

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской
академии наук

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**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Антропова Татьяна Викторовна

Санкт-Петербург – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
<u>ГЛАВА 1. Обзор литературы</u>	12
1.1. Пористые стекла	12
1.1.1. Физико-химические закономерности получения пористых стекол и формирования их структуры	14
1.1.2. Общие представления о процессах, происходящих при спекании пористых стекол	16
1.2. Серебросодержащие фотохромные стеклообразные материалы	21
1.2.1. Общие представления о явлениях фотохромизма и плазмонного резонанса в серебросодержащих материалах	21
1.2.2. Фоточувствительные стекла	23
1.2.2.1 Фотохромные стекла, полученные методом варки из шихты	24
1.2.2.2. Фототерморефрактивные стекла	27
1.2.2.3. Фотохромные пористые и кварцойдные стекла, полученные на основе пористых стекол	31
1.3. Висмутсодержащие люминесцентные стеклообразные материалы	36
1.3.1. Общие представления о состоянии висмута в стеклах	37
1.3.2. Силикатные (кварцевые) стекла, легированные висмутом	44
1.3.3. Пористые стекла, легированные висмутом	47
Заключение по главе 1	50
<u>ГЛАВА 2. Объекты исследования и методики эксперимента</u>	52
2.1. Объекты	52
2.1.1. Двухфазное щелочноборосиликатное стекло	53
2.1.2. Пористое стекло	54
2.1.3. Композиционные материалы на основе пористых стекол	55
2.2. Методы	55
2.2.1. Методы синтеза	57
2.2.1.1. Пористые высококремнеземные стекла	57
2.2.1.2. Серебросодержащие композиционные материалы на основе	59

пористых стекол	
2.2.1.3. Висмутсодержащие композиционные материалы на основе пористых стекол	63
2.2.2. Методы анализа состава	66
2.2.3. Методы исследования структуры	68
2.2.3.1. Весовые методы	68
2.2.3.2. Просвечивающая электронная микроскопия	69
2.2.3.3. Рентгенодифракционные методы	69
2.2.3.4. Адсорбционные методы	70
2.2.4. Методы исследования спектрально-оптических свойств	72
2.2.4.1. Оптическая спектроскопия	72
2.2.4.2. ИК спектроскопия	73
2.2.4.3. Люминесцентная спектроскопия	74
Глава 3. Экспериментальные результаты и обсуждение	75
3.1. Синтез и исследование серебросодержащих композиционных материалов на основе пористых стекол	75
3.1.1. Состав и структура	75
3.1.2. Спектрально-оптические свойства	83
3.2. Синтез и исследование висмутсодержащих композиционных материалов на основе пористых стекол	95
3.2.1. Состав и структура	96
3.2.2. Спектрально-оптические свойства	102
3.2.3. Люминесцентные свойства	116
3.3. Стабилизация структуры пористого стекла	127
Заключение	130
Перечень сокращений	132
Список цитированной литературы	133
Приложение	163

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Работа направлена на решение фундаментальной задачи использования явления метастабильного фазового разделения (ликвации) в оксидных щелочно-боросиликатных системах [1] для создания новых силикатных стеклообразных материалов на основе матриц из пористых стекол (ПС) путем их пропитки активным веществом [2]. 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 [3, 4], что дает возможность локализовать распределение светового поля. К таким материалам относятся получаемые по технологии варки из шихты фототерморелаксационные (ФТР) и фотохромные стекла (ФХС) [5-7], 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 [8], 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) [9 – 11]. Известно, что формирование ВАЦ зависит от стеклянной матрицы, атмосферы, температуры синтеза. Однако физическая природа ВАЦ до сих пор остается до

конца невыясненной [12]. 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 [13], в основе получения которых лежат физико-химические принципы взаимодействия двухфазных щелочноборосиликатных (ЩБС) стекол (ДФС) с водными кислотносолевыми растворами [14]. 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 нанокомпозитного материала (НКМ) [15, 1, 14].

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 кварцoidном (высококремнеземном) стекле (ФХПС или ФХКС) [16-18, 2], 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)) [19, 20]. 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 [21, 22] 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 кварцоподобных 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 кварцоидных 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 рентгено-дифракционных 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 «Наукоемкие 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.); 1 th 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.

ГЛАВА 1. Обзор литературы

1.1. Пористые стекла

Пористым стеклом (ПС) принято называть стеклообразный пористый материал с губчатой структурой, состоящий более чем на 90% из стеклообразного кремнезема SiO_2 , [13, 14], который является продуктом сквозной химической проработки (выщелачивания) ликвидированных щелочноборосиликатных (ЩБС) стекол с двухкарасной структурой определенных составов [1, 15]. В таких двухфазных стеклах компоненты одной из фаз (химически нестойкой), способны к вымыванию при последовательном воздействии на стекло растворов кислоты и щелочи [14, 23].

Образцы ПС со сквозной пористостью могут быть получены только из ЩБС стекол с достаточно высоким содержанием Na_2O (5–10 %), в которых сосуществующие фазы после тепловой обработки образуют взаимопроникающую структуру [1]. Необходимым условием получения ПС является также содержание в исходных стеклах не менее 40 % кремнезема, обеспечивающее образование в стекле непрерывной пространственной сетки SiO_2 .

Процесс изготовления ПС состоит из нескольких стадий [14, 24]. Первая стадия заключается в тепловой обработке пластин ЩБС стекол в интервале температур 500–700 °С (продолжительность которой зависит от состава стекла), что обеспечивает формирование в стекле двух взаимопроникающих непрерывных фаз, одна из которых состоит почти полностью из SiO_2 (85–96 %), вследствие чего обладает высокой химической стойкостью, а другая, имеющая состав 25–60 % SiO_2 , 35–60% B_2O_3 , 13–16% Na_2O , – химически нестойкая. На второй стадии проводят обработку ликвидированного стекла раствором кислоты, при которой

хорошо растворимые компоненты химически нестойкой фазы переходят в раствор [25-27, 1, 13, 15, 23]. На их месте образуются полости в виде разветвленной системы пор. Стекла, полученные в результате сквозного выщелачивания двухфазных стекол (ДФС) в растворах кислот, называют микропористыми (МИП) в соответствии с терминологией, предложенной Ждановым [28]. Описанная технология позволяет получать ПС со средним размером пор 10 \AA , объемной пористостью от 0,15 до $0,30 \text{ см}^3/\text{см}^3$. МИП ПС обладают показателем преломления 1,15–1,45 [29, 30]. Следует отметить, что по классификации ИЮПАК [31] МИП ПС относят к разряду микро-мезопористых.

Высококремнеземные ПС, получаемые из двухфазных оксидных ЩБС стекол путем сквозного химического травления, имеют следующие преимущества перед другими пористыми материалами [1, 13-15, 32]:

1. термическая, химическая, микробиологическая устойчивость,
2. прозрачность в видимой области спектра,
3. лучевая прочность в сочетании с регулируемыми характеристиками структуры пор нанометрового диапазона,
4. уникальные адсорбционные свойства,
5. стабильные разделительные характеристики при длительной эксплуатации.

Этот уникальный комплекс свойств делает ПС перспективными базовыми матрицами для получения кварцоподобных стекол (КС), а также композиционных материалов с заданными свойствами, которые получают путем введения в поры различных веществ из соответствующего солевого раствора или расплава. КС получают путем спекания ПС (и композиционных материалов) до закрытия пор.

ПС и материалы на их основе находят широкое применение для изготовления оптических и лазерных элементов различного назначения; новых типов разделительных мембран; твердых носителей катализаторов и др. [33-36, 1, 14].

Недостатком ПС является то, что при длительном хранении на воздухе происходит уменьшение удельной поверхности образцов ПС при одновременном росте радиусов пор, что связано с наличием тонкодисперсного «вторичного»

кремнезема в этих стеклах. Этим нельзя пренебрегать при практическом использовании ПС, поскольку изменения структуры со временем вызывают изменения их сорбционных и оптических характеристик.

1.1.1. Физико-химические закономерности получения пористых стекол и формирования их структуры

В ходе получения пористого стекла путем выщелачивания двухфазных ЩБС стекол в растворах кислот в результате разрушения химически нестойкой фазы в освобождающихся ликвационных каналах образуется так называемый вторичный тонкодисперсный гидратированный кремнезем (рисунок 1.1).

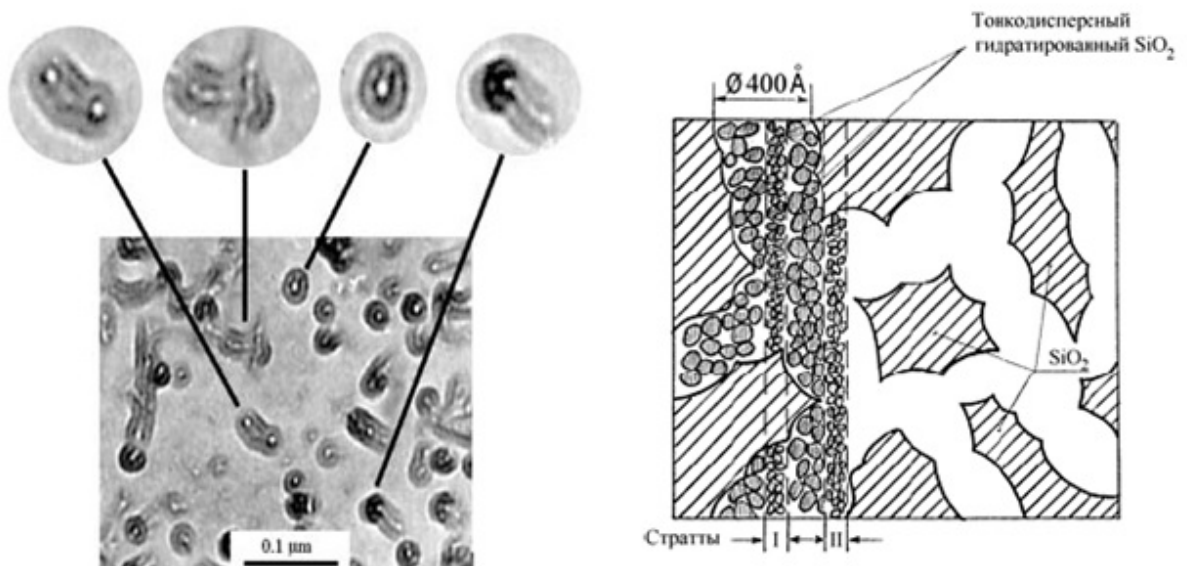


Рисунок 1.1 – Слева. Электронномикроскопическая фотография пористого стекла с увеличенными фрагментами структуры порового пространства [40]. Справа. Схематическое изображение структуры ПС по представлениям С.П. Жданова [33,

От размера и плотности упаковки частиц этого кремнезема зависят размеры пор МИП ПС и его пористость [37-39], которая оказывается значительно меньше, чем объем, занимаемый в стекле химически нестойкой фазой.

