

На правах рукописи

Гирсова Марина Андреевна

**Синтез, структура и спектрально-оптические свойства
композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол,
содержащих галогениды серебра или оксиды висмута**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Антропова Татьяна Викторовна,
ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российской академии наук

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Пак Вячеслав Николаевич,
ФГБОУ ВПО «Российский государственный
педагогический университет им. А.И. Герцена»

доктор физико-математических наук, профессор
Сидоров Александр Иванович,
ФГАО УВО «Санкт-Петербургский национальный
исследовательский университет информационных
технологий, механики и оптики»

Ведущая организация: ФГБУН Институт химии высокочистых веществ
им. Г.Г. Девятовых Российской академии наук

Защита состоится «__» _____ 2015 в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 002.107.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. адм. Макарова, д. 2.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 199034, г. Санкт-Петербург, наб. адм. Макарова, д. 2, ученому секретарю диссертационного совета Д 002.107.01 Т.П. Масленниковой.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН.

Автореферат и диссертация размещены на сайте <http://www.iscras.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



к.х.н. Т.П. Масленникова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Работа направлена на решение фундаментальной задачи использования явления метастабильного фазового разделения (ликвации) в оксидных щелочно-боросиликатных системах для создания новых силикатных стеклообразных материалов на основе матриц из пористых стекол (ПС) путем их пропитки активным веществом. Актуальность работы обусловлена широким развитием технологий интегральной и волоконной оптики, которое вызывает необходимость разработки и создания новых оптических материалов с регулируемыми свойствами.

В настоящее время очень востребованы материалы с плазмонными структурами, в которых металлические наночастицы встроены в диэлектрическую матрицу, что дает возможность локализовать распределение светового поля. К таким материалам относятся получаемые по технологии варки из шихты фототерморефрактивные (ФТР) и фотохромные стекла (ФХС), содержащие металлические наночастицы серебра в присутствии либо без сенсibilизаторов (меди, церия и др.). Интерес к стеклам, легированным соединениями серебра в наноразмерном состоянии, обусловлен возможностью их применения в нанобиотехнологиях, сенсорике, фотонике. В связи с этим актуальными являются вопросы повышения концентрации светочувствительной фазы в материале и его термостабильности, а также ресурсосбережения при синтезе.

Не менее важной проблемой является создание волоконных световодов с лазерной генерацией в спектральном диапазоне 1.3 – 1.7 мкм, недоступном для традиционных материалов с редкоземельными ионами. Для изготовления таких световодов применяют кварцевые стекла, легированные висмутом, которые имеют в указанной спектральной области широкие полосы люминесценции, обусловленные различными висмутовыми активными центрами (ВАЦ). Известно, что формирование ВАЦ зависит от стеклянной матрицы, атмосферы, температуры синтеза. Однако физическая природа ВАЦ до сих пор остается до конца невыясненной. Поэтому актуальным является направленный выбор стеклянной основы, в которой можно контролировать формирование и тип ВАЦ.

Степень разработанности тематики.

Прогрессивной является технология создания композиционных материалов путем внедрения различных веществ в пористые силикатные

матрицы, например, силикатные ПС, в основе получения которых лежат физико-химические принципы взаимодействия двухфазных щелочно-боросиликатных (ЩБС) стекол (ДФС) с водными кислотно-солевыми растворами. Пористое стекло удовлетворяет требованиям, предъявляемым к оптическим материалам (прозрачность в оптическом диапазоне длин волн, стабильность в широком диапазоне внешних параметров (температуры, влажности, внешних полей), стабильность свойств во времени), в сочетании с регулируемой разветвленной системой сквозных пор нанометрового диапазона, что обеспечивает возможность внедрения в ПС различных веществ и получения нанокompозитного материала (НКМ).

Известно, что использование матриц из пористых стекол позволяет повысить термостабильность материала, а также существенно снизить безвозвратные потери серебра и повысить его концентрацию в светочувствительном материале – фотохромном пористом или кварцоидном (высококремнеземном) стекле (ФХПС или ФХКС), превосходящую таковую в ФТР и ФХС, получаемых традиционным способом варки из шихты. Однако сведений об исследовании плазмонного резонанса металлических частиц серебра, заключенных в диэлектрическую матрицу ФХКС, в известной литературе не было обнаружено.

Локальное уплотнение ПС и полученных НКМ до закрытия пор при направленном воздействии лазерного излучения позволяет формировать в нем поверхностные и объемные микро(нано)структуры с уникальными физическими свойствами (микрооптические элементы (МОЭ)). При этом следует учитывать, что пропускание ПС-подложек с МОЭ в видимом спектральном диапазоне может уменьшаться из-за адсорбции различных химических соединений из воздуха. Поэтому необходимо устранение такого «загрязнения» с целью стабилизации оптических характеристик и ПС-подложки, и МОЭ.

При синтезе традиционных висмут-содержащих кварцевых стекол возникают сложности с обеспечением высокой степени химической и фазовой чистоты, оптической однородности, равномерного распределения легирующих добавок в заготовках волоконного световода, возможности регулировать степень окисления ионов висмута и, следовательно, природу висмутовых активных центров и характер люминесценции. Есть основания полагать, что легированные висмутом стеклообразные материалы, полученные на основе матриц из ПС, будут лишены указанных недостатков. Работы в этой области

крайне ограничены и в них используется одностадийное спекание ПС, пропитанных соединениями висмута, при высокой температуре (~ 1000 °С), что не позволяет эффективно контролировать формирование и распределение ВАЦ. Для устранения указанных недостатков важной задачей является подбор химических (концентрация висмута и условия пропитки) и температурно-временных режимов синтеза материала.

Цель исследования заключалась в разработке физико-химических основ метода и создании на основе матриц из силикатных ПС новых оптических серебро- или висмут-содержащих НКМ, исследовании их структуры и спектрально-оптических свойств.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие **основные задачи**:

1. Разработка метода и синтез лабораторных образцов новых кварцoidных материалов, содержащих светочувствительную либо люминесцирующую компоненту путем пропитки пластин из ПС активным веществом из соответствующих водно-солевых растворов.
2. Разработка температурно-временных режимов спекания ПС-матриц и НКМ на их основе, обеспечивающих создание монолитных стеклообразных образцов без деформации пластин и проявление спектрально-оптических свойств материала, определяемых свойствами внедренного допанта.
3. Проведение систематического комплексного исследования состава, структуры и спектрально-оптических свойств синтезированных НКМ, содержащих соединения серебра или висмута в зависимости от условий их синтеза. Получение экспериментального подтверждения практически значимых характеристик синтезированных материалов, таких, как эффект поверхностного плазмонного резонанса в серебро-содержащих НКМ при воздействии УФ излучения и люминесценция висмут-содержащих НКМ в широком спектральном диапазоне от УФ до ИК области спектра.
4. Применение разработанных температурно-временных режимов спекания ПС для стабилизации планарных МОЭ, сформированных при локальном воздействии лазерного излучения на ПС-подложки.

Научная новизна работы состоит в следующем:

Впервые проведено комплексное исследование структуры и спектральных свойств композиционных кварцoidных материалов на основе ПС, легированных соединениями серебра либо висмута, в зависимости от условий

синтеза (состава и концентрации пропитывающих растворов, температурно-временного режима и атмосферы спекания).

Впервые при исследовании спектральных зависимостей пропускания и оптической плотности серебро-содержащих НКМ на основе ПС-матриц выявлен эффект поверхностного плазмонного резонанса, обусловленный выделением молекулярных кластеров и металлических наночастиц серебра в диэлектрической матрице при воздействии УФ излучения. Установлено влияние введения сенсibilизатора (Cu II, Ce III) в фотохромные НКМ, полученные путем последовательной пропитки ПС водными растворами AgNO_3 (с/без сенсibilизатора) и смеси галоидных солей (NH_4Cl , KBr , KI), на их структуру и свойства.

