадий роста наночастиц, – при температуре ниже 365°C, термообработка приводит к образованию наночастиц,

размеры которых сильно зависят от температуры обработки, в то время как при более высоких температурах таких различий в размерах практически не наблюдается. Установлено, что интенсивности полосы поглощения ППР и поглощения при 3,1 эВ возрастают примерно в 5 раз при повышении температуры от 365 до 400°C (рисунок 24 б), в то время, как размер наночастиц увеличивается не более чем на 15%. Поэтому число наночастиц должно увеличиваться.

Другими словами, число центров кристаллизации увеличивается с повышением температуры обработки. Это означает, что процесс зарождения наночастиц контролируется диффузией и непрерывным агрегированием атомов золота. Это предположение подтверждается сдвигом положения пика ППР в красную зону при температуре до 365°C (рисунок 26 а), что и должно происходить согласно зависимости сечения поглощения ППР  $\sigma_{\text{SPR}}(R)$  от радиуса наночастиц ( $R$ ). В дипольном приближении теории Ми,  $\sigma_{\text{SPR}}(\omega, R)$  имеет максимум при выполнении условия:

$$\varepsilon'_m(\omega) + 2\varepsilon'_h(\omega) = 0, \quad (31)$$

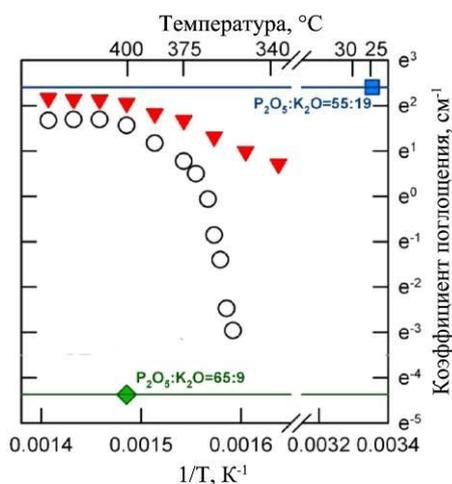
где  $\varepsilon'_m(\omega)$  и  $\varepsilon'_h(\omega)$  - реальные части функции диэлектрической проницаемости наночастиц металла и стеклообразной матрицы соответственно,  $\omega$  – частота ППР. Значение  $\omega$  для таких граничных условий зависит от значения диэлектрической проницаемости металла  $\varepsilon'_m$ , которое, в свою очередь, обратно пропорционально радиусу наночастиц  $R$ . Таким образом, в температурном диапазоне до 365°C, при увеличении размера частиц, уменьшается значение проницаемости металла  $\varepsilon'_m$ , что приводит к изменению положению пика ППР и его сдвигу в низкоэнергетическую область (рисунок 26 а).

В то же время, при температурах обработки более 370°C, происходит сдвиг положения пика ППР в синюю область спектра. Это явление обусловлено истощением матрицы стекла отдельными атомами золота и их переходом в наночастицы, что выражается в уменьшении значения диэлектрической проницаемости матрицы стекла  $\varepsilon'_h$ . Такое уменьшение значения  $\varepsilon'_h$  способствует небольшому сдвигу пика ППР в высокоэнергетическую область, что и показано

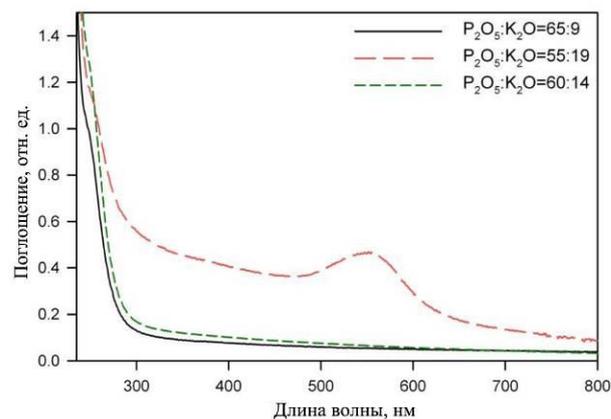
на графике изменения значения энергии пика ППР. Спектральный анализ положения пика ППР показывает, что образование наночастиц в матрице стекла происходит благодаря диффузии и агрегации растворенного в стекле атомарного золота.

Помимо температуры, которая вносит основной вклад в кинетику образования наночастиц в стекле, определенную роль в этом процессе играют структура и состав стекла. Концентрация золота в стекле влияет на скорость образования наночастиц при термообработке. На рисунке 27 а представлена зависимость интенсивности пика ППР стекол составов P60-Au0,01 и P60-Au0,02 от обратной температуры. Из зависимости видно, что в низкотемпературной области, в диапазоне 340-375°C, разница в коэффициенте поглощения отличается более чем в 20 раз. При увеличении температуры, в диапазоне 375-400°C, разница в поглощении на порядок меньше, примерно в 3 раза. При дальнейшей термообработке при температурах выше 400°C образование и рост наночастиц прекращается, что связано с истощением матрицы стекла отдельными атомами золота и их полным переходом в наночастицы.

Модификация структуры фосфатного стекла изменением соотношения стеклообразователь-модификатор, приводит к значительному изменению кинетики образования наночастиц золота. При снижении содержания стеклообразователя P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до 55 мол.% в стекле состава P55-Au, происходит неконтролируемое образование наночастиц золота уже на этапе выработки, что выражается в окрашивании образца стекла в красный цвет и пике ППР на спектре поглощения (рисунок 27 б). В то же время, повышение содержания стеклообразователя до 65 масс.% в стекле состава P65-Au приводит к образованию прозрачных образцов и подавлению образованию наночастиц золота, что связано со значительным повышением энергии активации в силу образования более связанного каркаса сетки фосфатного стекла.



а)



б)

Рисунок 27 – а) Зависимость интенсивности пика ППР от обратной температуры для стекол состава Р60-Au0,01 (круг.), Р60-Au0,02 (треуг.), Р65-Au (ромб.), Р55-Au (квадр.); б) Спектры поглощения стекол составов Р-Au до термообработки.

Для изучения зависимости нелинейно-оптических свойств синтезированных стекол от температуры была создана установка на основе фемтосекундного регенеративного усилителя, позволяющая измерить кубическую оптическую нелинейность стекол методом  $Z$ -сканирования. На созданной установке было получено значение нелинейного показателя преломления  $n_2$  кварцевого стекла, равное  $8.4 \cdot 10^{-14}$  СГСЭ, что хорошо согласуется с известными данными из литературы – значение  $8.5 \cdot 10^{-14}$  СГСЭ, измеренное с помощью метода трехволнового смешения [127].

Исследование фосфатных стекол, допированных золотом и термообработанных при  $450^\circ\text{C}$  в течение 3-х часов, методом  $Z$ -сканирования выявило значение нелинейного показателя преломления  $n_2$  в  $14.7 \cdot 10^{-14}$  СГСЭ, что почти в два раза превышает соответствующий нелинейный показатель преломления кварцевого стекла. Неожиданным оказалось то, что даже дополнительная термообработка фосфатного стекла, содержащего наночастиц золота, при температуре  $480^\circ\text{C}$  в течение 3-х часов, приводящая к увеличению размеров наночастиц, практически не влияла на значение нелинейного показателя преломления.

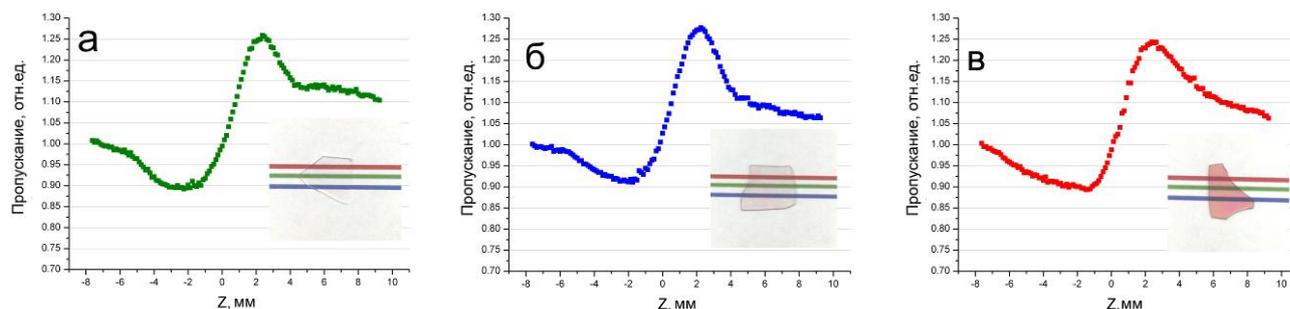


Рисунок 28 – Нормализованные кривые Z-сканирования с диафрагмой для стекла состава P-60Au: а – до термообработки, б – термообработанного при 450°C и в – при 480°C в течение 3 ч. Вставки иллюстрируют вид исследуемых образцов

Таким образом, отсутствие резкого увеличения нелинейного показателя преломления фосфатного стекла, скорее всего, обусловлено значительной разницей между длиной волны плазмонного резонанса наночастиц золота (максимум около 525 нм) в стекле и длиной волны фемтосекундного лазера (1030 нм).

Следует отметить, что в работе были впервые получены значения нелинейного показателя преломления фосфатного стекла, допированного золотом, методом Z-сканирования на длине волны 1030 нм. Установлено, что нелинейный показатель преломления  $n_2$  не зависит от температурно-временного режима термообработки.

При изучении зависимости нелинейно-оптических свойств синтезированных фосфатных стекол от температуры обработки методом Z-сканирования без диафрагмы с использованием нелинейно-оптического кристалла, для генерации второй гармоники Nd:YAG лазера на длине волны 515 нм, которая близка к длине волны поверхностного плазмонного резонанса золотых наночастиц, было установлено значение нелинейного показателя поглощения  $\beta$ . Анализ формы и максимумов полученных кривых (рисунок 29), показал, что для всех изученных образцов, термообработанных в диапазоне от 430 до 480°C, коэффициент нелинейного поглощения отрицателен и имеет примерно одинаковое значение. Расчетное значение нелинейного показателя поглощения  $\beta$  для всех образцов составило  $-1,4(\pm 0,2) \cdot 10^{-7}$  см/Вт.

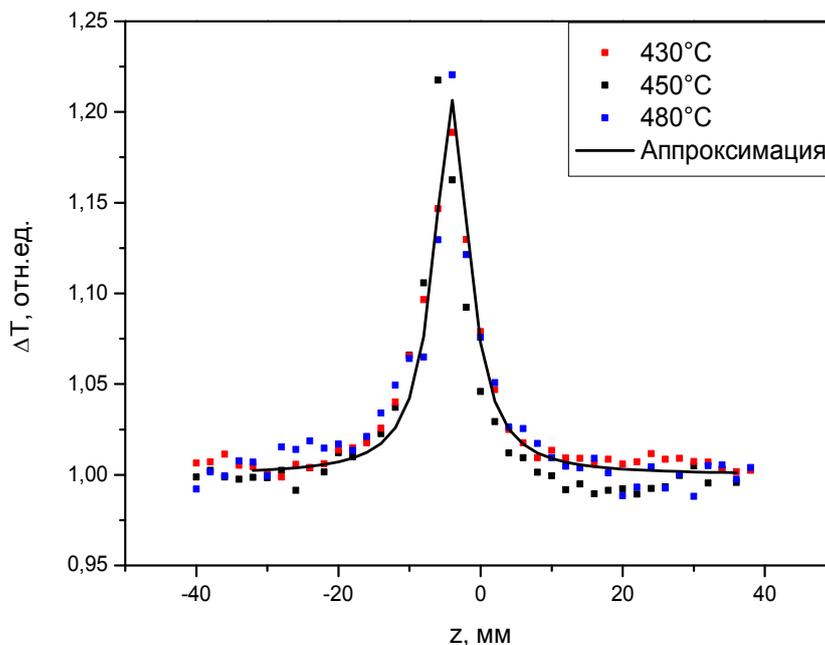


Рисунок 29 – Нормализованные кривые Z-сканирования без диафрагмы для стекла состава P-60Au обработанного при разных температурах в течении 3 ч. Символы ( $\square$ ) – эксперимент, сплошная кривая – аппроксимация

Полученное значение в несколько раз превышает полученные ранее значения  $\beta$  для свинцово-боратных стекол ( $\beta=6,4 \cdot 10^{-12}$  см/Вт [123]) и висмутатных стекол ( $\beta=6,4 \cdot 10^{-12}$  см/Вт [123], содержащих наночастиц золота и ионно-имплантированных матриц Cu:SiO<sub>2</sub> ( $\beta=6,7 \cdot 10^{-6}$  см/Вт) [4], Ag:SiO<sub>2</sub> ( $\beta=7 \cdot 10^{-8}$  см/Вт) [4] и Au:SiO<sub>2</sub> ( $\beta=9,7 \cdot 10^{-10}$  см/Вт) [4]. В силу сильного нелинейного поглощения образцов на длине возбуждения  $\lambda=515$  нм, определить фазовый сдвиг импульса в фокусе и коэффициент нелинейного преломления не удалось. Однако стоит отметить, что в работе были впервые получены значения коэффициента нелинейного поглощения  $\beta$  для фосфатных стекол, активированных наночастицами золота, полученные значения  $\beta$  на пять порядков превосходят такие значения в других стеклах с золотом. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения разработанных материалов на основе фосфатных стекол с золотом в оптических ограничителях лазерного излучения. В то же время для длины возбуждения 515 нм, лежащей в области ППР наночастиц золота, значение  $n_2$  увеличилось от  $8,2 \cdot 10^{-11}$  СГСЭ при 430°C до  $2,7 \cdot 10^{-10}$  СГСЭ при 450°C.

В отличие от монометаллических допированных стекол, свойства стекол, содержащих частицы двух металлов, золота и серебра, изучены существенно хуже. До сих пор не ясен механизм формирования подобных систем и их структура. Некоторые исследования проводились для формирования биметаллических нанокмозитов методом ионной имплантации [58]. Однако систематических исследований фосфатных оптически однородных стекол, содержащих одновременно частицы золота и серебра нет. В связи с этим, в работе были изучены оптические свойства фосфатных стекол, допированных одновременно частицами золота и серебра и их зависимость от температуры.

Спектры поглощения образцов состава P-60-Au-Ag, термообработанных в печи в интервале температур от 320 до 450°C приведены на рисунке 30.

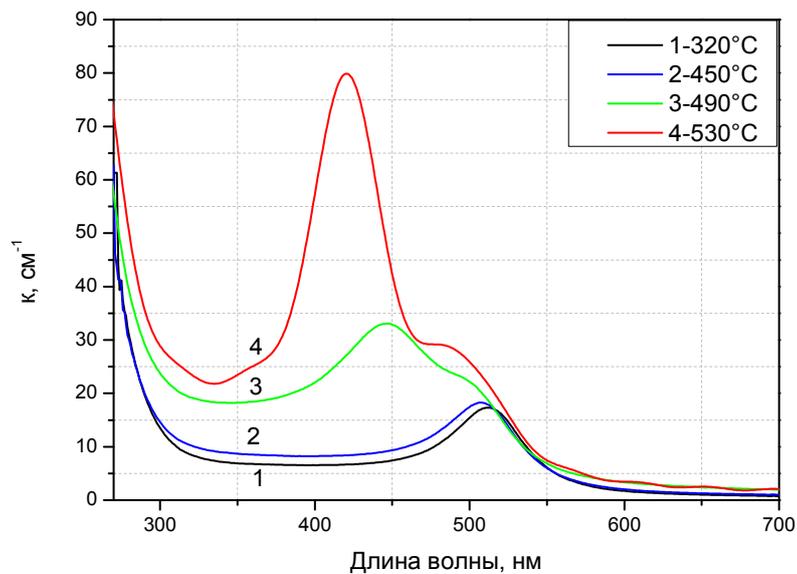


Рисунок 30 – Спектры поглощения образца стекла P-60Au-Ag, обработанного при разных температурах в течении 3 ч. На вставке - разложенный спектр при 450°C

Спектроскопическое исследование показало, что в спектрах образцов, обработанных при 320 и 370°C, наблюдается одна четко выраженная полоса поглощения с максимумом при 512 и 507 нм, соответственно. Такое положение полосы поглощения говорит о том, что при низких температурах обработки в фосфатном стекле формируются только наночастицы золота. В то же время, синий сдвиг полос ППР относительно рассмотренных полос в спектрах образца P-60Au может свидетельствовать о формировании соединения Au-Ag и образовании

биметаллических наночастиц, с ядром из частиц золота и оболочкой из серебра. Наблюдаемый сдвиг максимума поглощения в коротковолновую область с образованием широкой полосы с двумя размытыми максимумами при 504 и 448 нм в результате термообработки образца при 420°C может свидетельствовать о разрушении биметаллического сплава. Предполагается, что при такой температуре обработке начинают формироваться наночастицы серебра, что выражается в формировании полосы поглощения при 448 нм и полностью согласуется с полученными данными для образца P-60Ag. Дальнейшая термообработка образцов при температуре 450°C приводит к формированию двух ярких полос поглощения с максимумами при 419 и 490 нм. Полоса при 419 нм соответствует ППР наночастиц серебра, полоса при 490 нм – ППР золота. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при высоких температурах в структуре фосфатного стекла формируются несвязанные друг с другом металлические наночастицы и полностью разрушается структура типа «ядро-оболочка». Расчетные значения размеров сформированных наночастиц после обработки при 450°C составили ~10,5 нм для серебра и ~8,2 нм для золота, что согласуется с описанными выше данными.

Таким образом, полученные результаты демонстрируют важную роль температуры и структуры фосфатного стекла в кинетике образования наночастиц металлов в стекле, подтверждая тот факт, что процесс формирования наночастиц золота в стекле обусловлен диффузией атомов золота, степень которой напрямую зависит от степени связанности анионного мотива матрицы фосфатного стекла. В то же время, полученные результаты демонстрируют наличие зависимости нелинейно-оптических свойств от температуры и возможность формирования нанокластеров золота, обладающих интенсивной люминесценцией в видимой области спектра, при термообработке фосфатных стекол.

### **3.2 Особенности люминесценции ионов $\text{Eu}^{3+}$ при формировании наночастиц золота в фосфатном стекле**

Как следует из обзора литературы, до сих пор идет дискуссия о причинах увеличения интенсивности люминесценции редкоземельных активаторов при

формировании в диэлектрических матрицах наночастиц благородных металлов и возможности использования такого формирования для создания новых оптических материалов с улучшенными люминесцентными свойствами [99-105]. Известно, что ионы  $\text{Eu}^{3+}$  с их простой схемой термов широко используются в качестве зондов при изучении структуры активаторных центров.