В свою очередь структура вторичного кремнезема определяется процессами растворения, полимеризации и гелеобразования SiO_2 , входящего в состав химически нестойкой фазы стекла, на которые оказывают влияние ряд факторов, таких, как состав исходного ЩБС стекла, pH выщелачивающего раствора, температура, вид аниона, концентрация частиц коллоидного кремнезема и т.д. [41, 14].

Следует отметить, что согласно представлениям С.П. Жданова компоненты химически нестойкой фазы полностью переходят в раствор в процессе выщелачивания, включая и SiO_2 , который затем может отлагаться в виде геля внутри порового пространства. Существует иная точка зрения Д.П. Добычина с сотрудниками [42, 15] о том, что разрушение нестойкой фазы может идти не полностью и наряду с образующимся кремнегелем часть кремнезема остается в поровом пространстве в виде неразрушенных силоксановых связей. В [43] показано, что оба рассматриваемых механизма обоснованы и их реализация зависит при прочих равных условиях от состава ЩБС стекла и режима его тепловой обработки. Таким образом, важную роль в формировании пор МИП ПС играет гелеобразование вторичного кремнезема. В результате этого происходит образование страт внутри порового пространства (рисунок 1.1) – периодических зон с повышенной концентрацией тонкодисперсионного кремнезема [44, 45, 42, обзоры в 14, 15, 41]. Страты обычно располагаются параллельно поверхности раздела проработанного и непроработанного кислотой участков образца. Возникновение кремнеземных осадков в порах может замедлять выщелачивание стекла. Помимо страт в центральной области ПС может образоваться область с повышенной концентрацией кремнезема при условии подвода кислоты к поверхности образца со всех сторон [46], что приводит к градиенту показателя преломления по толщине образца [30].

1.1.2. Общие представления о процессах, происходящих при спекании пористых стекол

Спекание ПС в электрической печи. Спекание (высокотемпературная обработка в электрической печи) ПС имеет свою особенность, обусловленную их губчато-корпускулярной структурой, а именно, тем, что в ПС меньшие по размеру поры, образованные зазорами между частицами вторичного кремнезема, находятся в пространстве макропор, образованных за счет удаления растворимых компонентов и освобождения ликвационных каналов [14, 38, 39].

Физико-химические модели спекания пористых материалов были предложены Шерером [47], в одной из которых для анализа используется распределение пор двух видов. Большие поры рассматриваются как пустоты, окруженные матрицей (смесь больших и малых пор), которая сжимается относительно быстро и поэтому сдавливает большие поры. Каждая малая пора окружена средой, которая сжимается относительно медленно, вызывая растяжение поры. Так как среда в этих случаях одна и та же, для композиционного материала в соответствии с этой моделью может быть рассчитана скорость деформации для уплотнения и определены напряжения в больших и меньших порах. Другая модель учитывает влияние включений и неоднородностей и представляет пористый материал как составляющие его сферы с ядрами и покрытием (оболочкой). Эта модель может представлять интерес при рассмотрении спекания композиционных материалов.

Особенности процесса спекания ПС обусловлены химическим состоянием внутренней поверхности пор, а также вязкостью кремнеземного каркаса [48 -52, 2]. Поверхность пор высококремнеземных ПС в водных растворах гидратирована и содержит силанольные группы [53]. Помимо силанольных групп, на поверхности пор ПС обнаруживаются кислотные центры [54], которые связаны с наличием в ПС примеси B_2O_3 (см. обзоры в [49, 55]). В процессе спекания ПС по

мере повышения температуры происходит конденсация гидроксильных групп на поверхности стенок пор и частиц вторичного кремнезема с образованием силоксановых связей и с выделением воды.

Рассмотрим процесс спекания ПС более подробно в соответствии с [14, 48-51] (см., например, рисунок 1.2 по данным [49]).

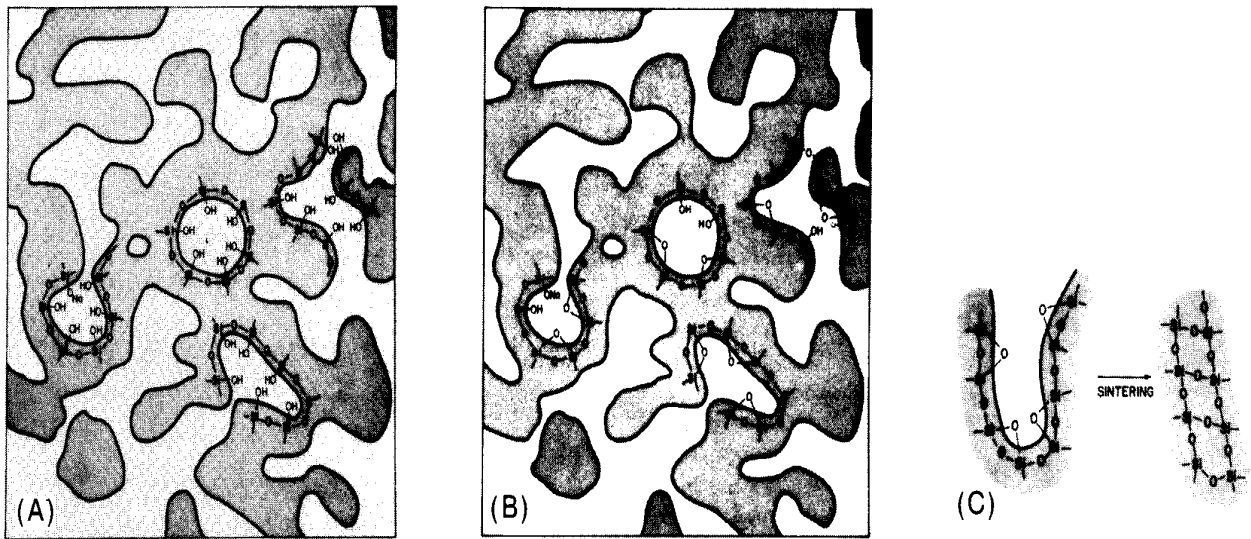


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение структуры поверхности стенок пор пористого стекла после удаления физически адсорбированной воды (А) и после термической дегидратации (В). (С) – схема, иллюстрирующая процесс разрыва силоксановых мостиков и образования новых при спекании, вызванный смыканием поры в результате вязкого течения [49]

Удаление физически адсорбированной воды, центрами которой являются молекулы воды, связанные с поверхностью ПС, происходит при температурах ≤ 200 °С. Удаление связанной воды, центрами которой являются атомы кислорода силанольных групп и примесные атомы бора, наблюдается в области температур 200–600 °С. В низкотемпературном интервале 300–600 °С происходит усадка (сжатие) ПС, обусловленная дегидроксилированием поверхности и перегруппировкой (спеканием) частиц вторичного кремнезема, сопровождаемой переконденсацией пор. Размягчение кремнеземного каркаса ПС и

дегидроксилирование связанных силанольных групп происходит в высокотемпературном интервале 600–800 °С. Дальнейшее повышение температуры сопровождается необратимым дегидроксилированием и конденсацией силанольных групп, расположенных на поверхности соседних стенок пор, что приводит к схлопыванию пор и получению монолитного кварцоидного стекла (КС).

Способ получения кварцоидных стекол, разработанный Худом и Нордбергом [56, 57], был запатентован американской фирмой «Корнинг» (CORNING). Эта фирма выпускает такие стекла под промышленным названием «викор» (VYCOR). Очень часто это название используется как общее название высококремнеземных стекол, полученных по технологии, состоящей в нагревании МИП стекол до температур, вызывающих смыкание пор, усадку изделия и превращение пористого стекла в прозрачное высококремнеземное стекло, по свойствам близкое к кварцевому стеклу. Температуры спекания, рекомендованные в патентах Худа и Нордберга, составляли 900–1100 °С. Позднее авторами [58, 2, 13] было показано, что при введении в ПС компонентов, повышающих вязкость каркаса (например, Al_2O_3), схлопывание пор в ПС происходит при более высоких температурах. Например, в [58] исходные МИП стекла пропитывали 0.4–2.0 М водным раствором азотнокислого алюминия при температуре 20–60 °С в течение 0.5–200.0 часов. Затем проводили сушку стекол при температуре 100–150 °С и спекание при температуре 1150–1250 °С. Авторы [58] для получения КС использовали базовые натриевоборосиликатные стекла состава (мас. %): 1) 67,5 SiO_2 , 8,5 Na_2O , 24,0 B_2O_3 ; 2) 70,0 SiO_2 , 7,0 Na_2O , 23,0 B_2O_3 ; 3) 71,0 SiO_2 , 5,3 Na_2O , 23,4 B_2O_3 , 0,3 Al_2O_3 .

Стекла «викор» изготавливают из высокосортных боросиликатных стекол, содержащих около 75 % SiO_2 [59]. В процессе спекания силикатная основа сжимается приблизительно на 28 % в объеме и на 14 % в длину. Полученное таким образом кварцоидное стекло «викор» абсолютно прозрачно, содержит (мас.

%) : 96,3 SiO₂, 2,9 B₂O₃, 0.4 Al₂O₃, 0.02 Na₂O, 0.02 K₂O и по химическим и термическим свойствам близко к кварцевому стеклу [59].

Вследствие наличия примесей (B₂O₃, R₂O) и гидроксильных групп в КС его кристаллизационная способность намного ниже, чем у чистого кварцевого стекла [59]. Основными отличиями свойств кварцоидного стекла от свойств кварцевого стекла являются меньшая вязкость, большая величина диэлектрических потерь и удельной электропроводности.

Спекание ПС при воздействии лазерного излучения. Практический интерес к процессу спекания пористого стекла, помимо создания массивных КС, обусловлен тем, что в результате локального спекания подложек из ПС при воздействии лазерного излучения в них можно формировать различные микрооптические элементы (МОЭ) для интегрально-оптических систем [60-62, 19, 52]. Лазерная технология, в частности, основана на локальном термоуплотнении ПС под действием излучения СО₂ лазера с $\lambda = 10.6$ мкм, относящейся к области фундаментального поглощения стекла. Направленный выбор условий изготовления ПС (состав исходного стекла, режимы его тепловой и химической обработок, а также тепловая предыстория ПС) и конфигурации образца дает возможность управления пространственным распределением пор ПС, а также характеристиками каркаса ПС, и, вследствие этого, их оптическими свойствами [63, 64], что, в свою очередь, позволяет получать МОЭ с заданными характеристиками [65-67, 34, 61].

Следует отметить, что технология термоуплотнения ПС лазерным излучением была разработана в 80-х годах прошлого столетия в СПб ГУ ИТМО совместно с сотрудниками ИХС РАН [19, 29, 52]. Позднее были изучены характеристики ПС до и после лазерного воздействия [29, 32, 34, 50, 51, 61, 62, 65]. В качестве подложек использовались пластины ПС толщиной 1,0–2,0 мм из двухфазного стекла марки 8/70, которые обладают высокой прозрачностью в видимом диапазоне спектра [68, 69, 64].