Впервые показано, что синтезированные висмут-содержащие НКМ на основе ПС обладают люминесценцией в широком спектральном диапазоне от УФ до ИК области спектра, обусловленной присутствием ионов висмута в разной степени окисления в зависимости от условий синтеза. Обнаружено усиление интенсивности сине-зеленой люминесценции при спекании ВПС в атмосфере азота и увеличении концентрации висмута в образцах. Установлен температурный интервал активации процесса $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{2+}$. Обнаружено, что активация висмутовых центров ИК люминесценции в синтезированном стекле возникает при температурах ≥ 1500 °С. Впервые определены энергетические уровни и излучательные переходы, принадлежащие ВАЦ в висмут-содержащих НКМ.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

Разработаны физико-химические основы метода синтеза и на базе матриц из силикатных ПС получены лабораторные образцы новых серебро- или висмут-содержащих композиционных оптических материалов, которые соответственно обладают свойствами, характерными для материалов с плазмонными структурами, либо люминесценцией в широком спектральном диапазоне. Серебро-содержащие НКМ могут найти применение для создания гибридных поверхностных и объемных плазмонных волноводов. Висмут-содержащие НКМ перспективны в качестве активной сердцевины и оболочки при изготовлении волоконных световодов с лазерной генерацией в ближней ИК области и создаваемых на их базе перестраиваемых волоконных лазеров.

Разработаны температурно-временные режимы тепловой обработки (спекания) высококремнеземных ПС в электрической печи в условиях воздушной атмосферы, обеспечивающие получение монолитных образцов без

деформации и кристаллизации, которые впервые использованы для повышения стабильности оптических характеристик подложек из ПС с МОЭ, сформированными при лазерном воздействии, в СПб НИУ ИТМО.

Основные защищаемые положения.

1. При УФ - облучении фотохромных высококремнеземных стекол, полученных путем последовательных пропиток матриц из силикатных ПС водными растворами (1) AgNO_3 (в присутствии $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ либо без сенсibilизатора) и (2) смеси галоидных солей (NH_4Cl , KBr , KI), наблюдается эффект поверхностного плазмонного резонанса, обусловленный выделением металлических наночастиц серебра в диэлектрической матрице.

2. Синтезированные висмут-содержащие высококремнеземные материалы на основе ПС, пропитанных водным раствором $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, обладают люминесценцией в широком спектральном диапазоне (от ближней УФ области до ближней ИК области), которая обусловлена присутствием ВАЦ в разной степени окисления в зависимости от концентрации введенного висмута, атмосферы (воздух, аргон, азот) и температурно-временного режима спекания, в ходе которого происходит разложение $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ с образованием различных соединений висмута, включая кристаллические модификации оксида висмута.

3. Разработанные температурно-временные режимы спекания пористых стекол могут быть применены для стабилизации планарных МОЭ (сформированных при локальном лазерном воздействии на ПС-подложку) на полностью спеченной ПС-подложке без кристаллизации.

Достоверность результатов основана на применении известных физико-химических методов исследований, корректном использовании современного научного оборудования, оценке воспроизводимости результатов.

Личный вклад автора. В диссертации представлены результаты работы, выполненной лично автором в лаборатории физической химии стекла ИХС РАН в период 2009 – 2015 г.г., которые включают литературный поиск; планирование эксперимента; синтез матриц из пористых стекол и НКМ на их основе; их исследование методами оптической и ИК спектроскопии, в том числе, после лазерного воздействия, а также пробоподготовку образцов для химического анализа, электронно-микроскопических и рентгенодифракционных исследований, люминесцентной спектроскопии; непосредственное участие в обработке результатов и подготовке публикаций. Научный руководитель Антропова Т.В. участвовала в постановке основных задач работы и обсуждении результатов.

Измерение люминесцентных свойств висмут-содержащих НКМ проведено к.ф.-м.н. ФГБУН Научный центр волоконной оптики РАН С.В. Фирстовым в рамках проекта ИХС РАН и НЦВО РАН по ПФИ Президиума РАН № 24.

Работа поддержана грантами ПФИ ОХНМ РАН-02, 2012–2014 гг.; ПФИ Президиума РАН № 24, 2012–2014 гг. (при выполнении проектов автор являлся ответственным исполнителем), а также Правительства Санкт-Петербурга 2014 г. (автор - руководитель проекта).

Апробация работы и публикации. Результаты диссертационной работы докладывались на 16-ти международных и российских научных конференциях: International Conference “Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies” “FLAMN–10” (Санкт-Петербург–Пушкин, Россия, 2010 г.); XIV Международная научно-техническая конференция «Наукоёмкие химические технологии–2012». (Тула–Ясная Поляна–Куликово Поле, 2012 г.); XIII Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – «Химия силикатов: вчера, сегодня, завтра» (к 125-летию академика И.В. Гребенщикова) (Санкт-Петербург, 2012 г.); 11-я Всероссийская (с международным участием) конференция с элементами научной школы для молодежи «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» «ВКНШ–2012» (Саранск, 2012 г.); X Международная конференция «Прикладная оптика – 2012» (Санкт-Петербург, 2012 г.); III и IV Международные научные конференции «Наноструктурные материалы» (Санкт-Петербург, 2012 г.; Минск, 2014 г.); VII Всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев–2013» (Санкт-Петербург, 2013 г.); 17th “International Zeolite Conference” 17th “IZC” (Москва, 2013 г.); 12th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials “NCM12” (Рива-дель-Гарда, Италия, 2013 г.); Российская конференция с международным участием «Стекло: наука и практика» (Санкт-Петербург, 2013 г.); 1th International School and Conference “Saint-Petersburg OPEN – 2014” on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures (Санкт-Петербург, 2014 г.); Международная конференция "International Optical Seminar OS–2014" (Санкт-Петербург, 2014 г.); XV Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (Санкт-Петербург, 2014 г.), молодежные конференции ИХС РАН (Санкт-Петербург, 2011, 2013 гг.).

По теме диссертации автором лично и в соавторстве опубликовано 27 научных работ, включая 1 патент РФ на изобретение, 9 статей в рецензируемых журналах, из которых 6 статей в журналах перечня ВАК, тезисы 17 докладов на научных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, перечня сокращений, списка цитированной литературы, включающего 266 наименований, и приложения. Материал изложен на 170 страницах машинописного текста, содержит 60 рисунков и 11 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены сведения об их апробации и публикации, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 содержит краткий обзор литературных данных по теме диссертации. **Раздел 1.1** посвящен пористым стеклам, которые являются матрицами новых оптических стеклообразных материалов, синтезированных в работе. Рассмотрены физико-химические закономерности получения ПС и формирования их структуры. Дано описание процесса спекания и структурных превращений, происходящих при нагревании ПС. Продемонстрировано, что при нагревании от комнатной температуры до ~ 900 °С в ПС происходит переконденсация пор и вязкое течение в кремнеземном каркасе, в результате чего получают монолитные высококремнеземные стекла. При этом структурные преобразования в малой по масштабу области воздействия лазерного пучка на ПС качественно аналогичны изменению структуры, происходящему во всем объеме образца из ПС при его нагревании в печи.

В **разделе 1.2** приводится обзор публикаций, посвященных стеклообразным серебро-содержащим фотохромным материалам. Изложены общие представления об эффектах фотохромизма и поверхностного плазмонного резонанса. Обобщены литературные данные по структуре и фотохимическим свойствам материалов, синтезируемых как традиционным методом варки из шихты (ФХС, ФТР), так и получаемым в результате внедрения светочувствительной компоненты в силикатные пористые матрицы (ФХПС) и их последующего спекания (ФХКС). Рассмотрено формирование центров окраски в ФХС, а также влияние различных факторов. Описаны физико-химические особенности получения ФХКС и их преимущества по сравнению с ФХС, обусловленные повышенной концентрацией светочувствительной фазы и большим содержанием кремнезема (> 95 %).