В связи с этим, в работе было рассмотрено влияние наночастиц золота  $(\text{Au}^0)_n$  на структуру и процессы люминесценции в  $\text{Eu-Au}$ -содержащих фосфатных стёклах с разным расстоянием между активаторами. Для проведения исследований согласно методике, описанной в разделе 2, были синтезированы фосфатные стекла с золотом, содержащие разное количество оксида европия. Составы синтезированных стекол приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Составы синтезированных фосфатных стекол с европием

Обозначение состава	Содержание компонента, мол. %							
	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{BaO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{SnO}_2$	$\text{Eu}_2\text{O}_3$
P60-AE0,34	50,88	7,32	9,76	8,54	17,93	4,88	0,83	0,34
P60-AE1	50,22	7,32	9,76	8,54	17,93	4,88	0,83	1
P60-AE2	49,22	7,32	9,76	8,54	17,93	4,88	0,83	2
P60-AE5	46,22	7,32	9,76	8,54	17,93	4,88	0,83	5
P60-AE10	41,22	7,32	9,76	8,54	17,93	4,88	0,83	10

Все образцы стекол были получены однородными, с оттенком красного цвета, характерного как для ионов европия  $\text{Eu}^{3+}$ , так и для наночастиц золота (рисунок 31). При варке стекол составов P60-E10 и P60-AE10 в тигле произошло разделение на две фазы, и при выработке часть расплава вылилась, а часть осталось на дне тигля, образовав осадок красного цвета. Полученные отливки стекол составов P60-E10 и P60-AE10 и образовавшиеся осадки были перемолоты и сварены заново в платиновом тигле, однако, в результате перевара снова произошло фазовое разделение, как в случае первой варки. Рентгенофазовый анализ порошков образовавшихся в результате варки кристаллических фаз выявил образование моноклинного фосфата европия  $\text{EuPO}_4$ , карточка #840919 (рисунок 31).

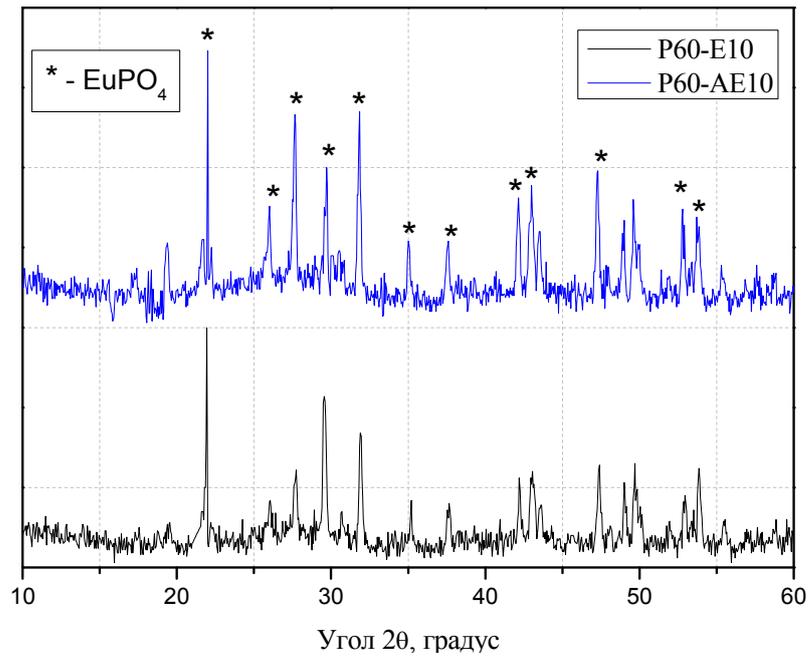


Рисунок 31 – Рентгенограммы кристаллических фаз, образовавшихся при выработке стекол P60-E10 и P60-AE10

Кривые ДТА монолитных образцов полученных стекол представлены на рисунке 33. Повышение содержания тугоплавкого модификатора - оксида европия  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  в стекле, привело к постепенному увеличению температуры  $T_g$  в интервале от  $506$  до  $581^\circ\text{C}$ .

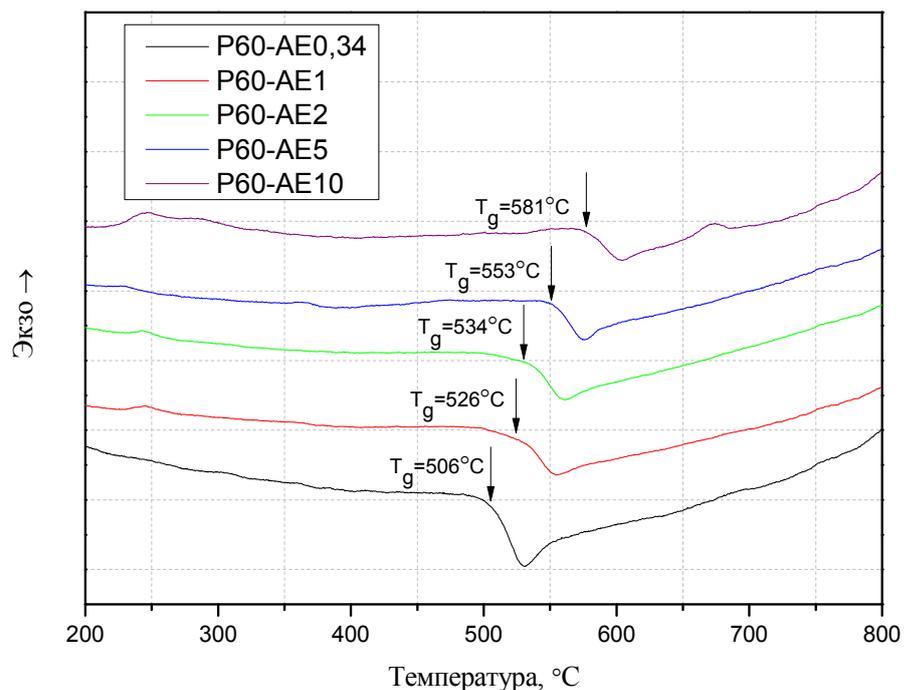


Рисунок 32 – Кривые ДТА стекол серии P60-AE

Измерение плотности, по методике, описанной в разделе 2, продемонстрировало рост плотности образцов более чем на 7%, с увеличением концентрации оксида европия от 0,34 до 5 мол.% (рисунок 33).

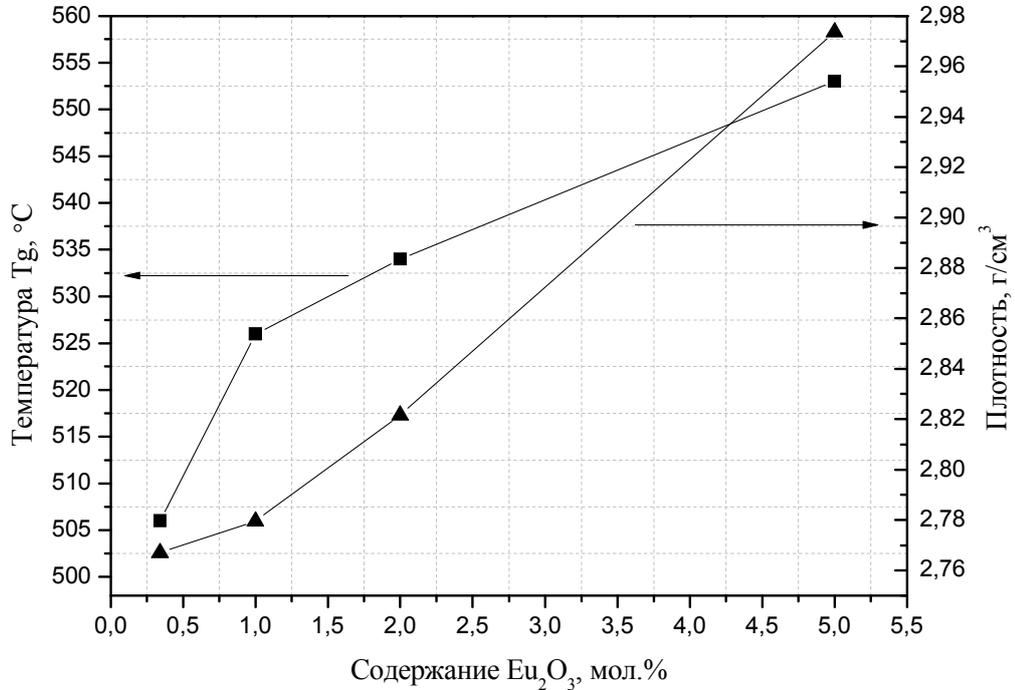


Рисунок 33 – Зависимость температуры  $T_g$  и плотности, от концентрации оксида европия в стеклах серии P60-AE

Концентрация ионов европия в стеклах серии P60-AE составила соответственно  $0,93 \cdot 10^{20}$ ,  $2,7 \cdot 10^{20}$ ,  $5,38 \cdot 10^{20}$  и  $13,51 \cdot 10^{20}$  ион/см<sup>3</sup> для составов P60-AE0,34-AE5.

Спектры комбинационного рассеяния синтезированных стекол представлены на рисунке 34. Спектры характеризуются двумя пиками на частотах 708 и 1054 см<sup>-1</sup> которые соответствуют симметричным колебаниям мостиковой связи P-O-P и симметричным внецепным растяжением связи PO<sub>2</sub> в структурных группах Q<sup>2</sup> соответственно, а также плечом на 1298 см<sup>-1</sup>, соответствующем колебаниям немостикового кислорода в структурных группах Q<sup>3</sup>. При увеличении содержания оксида европия в стеклах происходит искажение полос, однако сильного изменения структуры не происходит.

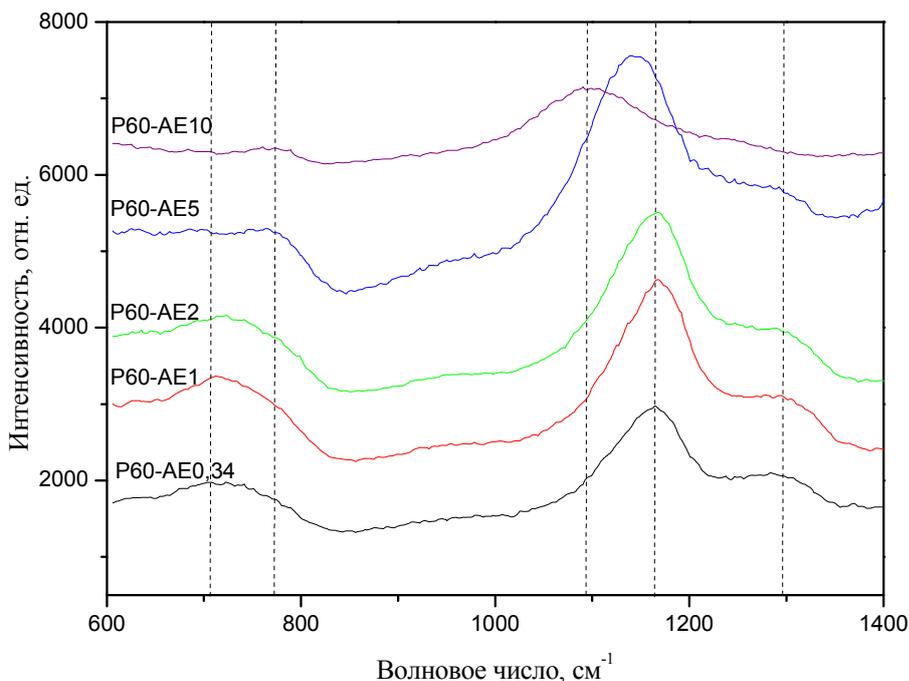


Рисунок 34 – Спектры комбинационного рассеяния стекол серии P60-AE

Спектры поглощения образцов стекла не содержащего золота P-60E(0,5-5) и образца с золотом P-60AE2, термообработанного в градиенте температур от 300 до 500°C в течении 3 ч приведены на рисунке 35.

Все спектры содержат семь характеристических полос поглощения, вызванных 4f-4f электронными переходами в  $\text{Eu}^{3+}$  из основного состояния  ${}^7\text{F}_0$  в возбужденные состояния. Коэффициент поглощения в максимуме плазмонной полосы в процессе термообработки стекла в градиентной печи увеличивался с 2,3 до 10,5  $\text{см}^{-1}$ , а расчетный диаметр наночастиц золота  $(\text{Au}^0)_n$  – с ~0,5 до 7 нм. Так, при термообработке образцов при 350°C спектры образцов характеризуются повышением интенсивности плато при 440 нм, по сравнению с образцом, обработанным при 300°C, при этом полоса ППР при 520 нм практически не разрешена, что, как было показано в разделе 3.1, косвенно демонстрирует образование наночастиц золота с размерами до 0,9 нм. Термообработка образца при 400 и 450°C приводит к формированию яркой полосы поглощения с максимумом при 524 нм, соответствующей ППР сформированным наночастицами золота с размерами ~4,8 и 5,9 нм. Дальнейшая термообработка при 500°C ведет к значительному повышению

интегральной интенсивности плазмонной полосы и к ее незначительному сужению, что свидетельствует об укрупнении размера формирующихся наночастиц золота, вплоть до 7 нм. Стоит отметить, что в спектрах поглощения остальных образцов наблюдались схожие изменения оптического поглощения.

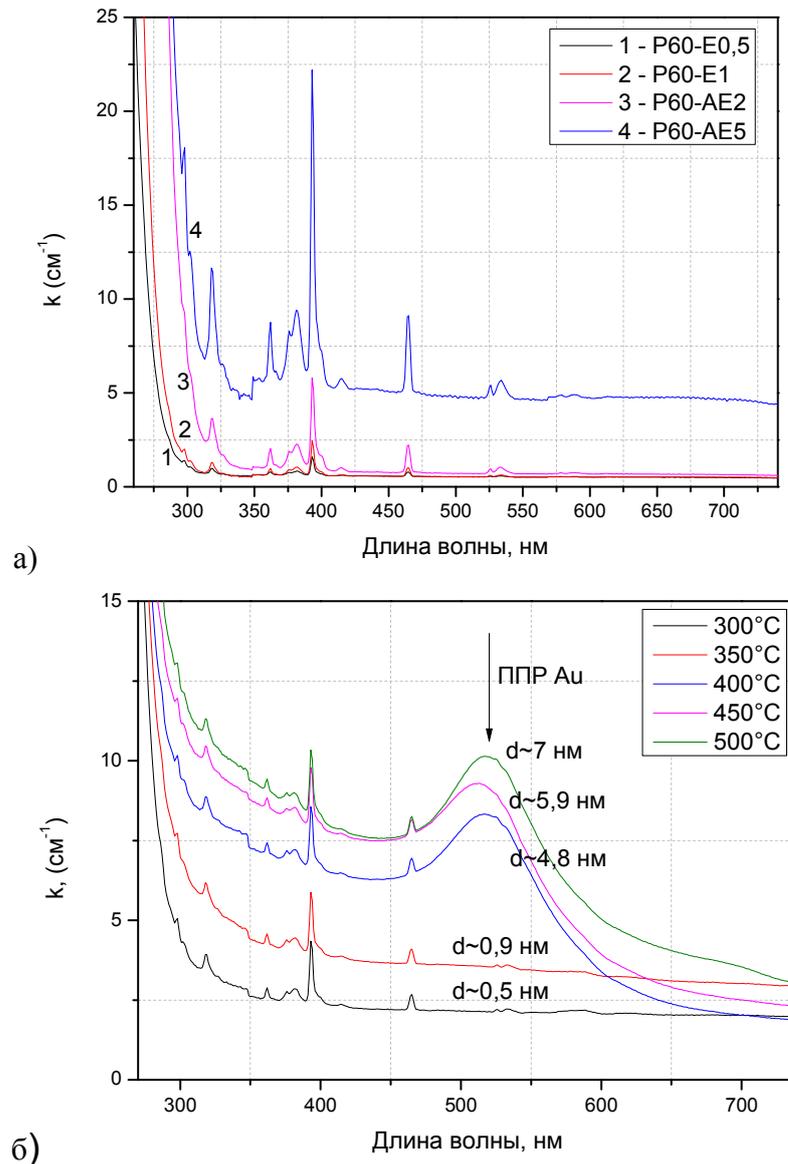


Рисунок 35 – Спектры поглощения а) образцов стекла P-60E(0,5-5) и б) образца стекла P-60AE1, термообработанного в градиенте температур от 300 до 500°C в течение 3 ч

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции образца стекла P-60E2 и P-60AE2, термообработанного в градиенте температур от 300 до 500°C в течение 3 ч приведены на рисунке 36. Как видно на рисунке 37 б, при

возбуждении излучением с длиной волны  $\lambda_{\text{exc}}=393$  нм стекла характеризуются четырьмя полосами люминесценции с максимумами на 591, 612, 652 и 700 нм, соответствующими электронным переходам  ${}^5D_0-{}^7F_{0,1,2,3,4}$  в ионах европия.