Отличие спекания ПС в электрической печи от спекания, которое происходит при воздействии локального лазерного излучения, заключается в том, что в первом случае, весь образец нагревается полностью и равномерно. Во втором случае спекание стекла происходит локально (что ограничено сечением лазерного пучка) и процесс начинается с поверхности, а затем граница спекания продвигается в глубь образца. Это приводит к значительному ускорению процесса спекания ПС [70, 29].

В то же время по существующим представлениям, спекание ПС при лазерном нагревании происходит при тех же температурах, что и спекание в электрической печи, а свойства спеченного при лазерном нагревании стекла практически не отличаются от свойств стекла, спеченного в печи [29, 50, 61]. В связи с этим есть основания полагать, что судить о структурных преобразованиях в ПС при локальном лазерном воздействии можно по изменению структуры стекла и изменению его оптических свойств, происходящих во всем объеме образца ПС при его нагревании в печи.

Необходимо отметить, что наличие характерной для ПС разветвленной системы пор [13, 33, 34, 37] при длительной эксплуатации или хранении подложек с МОЭ различного назначения приводит к уменьшению пропускания подложек ПС в видимом диапазоне спектра и изменению цвета подложек ПС (пожелтению и почернению). По аналогии с пористым кремнием [71] это обусловлено адсорбцией в порах различных химических соединений, в том числе, углерод-содержащих, из воздуха. Для устранения изменения цвета подложек ПС с МОЭ и увеличения пропускания ПС необходимо подвергать их периодической термической обработке [72, 62].

1.2. Серебросодержащие фотохромные стеклообразные материалы

1.2.1. Общие представления о явлениях фотохромизма и плазмонного резонанса в серебросодержащих материалах

Фотохромизм. Известно, что фотохромизм – это обратимое изменение окраски (оптической плотности) вещества, происходящее хотя бы в одном направлении под действием электромагнитного излучения светового диапазона.

Схематично фотохимическая реакция может быть записана следующим образом [73]:



где A и B – стабильное и метастабильное состояние вещества соответственно.

Для фотохромных превращений существенно только, чтобы вещество в этих состояниях имело различия в спектрах поглощения, а в состоянии B имело полосы поглощения в видимой части спектра. Возвращение в исходное (стабильное) состояние может происходить как спонтанно в результате термической реакции, так и под действием излучения с длиной волны, соответствующей фотоиндуцированной полосе поглощения вещества в метастабильном состоянии.

Фотохромный эффект состоит в следующем [74]. Некоторые химические вещества изменяют свою окраску под действием излучения в видимой или ультрафиолетовой области. В отличие от обычного выцветания красок этот эффект обратим. Первоначальная окраска или отсутствие таковой восстанавливается через некоторое время в темноте, под действием излучения другой частоты или при нагревании. Но наведенную окраску можно и сохранить

сколь угодно долго при специальной обработке материала (охлаждение, обработка газами).

Некоторые из фотохромных стекол при более длинноволновом облучении (видимый и ближний ИК) не темнеют, а, наоборот, обесцвечиваются и притом быстрее, чем в темноте. Если облучать фотохромные стекла ФХС только УФ светом, то они темнеют в большей степени, чем при одновременном облучении УФ и видимым светом. Длительность обесцвечивания в темноте зависит от состава, предыдущей тепловой обработки и температуры стекла [75].

Ниже на примере серебро-содержащих материалов (в присутствии или без сенсibilизаторов) приведены типичные химические реакции, которые происходят при их активации излучением (потемнение) и релаксации (обесцвечивание) [73, 74, 76-79]:



Скорость окрашивания и интенсивность окраски зависят не только от структуры молекул самого фотохромного соединения, но и от среды, в которую оно может быть введено (стекло, керамика, пластмасса и др.).

Плазмонный резонанс. Свойства поверхностных электромагнитных волн (поверхностных плазмонов), распространяющихся вдоль границы проводника с диэлектриком, описаны в [80, 81-83].

Локализованный поверхностный плазмон присутствует в мелких металлических частицах (наночастицах), таких как золото или серебро [83, 84, 4]. При достаточно малых размерах частиц (диаметр частицы меньше длины волны входящего электромагнитного излучения), она может быть рассмотрена как колеблющийся диполь. Поглощенная энергия электромагнитного излучения может существенно нагревать наночастицы [85].

Существует множество устройств и элементов, основанных на использовании поверхностных плазмонов, например, биосенсоры, плазмонные волноводы и разветвители и др. [83, 86].

Более подробные сведения о ППР серебра приведены в Главе 3, раздел 3.1.2 при анализе экспериментальных результатов исследования спектрально-оптических свойств серебросодержащих НКМ, синтезированных на основе матриц из ПС.

1.2.2. Фоточувствительные стекла

Класс фоточувствительных стекол очень широк. Мы органичимся рассмотрением фоточувствительных силикатных стекол, активным компонентом которых является серебро. Специалисты выделяют несколько типов стекол такого рода, которые объединяет один способ получения – варка из шихты. В частности, к ним относятся фотохромные стекла (ФХС) [5, 73, 74, 87-95] и фототерморефрактивные стекла (ФТР) [6, 96-99], которые являются более близкими по своему составу и фотохромным свойствам к материалам, синтезированным и исследованным в диссертационной работе.

1.2.2.1 Фотохромные стекла, полученные методом варки из шихты

Фотохромные стекла изменяют окраску под действием излучения [73]. У типичных ФХС светочувствительным компонентом обычно является хлорид серебра AgCl в присутствии примесного количества оксида меди Cu_2O [95]. При освещении таких ФХС в результате химической реакции выделяется атомарное серебро (см. уравнения 1.2 – 1.5), что приводит к потемнению стекла. В отсутствие освещения протекает процесс релаксации. В последнее время распространение получили галоидомедные ФХС [89-94].

В [73] было отмечено, что фотохромными свойствами обладают кристаллы неорганических веществ со сравнительно широкой запрещенной зоной (6–12 эВ) и имеющие определенное количество либо собственных дефектов, либо примесей. В то же время в стеклах по сравнению с кристаллами сравнительно высока растворимость активаторов (сенсibilизаторов), многие из которых могут выступать в роли доноров электронов.

Существует два класса ФХС. К первому классу относятся гомогенные фотохромные стекла, носителем фотохимических свойств которых является решетка основного стекла, сенсibilизированная теми или иными активаторами [73]. Ко второму классу относятся гетерофазные ФХС, состоящие из матричного стекла (как правило, натриево-алюмоборосиликатного) и мелкодисперсной светочувствительной фазы, имеющей кристаллическое строение [73, 74], например, микрокристаллы галогенидов серебра или меди со средним размером ~ 10 нм и расстоянием между ними ~ 60 нм [100]. Средний радиус светочувствительных частиц в фотохромных стеклах находится в пределах $2.5 \leq r_0 \leq 15$ нм. Стекла со средним радиусом частиц меньше 2.5 нм еще не обладают заметными фотохромными свойствами, при $r_0 \geq 15$ нм необлученные стекла получают опаловыми [см. обзор в 73, 101].

В результате низкотемпературной обработки светочувствительная фаза выделяется из матричного стекла. Варьируя режим термообработки, можно изменять в широких пределах как концентрацию выделяющейся фазы, так и средний размер кристаллов [73].

Известно, что фотохромные свойства у ФХС появляются только после вторичной термической обработки [73, 99]. При этом галоидное серебро оказывается вытесненным в поверхностные слои каплеобразной фазы и, кристаллизуясь, образует оболочку вокруг нее (см. обзор в [101]).

Под действием УФ или коротковолнового излучения видимого диапазона в гетерогенных ФХС наводится добавочное поглощение, занимающее всю видимую часть спектра с максимумом в области 500–600 нм с полушириной 150–200 нм [73, 100] (рисунок 1.3). Появление добавочного поглощения связывают с

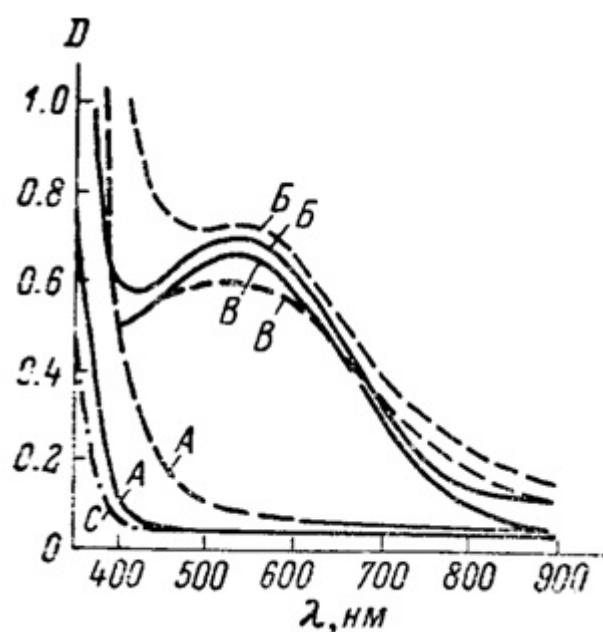


Рисунок 1.3 – Спектральные кривые поглощения до (А) и после (Б) облучения и добавочного поглощения (В) ФХС, активированных кристаллами AgCl (сплошные кривые) и AgCl (Br) (штриховые). С – поглощение матричного стекла [73]

протеканием фотохимических реакций типа (1.1-1.8), приводящих к образованию центров окраски, которые в данном случае представлены частицами металлического серебра (Ag^0).

Следует отметить, что под действием коротковолнового УФ излучения ($\lambda < 254$ нм) почти во всех бесцветных неорганических стеклах наводятся широкие полосы добавочного поглощения (см. обзор в [73]). Это добавочное поглощение исчезает при нагревании или при воздействии светом в фотоиндуцированные полосы поглощения.

В литературе приводятся данные о галоидосеребряных ФХС состава (мас. %): 75 SiO_2 , 17 Na_2O , 3 Al_2O_3 и 5 CaO , 0.02 Ag , которые были получены из смеси порошков SiO_2 , Na_2CO_3 , $Al(OH)_3$, $CaCO_3$ и $AgNO_3$ в результате их размягчения в платиновом тигле при 1450 °С в течение 4 ч в воздушной атмосфере [102]. Составы типичных галоидосеребряных ФХС по данным [75] приведены в таблице 1.1. Видно, что среднее содержание серебра составляет десятые доли процента.