Раздел 1.3 посвящен висмут-содержащим люминесцентным стеклообразным материалам. Дан краткий обзор работ, в которых синтезированы стекла различных составов, пригодные для создания световодов, и исследованы их люминесцентные свойства. Обосновано, что перспективными являются легированные висмутом оксидные стекла, в частности, кварцевые, для которых характерно наличие широких полос

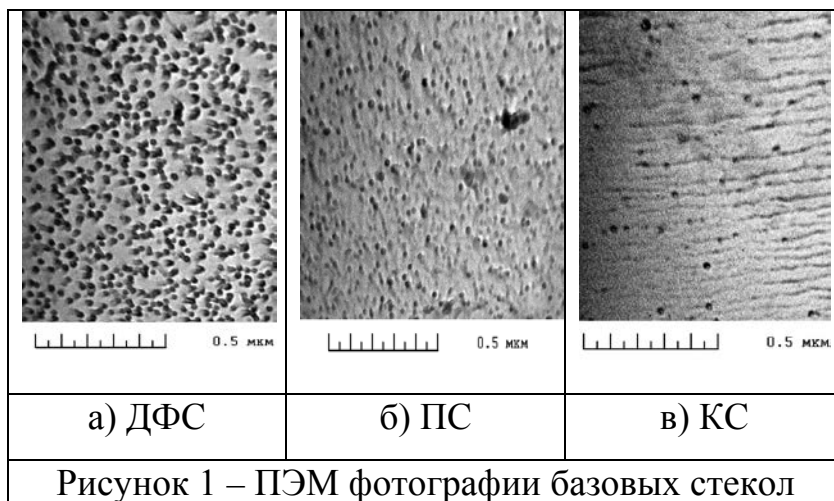
люминесценции в спектральной области (1.3 – 1.8) мкм. Изложены общие представления о валентно-координационном состоянии висмута и температурных областях существования его оксидных форм. Выявлены основные методы синтеза кварцевых стекол, легированных висмутом (варка из шихты, осаждение из газовой фазы, спекание из порошкообразных оксидов при высоких температурах (~ 2000 °С)).

Во **второй главе** описаны объекты (**раздел 2.1**) и методы (**раздел 2.2**) исследования. Объектами являлись образцы (в форме пластин размером 10-25x10-15x1.5-2.0 мм³)

Стекло	Состав стекла по анализу, мас. %			
	Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
ДФС	6.74	20.52	72.59	0.15
ПС	0.30	3.14	96.45	0.11
КС	0.23	3.48	96.19	0.10

двухфазного ЩБС стекла и полученные из них образцы ПС и кварцеидного стекла (КС) (таблица 1, рисунок 1), а также серебро- или висмут-содержащие композиционные материалы на основе матриц из ПС.

Базовое ДФС было синтезировано методом варки из шихты с последующей термообработкой при 550 °С в течение 144 ч для фазового



разделения; ПС – методом сквозного химического травления ДФС в водном 3М растворе HNO₃ при 100 °С с последующей промывкой в воде и сушкой при 120 °С. Определена температура (~ 870 °С) и длительность (10–40 мин) спекания пластин ПС на воздухе в

электрической печи, обеспечивающая получение монолитного (полностью спеченного) оптически прозрачного стекла (КС). Установлено, что дальнейшее увеличение длительности и повышение температуры спекания вызывает кристаллизацию стекла.

Подробное описание процедуры изготовления композиционных материалов, легированных соединениями серебра или висмута, путем пропитки матриц из ПС (пористость $W = 26 \%$, средний диаметр пор $d \sim 4$ нм) соответствующими солевыми растворами и последующим спеканием по специальным температурно-временным режимам, разработанным в диссертации, дано в **разделе 2.2.1**. Синтез ФХПС осуществляли путем последовательных пропиток ПС в водных растворах 1) 100 мг/мл AgNO_3 в присутствии или без сенсibilизаторов (10 мг/мл $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ или 10 мг/мл $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) при комнатной температуре и 2) смеси галоидных солей (NH_4Cl , KBr , KI) при 50 °С, а затем спеканием композита по специально разработанному режиму при температурах до ~ 870 °С для получения ФХКС. В работе в соответствии с концентрацией пропитываемых растворов, содержащих серебро и сенсibilизатор, принято следующее обозначение синтезированных НКМ: 100 Ag, 100 Ag/ 10 Ce, 100 Ag/ 10 Cu. Физико-химические основы синтеза висмут-содержащих высокремнеземных стекол на основе ПС разработаны автором диссертации. Они заключаются в пропитке пластин ПС азотнокислым висмутом из водных растворов разной концентрации ($0,01$ – $0,5$ М), приготовленных на основе водного 2 М раствора HNO_3 и соли $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ и последующей специальной термообработке пропитанных ПС в электрической печи на воздухе либо в атмосфере аргона или азота для разложения нитрата висмута и формирования ВАЦ. В результате при температурах термообработки образцов $T_{\text{т.о.}} < 870$ °С получали висмут-содержащие пористые стекла (ВПС), а при спекании ВПС до полного закрытия пор (при $T_{\text{т.о.}} \geq 870$ °С) – висмут-содержащие кварцoidные стекла (ВКС).

Состав, структура и спектральные свойства синтезированных образцов исследованы с помощью методов химического анализа, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской дифракции (рентгенофазовый анализ (РФА), рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами (РМУ)), энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС), адсорбционных методов (весовой, тепловая десорбция азота при 77 К), оптической и ИК спектроскопии, люминесцентной спектроскопии. Расшифровку ИК спектров осуществляли по литературным данным. УФ облучение ФХКС проводили с помощью полупроводникового непрерывного лазерного модуля с перестраиваемой длиной волны (300 – 415 нм). Определение погрешности измерений осуществляли по среднестатистическому разбросу величин. Погрешность в основном определялась разрешающей способностью применяемых приборов и

использованием параллельных образцов (3–5 шт.) и составляла в среднем (± 5 отн. %), а в отдельных случаях не превышала ± 10 отн. %.

Третья глава посвящена изучению структуры и свойств НКМ, синтезированных на основе матриц из ПС. В **разделе 3.1** представлены результаты исследования образцов ФХПС и ФХКС, которые в зависимости от присутствия сенсibilизатора содержали (по анализу, мас. %): (0,16–1,89) Na_2O , (0,01–0,67) K_2O , (3,07–3,45) B_2O_3 , (94,11–96,09) SiO_2 , (0,16–2,61) Ag_2O , ≤ 0.1 Al_2O_3 , (0,01–0,04) CuO , (0,02–0,03) Ce_2O_3 (содержание галогенов не определяли). Установлено, что наличие сенсibilизатора в ФХКС влияет на его структуру (рисунки 2 – 5) и спектрально-оптические свойства (рисунки 6, 7). В образцах ФХКС присутствуют отдельные включения размером 10–100 нм (рисунок 2, а, б), которые в КС не наблюдаются (рисунок 1, в). Количество включений светочувствительной фазы у образца ФХКС, легированного галогенидами серебра и меди больше, чем у образца без сенсibilизатора. Присутствие церия в образце ФХКС сопровождается выраженной объемной кристаллизацией (рисунок 2, в). Концентрация светочувствительной фазы в ФХКС, которая располагается преимущественно в поверхностном слое пластины (рисунок 2, г), уменьшается при продвижении в глубь стекла (рисунок 3).

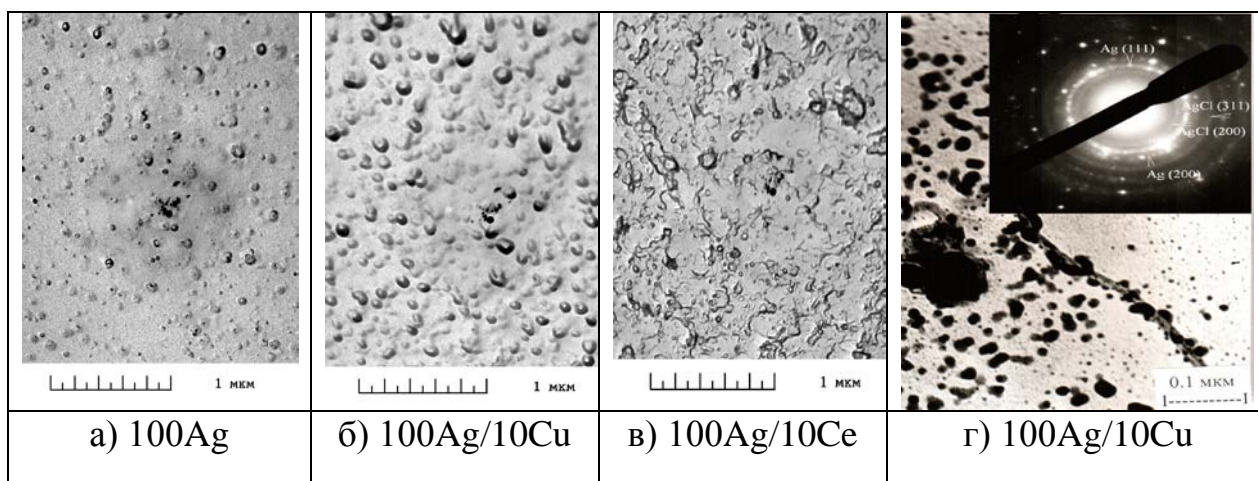


Рисунок 2 – ПЭМ фотографии структуры поверхности скола центральной части (а – в) и периферийной части (г) образцов ФХКС с областями, образованными галогидосеребряной фазой, и дифрактограмма (на врезке) от этой фазы