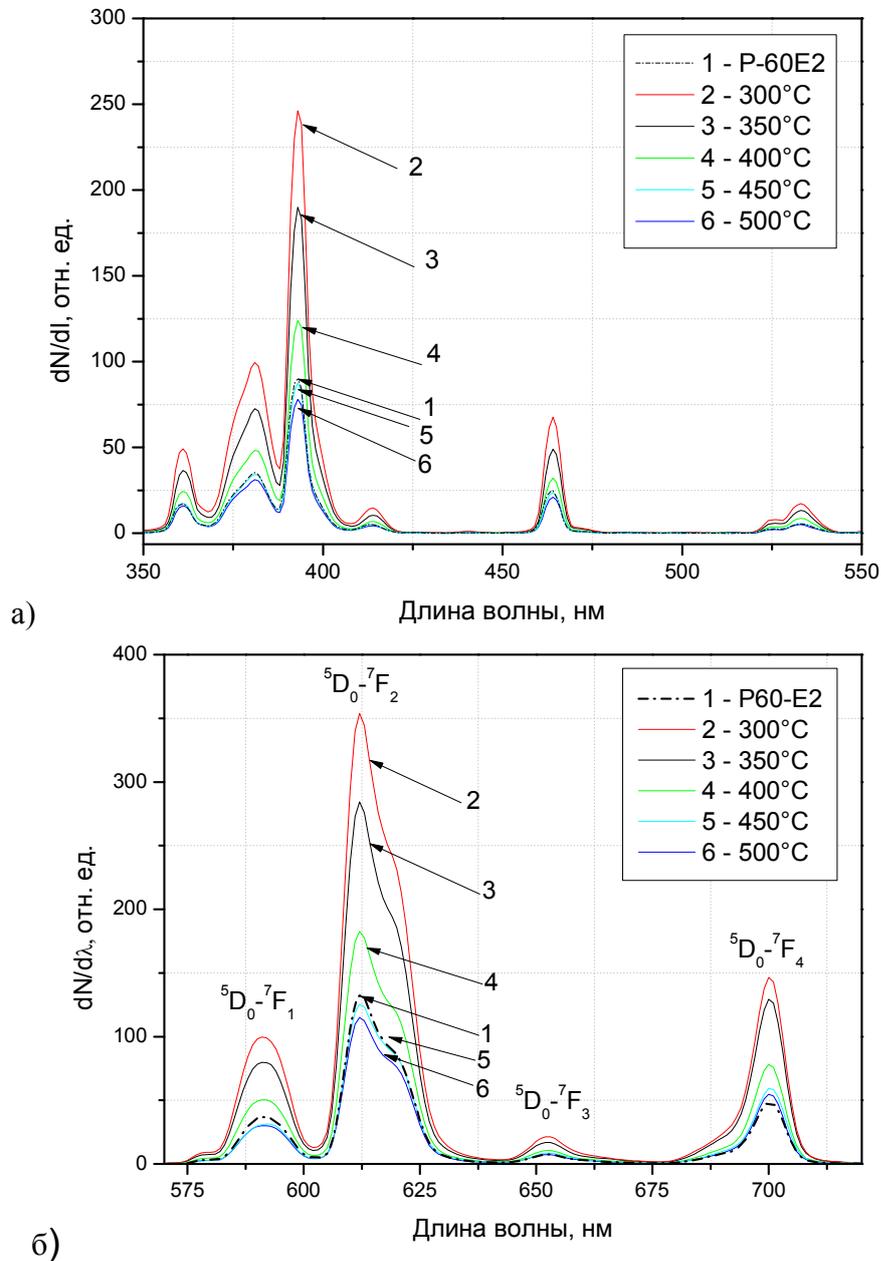


Рисунок 36 – а) Спектры возбуждения люминесценции  $\lambda_{\text{tec}}=612$  нм и б) спектры люминесценции  $\lambda_{\text{exc}}=393$  нм образца стекла P-60E2 (1) и P-60AE2, термообработанного от 300 до 500°C (2-6) в течение 3 ч

Спектры возбуждения люминесценции (рисунок 36 а) демонстрируют максимальную эффективность накачки при 393 нм. Для всех приведенных спектров заметна тенденция к увеличению интенсивности люминесценции

образцов при низких температурах обработки (до 400°C) и резкое ослабление при повышении температуры.

Так, интенсивность пика люминесценции с максимумом на 612 нм, соответствующего переходу ионов европия  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , образца стекла Р-60АЕ2 при термообработке при 300°C по сравнению с образцом без золота Р-60Е2 увеличивается в 2,67 раза. В то же время, обработка образца при температуре 500°C, при которой проявляется максимальный эффект ППР, приводит к снижению интенсивности люминесценции в 1,3 раза.

На рисунке 37 представлена кинетика затухания люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  для стекол Р-60Е (а) и Р-60АЕ (б), при возбуждении  $\lambda_{\text{exc}}=393$  нм и регистрации  $\lambda_{\text{rec}}=612$  и 700 нм.

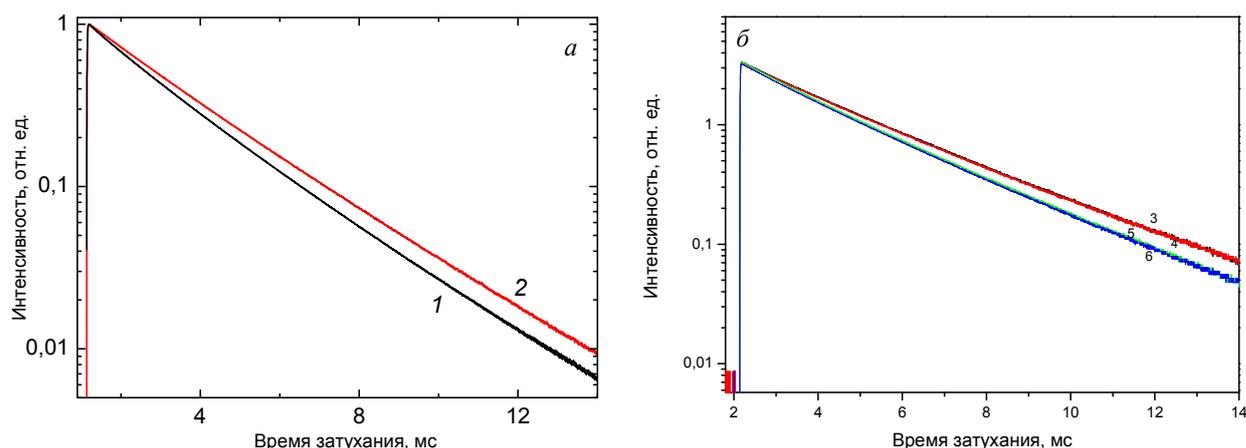


Рисунок 37 – Кинетика затухания люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  стекол состава Р-60Е2 (а) и Р-60АЕ2 (б), при возбуждении  $\lambda_{\text{exc}} = 393$  нм и регистрации  $\lambda_{\text{rec}} = (1, 5, 6)$  612 и  $(2, 3, 4)$  700 нм. Образцы состава Р-60АЕ термообработаны при 300°C (3,5) и 500°C (4,6).

На рисунке 37 а и б видно, что кинетика затухания люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  отличается при регистрации на 612 и 700 нм, что говорит о том, что ионы  $\text{Eu}^{3+}$  в стекле формируют два типа оптических центров различающихся кинетикой затухания люминесценции в переходах  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ . Стоит отметить, что данный факт в стеклах был описан впервые. Предполагается, что два таких типа оптических центров должны различаться и спектрами люминесценции, один должен обладать большим коэффициентом ветвления люминесценции в полосу при 700 нм, а

второй - в полосу при 615 нм. Однако установить подобный факт представляется возможным лишь при низких температурах порядка  $T=77\text{K}$ , исключая вклады матрицы стекла.

В то же время при анализе кинетики затухания образца стекла P-60AE2 (рисунок 37 а) установлено, что изменения сил осцилляторов абсорбционных переходов ионов  $\text{Eu}^{3+}$  не происходит, заметного изменения кинетики затухания люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  и ее средняя длительность в зависимости от концентрации и размера наночастиц  $(\text{Au}^0)_n$  не наблюдается. Расчёт среднестатистического расстояния Au–Eu в исследованных образцах стекла показывает, что в проведенном эксперименте оно изменяется от 4 до 25 нм.

Анализ полученных результатов позволяет определить роль формирования наночастиц золота в матрице фосфатного стекла на люминесценцию ионов европия.

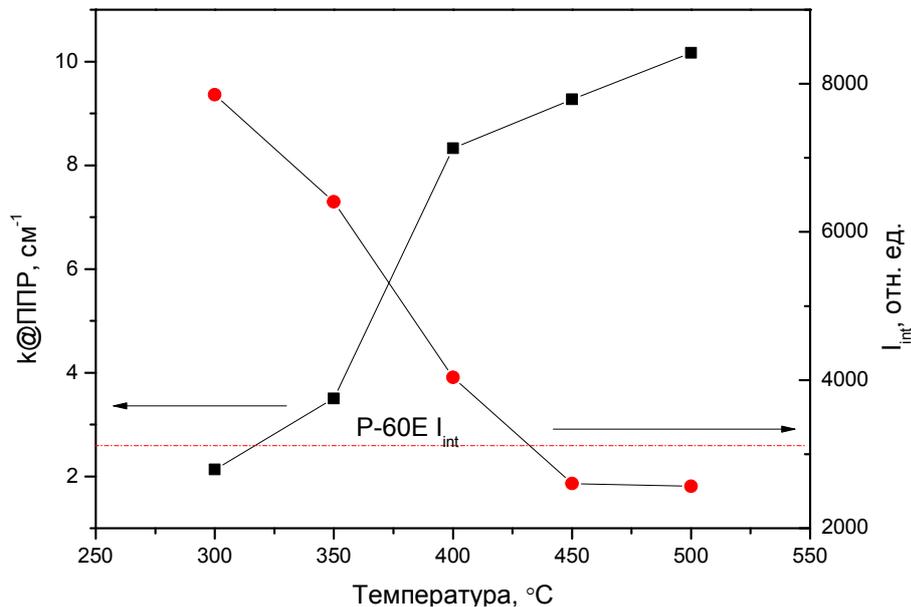


Рисунок 38 – Зависимость коэффициента поглощения в максимуме ППР (кв. др.) и интегральной интенсивности люминесценции (круг.) от температуры обработки для образцов P-60AE

Как было описано в разделе 3.1 термообработка фосфатного стекла с золотом при низких температурах (до  $350^\circ\text{C}$ ) приводит к агрегации суб-нанокластеров золота и образованию более крупных кластеров с размером не более 2 нм, которые с

увеличением температуры обработки превращаются в плазмонные наночастицы. Так, на рисунке 38 видно, что при температурах более 350°C наблюдается резкий рост поглощения в области ППР, в то же время подобное изменение температуры приводит к резкому снижению интегральной интенсивности люминесценции. В связи с этим можно предположить, что формирование в стекле золотых нанокластеров с размерами частиц до 1 нм, приводит к увеличению интегральной интенсивности люминесценции европия, а последующее увеличение размеров частиц до 7 нм к резкому снижению люминесценции полос  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ , перекрывающихся с нарастающей полосой ППР.

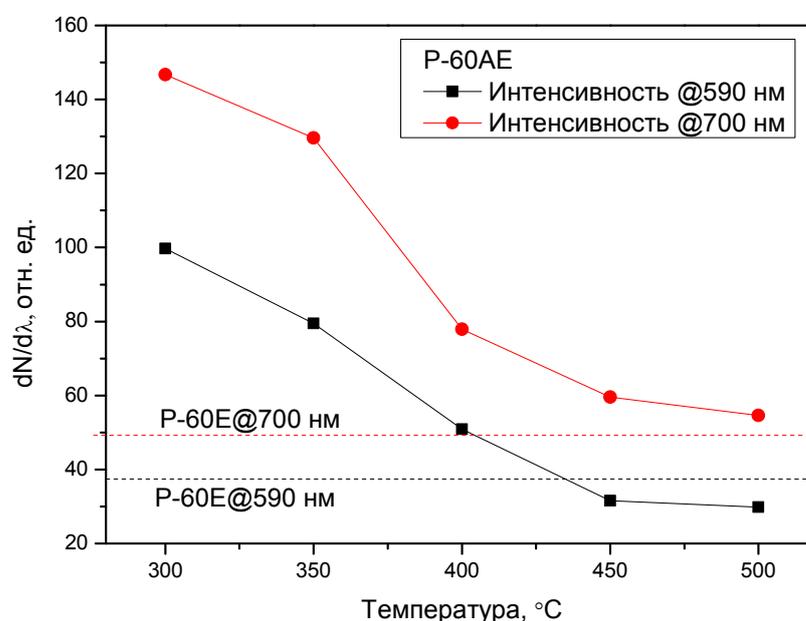


Рисунок 39 – Зависимость интенсивности люминесценции ионов европия в стеклах состава P-60AE на 590 нм (кв.) и 700 нм (кр.) от температуры

Подобное явление связано с поглощением излучения наночастицами золота с размерами до 3 нм, формирующимися при температурах до 350°C, и переноса энергии на ионы европия. В то же время, резкое снижение интегральной интенсивности люминесценции ионов европия при увеличении размеров наночастиц золота связано с проявлением эффекта внутреннего фильтра вносимого полосой ППР, которая экранирует возбуждающее излучение и коротковолновую часть люминесценции. Так, на рисунке 39 показано, что интенсивность люминесценции в образцах P-60AE в коротковолновой области на

590 нм при увеличении температуры падает ниже сравнительного значения интенсивности для образцов Р-60Е, в то время как минимальное значение интенсивности длинноволновой полосы на 700 нм выше такого для сравнительного образца.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о важной роли размера формирующихся частиц золота в процессах люминесценции ионов европия в матрице фосфатного стекла. Управление размерами формирующихся частиц посредством термообработки позволит увеличивать интенсивность люминесценции редкоземельных ионов в стеклянных матрицах.

### **3.3 О перегруппировке структурных единиц сетки фосфатного стекла под действием лазерного излучения УФ диапазона**

Известно, что при облучении различных оптических материалов и, в частности фосфатных стекол, УФ излучением в области края фундаментального поглощения, возможны генерации носителей зарядов, их транспорт по матрице стекла и локализация на соответствующих ловушках с образованием электронных и дырочных центров окраски [129, 130].

Однако комплексных исследований процессов происходящих в структуре фосфатного стекла при таком излучении не проводилось. В связи с этим, для изучения процессов, происходящих при взаимодействии УФ лазерного излучения с фосфатным стеклом, было произведено облучение образца стекла состава Р60-А четвертой гармоникой Nd-YAG лазера на длине волне излучения 266 нм (согласно методике, приведенной в разделе 2). Спектры поглощения стекла состава Р60-А до и после лазерного облучения приведены на рисунке 40.

Известно, что для стеклообразного оксида фосфора граница пропускания находится на 145 нм, а введение оксидов модификаторов смещает границу пропускания в длинноволновую область, что связано с увеличением количества атомов немостикового кислорода [124]. Так, на полученных спектрах (рисунок

41), видно, что граница пропускания находится на 280 нм, что связано с высокой концентрацией оксида калия в составе стекла. При сравнении спектров поглощения образцов до и после облучения можно выделить три ярких пика, вызванных лазерным излучением, расположенных на 240, 265 и 515 нм. Поглощение в зеленой области спектра на 515 нм приводит к окраске образцов в красный цвет, что, однако не связано с ППР и образованием наночастиц золота. Поглощение в этой области и характерное окрашивание в красный цвет также наблюдалось в образцах без золота. Как было описано выше поглощение и окрашивание связано с образованием радиационных центров окраски в стекле, которые разрушаются при температурах ниже 300-500°C.

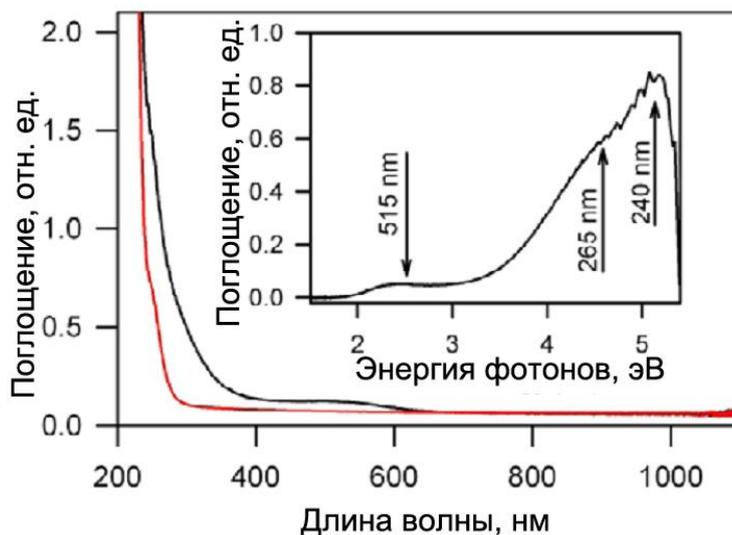


Рисунок 40 – Спектр поглощения образца стекла Р60-Аu до (красн.) и после (черн.) лазерного облучения. Вставка – разница в поглощении

Нами было экспериментально показано, что при термообработке образцов стекол при температурах ниже температуры образования наночастиц золота наблюдается полное исчезновение радиационных полос поглощения, вызванных лазерным излучением. Так полное исчезновение пика поглощения на 515 нм при термообработке в течении 15 минут произошло уже при 200°C, а пика на 265 нм при 450°C (рисунок 41).

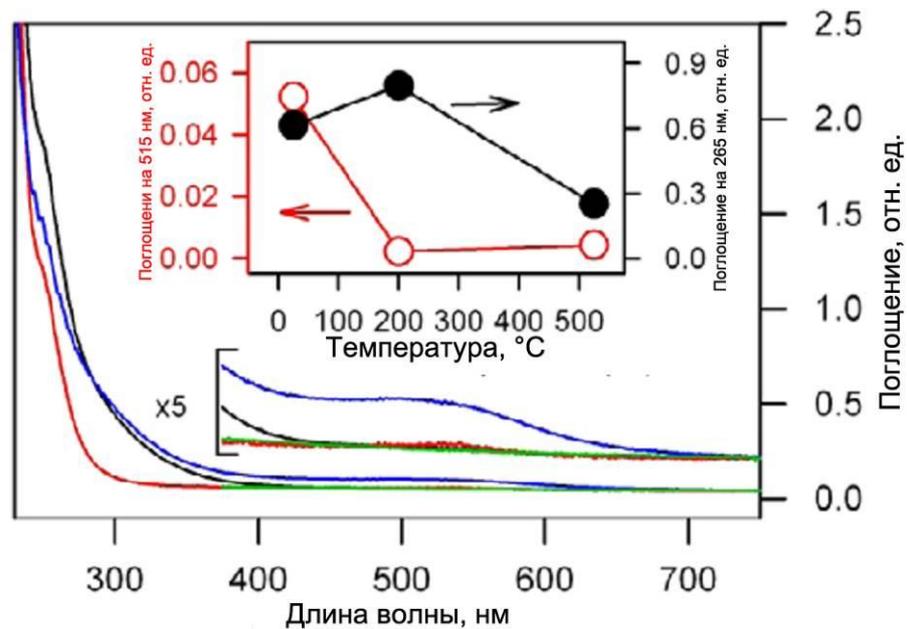


Рисунок 41 – Спектр поглощения образца стекла Р60-Аи до (зелен.) и после (син.) лазерного облучения, при последующей термообработке в течении 15 минут при 200°С (черн.) и 525°С (красн.)

Радиационные полосы поглощения, вызванные лазерным излучением, наблюдались и в других фосфатных стеклах как при воздействии эксимерных УФ лазеров, так и при рентгеновском облучении [129, 130]. Во всех случаях наличие таких полос поглощения связано с образованием координационных дефектов в структурных единицах фосфатного стекла, вызванного разрывом связей и сопутствующим захватом электронов или дырок, выражающихся в виде полос поглощения или электронных парамагнитных резонансов. Спектральные положения результирующих оптических переходов и парамагнитных резонансов зависят от координационных особенностей структурных единиц фосфатного стекла. В изученном нами образце стекла Р60-Аи, спектральное положение пика поглощения на длинах волн более 500 нм соотносится с фосфатно-кислородными дырочными центрами в конфигурации  $-\text{O}-\text{PO}_2-\text{O}-$  [129], где захваченную электронную дырку делят два немостиковых кислорода в структурной единице  $Q^2$  (здесь и далее используется классическое обозначение структурных единиц в фосфатных стеклах  $Q^k$ , где  $k$  – количество мостиковых кислорода на тетраэдр  $\text{PO}_4$ , рисунок 42) [124].