Таблица 1.1 – Составы типичных серебросодержащих фотохромных стекол [75]

Компоненты	Содержание в мас. % для разных составов				
	1	2	3	4	5
SiO_2	60,1	60,3	59,6	59,8	62,8
Na_2O	10,1	10,0	10,0	10,0	10,9
Al_2O_3	9,5	9,5	9,5	9,5	10,0
B_2O_3	20,0	20,0	20,0	20,0	15,9
Ag	0,40	0,24	0,58	0,70	0,38
Br	0,17	0,28	–	0,09	–
Cl	0,10	–	0,31	0,16	1,7
F	0,84	0,80	0,94	0,85	2,5
CuO	–	–	–	–	0,016

В настоящее время исследования проводятся в основном на двух типах стекол: галоидосеребряных [76, 78, 87, 88, 102] и галоидомедных [89-94]. Последние представляют собой гетерогенные системы, состоящие из матричного стекла и распределенных в нем светочувствительных кристаллов CuCl со средним размером $\sim 100 \text{ \AA}$ [90]. Микрокристаллы CuCl выделяются в таком стекле в результате соответствующей термообработки. Отличительной чертой галоидомедных ФХС является отсутствие оптического обесцвечивания, низкие скорости термического обесцвечивания и некоторые особенности спектральной фоточувствительности, состоящие в том, что после УФ активации фоточувствительность этих стекол к видимому свету возрастает [90].

ФХС, полученными разными методами, имеют широкий диапазон применения. Их используют в качестве материала для создания планарных волноводов, перезаписываемой голографической и оптической памяти высокой плотности, адаптивных пространственных фильтров и др. [102-106, 5].

1.2.2.2. Фототерморефрактивные стекла

Еще одним представителем класса фоточувствительных стекол являются ФТР стекла [6, 96 - 98], имеющие сложный состав, например, стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NaF}-\text{NaCl}$ с добавками (мас. %): 0.02 CeO_2 , 0.47 Ag_2O , 0.1 Sb_2O_3 . Такие стекла синтезируют в платиновых тиглях при температуре 1500 °С с перемешиванием расплава платиновой мешалкой в воздушной атмосфере с последующим отжигом при температуре 490 °С (1 °С /мин.) [96].

В основе формирования ФТР стекол лежит процесс фото-термоиндуцированной кристаллизации стекла (рисунок 1.4), который заключается в следующем [97]. Воздействие УФ излучения на ФТР стекло, содержащие добавки церия, приводит к образованию в нем центров кристаллизации в виде коллоидных

частиц серебра. Термообработка вызывает рост микро- и нанокристаллов фторидов натрия на этих центрах. Это приводит к появлению дополнительных полос поглощения и изменению показателя преломления в облученной области. Изменение поглощения и показателя преломления лежит в основе записи объемных фазовых голограмм в ФТР стеклах.

Спектры оптической плотности ФТР стекол (см., например, рисунок 1.5) показывают, что после УФ облучения и термической обработки при $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 ч наблюдается двухполосный спектр поглощения с максимумами при 440 и 530 нм (рисунок 1.5, кривая 1), а у стекла, термообработанного в течение 50 ч, (рисунок 1.5, кривая 2) имеется полоса поглощения при 475 нм [98]. Это связано с тем, что УФ облучение и термообработка приводят к образованию наночастиц или тонкого слоя металлического серебра на поверхности нанокристаллов AgBr, то есть происходит образование структур «ядро-оболочка».

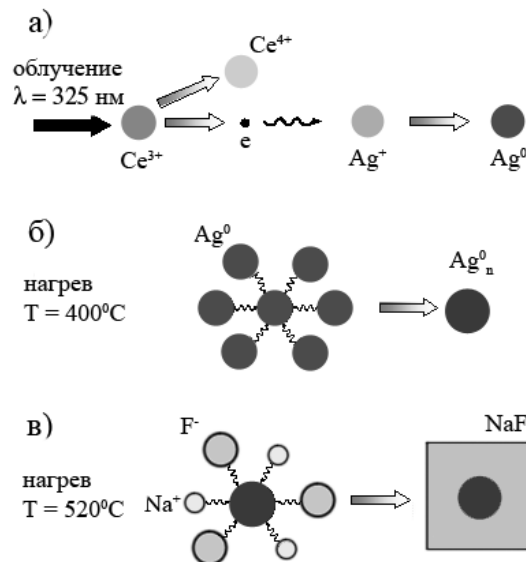


Рисунок 1.4 – Процесс фото-термо-индуцированной кристаллизации стекла: фотоионизация церия УФ излучением с образованием свободных электронов, захват электронов ионами серебра и образование атомарного серебра; б) образование коллоидного серебра при нагревании облученного стекла ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$); в) рост микрокристаллов NaF на коллоидных центрах при $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ [97]

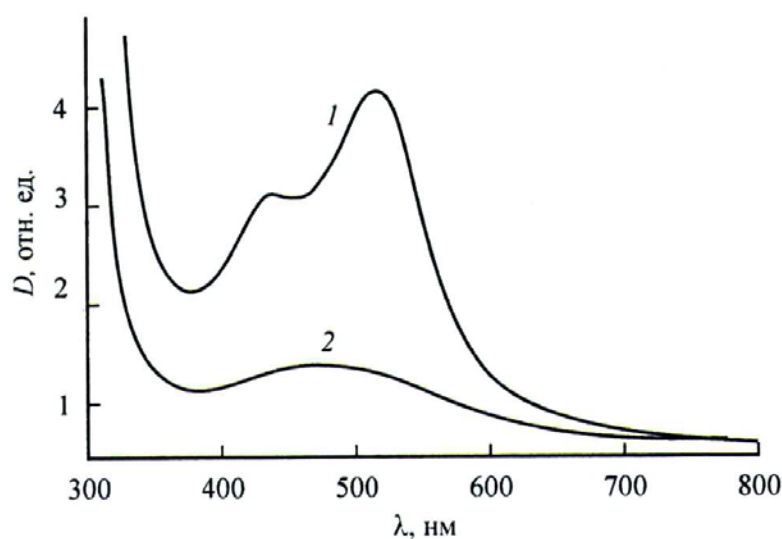


Рисунок 1.5 – Спектры оптической плотности ФТР стекол, облученных УФ излучением лампы ОКН-11М и обработанных при 650 °С различное время (ч): 10, толщина 2 мм (1); 50, толщина 0.5 мм (2) [98]

Следует отметить, что уже после первого цикла термообработки проявляется слабо выраженная полоса поглощения, характерная для плазмонного резонанса наночастиц серебра (рисунка 1.6).

Спектральное положение максимума полосы при ~ 447 нм смещено относительно типичного для наночастиц серебра значения 405–420 нм, что может говорить о том, что частицы серебра формируются с диэлектрической оболочкой, показатель преломления которой выше, чем показатель преломления стекла [107].

Основными механизмами, определяющими кинетику образования и роста наночастиц серебра при термообработке после УФ облучения в ФТР стеклах является передача электронов от фотовозбужденных электронов церия (Ce^{3+}) ионам Ag^+ с образованием нейтральных атомов серебра. При низкой температуре происходит образование кластеров серебра, состоящих из 2–5 атомов, и захват термоиндуцированных электронов ионами Sb^{5+} с образованием заряженного комплекса $(\text{Sb}^{5+})^-$, который способен удерживать электрон до высоких температур [107].

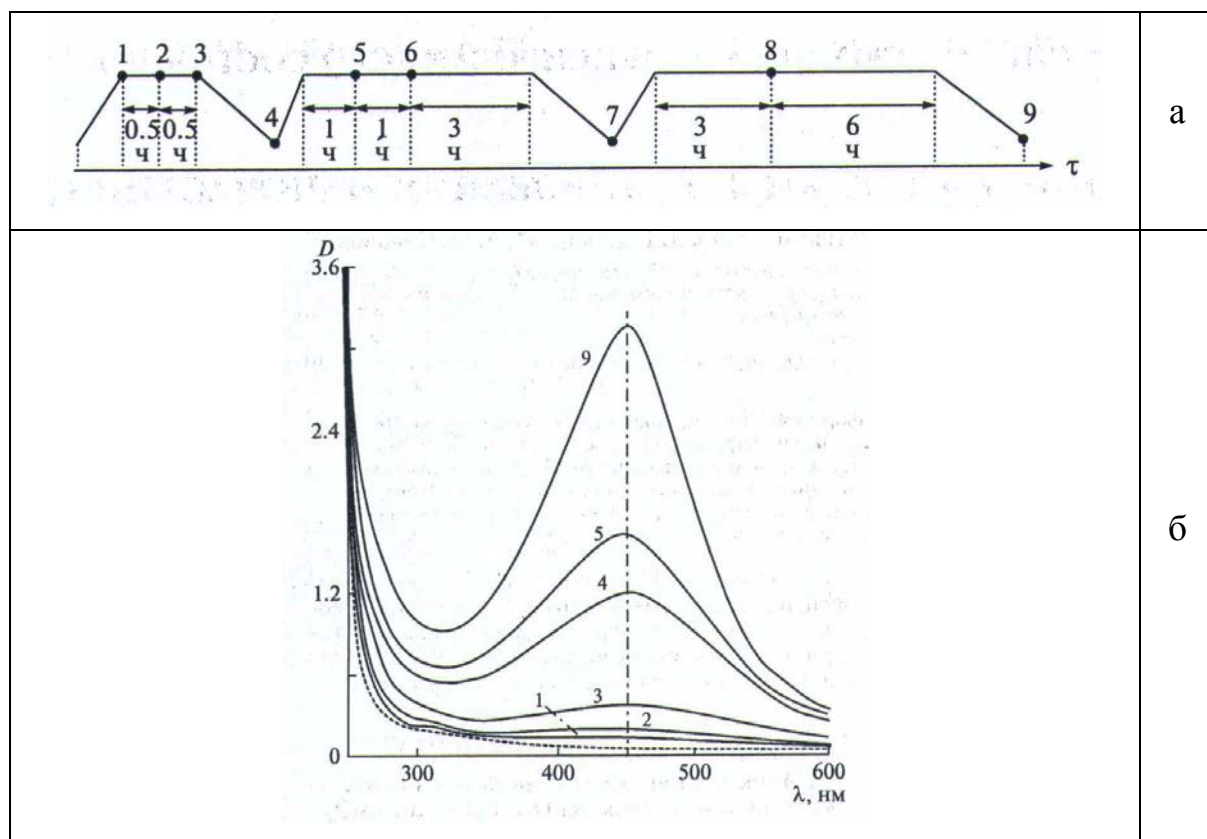


Рисунок 1.6 – а) Режим термообработки ФТР стекол. Цифры вверх соответствуют номеру измерений спектра оптической плотности (кривая б); б) спектральные зависимости оптической плотности ФТР стекла после УФ облучения (с экспозицией 5 с) от времени термообработки при 500 °С. Штрихпунктир – спектральное положение максимума плазмонной полосы поглощения. Цифры у кривых соответствуют номеру измерений спектра оптической плотности на графике режима термообработки (кривая а) [107].