Данные ЭДС, представленные на рисунке 3, свидетельствуют о присутствии AgBr и AgCl в составе светочувствительной фазы в исследованных образцах ФХКС. С помощью электронной микродифракции и ИК-спектроскопии обнаружено, что в состав светочувствительной фазы входят AgCl и AgI (рисунок 2, г, врезка; рисунок 4, таблицы 2 и 3). При расшифровке

ИК спектров ФХКС проводили сопоставление с данными для синтезированных

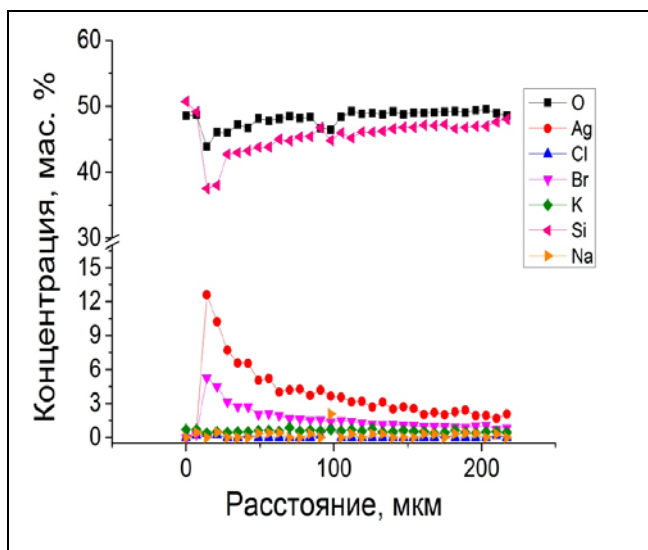


Рисунок 3 – ЭДС концентрационные профили (распределение по толщине образца) компонентов в пластине ФХКС 100Ag со смешанными фазами галогенидов (Cl, Br, I)

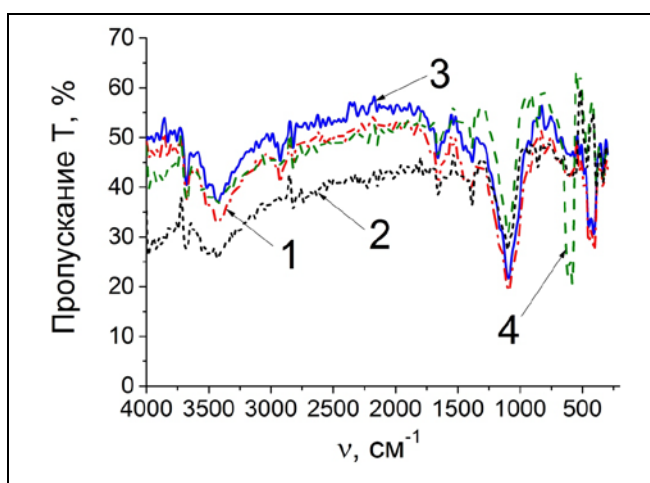


Рисунок 4 – ИК спектры пропускания стекла: 1 – КС 8В-НТ, 2 – ФХКС 100 Ag, 3 – ФХКС 100 Ag/10 Cu, 4 – ФХКС 100 Ag/10 Ce

AgBr $a = 5.775 \text{ \AA}$ близок к табличному значению (Database PDF-2 79-0149). У ФХКС с медью либо церием эта величина меньше и составляет $a = 5.704 \text{ \AA}$ и $a = 5.648 \text{ \AA}$ соответственно.

порошков чистых фаз AgCl, AgI, AgBr (таблица 3). При этом по данным РФА исследованные образцы ФХКС содержат, главным образом, нанокристаллы AgBr (PCPDFwin, 06-0438) и KBr (PCPDFwin, 04-0531) и небольшие следы кварца ($\leq 0.1 \%$) (рисунок 5). Полученные результаты обусловлены тем, что, как известно, дифракционные пики хлорида и бромида серебра имеют близкое расположение вследствие близких значений постоянных их кристаллических решеток, а для смешанных кристаллов характерно наложение и смещение дифракционных пиков. В ФХКС без сенсibilizаторов параметр элементарной ячейки кристаллитов

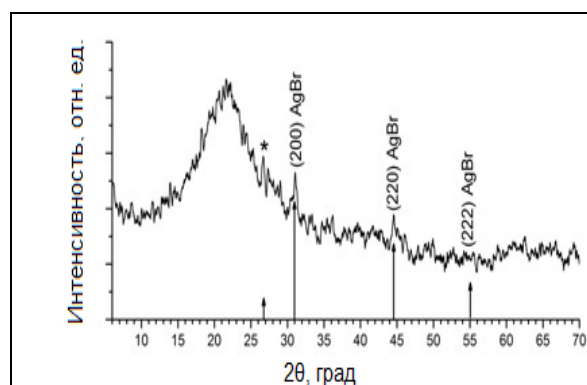


Рисунок 5 – Типичная дифрактограмма порошков ФХКС с рефлексами AgBr. Звездочкой показана самая сильная линия кварца

Уменьшение параметров элементарной ячейки AgBr в ФХКС при введении сенсibilизатора можно объяснить вхождением атомов сенсibilизатора, имеющих меньший ионный радиус R ($0,73 \text{ \AA}$ и $1,01 \text{ \AA}$ у Cu^{2+} и Ce^{3+} соответственно), чем у серебра ($1,15 \text{ \AA}$), в решетку бромида серебра.

Таблица 2 – Основные полосы поглощения ФХКС по данным ИК спектроскопии (рисунок 4)	
Частота ν , cm^{-1}	Колебания
940–932	Ce–O–H
860–848 752–744	AgI
680–676 536–528	Ce–O, Ag–O
564–552	Cu(II)–O, Ag–O
550–400	CuCl, CuBr, CuI
556–544	Ag–O
392–384	Ag–O, Ag–Cl

Положение спектральных зависимостей пропускания исследованных стекол (рисунок 6) свидетельствует об уменьшении прозрачности ФХКС по сравнению с КС и ПС, что более выражено в коротковолновой области спектра. При этом ФХКС100Ag/10Ce имеют самое низкое пропускание в рассматриваемом спектральном диапазоне 350–1100 нм, что согласуется с объемной кристаллизацией в этих стеклах (рисунок 2, в).