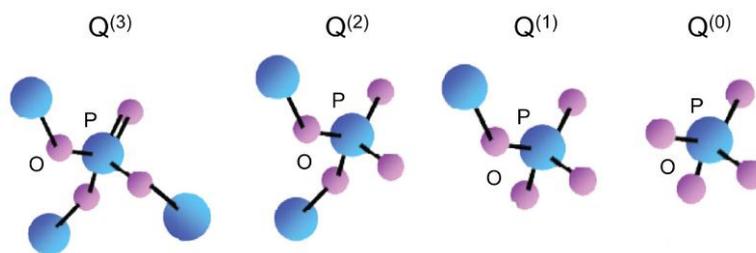


Рисунок 42 – Структурные единицы в фосфатных стеклах [129]

Радиационные полосы поглощения, лежащие на 240 и 265 нм, соотносятся с захваченным электроном в структурной единице  $Q^2$   $PO_4$  и неспаренным электроном в ненасыщенной связи фосфора  $-O-P-O-$  [129]. Важно отметить, что все описанные радиационные полосы поглощения связаны со срединными стеклообразующими структурными единицами  $Q^2$  имеющими пару мостиковых кислородов, в то время как никаких спектроскопических свидетельств наличия ограничителей сетки стекла – структурных единиц  $Q^1$ , имеющих один мостиковый кислород выявлено не было. В работах [129, 130] в коротковолновой области спектра, при 210 нм, наблюдалась полоса поглощения, вызванная структурными единицами  $Q^1$ , однако в изучаемом образце Р60-Аи подобных изменений в спектре поглощения облученного образца зафиксировано не было. Как видно на рисунке 41, на спектре образца стекла Р60-Аи, до лазерного облучения отсутствуют описанные радиационные полосы поглощения, однако были обнаружены признаки наличия скоординированных структурных единиц  $PO_3 Q^1$ . Процесс перехода  $P^{5+} \rightarrow P^{3+}$  выражается в проявлении полосы поглощения в спектральном регионе около 250 нм, в том же регионе мы осуществляли лазерную накачку и наблюдали плечо края фундаментального поглощения. Таким образом, при облучении образца стекла Р60-Аи энергия УФ лазерного излучения изменила структурное окружение фосфатных группировок. Для более подробного рассмотрения механизма этого процесса был изучена люминесценция исследуемого образца при его возбуждении на 266 нм.

На рисунке 43 а приведен контурный график люминесценции необлученного образца стекла Р60-Аи, на котором заметно излучение в синей области при возбуждении на длине волны, соответствующей региону края фундаментального поглощения.

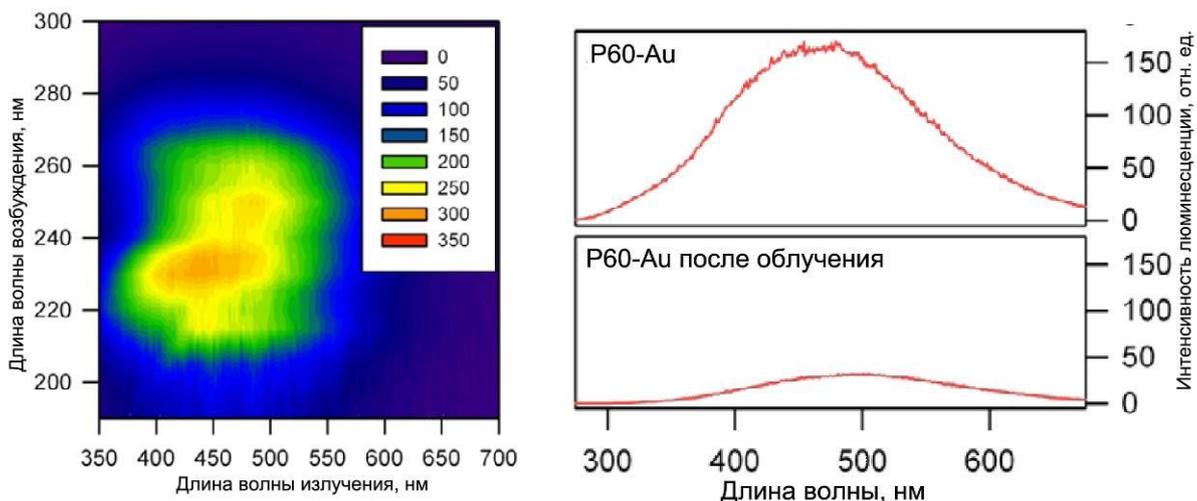


Рисунок 43 – а) Контурный график люминесценции образца стекла Р60-Аu до лазерного облучения,  $\lambda_{\text{ex}}=266$  нм; б) Сравнительные спектры люминесценции образцов стекол Р60 и Р60-Аu (до и после лазерного облучения)

Результаты люминесцентного анализа хорошо согласуются со спектром поглощения необлученного образца стекла Р60-Аu в отношении комбинированной структуры возбуждения, состоящей из двух компонентов. Первый, на 250 нм, соответствует плечу края фундаментального поглощения, а компонент на 220 нм, соответствуют границе фундаментального поглощения (рисунок 41).

При изучении люминесценции образцов, облученных лазером в УФ области, было зафиксировано практически полное затухание люминесценции (рисунок 44 б), что связано с фотоиндуцированной конверсией дефектной структуры сетки фосфатного стекла. Рост наночастиц золота в облученной области при этих температурах не наблюдался. Таким образом, можно констатировать, что лазерное модифицирование фосфатного стекла препятствует образованию и росту наночастиц золота в облученном регионе из-за возбуждения в матрице стекла немостиковых структурных единиц фосфатной сетки  $Q^1$ . Одновременное возбуждение таких структурных единиц приводит к перестройке каркаса сетки фосфатного стекла. Как было показано в разделе 3.1, на примере образцов стекол с разным содержанием оксида фосфора  $P_2O_5$ , структурные перестройки в трехмерной сетки фосфатного стекла могут сильно подавлять кинетику процесса диффузии и роста наночастиц золота. Для подробного

изучения влияния структуры фосфатного стекла на кинетику роста наночастиц золота была проведено исследование методом спектроскопии комбинационного рассеяния образцов стекла состава Р60-Аu до и после УФ лазерного облучения.

Зарегистрированные спектры микро-КР (рисунок 44) характеризуются наличием трех основных спектральных диапазонов, –  $300-600\text{ см}^{-1}$ ,  $650-850\text{ см}^{-1}$  и  $1000-1350\text{ см}^{-1}$  описывающих структурные особенности сетки фосфатного стекла [128-130]. Пики на  $1270\text{ см}^{-1}$  и  $1180\text{ см}^{-1}$  характеризуют соответственно несимметричные  $\nu_{as}(\text{PO}_2)$  и симметричные  $\nu_s(\text{PO}_2)$  колебания фосфатных тетраэдров с двумя мостиковыми связями. Слабый пик на  $950\text{ см}^{-1}$  характеризует симметричные колебания фосфатных тетраэдров с одним мостиковым кислородом  $\nu_s(\text{PO}_3)$ . В низкочастотном диапазоне  $700-800\text{ см}^{-1}$  располагаются симметричные и несимметричные колебания мостиковых кислородов  $\nu_{s, as}(\text{PO})$ . В диапазоне частот  $1300-1400\text{ см}^{-1}$  располагаются колебания немостикового кислорода в разветвленных структурных единицах  $Q^3$ , которые играют основную роль в создании трехмерной сетки фосфатного стекла. Все описанные спектральные эффекты отражают особенность связанности сетки фосфатного стекла, сформированной из цепочек разветвленных  $Q^3$  и срединных  $Q^2$  структурных единиц с включениями оксидов-модификаторов и ограниченных концевыми единицами  $Q^1$ .

Как видно из рассматриваемых спектров (рисунок 44), изменения в раммановском сдвиге между облученным и необлученным образцом стекла Р60-Аu являются небольшими, в связи с чем затрудняется точная интерпретация результатов анализа. Для подтверждения влияния УФ лазерного облучения на структуру фосфатного стекла была проведена спектроскопия КР образцов с различным соотношением оксидов стеклообразователя и модификатора (образцы Р55-Аu и Р65-Аu). При анализе спектров КР этой серии образцов (рисунок 45) заметно, что изменение содержания оксида фосфора в стекле от 65 до 55% приводит к сдвигу и снижению интенсивности пика при  $1200\text{ см}^{-1}$ , что характеризуется снижением частоты колебания немостикового кислорода в

разветвленных структурных единицах  $Q^3$ , соответствующем снижению концентрации стеклообразователя  $P_2O_5$ .

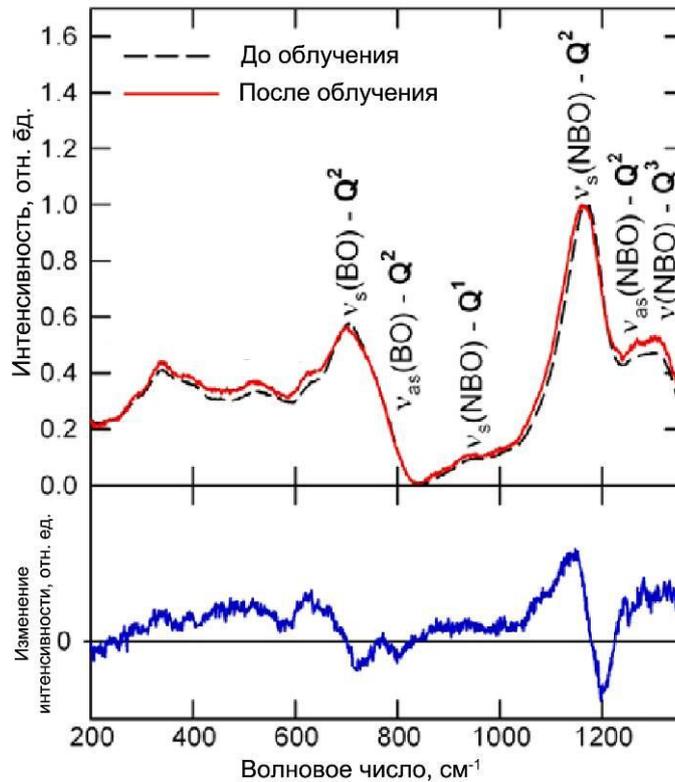


Рисунок 44 – Спектры КР образцов стекла P60-Au до (черн.) и после (красн.) УФ лазерного облучения

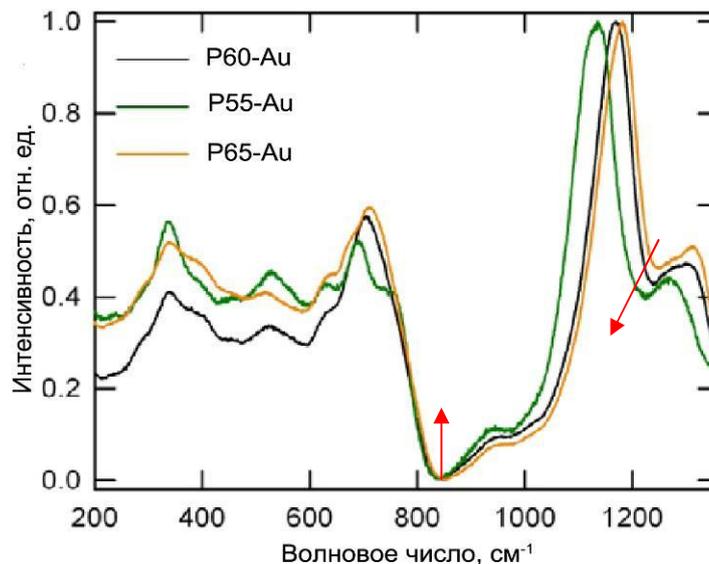


Рисунок 45 – Спектры КР образцов стекла P55-Au (зел.), P60-Au (черн.), P65-Au (желт.)

В то же время, в спектральном регионе около  $950\text{ см}^{-1}$ , где расположены симметричные колебания фосфатных тетраэдров с одним мостиковым

кислородом  $\nu_s(\text{PO}_3)$  концевых структурных единиц  $Q^1$ , зафиксировано небольшое увеличение интенсивности сигнала, что также согласуется с увеличением концентрации модификатора  $\text{K}_2\text{O}$  и связанного процесса разрыхления сетки фосфатного стекла.

При сопоставлении спектров КР на рисунках 45 и 46, можно зафиксировать схожие изменения в интенсивности сигнала. Так, на спектре образца стекла Р60-Аи после облучения, также заметно увеличение интенсивности сигнала при  $1200 \text{ см}^{-1}$ , что характеризуется увеличением разветвленных структурных единиц  $Q^3$ . В то же время, было зафиксировано увеличение интенсивности в регионе при  $950 \text{ см}^{-1}$ , предполагающее разрыхление сетки фосфатного стекла и увеличение содержания концевых структурных единиц  $Q^1$ . Двум проходящим процессам, также сопутствует процесс снижения содержания срединных структурных единиц  $Q^2$ , который характеризуется уменьшением интенсивности сигнала в полосах на  $600\text{-}800 \text{ см}^{-1}$ . В результате, действие УФ излучения приводит к разрыву сетки фосфатного стекла и структурной перегруппировки с образованием межцепочечных связей. Схематическое изображение структурной перегруппировки в сетки фосфатного стекла под действием УФ лазерного излучения приведено на рисунке 47.

Подобные перегруппировки структурных единиц в неупорядоченной сетки фосфатного стекла приводят к образованию более связанной и компактной структуры. Этот процесс, в свою очередь ограничивает возможность тепловой диффузии ионов и атомов золота, способствуя их «запиранию» внутри сетки стекла (рисунок 46) и, соответственно, препятствует образованию наночастиц, что объясняет отсутствие окрашивания в облученных образцах стекла с золотом, при их повторной термообработке.

Для определения влияния параметров лазерного излучения на возникновение структурных модификаций в фосфатном стекле было изучено относительное изменение интенсивности рамановского сигнала  $I_{\text{LF}}/I_{\text{HF}}$  (где  $I_{\text{LF}}$  и  $I_{\text{HF}}$  – интенсивность сигнала в регионе ниже и выше  $850 \text{ см}^{-1}$  соответственно) как в необлученной, так и в облученной УФ лазером зоне образца стекла Р60-Аи.

Анализ проводился от поверхности в глубину на 200 мкм с шагом в 2 мкм по оси Z, соответствующей направлению лазера (рисунок 47).

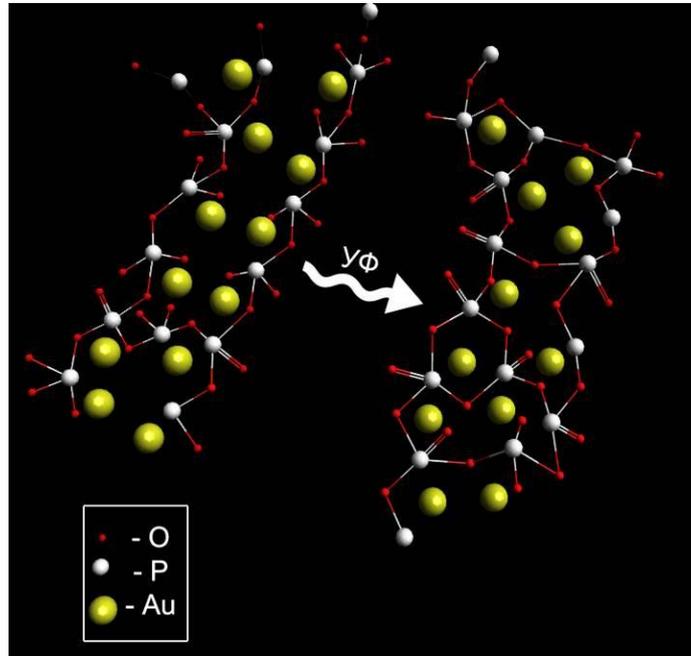


Рисунок 46 – Схематическое изображение структурной перегруппировки в стекле состава Р60-Аu под действием лазерного излучения УФ диапазона

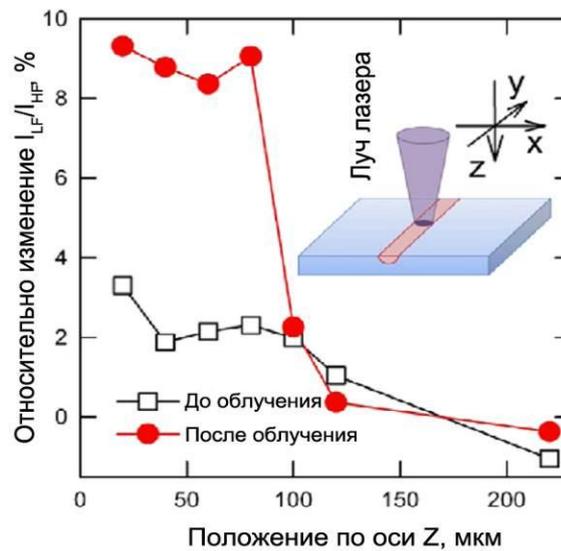


Рисунок 47 – Профиль изменения относительной интенсивности рамановского сигнала в необлученной и облученной УФ лазером зоне образца стекла Р60-Аu по оси Z

Изучение профиля изменения относительной интенсивности рамановского сигнала в облученной УФ лазером зоне образца стекла Р60-Аu показало наличие существенных структурных изменений сетки фосфатного стекла на глубине до

100 мкм, что соответствует релеевской длине сфокусированного пучка лазера, т.е. расстоянию от перетяжки пучка лазерного излучения, на котором сечение пучка увеличивается двукратно:

$$z_R = \frac{4\lambda N^2}{\pi}, \quad (32)$$

где  $\lambda$  – длина волны лазера,  $N$  – F-число (отношение фокусного расстояния объектива к диаметру апертуры). Подобное изменение профиля подтверждает, что процесс структурного модифицирования, вызванный лазерным излучением ограничен шириной перетяжки лазерного пучка, где поток фотонов достаточно высок для возбуждения локализованных электронных уровней. Так, управляя параметрами лазерного излучения, возможно производить селективную модификацию сетки фосфатного стекла с целью последующего создания трехмерных структур в объеме стекла.

Таким образом, можно констатировать, что для протекания установленного процесса структурной перестройки сетки фосфатного стекла необходимо одновременное возбуждение разных структурных единиц сетки. Подобное возбуждение приводит к фотоиндуцированному взаимодействию между соседними структурными цепочками с образованием более связанной субкомпактной структуры. Стоит отметить, что подобных исследований ранее не проводилось.