При дальнейшей термообработке происходит термическое разрушение комплекса $(Sb^{5+})^-$, захват освободившегося электрона ионами серебра и термодиффузия атомов серебра к образовавшимся ранее серебряным кластерам с образованием более крупных наночастиц. Для ФТР стекол, подвергнутых электронному облучению и термообработке, характерно, что на начальных стадиях термообработки плазмонный резонанс наночастиц серебра возникает при $\sim 390\text{--}400$ нм, а с увеличением длительности термообработки происходит сдвиг максимума плазмонной полосы поглощения на $\sim 440\text{--}450$ нм. С увеличением

времени термообработки после УФ облучения происходит монотонное увеличение амплитуды плазмонной полосы поглощения, что указывает на увеличение размера наночастиц серебра.

1.2.2.3 Фотохромные пористые и кварцоидные стекла на основе пористых стекол

Кроме фотохромных стекол, получаемых методом варки из шихты, существуют также фотохромные стекла на основе пористых стекол. Их получают путем пропитки ПС в водных растворах солей (в несколько стадий) с промежуточными сушками. Например, авторы [4] для образования AgI фазы в ПС осуществляли его двухстадийную обработку, в ходе которой проводится пропитка ПС раствором AgNO_3 и его фотолиз при воздействии УФ излучения до образования наночастиц серебра с их последующим иодированием для формирования нанокристаллов иодида серебра (рисунок 1.7). В свою очередь нанокристаллы AgI могут быть подвергнуты фотолизу при УФ облучении и таким образом происходит формирование гибридных ”плазмон-экситонных“ наноструктур (рисунок 1.8). Такие светочувствительные стекла можно назвать фотохромными пористыми стеклами (ФПС), поскольку спекание до смыкания пор не проводилось.

Показано, что плазмонные полосы поглощения наночастиц серебра проявляются в спектральном интервале 350–500 нм (рисунок 1.7, кривая 1) в результате фотолиза AgNO_3 при воздействии УФ излучения [4]. После иодирования стекла (вторая стадия) на спектре оптической плотности (рисунок 1.7, кривая 2) исчезает плазмонный пик поглощения и появляются экситонные пики поглощения иодида серебра при 330–340 нм (слабый) и 425 нм (на краю фундаментальной полосы поглощения AgI).

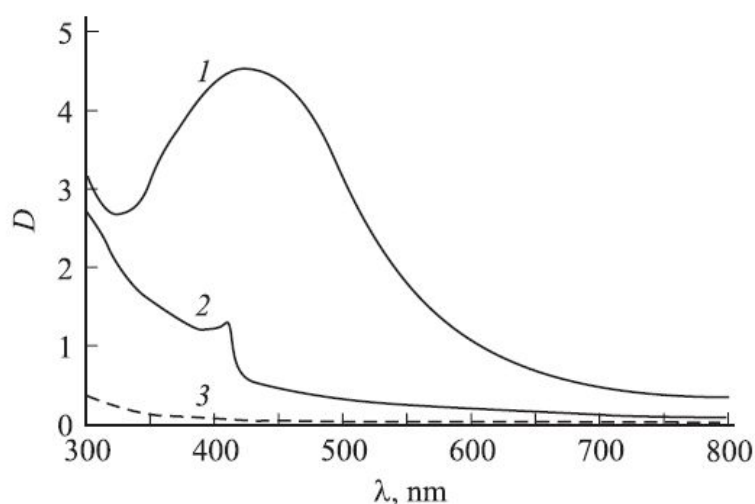


Рисунок 1.7 – Спектры оптической плотности нанопористых силикатных стекол с наночастицами серебра (1) и нанопористых силикатных стекол с наночастицами иодида серебра (2), 3 – исходный спектр нанопористых силикатных стекол.

Концентрация AgNO_3 1 вес.% [4]

На рисунке 1.8, *a* показаны спектры оптической плотности нанопористых силикатных стекол с AgI до и после УФ облучения в течение 30 мин. Разностные спектры оптической плотности нанопористых силикатных стекол с AgI после УФ-облучения в течение различных интервалов времени показаны на рисунке 1.8, *b*.

Из рисунка 1.8 видно, что после УФ облучения экситонная полоса поглощения сохраняется с появлением новой широкой полосы поглощения в интервале 350–600 нм, которая связана с плазмонными резонансами фотолитических наночастиц металлического серебра. Помимо этого в интервале 405–430 нм (рисунок 1.8, *b*) происходит спектральное уширение, сдвиг, уменьшение амплитуды и деформация экситонной полосы поглощения AgI , что возникает в результате выделения наночастиц серебра на поверхности нанокристаллов AgI .

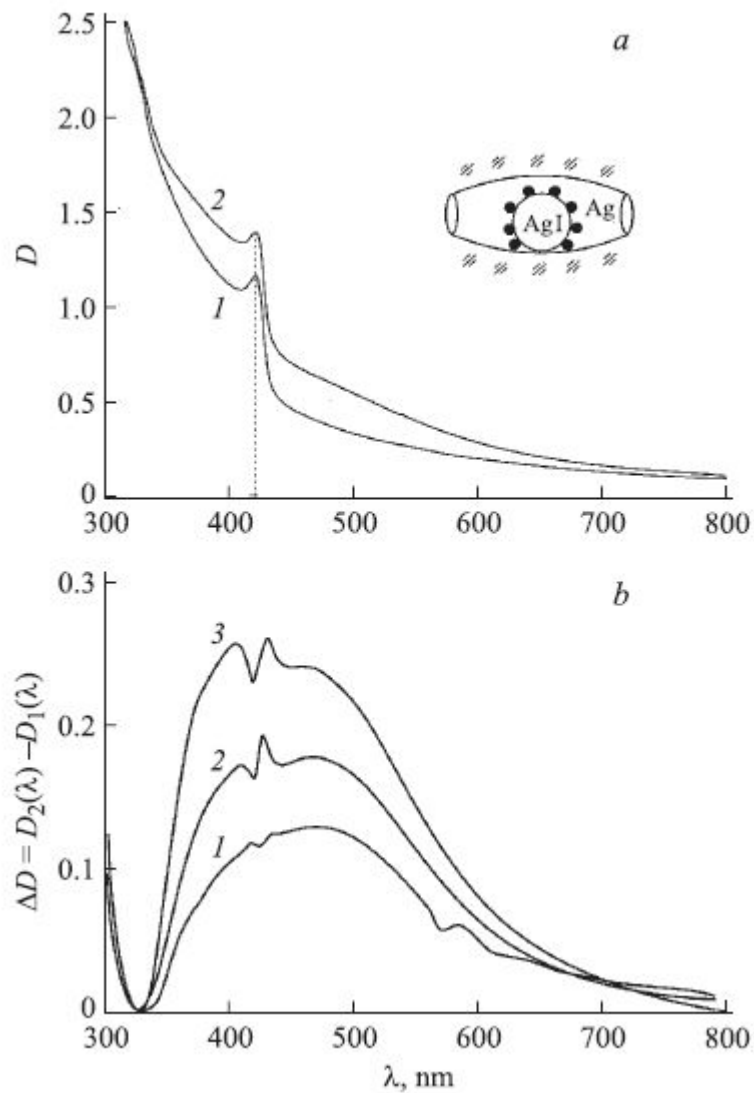


Рисунок 1.8 – а) Спектры оптической плотности нанопористых силикатных стекол с AgI до (1) и после (2) УФ облучения (время облучения – $\tau = 30$ мин); б) разностные спектры оптической плотности после УФ-облучения в течение 10 (1), 20 (2) и 30 мин (3). На вставке – модельное представление гибридной «плазмон-экситонной» наноструктуры в поре стекла [4]

Интерес представляет фотохромное высококремнеземное (кварцoidное) стекло (ФХКС) [16, 108], обладающее такими качествами, как твердость, высокая однородность, химическая и термическая устойчивость, воспроизводимость характеристик, постоянство оптических свойств в течение длительного времени при относительно низкой стоимости.

Рассмотрим имеющиеся сведения о такого рода стеклах подробнее, поскольку технологические основы их получения использованы в настоящей работе для создания материалов с плазмонными структурами.

Работа [109] является одной из первых, в которой было предложено использовать ПС в качестве матриц для введения фоточувствительных соединений с последующим спеканием ФПС до получения монолитного ФХКС. Авторы пропитывали ПС расплавами солей, таких, как AgCl , AgNO_3 , Ag_2SO_4 , NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 и KCl . После нагревания пропитанного стекла при 400–800 °С в течение 10–120 мин получался прозрачный фоточувствительный материал.

В работе [16] было получено ФХКС, активированное галогенидами серебра, технология изготовления которого заключалась в следующем. Исходные ЩБС стекла состава (мас. %): 68,0 SiO_2 , 7,8 Na_2O , 24,2 B_2O_3 подвергают термической обработке при 550 °С в течение 144 ч, а затем сквозному выщелачиванию в 0,1 N растворе HCl при 50 °С, промыванию в дистиллированной воде в течение 48 ч и сушке при 110 °С в течение 30 мин. В результате получают МИП ПС (образцы размером 25x15x2 мм), которые пропитывают водным раствором состава (мас. %):

1. 5–20 AgNO_3 , 0,5–1,5 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ при комнатной температуре в течение 5–7 ч;
2. 4–30 NH_4Cl и 3,5–30 KCl при 50 °С в течение 30–45 мин.

После пропитки образцы высушивают при 110 °С и спекают до температуры 960 °С, получая в результате прозрачные монолитные ФХКС, которые затем шлифуют и полируют до толщины 0,5 мм. Полученные ФХКС светочувствительны в области длин волн 250–370 нм.

Авторы более поздних работ [16-18, 108, 110-113] пропитывали МИП стекло сначала водными растворами нитратов серебра и меди, а затем растворами галогенидов с последующей высокотемпературной тепловой обработкой пропитанного ПС для получения монолитного ФХКС. В работе [108] сообщалось о применении в качестве сенсibilизатора, кроме меди, еще и кадмия.

Образцы ФХКС содержат высокую концентрацию светочувствительной фазы, превосходящую таковую в ФХС, синтезированных из шихты [16- 18]. Существенно, что при этом отсутствуют безвозвратные потери серебра, связанные с улетучиванием и достигающие 30–50 % при варке ФХС из шихты.

Авторам работ [16 - 18, 110] удалось получить ФХКС с высокой степенью потемнения: на толщинах не более 1 мм величина добавочной оптической плотности составляет 1.5–2 единицы. Высокая степень потемнения при малых толщинах образцов обеспечивает высокую разрешающую способность материала (более 2000 лин./мм). Высокое содержание кремнезема (> 95 %) гарантирует их повышенную прозрачность и светочувствительность в коротковолновой области УФ излучения. Скорость термического обесцвечивания таких материалов при комнатной температуре близка к нулю. При повышении температуры до 120 °С обычные ФХС быстро обесцвечиваются. В зависимости от условий получения ФХКС критерий их термической релаксации может изменяться от 1–2 до 30–40 % [18, 110]. Улучшение фотохимических свойств ФХКС может быть достигнуто за счет введения в пропитывающий раствор калия [110].