Таблица 3 – Характерные полосы поглощения (частота ν , cm^{-1}) образцов ФХКС 100Ag и синтезированных порошков чистых фаз AgCl, AgI, AgBr

ФХКС100 Ag	AgBr	AgCl	AgI
680	688–684	684–680	684–680
388–384	388–384	388–384	388–384

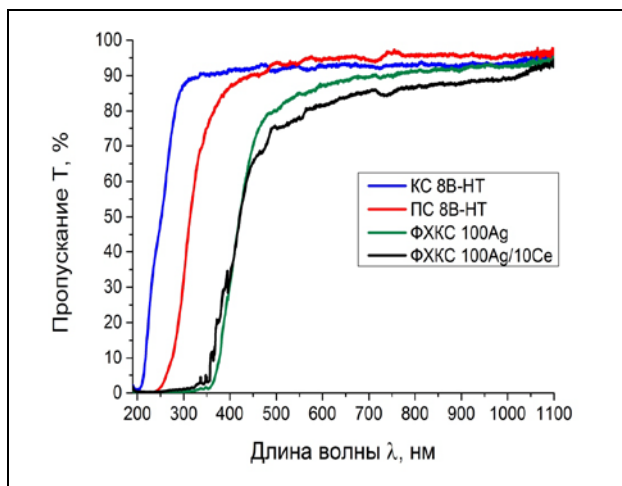


Рисунок 6 – Спектры пропускания стекол: ПС, КС, ФХКС 100Ag, ФХКС 100Ag/10Ce (до облучения)

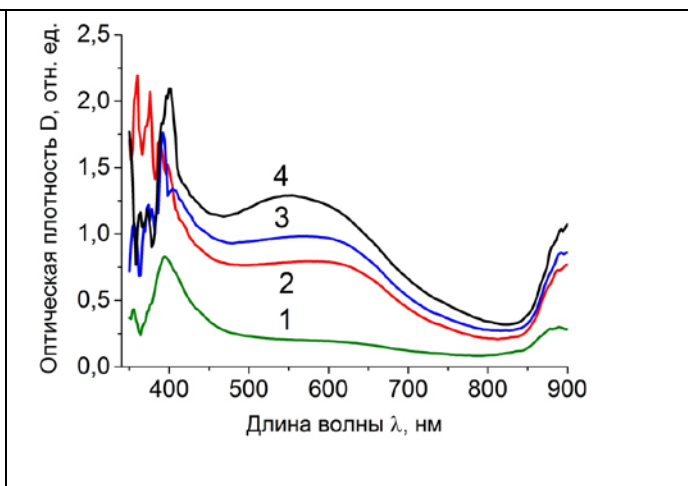


Рисунок 7 – Спектральные зависимости оптической плотности образца ФХКС 100Ag/10Cu до (1) и после (2–4) УФ облучения в течение времени t , с: (2) – 180, (3) – 300, (4) – 360

При УФ облучении образцов ФХПС и ФХКС происходит выделение металлических наночастиц (5-20 нм) серебра (Ag^0) в диэлектрической матрице (рисунок 2, г, *врезка*), что сопровождается эффектом поверхностного плазмонного резонанса (рисунок 7). Методом оптической спектроскопии определены плазмонные полосы поглощения наночастиц серебра и изменение спектров оптической плотности в зависимости от времени лазерного воздействия. Из рисунка 7 видно, что на спектральной кривой необлученного образца существует только одна полоса поглощения (394–400 нм). После УФ облучения оптическая плотность увеличивается тем больше, чем дольше лазерное воздействие. Полосы при 352, 358–360, 368–374, 396–400, 470–620 нм являются характерными для плазмонного резонанса металлических наночастиц серебра и крупных кластеров.

В **разделе 3.2** представлены результаты исследования образцов висмут-содержащих высококремнеземных стекол, которые по данным химического анализа в зависимости от условий синтеза (концентрация $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в пропитывающем растворе, длительность пропитки, температурно-временной режим и атмосфера спекания) содержали (по анализу, мас. %): (0,12–0,22) Na_2O , (2,90–3,45) B_2O_3 , (95,13–96,30) SiO_2 , (0,02–1,60) либо 56,5 (при $T_{\text{т.о.}} \geq 1500 \text{ }^\circ\text{C}$) Bi_2O_3 , $\leq 0,1 \text{ Al}_2\text{O}_3$.

Компоненты в ВПС распределены равномерно (рисунок 8). В образцах

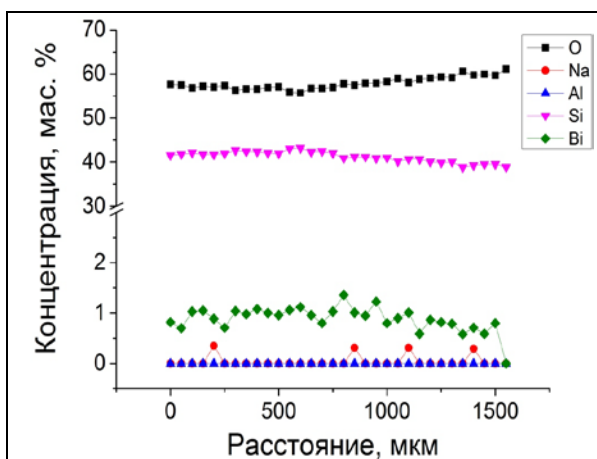


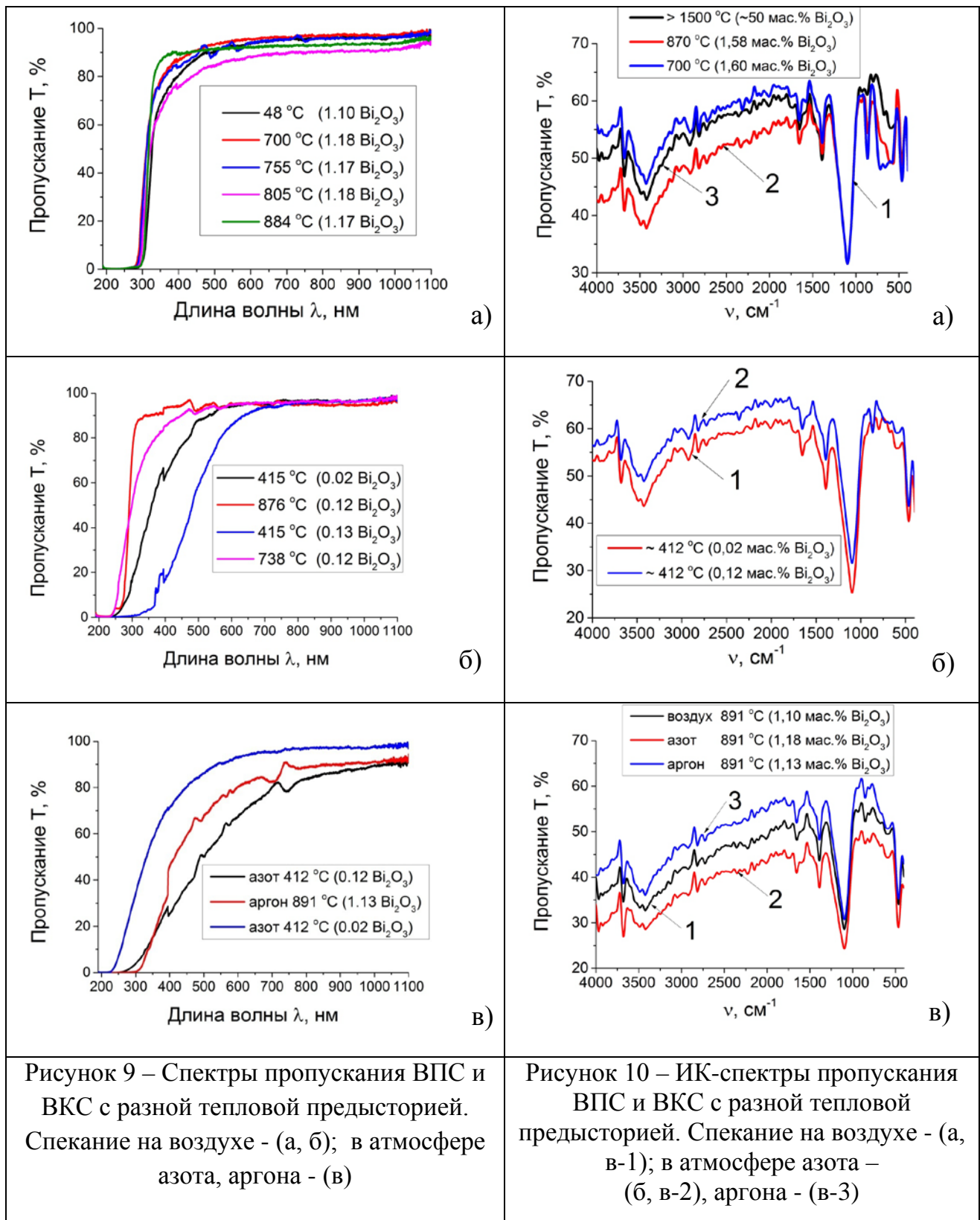
Рисунок 8 – ЭДС концентрационные профили (распределение по толщине образца) компонентов в пластине ВПС ($T_{\text{т.о.}} \sim 740 \text{ }^\circ\text{C}$)

ВКС и ВПС методом РФА были обнаружены микрокристаллические кремнезем- и висмут-содержащие фазы, в том числе γ - и δ - Bi_2O_3 , BiO_2 .