### **3.4 Выделение металлических частиц и формирование структур в объеме стекла под действием фемосекундного лазерного излучения с низкой частотой следования импульсов**

Как следует из обзора литературы, формирование в объеме стекла волноводных и периодических структур, состоящих из металлических наночастиц, открывает возможность для создания материалов с уникальными спектрально-люминесцентными и нелинейно-оптическими свойствами. В разделе 3.3 было показано, что воздействие на стекло лазерного излучения УФ диапазона

малой интенсивности приводит к образованию центров окраски и перегруппировке структуры стекла, затрудняя формирование в облученной области металлических наночастиц. В то же время известны методы выделения металлических частиц в стеклах под действием фемтосекундного лазерного излучения ближнего ИК диапазона [72, 95]. Вследствие этого, для изучения процессов формирования металлических частиц в стекле было принято решение использовать для облучения фемтосекундную лазерную систему ТЕТА. Выбор был обоснован тем, что такая лазерная система генерирует излучение высокой плотности мощности и позволяет осуществлять модификацию фосфатного стекла за счет нелинейных процессов поглощения. В то же время исследований, направленных на выделение металлических частиц в объеме стекла фемтосекундным лазером с низкой частотой следования импульсов (менее 100 кГц) практически не проводилось.

В данной работе исследования проводились на составах разработанных в работе фосфатных стекол, - P60-Au0,01, P60-Ag0,5, P60-Cu0,5 содержащих соответственно 0,01 масс.% золота и 0,5 масс.% серебра и меди. Для осуществления локального формирования наночастиц в объеме фосфатного стекла применялся фемтосекундный регенеративный усилитель ТЕТА-25 фирмы Авеста, излучающий на длине волны 1029 нм импульсы длительностью ~300 фс с энергией до 110 мкДж и относительно низкой частотой повторения (менее 150 кГц), подробная методика лазерного облучения приведена в разделе 2.

Облучение фосфатного стекла P-60Au0,01 лазерным лучом с частотой следования импульсов 25 кГц, средней мощностью излучения 2,55 Вт при скорости перемещения образца 15 мкм/с привело к образованию линии с измененным показателем преломления и розовой окраской по краям (рисунок 48).

Розовая окраска не исчезала после термообработки при 300°C в течение 3 часов, что явным образом может свидетельствовать о формировании наночастиц золота, а не образовании радиационных центров окраски, которые распадаются при подобной термообработке.

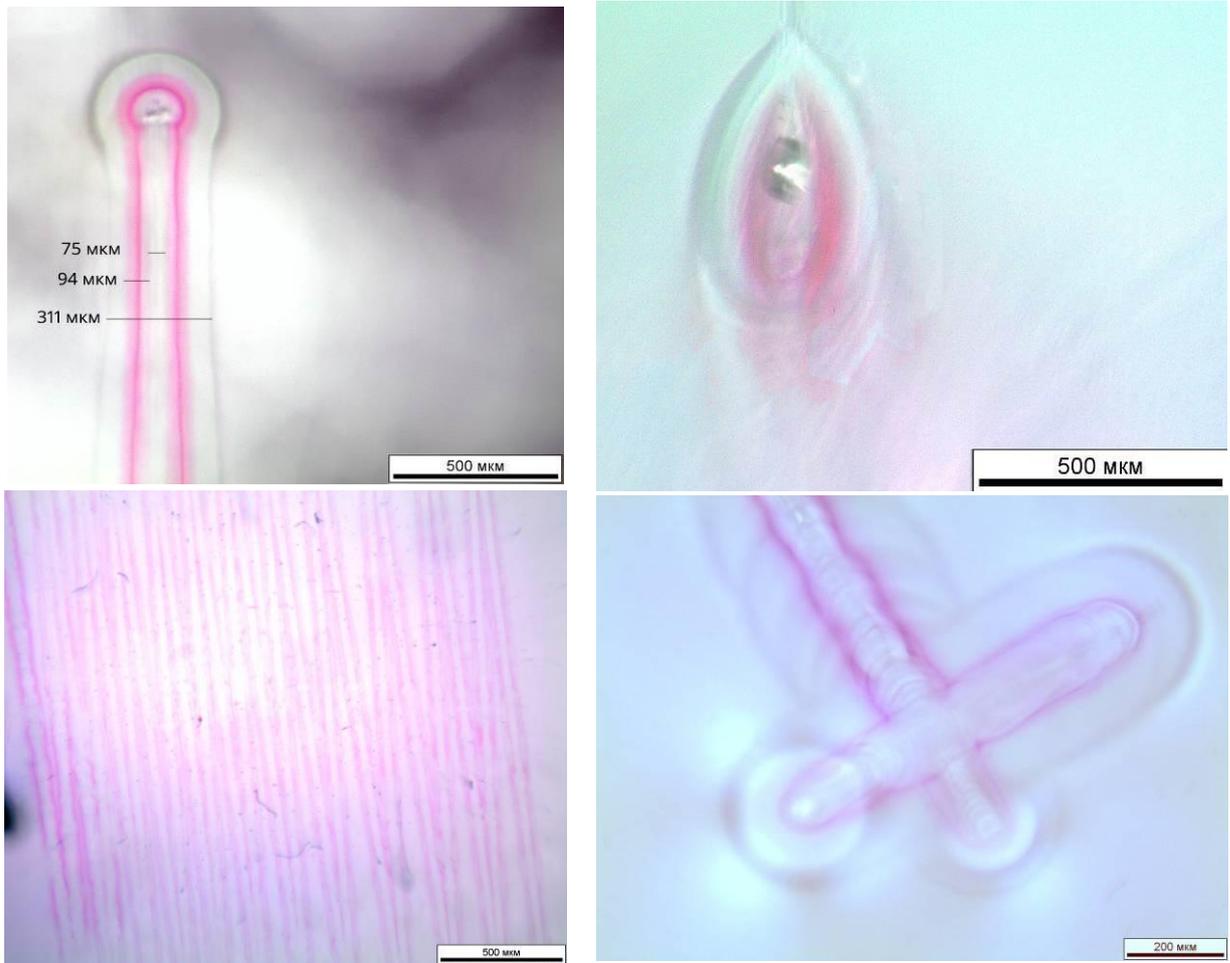


Рисунок 48 – а) Продольный, б) поперечный вид полосы, в) периодическая структура, г) продольный вид скрещенных полос, сформированных лазером в стекле Р60-Аu0,01

Для подтверждения факта того, что в объеме стекла были сформированы именно наночастицы золота, была получена периодическая структура размером  $6 \times 2$  мм, состоящая из сформированных лазером линий, толщиной около 300 мкм (рисунок 48 в). Спектр поглощения сформированной площадки приведен на рисунке 49. На спектре после лазерного облучения появляется сильный пик поглощения на 535 нм, который соответствует ППР наночастиц золота и согласуется с ранее полученными результатами. Этот факт в полной мере подтверждает формирование в облученной зоне металлических наночастиц золота лазерным пучком в одну стадию. Согласно расчетам, средний размер сформированных наночастиц золота составил  $\sim 4$  нм.

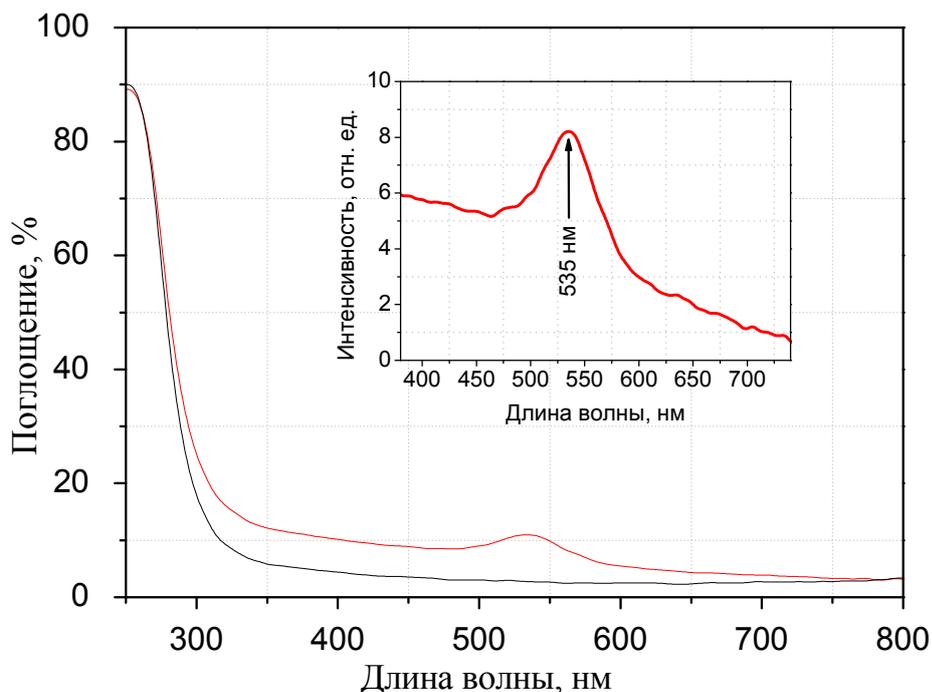


Рисунок 49 – Оптические спектры поглощения образца стекла Р60-Au до (черн.) и после (красн.) лазерного облучения. На вставке приведена разница в спектрах

На микрофотографиях видно (рисунок 48 а, б), что структура сформированных лазером линий неоднородна, розовая окраска возникает в периферийных областях, нагреваемых за счет теплопередачи, и, напротив, не появляется в центральной области, непосредственно подвергшейся облучению. Ширина области изменения показателя преломления из-за теплопереноса в десятки раз превышала диаметр пятна лазерного пучка и составляла около 300 мкм. Повторное сканирование лазерным пучком модифицированной области не приводило к выделению наночастиц. Кроме того, повторное сканирование сфокусированным лазерным лучом приводит к растворению ранее сформированных наночастиц.

Для установления влияния лазерного излучения на изменение структуры стекла и процесс растворения ранее сформированных наночастиц при повторном сканировании было изучено изменение сигнала микро-КР в облученной и необлученной лазером зоне. Спектры микро-КР приведены на рисунке 50.

Спектры характеризуются двумя основными спектральными диапазонами – симметричными и несимметричными деформационными колебаниями мостикового кислорода  $\nu_{s,as}$  (POF) структурных групп на  $700-850 \text{ см}^{-1}$  и

колебаниями фосфатных тетраэдров на  $900-1350\text{ см}^{-1}$ . Как было показано в разделе 3.3, в диапазоне  $1250-1350\text{ см}^{-1}$  располагаются деформационные колебания нестикового кислорода в разветвленных структурных группах  $Q^3$ , которые играют основную роль в создании трехмерной сетки фосфатного стекла, а плечо на уровне  $950\text{ см}^{-1}$  характеризует симметричные колебания фосфатных тетраэдров с одним мостиковым кислородом  $\nu_s(\text{PO}_3)$  концевых групп  $Q^1$ .

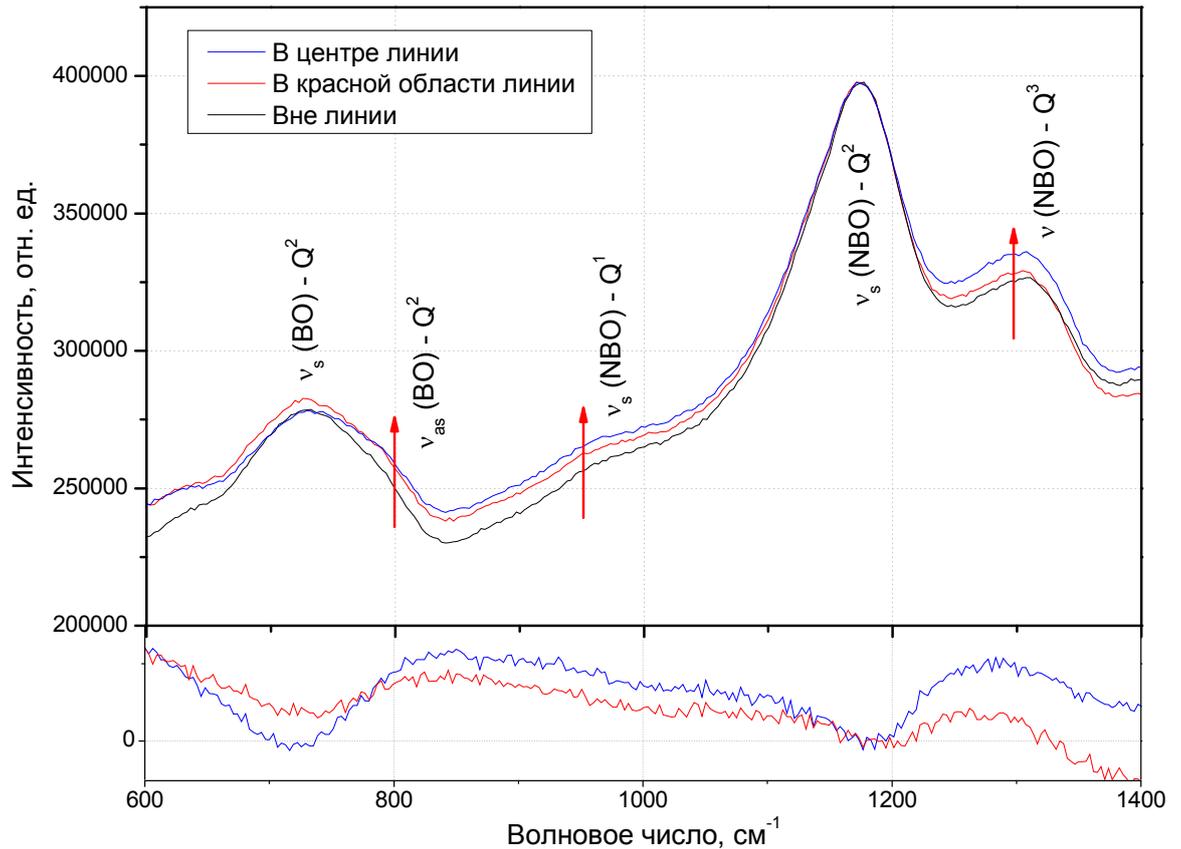


Рисунок 50 – Спектры КР образца стекла R-60Au0,01 в разных областях после лазерного облучения. Снизу показана разница в спектрах в сравнении с необлученной зоной

Анализ спектров микро-КР показывает, что лазерная модификация фосфатного стекла приводит к его заметным структурным изменениям. Так, заметный рост интенсивности полосы на  $1250-1350\text{ см}^{-1}$  в центре линии свидетельствует об увеличении ультрафосфатных структурных группировок  $Q^3$ , а смещение пика полосы в сторону меньших частот свидетельствует об увеличении длины связи P-O, что приводит к пространственному расширению сетки стекла. В то же время, рост интенсивности плеча на  $950\text{ см}^{-1}$  свидетельствует об увеличении содержания

пирофосфатных концевых структурных групп  $Q^1$ , оказывающих разрыхляющее действие на сетку стекла. Сравнение разностных спектров в центре линии и в красной области (по сравнению со спектром вне линии) демонстрирует, схожесть изменения сигнала в красной области, но с заметно меньшей интенсивностью.

Полученные результаты могут говорить о том, что нелинейные процессы поглощения при действии фемтосекундного лазерного излучения на длине волны 1029 нм и средней мощности излучения 2,55 Вт приводят к двухступенчатой перегруппировке структуры фосфатного стекла.

При локальном воздействии фемтосекундного лазерного импульса на стекло происходит многофотонное поглощение излучения компонентами стекла и фотоионизация. Процесс многофотонного поглощения и фотоионизации, вызванный лазерным облучением, приводит к образованию большого количества свободных электронов с р-орбиталями немостикового кислорода фосфатных тетраэдров. Диспергированные в матрице стекла ионы золота  $Au^{3+}$  захватывают свободные электроны с образованием атомов золота  $Au^0$  согласно реакции:



В то же время, максимальная энергия импульса, а как следствие максимальная температура, которая создается в зоне перетяжки пучка лазера (рисунок 51), которая может достигать  $10^4$ - $10^5$  К, что приводит к мощной тепловой диффузии сформированных атомов золота в сторону меньших температур согласно закону Фика. Подвижные атомы, движимые диффузией, захватывают другие атомы и ионы золота, в результате чего сначала образуются нанокластеры, а затем наночастицы золота. Достигнув зоны пониженной температуры в пределах «зоны интенсивности пучка» (рисунок 51), диффузное движение прекращается, вследствие чего и формируется композитные линии с розовой окраской по краям. Стоит отметить, что никаких видимых изменений в изученных образцах не произошло спустя год после исследований, что говорит о химической стабильности сформированных наночастиц.

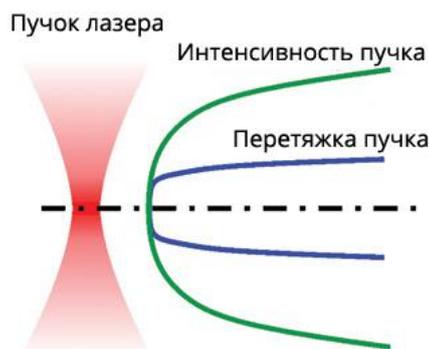


Рисунок 51 – Схематическое изображение распределения энергии пучка фемтосекундного лазера

В то же время, как уже было отмечено, повторное сканирование лазерным пучком приводит к растворению сформированных ранее наночастиц золота. По всей видимости, это связано как с высокой температурой в фокальной зоне, так и со структурными перегруппировками в сетке фосфатного стекла, вызванными нелинейными процессами поглощения при действии фемтосекундного лазерного излучения. Согласно анализу спектров КР, в центральной области линии структурные перегруппировки приводят к образованию более связанной и компактной структуры, схожей с описанной в разделе 3.3. Это выражается в увеличении как пирофосфатных концевых структурных групп  $Q^1$ , так и ультрафосфатных структурных групп  $Q^3$ . В результате, при повторном сканировании лазерным пучком, атомы золота оказываются «запертыми» в перестроенной сетке стекла, что препятствует их тепловой диффузии и повторному формированию наночастиц.

Несколько иные результаты были получены при облучении образцов стекла P-60Ag<sub>0,5</sub> и P-60Cu<sub>0,5</sub>. При сканировании лазерным лучом с частотой следования импульсов 100 кГц, средней мощностью излучения 1,42 Вт и скорости перемещения образца 50 мкм/с были сформированы волноводные структуры с измененным показателем преломления и желтой (для образца с серебром) и бурой (для образца с медью) окраской в центре (рисунок 52).