Такие свойства ФХКС как высокая прозрачность, светочувствительность, высокая степень потемнения делают их пригодными для оптического приборостроения (высокочувствительные светофильтры с переменным светопропусканием для микрообъективов), фиксации и хранения изображения (голография), а благодаря возникновению поверхностного плазмонного резонанса при поглощении света наночастицами металлического серебра, заключенными в диэлектрическую матрицу, для применения в нанобиотехнологиях, сенсорике, фотонике и плазмонике (см. обзоры в [1, 2, 15, 106]).

1.3. Висмутсодержащие люминесцентные стеклообразные материалы

Известны различные способы получения стеклообразных оптических материалов с люминесцентными свойствами с помощью широко распространенных методов закалки расплава (варка из шихты) [114, 115] либо осаждения из газовой фазы (методы модифицированного химического парофазного осаждения (Modified Chemical Vapor Deposition - MCVD) и внешнего парофазного осаждения (Outside Vapor Deposition - OVD) [116-118]. Суть этих способов сводится к синтезу легированных активным веществом стекол разных составов, например, кварцевых стекол; оксидных стекол на основе SiO_2 , B_2O_3 , $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$. В качестве легирующей добавки главным образом используются редкоземельные элементы.

Однако эти способы имеют недостатки. Так, при синтезе многокомпонентных стекол, для которых характерны склонность к фазовому разделению/кристаллизации и присутствие компонентов с повышенной летучестью, а также при синтезе кварцевых стекол классическим способом варки из шихты возникают сложности обеспечения высокой степени химической и фазовой чистоты. Также сложной задачей является реализация равномерного распределения легирующих добавок в заготовках волоконного световода в процессе осаждения из газовой фазы.

Помимо недостатков технического характера существуют и другие. Например, для материалов с редкоземельными ионами оказываются недоступными некоторые важные в практическом отношении диапазоны в ИК области спектра. Эту проблему в существенной степени позволяет устранить использование висмута в качестве легирующей добавки вместо редкоземельных элементов [114-120].

Известно, что стекла, легированные висмутом, благодаря наличию в них висмутовых активных центров (ВАЦ), обладают люминесценцией в широком

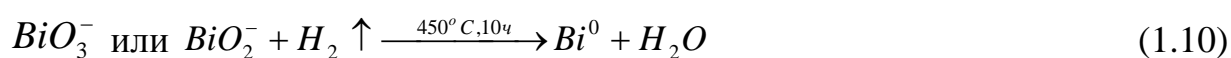
диапазоне длин волн от 1140 – 1550 нм [8-12, 121, 122] (см. разделы 1.2.3 и 1.2.4) и могут быть использованы для создания новых широкополосных перестраиваемых источников излучения, волоконных световодов, лазеров и усилителей, волокон с шириной полосы пропускания от 1,3 до 1,6 мкм, 3D активных микро- и наноразмерных фотонных интегральных схем и т.д. [116, 123-129].

В связи с этим интерес представляет информация о валентно-координационном состоянии висмута в стеклах.

1.3.1. Общие представления о состоянии висмута в стеклах

Структура стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ сильно изменяется при допировании их висмутом [130]. Стекла могут содержать висмут в различном виде, в том числе, в кристаллическом состоянии: оксиды висмута Bi_2O_3 , BiO , металлический Bi , оксидные соединения NaBiO_3 , NaBiO_2 ; Bi_2SiO_5 (рисунки 1.9 и 1.10) [130-132] в зависимости от температуры и атмосферы (воздух, вакуум, кислород, водород, аргон, азот) термообработки.

По литературным данным [21, 130, 132-134] висмут в стеклах может существовать в различных степенях окисления: Bi^{5+} , Bi^{3+} , Bi^{2+} , Bi^+ , Bi^0 (рисунок 1.11). Состояния висмута в более высокой степени окисления (Bi^{5+} , Bi^{3+}) могут быть восстановлены до более низких (Bi^{2+} , Bi^+ , Bi^0) в результате термообработки стекол при более высоких температурах [130, 134 - 136]:



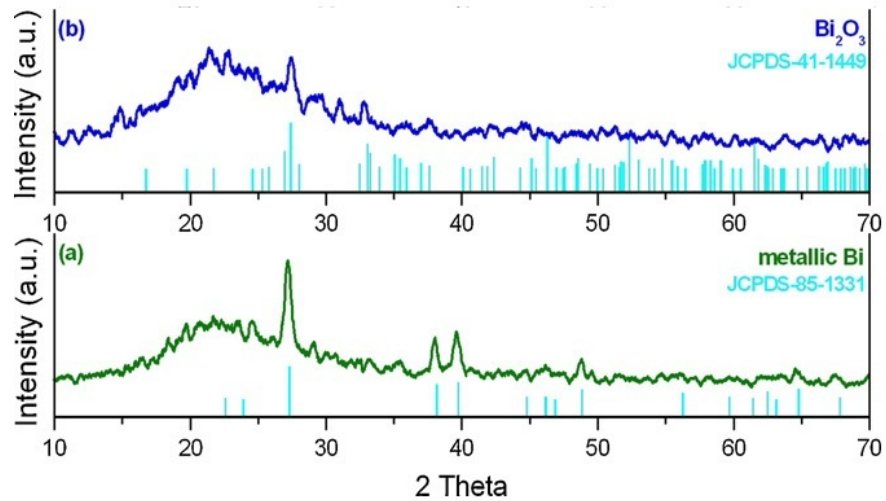


Рисунок 1.9 – Рентгенограммы легированных висмутом $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ стекл, термообработанных при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере водорода (a); кислорода (b) [130]

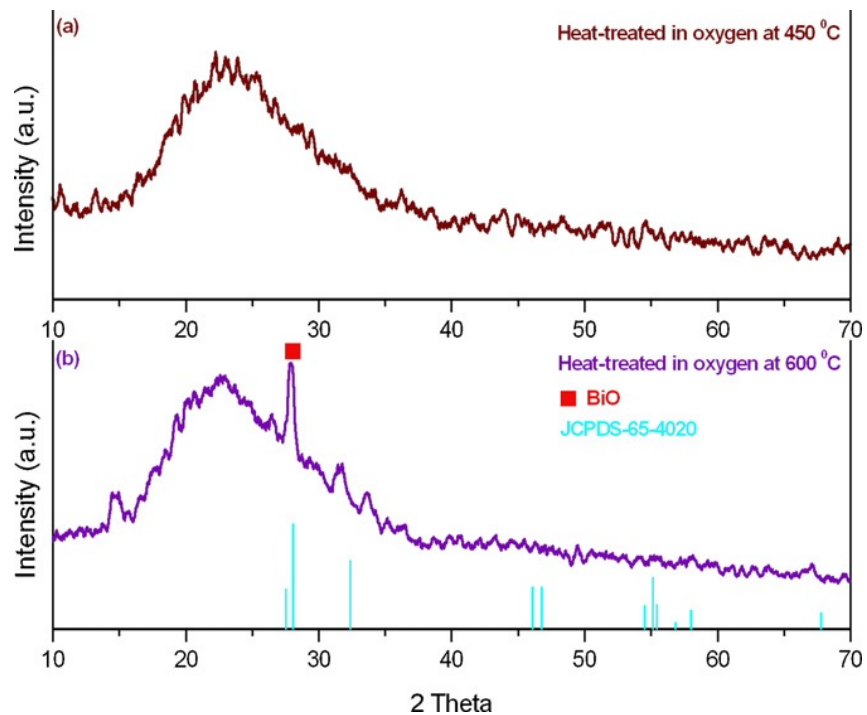


Рисунок 1.10 – Рентгенограммы легированных висмутом $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ стекл, термообработанных в атмосфере кислорода: (a) при $450\text{ }^\circ\text{C}$, (b) при $600\text{ }^\circ\text{C}$ [130]

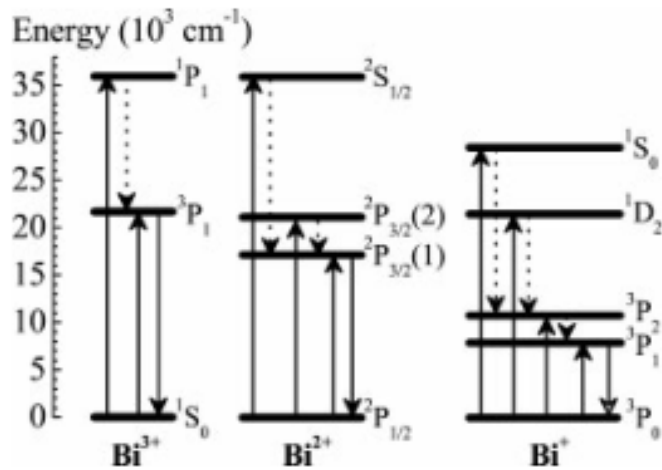
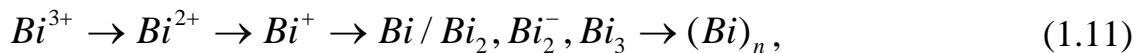


Рисунок 1.11 – Схематические диаграммы энергетических уровней для Bi^{3+} , Bi^{2+} , Bi^+ центров [21]

Например, ион Bi^{5+} , существующий при низких температурах (120–200 °C), переходит в Bi^{3+} при температурах выше 400 °C [137].

Согласно данным [138] (рисунок 1.12) при повышении температуры отжига висмут-содержащего стекла происходят преобразования ионов висмута по цепочке [139]:



где Bi_2 , Bi_2^- , Bi_3 – кластеры висмута, $(\text{Bi})_n$ – металлические коллоиды висмута, благодаря тому, что Bi^{3+} ионы, принимая электроны, преобразуются в ионы Bi^{2+} , Bi^+ , а затем в малые кластеры подобные димерам (Bi_2^0 , Bi_2^{2+} , Bi_2^+) [140]:



(в скобках указан окислительно-восстановительный потенциал).