Согласно данным оптической спектроскопии (рисунок 9) в образцах ВПС и ВКС висмут находится в разных степенях окисления в зависимости от условий синтеза: Bi^{3+} и Bi^{2+} ионы (190–280 нм), Bi^{3+} ионы и наночастицы Bi^0 (~ 400 нм), Bi^{2+} ионы (~ 490 нм, ~ 565 нм; $T_{\text{т.о.}} = 412, 738, 755 \text{ }^\circ\text{C}$), малые кластеры и димеры висмута (715 нм,

~ 750 нм; $T_{\text{т.о.}} = 412, 755 \text{ }^\circ\text{C}$), Bi^+ ионы (~500 нм, ~700 нм; $T_{\text{т.о.}} = 412, 876, 891 \text{ }^\circ\text{C}$). На ИК-спектрах ВПС и ВКС (рисунок 10) наблюдаются пики, характерные для колебаний борокислородных и висмут-кислородных связей.

Анализ спектров показал, что висмут находится в структурных единицах $[\text{BiO}_3]$ и $[\text{BiO}_6]$.



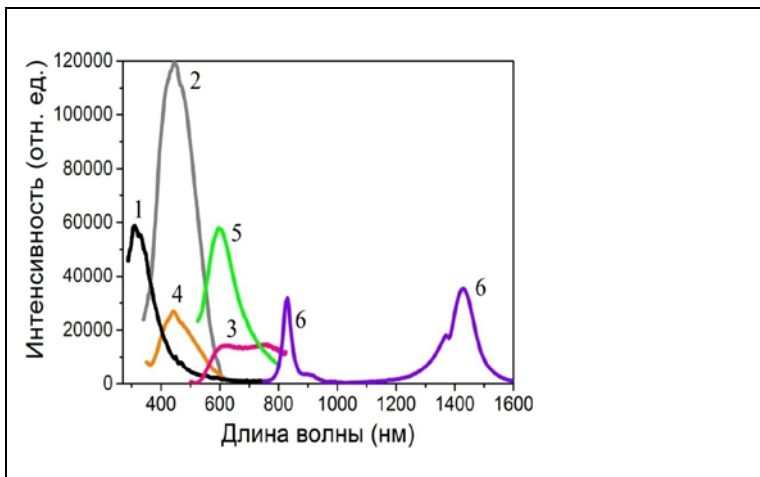


Рисунок 11 – Спектры люминесценции образцов, термообработанных на воздухе: (1) КС без висмута; (2-6) ВПС (1,6 мас. % Bi_2O_3) и ВКС (1,6 и 56,5 мас. % Bi_2O_3) с разной тепловой предысторией ($T_{\text{т.о.}}$, °C): (1) 870; $\lambda_{\text{exc}} = 280$ нм; (2) ≤ 700 ; $\lambda_{\text{exc}} = 280$ нм; (3, 4) 870 (3 ($\lambda_{\text{exc}} = 500$ нм) и 4 ($\lambda_{\text{exc}} = 300$ нм)); (5, 6) ≥ 1500 (5 ($\lambda_{\text{exc}} = 500$ нм) и 6 ($\lambda_{\text{exc}} = 420$ нм))

При $T_{\text{т.о.}} \geq 870$ °C (рисунок 10а) появляются новые полосы 944-920 cm^{-1} , обусловленные колебаниями Bi-O-Bi и Bi-O связей в указанных структурных единицах и увеличением степени сшивания Bi-O-Si мостиков.

Показано, что характер люминесценции образцов ВПС и ВКС обусловлен условиями их синтеза и зависит от длины волны возбуждения (λ_{exc}) (рисунки 11 – 13). Сине-зеленая люминесценция при ~ 450 нм в изученных образцах, термообработанных на воздухе,

(рисунок 11, 2 и 4) может быть обусловлена формированием центров люминесценции вследствие присутствия ионов Bi^{3+} (рисунок 9). С увеличением $T_{\text{т.о.}}$ происходит снижение интенсивности сине-зеленой люминесценции (рисунок 11, 4) и проявление красной люминесценции с максимумами вблизи ~ 600 нм и 750 нм (рисунок 11, 3), что можно связать с присутствием ионов Bi^{2+} . Таким образом установлено, что температура активации процесса $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{2+}$ вследствие частичного восстановления Bi^{3+} расположена в области 700 – 870 °C. В результате тепловой

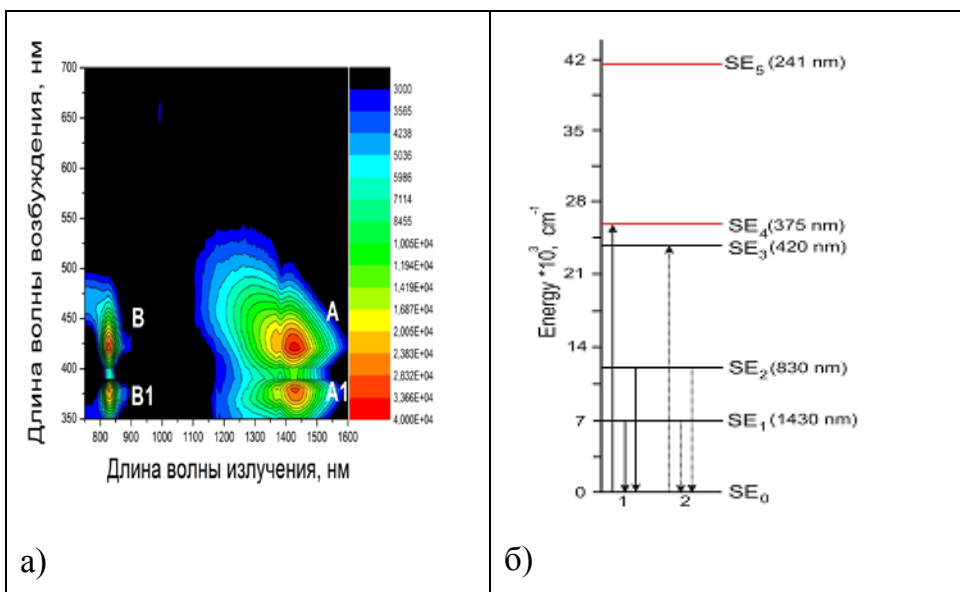


Рисунок 12 – Трехмерные спектры возбуждения – эмиссии люминесценции образца ВКС, $T_{\text{т.о.}} \geq 1500$ °C (а) и схема энергетических уровней ВАЦ-Si (б)

люминесценции с максимумами вблизи ~ 600 нм и 750 нм (рисунок 11, 3), что можно связать с присутствием ионов Bi^{2+} . Таким образом установлено, что температура активации процесса $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{2+}$ вследствие частичного восстановления Bi^{3+} расположена в области 700 – 870 °C. В результате тепловой

обработки ВКС при $T_{т.о.} \geq 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ (то есть выше температуры стеклования кварцевого стекла $T_g \sim 1400 \text{ }^\circ\text{C}$) происходит изменение окрашивания стекла, которое может быть обусловлено термоиндуцированной трансформацией ионов