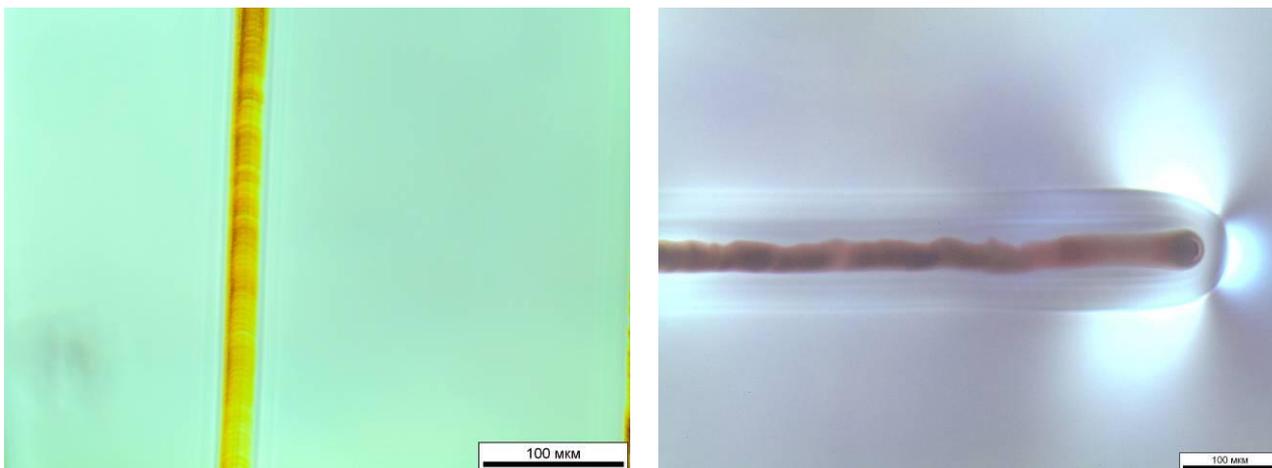


Рисунок 52 – Продольный вид сформированных линий в образце стекла  
а) P-60Ag<sub>0,5</sub>, б) P-60Cu<sub>0,5</sub>

Окраска не исчезала после термообработки при 300°C в течение 3 часов, что как и в случае с образцом P-60Au, явным образом свидетельствует о выделении металлических наночастиц, а не образовании радиационных центров окраски, которые распадаются при подобной температуре.

Более того, окраска сформированных линий в полной мере соответствует цвету металлических наночастиц выделенных в стекле при термообработке. Так, образец состава P-60Ag после термообработке в печи при 500°C окрасился в желтый цвет и на спектре поглощения присутствовал пик на 430 нм соответствующий ППР резонансу наночастиц серебра, в то время как образец P-60Cu окрасился в бурый цвет после термообработки при 500°C.

Предполагается, что иной тип формирования линий при выделении лазером наночастиц серебра и меди в стекле, выражающийся в появлении окраски в центре линии, а не по ее краям (как в случае с золотом) связан с большей концентрацией металлов в исходном стекле (0,5 масс.% в случае составов P-60Ag, P-60Cu и 0,01 масс.% в случае состава P-60Au). Несмотря на то, что первый этап механизма образования наночастиц серебра и меди при лазерном облучении схож с таковым для наночастиц золота и заключается в поглощении свободных электронов диспергированными в матрице стекла ионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  с образованием атомов, дальнейшее протекание процесса имеет ряд особенностей. По всей видимости, высокая плотность содержания ионов серебра и меди в стекле

способствует лавинообразному формированию химически стабильных и малоподвижных металлических нанокластеров уже в зоне перетяжки пучка, что во многом снижает и ограничивает скорость тепловой диффузии в градиенте температур. Остаточной температуры в облученной области хватает лишь для агрегации сформировавшихся нанокластеров в более крупные наночастицы.

В силу большего количества внутренних напряжений в стеклах сложного состава P-60Ag и P-60Cu, попытки формирования в них периодических структур, с размерами, достаточными для получения оптических спектров поглощения, приводили к растрескиванию образцов. В связи с этим, было принято решение синтезировать сравнительный образец стекла в цинк-фосфатной матрице. Состав стекла был  $40\text{P}_2\text{O}_5-4\text{Ag}_2\text{O}-55\text{ZnO}-1\text{Ga}_2\text{O}_3$  мол.% и обозначен как PZ. Преимущество подобного состава для лазерного модифицирования во многом было обусловлено высоким содержанием оксида цинка, который уменьшает коэффициент линейного расширения, температуру плавления и вязкость стекла, что способствуют формированию наночастиц с образованием минимального количества дефектов в матрице.

При сканировании образца стекла состава PZ лазерным лучом с частотой следования импульсов 100 кГц, средней мощностью излучения 1,42 Вт и скорости перемещения образца 200 мкм/с, были сформированы волноводные структуры с измененным показателем преломления и желтой окраской в центре (рисунок 53). Структура сформированных линий в образце стекла PZ схожа с такой для образца P-60Ag, что говорит о схожих процессах формирования металлических частиц в разных матрицах. Стоит отметить, что окраска сформированных линий также не исчезла после термообработки при  $300^\circ\text{C}$  в течении трех часов.

Спектр поглощения стекла состава PZ до и после лазерного облучения приведен на рисунке 54 а. На спектре видно, что до облучения стекло абсолютно прозрачно для всего видимого диапазона, граница фундаментального поглощения лежит в области 290 нм. Спектральный анализ образца в облученной фемтосекундным лазером зоне продемонстрировал поглощение в видимой области спектра. На разностном спектре (вставка на рисунке 54 а) можно

выделить две размытые полосы поглощения с максимумами на 427 и 570 нм. Лазерное облучение образца стекла привело к локальному образованию наночастиц серебра, что подтверждается ярко выраженной желтой окраской облученной зоны (рисунок 53). Однако, согласно нашим предыдущим исследованиям, полоса поглощения наночастиц серебра имеет яркий пик на 460-470 нм, что не согласуется с полученными спектральными данными.



Рисунок 53 - а) Внешний вид образца PZ с облученной зоной и б) продольный, в) поперечный вид сформированной периодической структуры

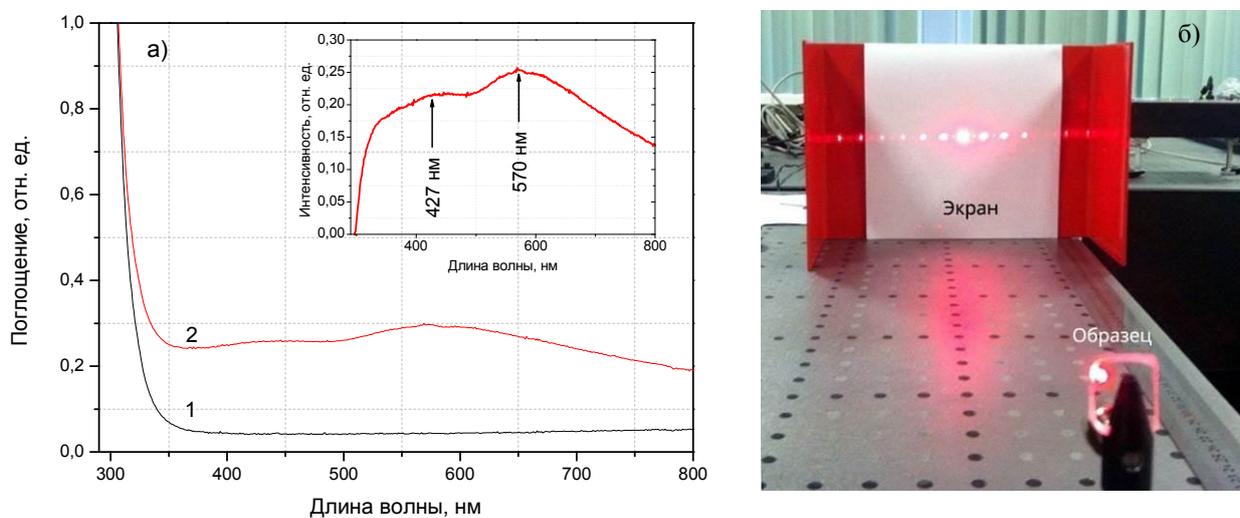


Рисунок 54 - а) Спектр поглощения образца PZ до (1) и после (2) облучения; на вставке приведена разница в спектрах; б) формирование дифракционной картины в облученной зоне при возбуждении He-Ne лазером

Подобное разделение полосы на две составляющие может свидетельствовать о размытии спектрального сигнала вследствие образования дифракционной решетки в облученной области. На полученной в объеме стекла периодической структуре также было проведено исследование возможности формирования

дифракционной картины. Лазерное излучение гелий-неонового лазера с длиной волны 632,8 нм было направлено в сформированную в объеме стекла периодическую структуру, создаваемая дифракционная картина при этом проецировалась на экран (рисунок 54б). Анализ результатов продемонстрировал формирование четкой дифракционной картины, что подтверждает высказанное предположение и говорит о перспективе создания плазмонных дифракционных решеток в оксидных стеклах подобным методом.

Факт формирования наночастиц серебра в матрице стекла PZ удалось подтвердить спектром оптического поглощения, полученным на микроспектрофотометре CRAIC от одной линии (рисунок 55 а). В облученной зоне появляется широкая полоса поглощения с максимумом на 474 нм, соответствующая ППР наночастиц серебра с размером  $\sim 3,5$  нм. Сдвиг максимума ППР в красную область, по всей видимости, связан с образованием частиц несферической формы, вследствие горизонтальной поляризации пучка лазера.

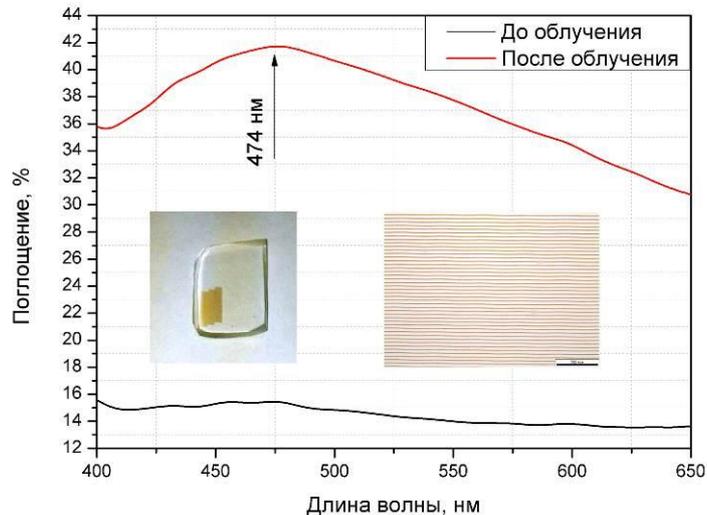


Рисунок 55 – Спектр поглощения образца PZ до и после облучения, снятый на микроспектрофотометре от одной линии

Для установления влияния параметров лазерного излучения на возможность формирования металлических частиц в объеме стекла также были проведены исследования с использованием фемтосекундного лазерного комплекса «Авеста-ТеМа». Его особенностью является высокая частота следования импульсов – 70 МГц и возможность генерировать импульсы «пачками», - набором из пятисот

импульсов. Стоит отметить, что исследований по выделению металлических наночастиц в стекле, с использованием подобных лазерных систем, ранее не проводилось.

Исследования возможности формирования наночастиц и нанокластеров в цинк-фосфатных стеклах состава PZ при помощи лазерного комплекса «Авеста-ТеМа» проводились при разных частотах следования «пачек» с импульсами, при 10 Гц, 100 Гц и 1000 Гц.

При сканировании образца стекла лазерным лучом с частотой следования «пачек» 10 Гц формирование наночастиц и изменения показателя преломления не происходило, что связано с низкой частотой и вытекающим отсюда отсутствием эффекта кумулятивного нагрева стекла при поглощении лазерного излучения.

В то же время, при сканировании образца лазерным лучом с частотой следования «пачек» импульсов 100 и 1000 Гц, были сформированы волноводные структуры с измененным показателем преломления и желтой окраской в центре (рисунок 56).

В результате облучения было выявлено изменение показателя преломления, а также образование крупных дефектов в объеме стекла – сколов и трещин. Спектр поглощения образца PZ до и после лазерного облучения приведен на рисунке 56 г. Как и в описанном выше случае, на разностном спектре (вставка на рисунке 56 г) можно выделить две размытые полосы поглощения с максимумами на 427 и 570 нм, что также свидетельствует о размытии спектрального сигнала в силу образования дифракционной решетки в объеме стекла. В то же время заметно меньшая интенсивность поглощения может быть связана с большим количеством дефектов – сколов и трещин, образующихся по всей длине сканирования. Подобный характер формирования линий может быть связан с особенностями лазерной системы «ТеМа». Несмотря на высокую частоту следования импульсов в «пачке» - 70 МГц, с которой доставляются импульсы в сфокусированную область, частота следования таких «пачек» составляла 100 и 1000 Гц, что соответствует 10 и 1 мс. Длительная задержка между сериями импульсами приводила к резкому охлаждению фокальной области и

невозможности создания стабильного эффекта кумулятивного нагрева, что и выразалось в обильном образовании дефектов.

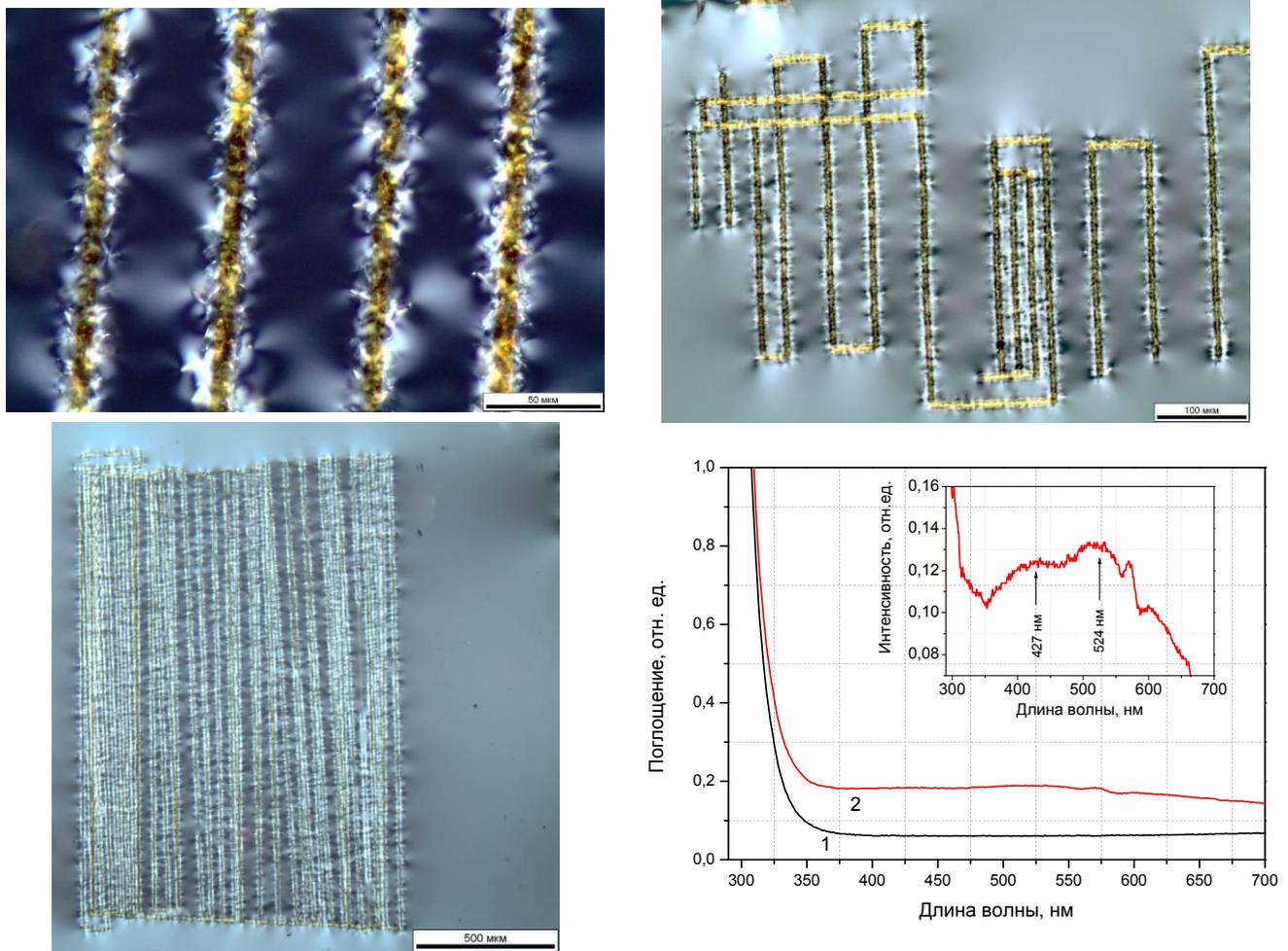


Рисунок 56 – а), б) Продольный вид сформированных при помощи лазерной системы «ТеМа» волноводных и в) периодических структур, г) спектр поглощения до (1) и после (2) лазерного облучения образца PZ; на вставке приведена разница в спектрах

Таким образом, можно констатировать, что лазерные системы типа «Авеста-ТеМа», генерирующие «пачки» импульсов высокой частоты, но с длительным промежутком во времени (более 1 мс) не являются технологичными для формирования с их помощью металлических наноструктур в объеме стекла. В то же время использование лазерных систем типа «Авеста-ТеМа» с частотой следования импульсов до 100 кГц, позволяет формировать в объеме стекла волноводные и периодические структуры разной сложности с минимальным образованием дефектов. Стоит отметить, что ранее не было опубликовано работ по формированию наночастиц металлов в оксидных стеклах в одну стадию с

помощью фемтосекундного лазера с частотой следования импульсов менее 100 кГц. Подобные исследования могут привести к созданию фотонных и плазмонных устройств на основе оксидных стекол с металлическими частицами, а использование лазерных систем с низкой частотой следования импульсов к рентабельности их производства.

### **3.5 Стекланные микрошарики с модами шепчущей галереи**

В соответствии с разработанной методикой (глава 2) в работе были получены стекланные микрошарики из фосфатного стекла состава Р60-Аи, перспективные для применения в качестве микрорезонаторов с модами шепчущей галереи (МШГ).

Как следует из обзора литературы, наиболее эффективными для применения в качестве генераторов оптического излучения и биосенсоров являются микрошарики с размерами 20-30 мкм. В связи с этим, в процессе приготовления порошка для микрошариков была установлена зависимость фракции порошка стекла от способа измельчения методом ситового анализа с целью определения оптимальной методики помола.

В результате сравнительного анализа с применением трех методик помола – ручное измельчение в агатовой ступке, размельчение на корундовом дисковом истирателе и в планетарной мельнице было установлено, что ручной помол приводит к получению основной фракции порошка стекла размером более 40 мкм, дисковый истиратель позволяет получить основную фракцию в пределах 20-40 мкм, а помол в планетарной мельнице приводит к получению основной фракции менее 20 мкм.

Полученные результаты свидетельствуют о необходимости применения помола с использованием дискового истирателя, позволяющего получать основную фракцию порошка стекла требуемого размера.

На рисунке 57 представлены фотографии микрошариков из стекла Р60-Аи различного фракционного состава для исследования микр люминесценции и регистрации МШГ. Основная фракция стекланных микрошариков демонстрирует

практически сферическую форму, необходимую для возможности генерации в них МШГ – резонансных стоячих волн, которые могут возбуждаться в осесимметричных системах из-за эффекта полного внутреннего отражения.