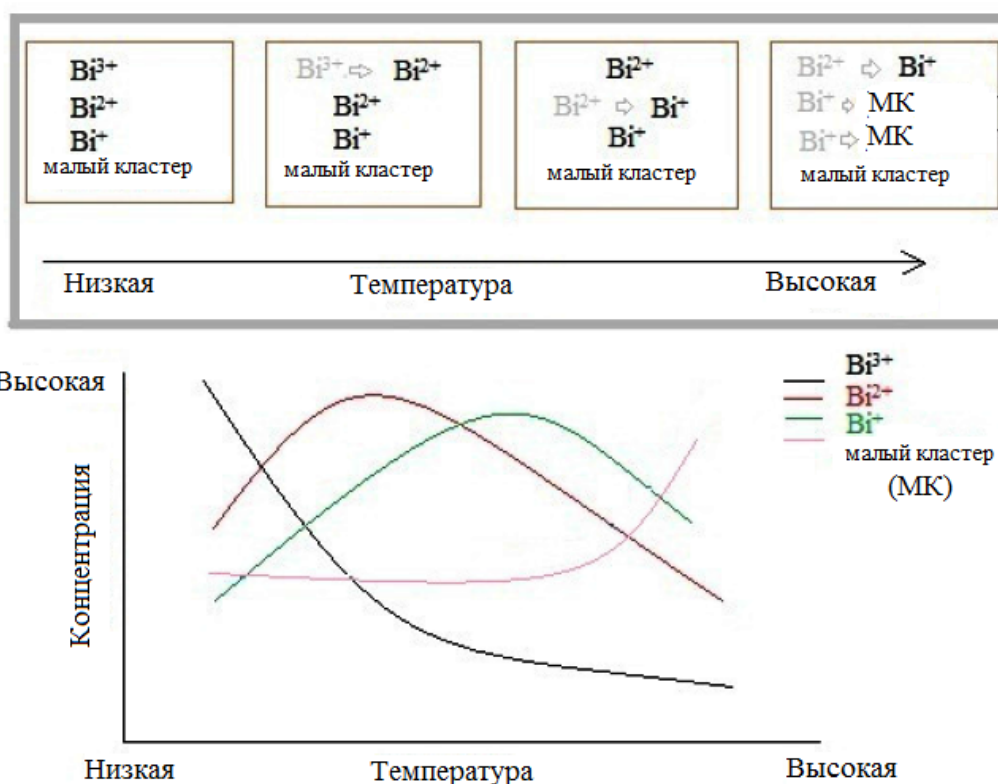


Рисунок 1.12 – Схема преобразования ионов и предполагаемого изменения концентрации Bi^{3+} , Bi^{2+} , Bi^+ ионов и малых кластеров (Bi_2^0 , Bi_2^{2+} , Bi_2^+) с повышением температуры [138]

С увеличением температуры (от 250 до 550 °C) концентрация Bi^{3+} ионов уменьшается, а концентрация ионов Bi^{2+} , Bi^+ в свою очередь сначала увеличивается, а затем уменьшается с ростом числа малых кластеров [138].

Авторы [141, 142] обнаружили изменение цвета образцов стекла от желтого до коричневого в зависимости от состава и температуры варки стекол. Так при одних и тех же температурах варки образцы стекол, содержащие более высокую концентрацию Bi_2O_3 , имели более интенсивную. При высоких температурах, близких к температуре плавления, возникает эффект термовосстановления оксида Bi_2O_3 до металлического висмута Bi^0 . С увеличением температуры варки (1000–1300 °C) стекла окислительно-восстановительное равновесие в расплаве смещается вправо [139]:



При этом по данным [143] температура плавления устойчивой модификации Bi_2O_3 находится в интервале 655–710 °С. При 820 °С она переходит в неустойчивую модификацию с температурой плавления 860 °С. Известны четыре полиморфные модификации Bi_2O_3 : 2 стабильные – моноклинная $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и гранецентрированная высокотемпературная $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, а также 2 метастабильные – тетрагональная $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и кубическая объемно-центрированная $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [132, 144-147]. Схемы полиморфных превращений оксида висмута по разным литературным данным [132, 144, 146, 147], которые достаточно хорошо согласуются между собой, приведены на рисунках 1.13 - 1.15.

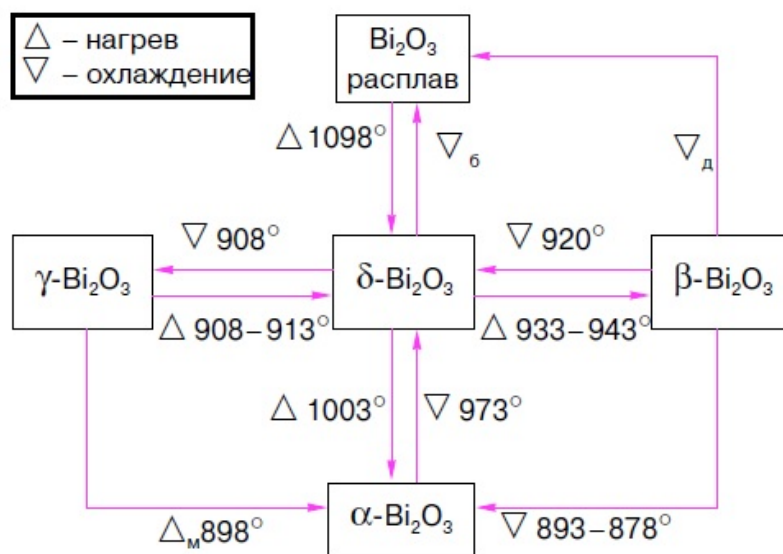


Рисунок 1.13 – Фазовые превращения в оксиде висмута. Температура приведена в градусах Кельвина [146]

Анализ этих данных показывает, что фазовые превращения полиморфных форм Bi_2O_3 происходят в широком температурном интервале 330–824 °С. При температурах 824–840 °С происходит плавление фазы $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [132]. Низкотемпературная моноклинная фаза $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, устойчивая при комнатной

температуре, при нагревании выше 998 К (725 °С) переходит в кубическую δ - Bi_2O_3 модификацию, которая стабильна до температуры 1098 К (825 °С),

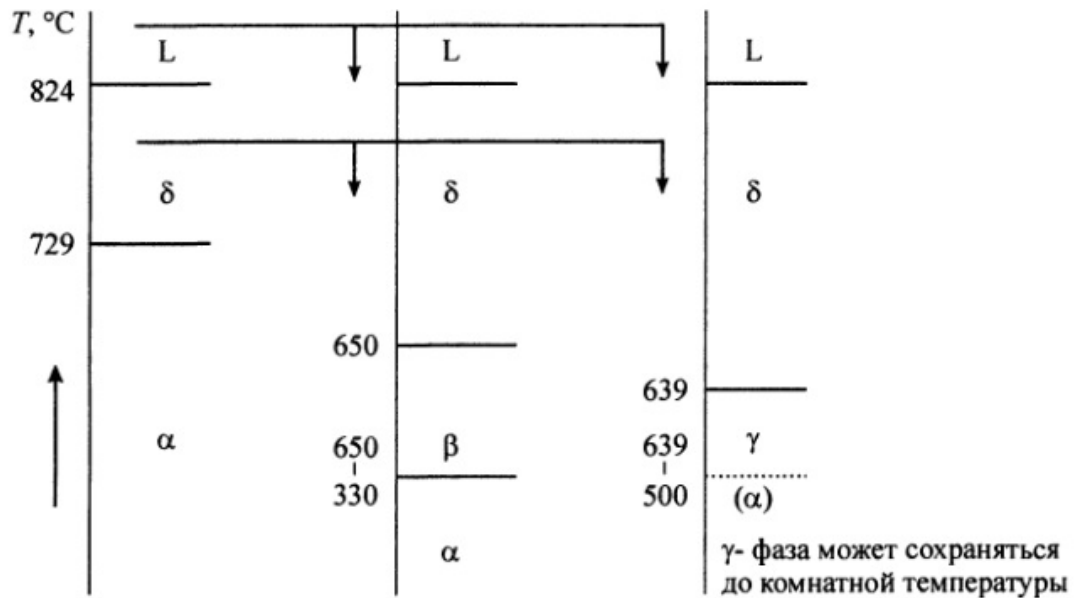


Рисунок 1.14 – Схема температурных областей существования стабильных и метастабильных фаз Bi_2O_3 [132] (L обозначает плавление)

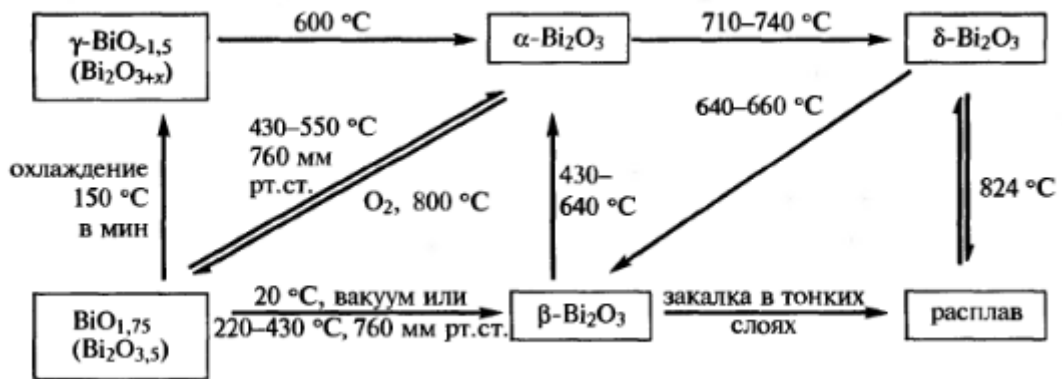
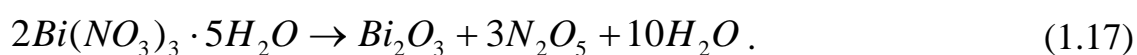


Рисунок 1.15– Схема получения оксосоединений висмута по данным [147]

соответствующей температуре плавления [146, 132, 148]. Переход $\alpha \rightarrow \beta$ обратим и при контролируемом охлаждении δ -фаза переходит в α -фазу через

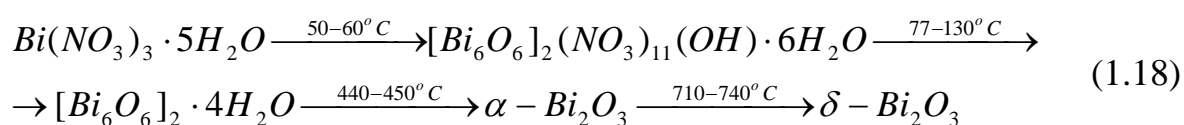
промежуточные β (тетрагональная при 923 К (650 °С)) и γ (кубическая объемно-центрированная фаза при 912 К (639 °С)) фазы.

Важной информацией (применительно к осуществляемому в диссертационной работе синтезу висмут-содержащих стекол путем пропитки пористых стекол раствором нитрата висмута) является то, что оксид висмута можно получить путем термического разложения азотнокислых солей, используя разные температурно-временные режимы. Например, синтез оксида висмута происходит при медленном разложении пентагидрата висмута до 700 °С по реакции [132]:



Также оксид висмута может быть получен при прокаливании основного нитрата висмута до 400–500 °С в течение 3–4 ч [132]. По данным [149] для получения Bi_2O_3 процесс разложения нитрата и основного нитрата висмута при 450–500 °С должен составлять не менее 16 ч.