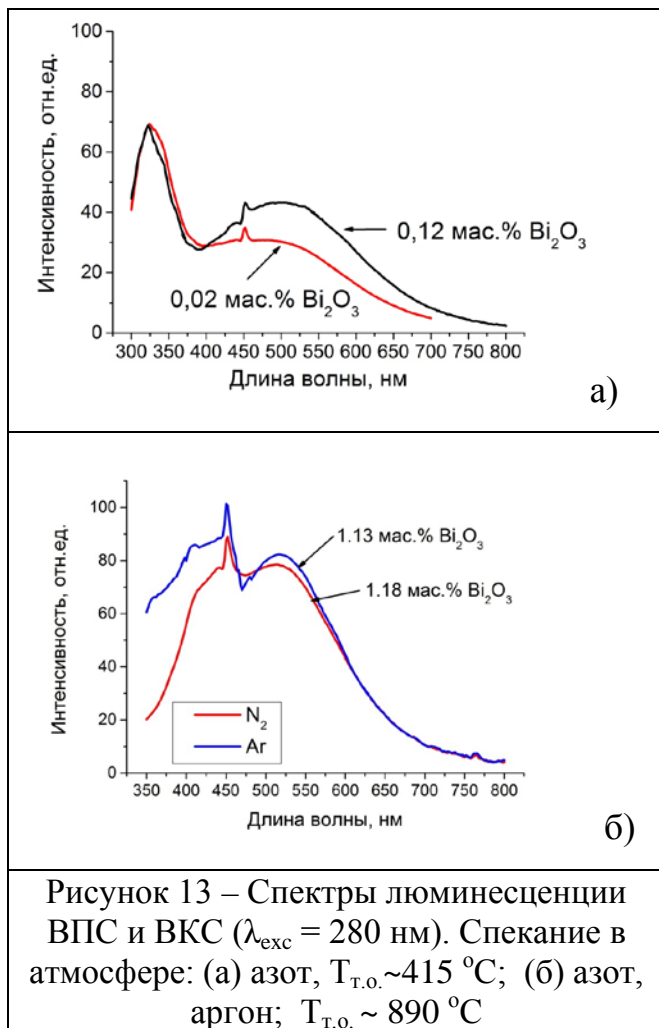


Рисунок 13 – Спектры люминесценции ВПС и ВКС ($\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ нм}$). Спекание в атмосфере: (а) азот, $T_{т.о.} \sim 415 \text{ }^\circ\text{C}$; (б) азот, аргон; $T_{т.о.} \sim 890 \text{ }^\circ\text{C}$

висмута Bi^{3+} в восстановленные формы. Это подтверждается резким возрастанием интенсивности красной люминесценции при $\sim 600 \text{ нм}$ (рисунок 11, 5), принадлежащей к ионам Bi^{2+} . Важным результатом является то, что после указанной высокотемпературной обработки в ВКС происходит образование висмутовых центров инфракрасного свечения, которые не наблюдались при меньших $T_{т.о.}$ (рисунок 11, 6). Полученная схема энергетических уровней и излучательных переходов, принадлежащих ВАЦ в таких образцах ВКС, (рисунок 12) соответствует, судя по литературным данным, висмутовым активным центрам, ассоциированным с кремнием (ВАЦ-Si).

При использовании других атмосфер (азот, аргон) в ходе

термообработки образцов ВПС и ВКС наблюдается УФ и сине-зеленая люминесценция в области 300–500 нм (рисунок 13), которая связана с наличием Bi^{3+} ионов в стекле (рисунок 9). Видно, что форма спектров люминесценции образцов практически не меняется при изменении либо концентрации висмута, либо атмосферы спекания (при прочих равных условиях). При этом увеличение концентрации висмута приводит к усилению интенсивности люминесценции при $\sim 500 \text{ нм}$ (рисунок 13, а).

В разделе 3.3 приведены результаты использования разработанных режимов спекания ПС (термообработка образцов в печи при температурах 820–920 $^\circ\text{C}$ в течение 10–40 мин) для стабилизации планарных МОЭ, сформированных при локальном воздействии лазерного излучения на ПС-подложки.

В **Заключении** подведены итоги диссертационной работы, сформулированы ее основные результаты.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

- 1.** Разработаны физико-химические методики синтеза и получены новые оптические серебро- или висмут-содержащие высококремнеземные материалы на основе силикатных пористых стекол, исследованы их структура и спектрально-оптические свойства.
- 2.** Обнаружено, что в серебро-содержащих фотохромных высококремнеземных материалах (ФХПС и ФХКС), полученных путем формирования светочувствительной фазы в матрицах из ПС, происходит формирование галоидосеребряных микрокристаллов (преимущественно в поверхностном слое образца), на количество и размер которых оказывает влияние присутствие и вид сенсibilизатора (медь, церий).
- 3.** Впервые показано, что в синтезированных образцах ФХПС и ФХКС, подвергнутых УФ лазерному облучению, наблюдается эффект поверхностного плазмонного резонанса вследствие выделения наночастиц металлического серебра в диэлектрической матрице. Установлено, что увеличение длительности облучения приводит к увеличению оптической плотности материала.
- 4.** Впервые обнаружено, что висмут-содержащие высококремнеземные стекла, синтезированные на основе пористых стекол, обладают сине-зеленой, красной и ИК люминесценцией, обусловленной активными центрами висмута в разной степени окисления, в зависимости от концентрации висмута и режима спекания образцов (температура, атмосфера).
- 5.** Впервые по данным ИК спектроскопии в структуре ВПС и ВКС обнаружены полосы, связанные с колебаниями Vi-O , Vi-O-Vi связей в структурных единицах $[\text{BiO}_3]$ и $[\text{BiO}_6]$, а также с наличием $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Установлено, что при $T_{\text{т.о.}} \geq 870$ °С на ИК спектрах появляются полосы, обусловленные увеличением степени сшивания Vi-O-Si мостиков. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о присутствии в образцах микрокристаллических фаз $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, существование которых согласуется с температурной диаграммой фазовых превращений оксида висмута.
- 6.** Впервые получены трехмерные спектры возбуждения – эмиссии люминесценции ВКС и построена схема энергетических уровней и излучательных переходов, которую можно отнести к висмутовым активным

центрам, ассоциированным с кремнием (ВАЦ-Si).

7. Определена температура и длительность спекания пластин пористого стекла в электрической печи, обеспечивающие получение монолитного высококремнеземного стекла без кристаллизации и сохранение оптической прозрачности материала, что позволяет стабилизировать характеристики МОЭ.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В научных изданиях, рекомендованных ВАК:

1. **Гирсова, М.А.** Синтез и исследование висмутсодержащих высококремнеземных стекол методом ИК спектроскопии / М.А. Гирсова, Г.Ф. Головина, Л.Н. Куриленко, Т.В. Антропова // Физика и химия стекла. – 2015. – Т. 41. – № 1. – С. 127–132.
2. Фирстов, С.В. Люминесцентные свойства термоиндуцированных активных центров в кварцoidных стеклах, активированных висмутом / С.В. Фирстов, **М.А. Гирсова**, Е.М. Дианов, Т.В. Антропова // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. – № 5. – С. 689–695.
3. Костюк, Г.К. Локальное лазерно-индуцированное изменение спектральных свойств в объеме фотохромных пористых силикатных стекол, легированных галогенидами серебра и меди / Г.К. Костюк, М.М. Сергеев, **М.А. Гирсова**, Е.Б. Яковлев, И.Н. Анфимова, Т.В. Антропова // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. – № 4. – С. 551–557.
4. **Гирсова, М.А.** Структура и оптические свойства фотохромного кварцoidного стекла, легированного галогенидами серебра / М.А. Гирсова, И.А. Дроздова, Т.В. Антропова // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. – № 2. – С. 229–234.
5. **Гирсова, М.А.** Высококремнеземные стекла, легированные висмутом / М.А. Гирсова, С.В. Фирстов, И.Н. Анфимова, Г.Ф. Головина, Л.Н. Куриленко, Т.Г. Костырева, И.Г. Полякова, Т.В. Антропова // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38. – № 6. – С. 861–863.
6. Антропова, Т.В. Особенности формирования планарных микрооптических элементов на подложках из пористого стекла под действием лазерного излучения и последующего спекания / Т.В. Антропова, В.П. Вейко, Г.К. Костюк, **М.А. Гирсова**, И.Н. Анфимова, В.А. Чуйко, Е.Б. Яковлев // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38. – № 6. – С. 699–717.