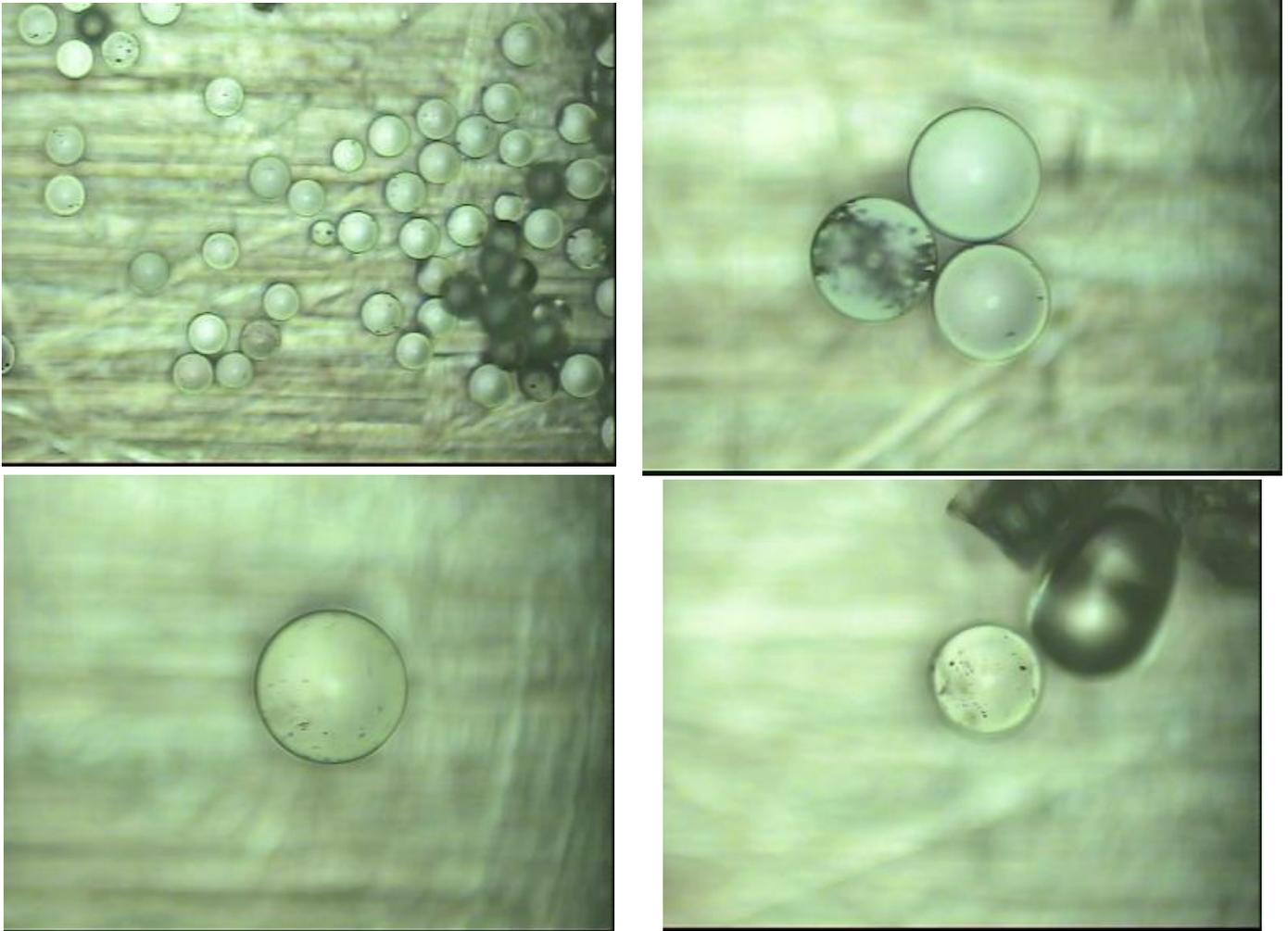


Рисунок 57 – Фотографии с оптического микроскопа образцов микрошариков в конфигурации, использованной при измерениях микролюминесценции и регистрации МШГ. Размер фотографий  $400 \times 300 \text{ мкм}^2$

На рисунке 59 а приведены спектры люминесценции микрошариков с размерами  $D$  равными 22, 29 и 32 мкм.

Анализ полученных спектров показывает, что спектр широкополосной люминесценции микрошариков в диапазоне 650-900 нм состоит из интенсивных узких полос, характер которых совпадает с МШГ с периодом  $\Delta\lambda$ , зависящем от размера микрошариков. Так, для размера микрошариков  $d=22$  мкм период модуляции  $\Delta\lambda$  равняется 3,5, для  $d=29$  мкм 3,1 и для  $d=32$  мкм 3,4.

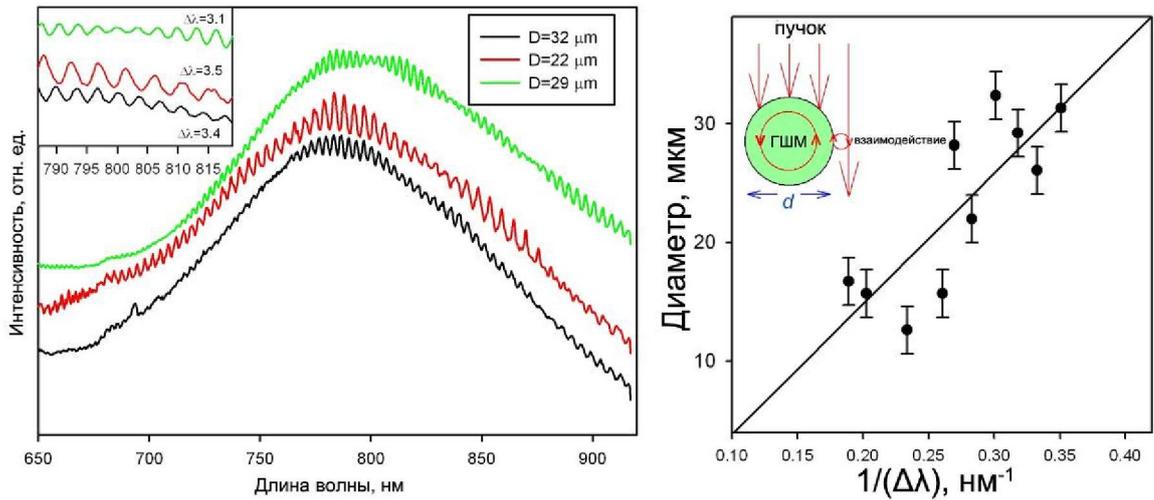


Рисунок 58 – а) Спектры люминесценции микрошариков из стекла Р60-Au с полосами модуляции, относящимися к МШГ. Период модуляционных полос и размер микрошариков обозначены в правом и левом верхних углах. б) Соотношение между размером микрошариков и обратной величиной периода полос модуляции. На вставке приведена схема возбуждения МШГ в микрошарике

Известно, что зависимость периода полос модуляции МШГ от размера микрошарика, где предполагается, что микрошарик работает как сферический резонатор, и выполняется геометрическое условие световой локализации, имеет вид [117]:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2\pi n d}, \quad (35)$$

где  $n$  – показатель преломления стекла,  $\lambda$  – длина волны. Полученные в работе значения  $\Delta\lambda$  во многом подтверждают факт модуляции полос МШГ в синтезированных микрошариках из фосфатного стекла, в силу того, что зависимость  $\Delta\lambda$  от размера микрошариков  $d$  вида  $d=1/\Delta\lambda$  (рисунок 58 б). Стоит отметить, что генерация сигнала МШГ в микрошариках из фосфатного стекла с золотом, полученных сфероидизацией порошка заданного фракционного состава была описана впервые.

Наблюдаемая люминесценция в ближней ИК области, по всей видимости, связана с люминесценцией, образовавшихся при сфероидизации микрошариков нанокластеров золота. Резкий перепад температур мог привести к агрегации лишь малой части атомов и ионов золота в частицы.

Полученные результаты подтверждают применимость разработанной методики для получения стеклянных микрошариков с возможностью генерации в них МШГ. Подобные микрошарики являются перспективным материалом для создания микрорезонаторов, генераторов излучения и чувствительных температурных датчиков и биосенсоров, основанных на изменении частоты модуляции сигнала МШГ, усиленной ППР наночастиц золота.

## Основные выводы работы.

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°C приводит к образованию нанокластеров 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°C приводит к укрупнению нанокластеров и образованию наночастиц золота с размерами от 3 до 7 нм, проявляющих эффект ППР в зеленой области спектра.
2. Предложена и разработана методика получения нового люминесцентного материала на основе лазерного фосфатного стекла, содержащего наночастицы золота. Установлена область оптимальных составов (58-62)  $P_2O_5 - (3,5-4,2) B_2O_3 - (8-9) Al_2O_3 - (10-11,5) BaO - (13-15) K_2O - (2-3) SiO_2 - (1-1,5) SnO_2$  мас.%, в которой высокая технологичность (возможность выработки стекол оптического качества) сочетается с возможностью достижения контролируемых люминесцентных свойств.
3. 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.
4. Получены фосфатные стекла с золотом и европием, изучены их спектрально-люминесцентные свойства. Показано, что ионы  $Eu^{3+}$  формируют два типа оптических центров, различающихся кинетикой затухания люминесценции в переходах  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ . Описан механизм изменения интегральной интенсивности люминесценции ионов  $Eu^{3+}$  в фосфатном стекле в зависимости от изменения размеров наночастиц золота при термообработке.
5. Проведены исследования по модификации структуры фосфатного стекла с золотом под действием лазерного излучения УФ диапазона. 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. Показано, что

подобные перегруппировки приводят к пространственному ограничению диффузии атомов золота и определяются параметрами лазерного излучения.

6. Предложена методика и оптимальные режимы формирования наночастиц золота, серебра и меди в фосфатных стеклах фемтосекундным лазером с низкой частотой следования импульсов (до 100 кГц). Сформированы объемные структуры, перспективные для применений в плазмонике и фотонике. Методами оптической спектроскопии показано образование в облученных зонах металлических наночастиц.
7. Предложена и разработана методика получения стеклянных микрошариков с МШГ на основе фосфатных стекол с золотом. Показана возможность генерации МШГ в полученных микрошариках.

### Список литературы

1. Zhang J.Z. Optical properties and spectroscopy of nanomaterials. - London: World Sci. Pub, 2009. - 400 с.
2. Shalaev V.M. Optical properties of nanostructured random media. - Berlin: Springer, 2002. - 246 с.
3. Nonlinear optics in composite materials / Flytzanis C., Hache F., Klein M.C., Ricard D., Rousignol P., - Amsterdam: Elsevier Science, 1991. - 350 с.
4. Stepanov A.L. Nonlinear optical properties of implanted metal nanoparticles in various transparent matrixes: a review // Reviews on advanced materials science. - 2011. - №27. - С. 115-145.
5. Kreibig U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters. 25 изд. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995.
6. Днепровский В.С., Оптическая бистабильность и проблема создания оптического транзистора, Соросовский образовательный журнал, 1999. № 11. С. 103-109.
7. Chakraborty P. Metal nanoclusters in glasses as non-linear photonic materials // J. Mater. Sci. – 1998. – Vol. 33. – P. 2235-2249.
8. Stepanov A.L. Nonlinear optical properties of implanted metal nanoparticles in various transparent matrixes: a review // Rev. Adv. Mater. Sci. . 2011. №27. С. 115-145.
9. Georgios V., Zongfu Y. , Ekin K., David A. B., Mark L. B., Shanhui F. Metal-dielectric-metal plasmonic waveguide devices for manipulating light at the nanoscale // Chinese Optics Letters. 2009. №4. С. 302-308.
10. Holmgaard T., Gosciniak J., Bozhevolnyi S. Long-range dielectric-loaded surface plasmon-polariton waveguides // OPTICS EXPRESS. 2010. №22. С. 23009-23015.
11. Canioni L., Bellec M., Royon A., Bousquet B., Cardinal T. Three-dimensional optical data storage using third-harmonic generation in silver zinc phosphate glass // Optics Letters. 2008. №33. С. 360-362.

12. Bellec M., Royon A., Bousquet B., Treguer M., Cardinal T., Canioni L. Beat the diffraction limit in 3D direct laser writing in photosensitive glass // *Optics Express*. 2009. №17. С. 10304–10318.
13. Городецкий М.Л. Основы теории оптических микрорезонаторов. М.: Физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, 2010. 203 с.
14. Righini G., Dumeige Y., Féron P., Ferrari M., Nunzi Conti G., Ristic D., Soria S. Whispering gallery mode microresonators: Fundamentals and applications // *Riv. Nuovo Cimento*. 2011. №34. С. 435-488.
15. Martín B.; León-Luis S., Pérez-Rodríguez C., Martín I., Rodríguez-Mendoza U., Lavín V. High pressure tuning of whispering gallery mode resonances in a neodymium-doped glass microsphere // *Journal of Optical Society of America*. 2013. №30. С. 3254 - 3259.
16. Dekker A.J. Chap. 10 in *Solid State Physics*. Tokyo: Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, Maruzen Company, Ltd., Tokyo, 1957. 238 с.
17. Abeles F. Chap. 3 in *Optical Properties of Solids*. London: North-Holland Publishing Company, Amsterdam, London, 1972. 93 с.
18. Jain R, Lind F. High-efficiency degenerate four-wave mixing of 1.06- $\mu\text{m}$  radiation in silicon // *J. Opt. Soc. Am.* 73. №1983. С. 647.
19. Wynne J. Optical Third-Order Mixing in GaAs, Ge, Si, and InAs // *Phys. Rev.* 1969. №178. С. 1294-1295.
20. Roussignol P., Ricard D., Flytzanis C. Nonlinear Optical Properties of Commercial Semiconductor-Doped Glasses // *Appl. Phys. A*. 1987. №44. С. 285-292.
21. Uchida K., Kaneko S., S. Omi S., Hata C., Tanji H., Asahara Y., Ikushima A., Tokizaki T., Nakamura A. Optical nonlinearities of a high concentration of small metal particles dispersed in glass: copper and silver particles // *Journal of the Optical Society of America B*. 1994. №11. С. 1236-1243.
22. Armstrong J., Bloembergen N., Ducuing J., Pershan P. Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric // *Phys. Rev.* 1962. №127. С. 1918-1939.

23. Lee M., Choi Y., Kim T. Third-order optical nonlinearities of sol-gel-processed Au-SiO<sub>2</sub> thin films in the surface plasmon absorption region // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1997. №211. C. 143-149.
24. Hache F., Ricard D., Flytzanis C., Kreibig U. The optical kerr effect in small metal particles and metal colloids: The case of gold // *Applied Physics A*. 1988. №47. C. 347-357.
25. Yang L., Becker K., Smith F., Magruder R. Size dependence of the third-order susceptibility of copper nanoclusters investigated by four-wave mixing // *Journal of the Optical Society of America B*. 1994. №11. C. 457-461.
26. Kreibig U. The transition cluster-solid state in small gold particles // *Solid State Communications*. 1978. №28. C. 767-769.
27. Ricard D., Roussignol P., Flytzanis C. Surface-mediated enhancement of optical phase conjugation in metal colloids // *Optics Letters*. 1985. №10. C. 511-513.
28. Mennig M., Schmitt M., Becker U., Jung G., Helmut K., Schmidt H. Gold colloids in sol-gel-derived SiO<sub>2</sub> coatings on glass and their linear and nonlinear optical properties // *Proc. SPIE Sol-Gel Optics III*, 1994. №2288. C. 130-135.
29. Lee M., Kimb T., Choib Y. Third-order optical nonlinearities of sol-gel-processed Au:SiO<sub>2</sub> thin films in the surface plasmon absorption region // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1997. №211. C. 143-149.
30. Schoenlein R., Lin W., Fujimoto J., Eesley G. Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals // *Phys. Rev. Lett.*. 1987. №58. C. 1680-1685.
31. Ichiro T., Yoshio M., Takao T. Optical nonlinearities of Au/SiO<sub>2</sub> composite thin films prepared by a sputtering method // *J. Appl. Phys.* . 1996. №79. C. 1244-1246.
32. Kineri T; Mori M; Kadono K; Sakaguchi T; Miya M; Wakabayashi H; Tsuchiya T Preparation and Optical Properties of Gold-Dispersed SrTiO<sub>3</sub> Thin Films // *J. Ceram. Soc. J.*. 1996. №1194. C. 117-123.
33. Johnson P., Christy R. Optical Constants of the Noble Metals // *Phys. Rev. B*. 1972. №6. C. 4370-4375.

34. Haruta M. Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications // *Gold Bulletin*. 2004. №37. C. 27-36.
35. Kneipp K., Kneipp H, Kneipp J. Surface-enhanced Raman scattering in local optical fields of silver and gold nanoaggregates-from single-molecule Raman spectroscopy to ultrasensitive probing in live cells. // *Acc Chem Res*. 2006. №39. C. 443-450.
36. Mooradian A. Photoluminescence of Metals // *Phys. Rev. Lett.*. 1969. №22. C. 185-188.
37. Boyd G., Yu Z., Shen R. Photoinduced luminescence from the noble metals and its enhancement on roughened surfaces // *Phys. Rev. B*. 1986. №33. C. 7923-7927.
38. Link S., Burda C., Nikoobakht B., El-Sayed M. Laser-Induced Shape Changes of Colloidal Gold Nanorods Using Femtosecond and Nanosecond Laser Pulses // *J. Phys. Chem. B*. 2000. №104. C. 6152-6163.
39. Wilcoxon J., Martin J., Parsapour F., Wiedenman B., Kelley D. Photoluminescence from nanosize gold clusters // *J. Chem. Phys.* . 1998. №108. C. 9137-9143.
40. Dulkeith E., Niedereichholz T., Klar T., Feldmann J., Plessen G., Gittins D., Mayya K., Caruso F. Plasmon emission in photoexcited gold nanoparticles // *Phys. Rev. B*. 2004. №70. C. 205424-205427.
41. Felix C., Sieber C., Harbich W. Fluorescence and excitation spectra of Ag<sub>4</sub> in an argon matrix // *Chem. Phys. Lett*. 1999. V. 313. № 1. P. 105-109.
42. Zheng W., Kurobori T. Assignments and optical properties of X-ray-induced colour centres in blue and orange radiophotoluminescent silver-activated glasses // *J. Lumin*. 2011. V.131. № 1. P. 36-40.
43. Eichelbaum M., Rademann K., Hoell G., Tatchev S., Weigel W., Stoßer R., Pacchioni G. Photoluminescence of atomic gold and silver particles in soda-lime silicate glasses // *Nanotechnology*. 2008. №19. C. 135701-135710.
44. Eichelbaum M., Rademann K. Plasmonic enhancement or energy transfer? On the luminescence of gold-, silver-, and lanthanide-doped silicate glasses and its

- potential for light-emitting devices // *Advanced Functional Materials*. 2009. V. 19. № 13. P. 2045-2052.
45. Kuznetsov A.S., Velázquez J.J., Tikhomirov V.K., Mendez-Ramos J., Moshchalkov V.V. Quantum yield of luminescence of Ag nanoclusters dispersed within transparent bulk glass vs. glass composition and temperature // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. P. 251106.
46. Афанасьев В.П., Васильев В.Н., Игнатъев А.И., Колобкова Е.В., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Цехомский В.А. Новые люминесцентные стекла и стеклокерамики и перспективы их использования в тонкопленочной солнечной энергетике // *Оптический журнал*. Т. 80. № 10. С. 69-79.
47. Kuznetsov A.S., Tikhomirov V.K., Moshchalkov V.V. UV-driven efficient white light generation by Ag nanoclusters dispersed in glass host // *Materials Lett.* 2013. V. 92. P. 4-6.
48. Агафонова Д.С., Егоров В.И., Игнатъев А.И., Сидоров А.И. Влияние ультрафиолетового облучения и температуры на люминесценцию молекулярных кластеров серебра в фото-термо-рефрактивных стеклах // *Оптический журнал*. 2013. Т. 80. № 8. С. 51-56.
49. Freestone I., Meeks N., Sax M., Catherine Higgitt C. The Lycurgus Cup – A Roman Nanotechnology // *Gold Bulletin*. 2007. №40. С. 270-277.
50. Коцик И., Небрженский И., Фандерлик И. Окрашивание стекла. М.: Стройиздат, 1983. 211с.
51. Rooksby H. P. The Colour of Selenium Ruby Glasses // *Journal of the Society of Glass Technology*. 1932. V. 16. P. 171 – 175.
52. Silverman A. Colloids in Glass // *J. of the American Ceramic Society*. 2007. №7. С. 795-802.
53. Haslbeck S. Formation of gold nanoparticles in gold ruby glass: The influence of tin // *Hyperfine Interaction*. 2005. №165. С. 89-94.
54. A. L. Stepanov A.L., Valeev V. F., Nuzhdin V. I., Faizrakhmanov I. A., Chichkov B. N. Laser annealing induced melting of silver nanoparticles in a glass matrix // *Technical Physics Letters* . 2008. №34. С. 1014-1017.

55. Wang Y., Peng S., Lu S., Wang R., Mao Y., Cheng Y. Optical properties of Cu and Ag nanoparticles synthesized in glass by ion implantation // *Vacuum*. 2009. №83. С. 408–411.
56. Plaksin O.A., Kishimoto N. Preparation, structure, and properties of metal nanocomposites in lithium niobate // *Physics of the Solid State*. 2006. №48. С. 1933-1939.
57. Plaksin O., Takeda Y., Amekura H., Kishimoto N. Electronic excitation and optical responses of metal-nanoparticle composites under heavy-ion implantation // *Journal Of Applied Physics*. 2006. №99. С. 044307-1-10.
58. M. Dubiel, H. Hofmeister, E. Wendler. Formation of nanoparticles in soda-lime glasses by single and double ion implantation // *J. Non-Cryst. Solids*. 2008. №. 354. С. 607-611.
59. Fukumi K. Gold nanoparticles ion implanted in glass with enhanced nonlinear optical properties // *J. Appl. Phys.*. 1994. №75. С. 3075-3080.
60. Mazzoldi P. Metal nanoparticle doped glass for all-optical devices // *Proceedings of XVII congress on glass*. 1995. №5. С. 193-202.
61. E. Cattaruzza, C. Battaglin, P. Canton, C. Sada. Some structural and optical properties of copper and copper oxide nanoparticles in silica films formed by co-deposition of copper and silica // *J. Non-Cryst. Solids*. 2005. №.352. С.1932-1936.
62. Cattaruzza E., Battaglin G., Canton P., Finotto T., Sada C. Copper-based nanocluster composite silica films by rf-sputtering deposition // *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*. 2006. №.26. С.1092-1096.
63. Игнатъев А.И., Нащекин А.В., Неведомский В.М., Подсвиров О.А., Сидоров А.И., Соловьев А.П., Усов О.А. Особенности формирования наночастиц серебра в фототерморелактивных стеклах при электронном облучении // *Журнал технической физики*. 2011. Т. 81. № 5. С. 75-80.
64. Начаров А.П., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Цехомский В.А. Влияние ультрафиолетового облучения и термообработки на морфологию

- наночастиц серебра в фототерморекристаллических стеклах // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 6. С. 912-921.
65. Sheng J., Li J., Yu J. The development of silver nanoclusters in ion-exchanged soda-lime silicate glasses // International Journal of Hydrogen Energy. 2007. V.32. N.13. C.2598-2601.
66. Yang X., Li W., Li Z., Wei Y., Huang W. Depth profiles of Ag nanoparticles in silicate glass // Applied physics A: Materials science and processing. 2008. V.90. N.3. C.465-467.
67. Suszynska M., Krajczyk L., Mazurkiewicz Z. TEM studies of silver nanoparticles in phase-separated soda lime silicate glasses // Materials chemistry and physics. 2003. V.81. N.2-3. C.404-406.
68. Chakravorty D., Basu S., Mukherjee P., Saha S., Pal B., Dan A., Bhattacharya S. Novel properties of glass-metal nanocomposites // Journal of Non Crystalline Solids. 2006. V.352. Issues 6-7. C.601-609.
69. Yang X., Li L., Huang M., Zhao J., Hou J. In situ synthesis of Ag-Cu bimetallic nanoparticles in silicate glass by a two-step ion-exchange route // Journal of Non-Crystalline Solids. 2011. V.357. N.11. C.2306-2308.
70. Compton D., Cornish L., Lingen E. The third order nonlinear optical properties of gold nanoparticles in glasses, part I // Gold Bulletin. 2003. №36. С. 10-16.
71. Витковский В.Э. Математическое моделирование взаимодействия мощного лазерного фемтосекундного импульса с диэлектрическими материалами. // VII Всероссийская конференция молодых ученых по математическому моделированию и информационным технологиям. Тезисы докладов. Красноярск: 2006. С. 45-49.
72. Royon A., Petit Y., Papon G., Richardson M., Canioni L. Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents // Optical Materials Express. 2011. №5. С. 866-882.
73. Gattass R., Mazur E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials // Nat. Photonics. 2008. №2. С. 219-225.

74. Ams M., Marshall G., Dekker P., Piper J., Withford M. Ultrafast laser written active devices // *Laser Photonics Rev.*. 2009. №3. C. 535–544.
75. Zhang Y., Chen Q., Xia H., Sun H. Designable 3D nanofabrication by femtosecond laser direct writing // *Nano Today*. 2010. №5. C. 435–448.
76. Keldysh L.V. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave // *Sov. Phys. JETP*. 1965. №20. C. 1307–1314.
77. Schaffer C., Garcia J., Mazur E. Bulk heating of transparent materials using a high-repetition-rate femtosecond laser // *Appl. Phys., A Mater. Sci. Process.*. 2003. №76. C. 351–354.
78. Eaton S., Zhang H., Herman P., Yoshino F., Shah L., Bovatsek J., Arai A. Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate // *Opt. Express*. 2005. №13. C. 4708–4716.
79. Gattass R., Cerami L., Mazur E. Micromachining of bulk glass with bursts of femtosecond laser pulses at variable repetition rates // *Opt. Express*. 2006. №14. C. 5279–5284.
80. Taylor R., Hnatovsky C, E. Simova E. Applications of femtosecond laser induced self-organized planar nanocracks inside fused silica glass // *Laser Photonics Rev.*. 2008. №2. C. 26–46.
81. Ashcom J., Gattass R., Schaffer C., Mazur E. Numerical aperture dependence of damage and supercontinuum generation from femtosecond laser pulses in bulk fused silica // *J. Opt. Soc. Am. B*. 2006. №23. C. 2317–2322.
82. Temnov V., Sokolowski-Tinten K., Zhou P., El-Khamhawy A. Multiphoton ionization in dielectrics: comparison of circular and linear polarization // *Phys. Rev. Lett.*. 2006. №97. C. 237403.
83. Coffa S., Poate J., Jacobson D., Frank W., Gustin W. Determination of diffusion mechanisms in amorphous silicon // *Phys. Rev. B Condens. Matter*. 1992. №45. C. 8355–8358.
84. Stookey S.D. Photosensitive glass // *Ind. Eng. Chem.*. 1949. №41. C. 856–861.

85. Qiu J., Jiang X., Zhu C., Inouye H., Si J., Hirao K. Optical properties of structurally modified glasses doped with gold ions // *Opt. Lett.*. 2004. №29. C. 370-372.
86. Díez I., Ras A. Fluorescent silver nanoclusters // *Nanoscale*. 2011. №3. C. 1963–1970.
87. Watanabe Y., Namikawa G., Onuki T., Nishio K., Tsuchiya T. Photosensitivity in phosphate glass doped with Ag<sup>+</sup> upon exposure to near-ultraviolet femtosecond laser pulses // *Appl. Phys. Lett.*. 2001. №78. C. 2125–2127.
88. Dai Y., Hu X., Wang C., Chen D., Jiang X., Zhu C., Yu B., Qiu J. Fluorescent Ag nanoclusters in glass induced by an infrared femtosecond laser // *Chem. Phys. Lett.*. 2007. №439. C. 81–84.
89. Bellec M., Royon A., Bourhis K., Choi J., Bousquet B., Treguer M., Cardinal T. 3D patterning at the nanoscale of fluorescent emitters in glass // *J. Phys. Chem.*. 2010. №114. C. 15584–15588.
90. Hua B., Shimotsuma Y., Nishi M., Miura K., Hirao K. Micro-modification of metal-doped glasses by a femtosecond laser // *J. Laser Micro/Nanoengineering*. 2007. №2. C. 36–39.
91. Dai Y., Qiu J., Hu X., Yang L., Jiang X., Zhu C. Effect of cerium oxide on the precipitation of silver nanoparticles in femtosecond laser irradiated silicate glass // *Appl. Phys. B*. 2006. №84. C. 501–505.
92. Qiu J., Jiang X., Zhu C., Shirai M., Si J., Jiang N., Hirao K. Manipulation of gold nanoparticles inside transparent materials // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*. 2004. №43. C. 2230–2234.
93. Stone A., Sakakura M., Shimotsuma Y., Stone G., Gupta P., Miura K., Hirao K., Dierolf V., Jain H. Formation of ferroelectric single-crystal architectures in LaBGeO<sub>5</sub> glass by femtosecond vs. continuous-wave lasers // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2010. – Vol. 356.- P. 3059–3065.
94. Teng Y., Zhou J., Luo F., Lin G., Qiu J. Controllable space selective precipitation of copper nanoparticles in borosilicate glasses using ultrafast laser irradiation // *J. of Non-Cryst. Solids*. – 2011. – Vol. 357. – P. 2380–2383.

95. Almeida J., Ferreira P., Manzani D., Napoli M., Ribeiro S. Metallic nanoparticles grown in the core of femtosecond laser micromachined waveguides // *Journal of Applied Physics*. 2014. №115. C. 193507.
96. Jimenez J.A., Lysenko S., Liu H. Enhanced UV-excited luminescence of europium ions in silver/tin-doped glass // *Journal of Luminescence*. 2008. №128. C. 831-833.
97. Malta O.L., Couto dos Santos M.A. Theoretical analysis of the fluorescence yield of rare earth ions in glasses containing small metallic particles // *Chemical Physics Letters*. 1990. №174. C. 13-18.
98. Bunzli J.C., Piguet C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions // *Chem. Soc. Rev.*. 2005. №34. C. 1048–1077.
99. Amos R.M., Barnes W.L. Modification of the spontaneous emission rate of  $\text{Eu}^{3+}$  ions close to a thin metal mirror // *Phys. Rev. B*. 1997. №55. C. 7249-7252.
100. Barnes W.L. Fluorescence near interfaces: The role of photonic mode density // *Journal of Modern Optics*. 1998. №45. C. 661-699.
101. Майер С.А. Плазмоника: теория и приложения. М.:Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2011. 296 с.
102. Hayakawa T., Selvan S.T., Nogami M. Enhanced fluorescence from  $\text{Eu}^{3+}$  owing to surface plasma oscillation of silver particles in glass // *J. Non-Cryst. Solids*. 1999. №259. C. 16-21.
103. Naranjo L.P., Araujo C.B., Malta O.L., Santa Cruz P.A., Kassab L.R.P. Enhancement of  $\text{Pr}^{3+}$  luminescence in  $\text{PbO-GeO}_2$  glasses containing silver nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.*. 2005. №87. C. 241914-19.
104. Som T., Karmakar B. Surface plasmon resonance in nano-gold antimony glass-ceramic dichroic nanocomposites: One-step synthesis and enhanced fluorescence application // *Applied Surface Science*. 2009. №255. C. 9447-9452.
105. Almeida R., Silva D., Kasaab L., Araujo C.  $\text{Eu}^{3+}$  luminescence in tellurite glasses with gold nanostructures // *Optics Communications*. 2008. №281. C. 108-112.

106. Som T., Karmakar B. Synthesis and enhanced photoluminescence in novel Au-core-Ag-shell nanoparticle embedded Nd<sup>3+</sup>-doped antimony oxide glass hybrid nanocomposites // *J. Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2011. №112. С. 2469-2479.
107. Климов В.В., Дюкля М., Летохов В.С. Спонтанное излучение атома в присутствии нанотел // *Квантовая электроника*. 2001. №31. С. 569-586.
108. Strohhofe C., Polman A. Silver as a sensitizer for erbium // *APPLIED PHYSICS LETTERS*. 2002. №81. С. 1414-1416.
109. Portales H., Matarelli M., Montagna M., Chiasera A., Ferrari M., Martucci A., Mazzoldi P., Pelli S., Righini G.C Investigation of the role of silver on spectroscopic features of Er<sup>3+</sup>-activated Ag-exchanged silicate and phosphate glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2005. №351. С. 1738-1742.
110. Fan S., Yu C., He D., Li K., Hu L. White light emission from  $\gamma$ -irradiated Ag/Eu co-doped phosphate glass under NUV light excitation // *J. of Alloys and Compounds*. 2012. №518. С. 80-85.
111. Rivera V.A.G., Ledemi Y., Osorio S.P.A., Manzani D., Ferri F.A. Tunable plasmon resonance modes on gold nanoparticles in Er<sup>3+</sup>-doped germanium-tellurite glass // *J. of Non-Crystalline Solids*. 2013. №378. С. 126-134.
112. Малашкевич Г.Е., Шевченко Г.П., Сережкина С.В., Першукевич П.П., Семкова Г.И., Глушонок Г.К. Влияние химического состояния серебра на люминесцентные свойства пленок системы GeO<sub>2</sub>-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ag // *Физика твердого тела*. 2007. №49. С. 1804-1814.
113. Малашкевич Г.Е., Семченко А.В., Суходола А.А., Ступак А.П., Суходолов А.В., Плющ Б.В., Сидский В.В., Денисенко Г.А. Влияние серебра на люминесценцию Sm<sup>3+</sup> в „аэросильных“ кварцевых стеклах // *Физика твердого тела*. 2008. №50. С. 1408-1415.
114. Richtmyer R.D. Dielectric resonators // *Journal of Applied Physics*. 1939. №10. С. 391-398.
115. Garrett C. G. B., Kaiser W., Bond W. L. Stimulated Emission into Optical Whispering Modes of Spheres // *Phys. Rev.*. 1961. №124. С. 1807-1810.

116. Braginsky V. B., Gorodetsky M. L., Ilchenko V. S. Quality-factor and nonlinear properties of optical whispering gallery modes // *Physics Letters A*. 1989. №137. С. 393-397.
117. Righini G. C., Dumeige Y., Féron P., Ferrari M., Nunzi Conti G., Ristic D., Soria S. Whispering gallery mode microresonators: Fundamentals and applications // *Rivista Del Nuovo Cimento*. 2011. №34. С. 435-488.
118. Сигаев В.Н., Голубев Н.В., Лотарев С.В., Савинков В.И., Атрощенко Г.Н., Саркисов П.Д., Синюков И.В., Левчук А.В. Микрошарики из иттрий-алюмосиликатного стекла для радиотерапии и способ их получения. Патент РФ № 2454377. 2013.
119. Сигаев В.Н., Савинков В.И., Атрощенко Г.Н., Саркисов П.Д.. Способ получения микрошариков из иттрий-алюмосиликатного стекла для радиотерапии. Патент РФ №2505492. 2013.
120. Саркисов П.Д., Сигаев В.Н., Голубев Н.В., Савинков В.И. Оптическое фосфатное стекло. Патент РФ №2426701. 2011.
121. Eaton S.M., Cerullo G., Osellame R. Fundamentals of Femtosecond Laser Modification of Bulk Dielectrics // *Topics in Applied Physics*. 2012. №123. С. 3-18.
122. Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T.-H. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam // *IEEE J. Quantum Electron*. 1990. №26. С. 760-762.
123. Rajaramakrishnaa R., Karuthedath S., Anavekara R.V., Jain H. Nonlinear optical studies of lead lanthanum borate glass doped with Au nanoparticles // *Journal of Non-Crystalline Solids* . 2012. №358. С. 1667-1672.
124. Алексеев Н. Е., Гапонцев В. П., Жаботинский М. Е. Лазерные фосфатные стекла // под ред. М. Е. Жаботинского. М.: Наука, 1980. С. 352 – 354.
125. Baia L., Baia M., Keifer W., Popp J., Simon S. Structural and morphological properties of silver nanoparticles–phosphate glass composites // *Chemical Physics*. 2006. №327. С. 63-69.

126. Manikandan D., Mohan S., Nair M. Absorption and luminescence of silver nanocomposite soda-lime glass formed by  $\text{Ag}^+ - \text{Na}^+$  ion-exchange // Materials research bulletin. 2003. №389. С. 1545-1550.
127. Adair, R., Chase, L.L., Payne, S.A. Nonlinear refractive index of optical crystals // Phys. Rev. B. 1989. №39. С. 3337-3350.
128. Везер В. Фосфор и его соединения. М.: Издательство иностранной литературы, 1962. 688 с.
129. Ehrt D., Ebeling P., Natura U. UV transmission and radiation-induced defects in phosphate and fluoridephosphate glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2000. №263. С. 240-50.
130. Griscom D.L., Friebele E.J., Long K.J., Fleming J.W. Fundamental defect centers in glass: electron spin resonance and optical absorption studies of irradiated phosphorus-doped silica glass and optical fibers // J. Appl. Phys.. 1983. №54. С. 3743–63.