В других изданиях:

7. **Girsova, M.A.** Spectral and optical properties of the bismuth-containing quartz-like glasses / M.A. Girsova, S.V. Firstov, T.V. Antropova // Journal of Physics: Conference Series. – 2014. – Vol. 541, article 012022. DOI:10.1088/1742-6596/541/1/012022.
8. Antropova, T. Structure and spectral properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halides / T. Antropova, **M. Girsova**, I. Anfimova, I. Drozdova, I. Polyakova, N. Vedishcheva // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2014. – Vol. 401. – P. 139–141.
9. **Girsova, M.A.** Infrared studies and spectral properties of photochromic high silica glasses / M.A. Girsova, G.F. Golovina, I.A. Drozdova, I.G. Polyakova, T.V. Antropova // Optica Applicata. – 2014. – Vol. 44. – N 2. – P. 337–344.
10. Пат. 2474849 Российская Федерация, МПК-2006.01 G 02 В 6/13, С 03 В 19/01. Способ изготовления планарного волновода / Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Вейко В.П., **Гирсова М.А.**, Костюк Г.К., Яковлев Е.Б.; заявители и патентообладатели Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова. – № 2011131639/28; заявл. 27.07.11; опубл. 10.02.13, Бюл. № 4. – 10 с.: ил.

11. **Гирсова, М.А.** Синтез, структура и люминесцентно-спектральные свойства висмутосодержащих высококремнеземных композитов на основе пористых боросиликатных стекол / М.А. Гирсова // Сборник тезисов XV Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (10–12 декабря 2014 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2014. – С. 57–59.
12. Antropova, T.V. Application of porous glasses for microoptical devices / T.V. Antropova, I.N. Anfimova, **M.A. Girsova** // Материалы IV Международной научной конференции «НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ – 2014: Беларусь – Россия – Украина» (7–10 октября 2014 г., Минск). – Минск: «Беларуская навука», 2014. – С. 147–148.
13. **Girsova, M.A.** Spectral and optical properties of the bismuth-containing quartz-like glasses / M.A. Girsova, S.V. Firstov, T.V. Antropova // Book of Abstr. 1 th International School and Conference “Saint-Petersburg OPEN 2014” on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures (25–27 March 2014, St. Petersburg). – SPb.: Academic Publishing. – 2014. – P. 90–91.
14. **Гирсова, М.А.** Создание новых фотохромных кварцoidных нанокompозитных материалов, легированных галогенидами серебра и сенсibilизаторами, и исследование их спектральных свойств / М.А. Гирсова // Сборник тезисов XIX Санкт-Петербургской ассамблеи молодых ученых и специалистов (2014 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ЦО П РГГМУ, 2014. – С. 80.
15. **Гирсова, М.А.** Синтез и исследование висмут-содержащих высококремнеземных стекол методом ИК спектроскопии / М.А. Гирсова, Г.Ф. Головина, Л.Н. Куриленко, Т.В. Антропова // Сборник тезисов Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика» (6–8 ноября 2013 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2013. – С. 56–57.
16. **Гирсова, М.А.** Синтез и структура фотохромных высококремнеземных стекол, легированных галогенидами серебра / М.А. Гирсова, Г.Ф. Головина, И.А. Дроздова, М.Ю. Арсентьев, И.Г. Полякова, Т.В. Антропова // Сборник тезисов Российской конференции с международным участием «Стекло: наука и практика» (6–8 ноября 2013 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2013. – С. 58–59.
17. **Girsova, M.A.** Synthesis and properties of photochromic quartz-like glasses / M.A. Girsova, I.N. Anfimova, T.V. Antropova, O.A. Pshenko // Book of Abstr. 17 th International Zeolite Conference “17th IZC” (7–12 July 2013, Moscow). – M. – 2013. – P. 585–586.
18. Antropova, T. Structure and optical properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halogenides / T. Antropova, **M. Girsova**, I. Anfimova, I. Drozdova, I. Polyakova // Abstr. 12th International Conference on the Structure of Non Crystalline Materials “NCM12” (7–12 July 2013, Riva Del Garda). – Trento: TIPOGRAFIA UNITN. – 2013. – P. 157.
19. **Гирсова, М.А.** Структура и оптические свойства силикатных высококремнеземных стекол, легированных висмутом / М.А. Гирсова, С.В. Фирстов // Сборник тезисов докладов VII Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев–2013» (2–5 апреля 2013 г., Санкт-Петербург). – СПб.: Изд-во Соло, 2013. – Секция 5 Физическая химия. – С. 121–123.
20. **Гирсова, М.А.** Нанокompозиты с фотохромными свойствами на основе высококремнеземных матриц из пористых стекол / М.А. Гирсова, Т.В. Антропова, И.А. Дроздова, Л.Н. Куриленко, И.Г. Полякова, А.С. Пасишник // Материалы III Международной научной конференции «НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ – 2012: Россия – Украина – Беларусь «НАНО–2012» (19–22 ноября 2012 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2012. – С. 224.

21. Сергеев, М.М. Локальное изменение структуры фотохромных пористых стекол под действием лазерного излучения / М.М. Сергеев, Г.К. Костюк, Р.А. Заколдаев, **М.А. Гирсова**, Т.В. Антропова // Материалы III Международной научной конференции «НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ – 2012: Россия – Украина – Беларусь», «НАНО–2012» (19–22 ноября 2012 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2012. – С. 423.
22. **Гирсова, М.А.** Оптические свойства фотохромных высококремнеземных стекол / М.А. Гирсова, Т.В. Антропова, Г.К. Костюк, И.Н. Анфимова, М.М. Сергеев // Сборник трудов X Международной конференции «Прикладная оптика–2012» (15–19 октября 2012 г., Санкт-Петербург). – Т. 2. – С. 158–161.
23. **Гирсова, М.А.** Применение нанопористых стекол для формирования планарных волноводов / М.А. Гирсова, Т.В. Антропова, И.Н. Анфимова, Г.К. Костюк // Сборник трудов 11-й Всероссийской с международным участием конференции-школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (2–5 октября 2012 г., Саранск). – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2012. – С. 72.
24. **Гирсова, М.А.** Синтез и исследование физико-химических свойств фотохромного кварцоподобного стекла / М.А. Гирсова // Сборник тезисов докладов XIII Всероссийской молодежной научной конференции с элементами научной школы «Химия силикатов: вчера, сегодня, завтра» (к 125-летию академика И.В. Гребенщикова) (9–10 июля 2012 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2012. – С. 36–39.
25. **Гирсова, М.А.** Кварцоподобные материалы с плазмонными структурами на основе пористых стекол / М.А. Гирсова, Т.В. Антропова, Л.Н. Куриленко // Сборник тезисов докладов XIV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии–2012» (21–25 мая 2012 г., Тула – Ясная Поляна – Куликово Поле). – М.: Изд-во МИТХТ, 2012. – С. 287.
26. **Гирсова, М.А.** Формирование и стабилизация характеристик лазерно-уплотненных областей в пластинах пористых стекол / М.А. Гирсова // Сборник тезисов докладов XII Молодежной научной конференции ИХС РАН в рамках Российской конференции – научной школы молодых ученых «Новые материалы для малой энергетики и экологии. Проблемы и решения». К 80-летию академика Я.Б. Данилевича (23 ноября 2011 г., Санкт-Петербург). – СПб.: ООО Изд-во «ЛЕМА», 2011. – С. 15.
27. Antropova, T.V. Influence of heat treatment on the properties of laser-densificated areas placed at the plates of porous glasses / T.V. Antropova, V.P. Veiko, **M.A. Girsova**, G.K. Kostyuk, V.A. Chujko, E.B. Yakovlev // Abstr. International Conference “Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies”, “FLAMN–10” (5–8 July 2010, St. Petersburg–Pushkin). – SPb.: SU ITMO. – 2010. – P. 93.

Автор выражает благодарность сотрудникам ИХС РАН И.Н. Анфимовой, Т.Г. Костыревой, Г.Ф. Головиной, к.х.н. Л.Н. Куриленко, Л.Ф. Дикой, Л.А. Дорониной, И.Г. Поляковой, И.А. Дроздовой, к.х.н. Г.А. Сычевой, д.х.н. А.Е. Лапшину, к.х.н. М.Ю. Арсентьеву, д.х.н. **В.В. Голубкову**, а также Г.К. Костюк (НИУ ИТМО, Санкт-Петербург), к.ф.-м.н. С.В. Фирстову (ИЦВО РАН, Москва), А.В. Антонову (ФГУП «ВСЕГЕИ», Санкт-Петербург) за помощь при выполнении диссертационной работы и полезные замечания при обсуждении полученных результатов.