Следует отметить, что литературные данные (см. обзор в [132]) свидетельствуют о сложности процесса термического разложения пентагидрата висмута на воздухе, который можно представить следующей схемой [132, с. 122]:



В ходе этого процесса происходит удаление воды и NO_3^- – ионов, образование модификации $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, которая, как видно из рисунков 1.13-1.15, переходит в высокотемпературную модификацию $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при температурах около 730 °С, и плавление оксида висмута при температуре 825 °С [132]. О сложности процесса свидетельствует и тот факт, что при температурах 400 – 450 °С пентагидрат висмута может разлагаться до оксинитрата $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$, который при температурах выше 565 °С переходит в $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

1.3.2. Силикатные (кварцевые) стекла, легированные висмутом

Кварцевые стекла, легированные висмутом, люминесцируют в видимой и ИК областях спектра [114-120]. В них наблюдаются узкие полосы люминесценции с максимумами при ~ 600 (красная люминесценция) и 825, 1400 нм (ИК люминесценция) предположительно благодаря присутствию Bi^{2+} и из-за дефектных центров висмута, соответственно [126] (рисунок 1.16).

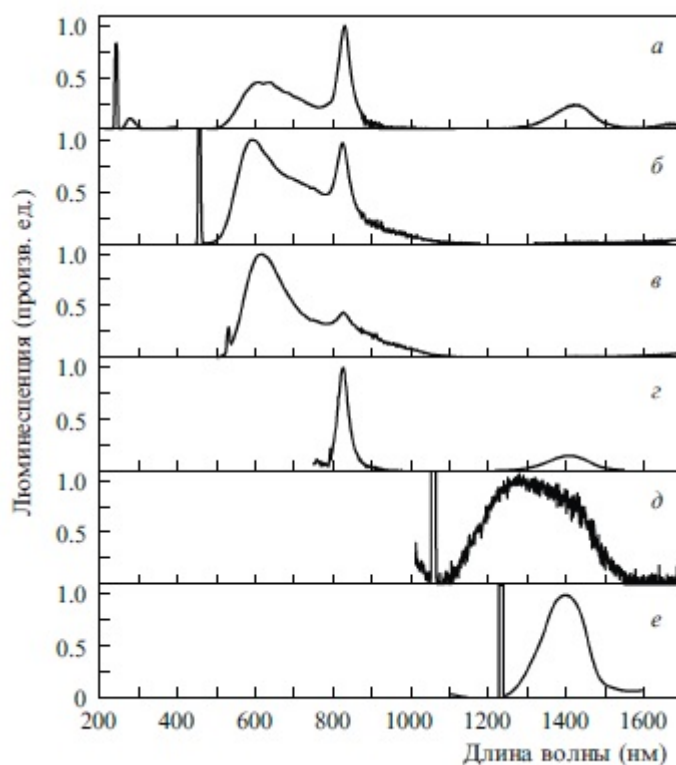


Рисунок 1.16 – Спектры люминесценции волоконных световодов на основе плавленного кварца, легированного висмутом, и их заготовок при возбуждении излучением с длинами волн 244 (а), 457 (б), 532 (в), 808 (г), 1058 (д), 1230 (е) [126]

При накачке при 244 нм полоса люминесценции с максимумом при 280 нм (рисунок 1.16, а) наблюдается также в световодах, не содержащих висмут, и относится к люминесценции кремниевого кислородно-дефицитного центра.

Полоса красной люминесценции с максимумом при 600 нм (рисунок 1.16, а-в) наблюдается только в световодах с висмутом и может быть отнесена к ионам Bi^{2+} . Узкая полоса люминесценции с максимумом ($\lambda_{\text{макс}} \approx 825$ нм) (рисунок 1.16, а-г) и широкая полоса ($\lambda_{\text{макс}} \approx 1400$ нм) (рисунок 1.16, а, г, е) относится к инфракрасным ВАЦ, в том числе связанным с Bi^{3+} ионами. Этот факт вытекает из того что, при накачке 244 нм (полоса поглощения Bi^{3+} ионов) наблюдалась люминесценция при 825 и 1400 нм, что указывает на непосредственное участие этих ионов в создании инфракрасных ВАЦ.

На рисунке 1.17 представлены данные для световода из кварцевого стекла, легированного висмутом (SBi световод), который был изготовлен по порошковой

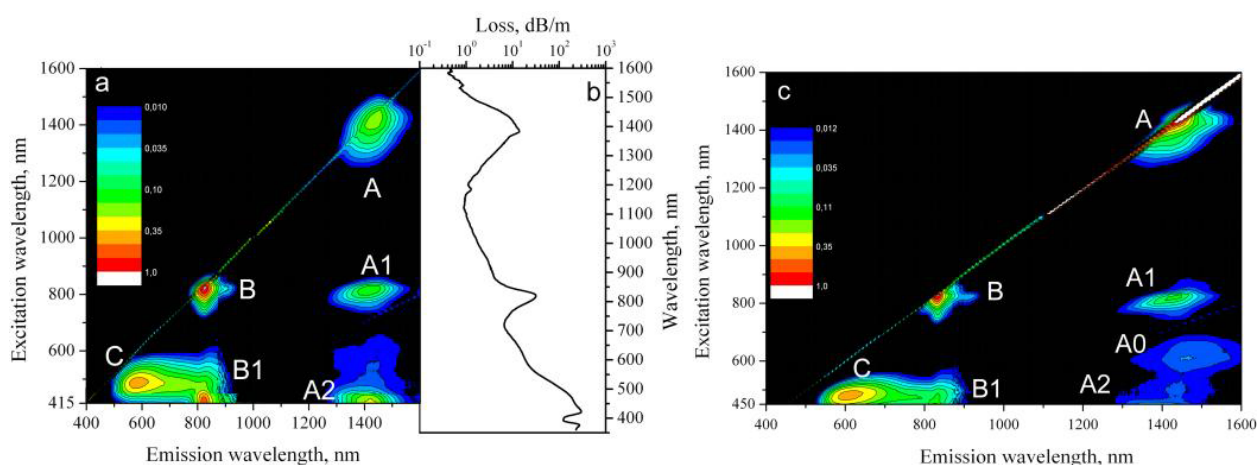


Рисунок 1.17 – Зависимость интенсивности люминесценции ВАС от длины волны люминесценции и длины волны возбуждения для SBi световода при $T=300$ К (а) и $T=77$ К (с); спектр оптических потерь в SBi световоде (b) [117]

технологии (powder-in-tube) [117]. Его сердцевина была окружена отражающей оболочкой из кварцевого стекла, показатель преломления которого был понижен за счет легирования фтором. Для данного световода были обнаружены 6 основных максимумов люминесценции в видимой и ИК области спектра при комнатной температуре: A, A1, A2, B1, B, C. Все упомянутые выше пики с обозначениями A и B дают ИК люминесценцию при $\lambda_{\text{макс}} = 1430$ нм и $\lambda_{\text{макс}} =$

827 нм и имеют попарно одинаковые (за исключением пика А) длины волн возбуждения люминесценции (В и А1 – 823 нм, В1 и А2 – 415 нм или несколько короче). Красная люминесценция с $\lambda_{\text{макс}} = 600$ нм наблюдается у пика С, которая связана с ионами Bi^{2+} .

Однако следует отметить, что природа висмутовых активных центров (ВАЦ), излучающих в ИК области спектра, до конца не изучена [12], что затрудняет оптимизацию методов синтеза висмут-содержащих кварцевых стекол с регулируемыи ВАЦ. Этот вопрос чрезвычайно важен, поскольку известно, что при синтезе висмут-содержащих стекол традиционными способами, указанными в начале раздела 1.3, имеются трудности использования висмутовых световодов для лазеров. Это связано с тем, что концентрация висмута в полученных висмутовых световодах для лазеров чрезвычайно низкая, а при ее повышении происходит снижение эффективности (или полное подавление) лазерной генерации. Одна из возможных причин заключается в формировании поликатионных соединений (кластеров) висмута, обладающих широким спектром поглощения, что приводит к подавлению лазерной генерации и оптического усиления.

Одним из путей решения данной проблемы является использование порошковой технологии микроструктурированных световодов путем спекания порошков оксидов, в частности, висмута [117, 126, 150] внутри высокочистой кварцевой трубки с последующим циклическим перетягиванием-спеканием материала [9], которая активно разрабатывается и используется в настоящее время. Однако, данный способ предполагает проведение синтеза в условиях высокой температуры $\sim (1850 - 2000 \text{ }^{\circ}\text{C})$, что не позволяет регулировать степень окисления ионов висмута и, следовательно, природу ВАЦ и характер люминесценции.

1.3.3. Пористые стекла, легированные висмутом

Важной задачей является подбор температурно-временных режимов синтеза висмут-содержащего стеклообразного люминесцентного материала, а также высококремнеземной стеклянной матрицы, в которой возможно эффективно контролировать формирование и распределение ВАЦ. Перспективными являются стеклообразные среды с порами наноразмерного масштаба, легированные висмутом, в которых можно эффективно осуществлять стабилизацию висмутовых центров с определенной степенью окисления в наноразмерных структурах, избегая эффектов кластеризации и концентрационного тушения [151]. Примером таких сред, в которых можно эффективно контролировать химическое равновесие центров люминесценции в наноразмерных структурах (nanoscale) выбором атмосферы и температуры, является высококремнеземное ПС. Однако литературные данные об использовании ПС для создания высококремнеземных стекол, активированных висмутом, крайне ограничены. Известны работы по созданию стеклообразных висмут-содержащих материалов путем допирования ПС-матриц нитратом висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ из водного солевого раствора с последующей специальной обработкой импрегнированных матриц для формирования ВАЦ [21, 22]. Способ получения таких материалов, использованный в [21, 22], заключается в следующем. Для получения ПС было использовано ЩБС стекло состава, мас. %: 8.5 Na_2O - 27 B_2O_3 - 61.5 SiO_2 - 3 Al_2O_3 , подвергнутое тепловой обработке при 580°C в течение 40 ч для фазового разделения. Выщелачивание двухфазного стекла проводили в 1 М растворе HNO_3 при 90°C в течение 48 часов. После промывки в дистиллированной воде и сушке (условия не указаны) получали образцы ПС, средний размер пор которых составлял 10 - 20 нм соответственно по адсорбционным данным (метод Barrett-Joyner-Halenda (ВЖН)) [22] и просвечивающей электронной микроскопии [21]. Для внедрения висмута пропитку полученных ПС-матриц осуществляли в 0.2 М

растворе $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в течение 2 дней. Импрегнированные образцы сушили при $150\text{ }^\circ\text{C}$ 2 дня и затем термообработывали (спекали) при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе или в атмосфере аргона либо водорода.

Показано, что полученные таким образом стеклообразные материалы обладают люминесценцией в широком спектральном диапазоне в зависимости от условий синтеза и дополнительной обработки (рисунок 1.18).

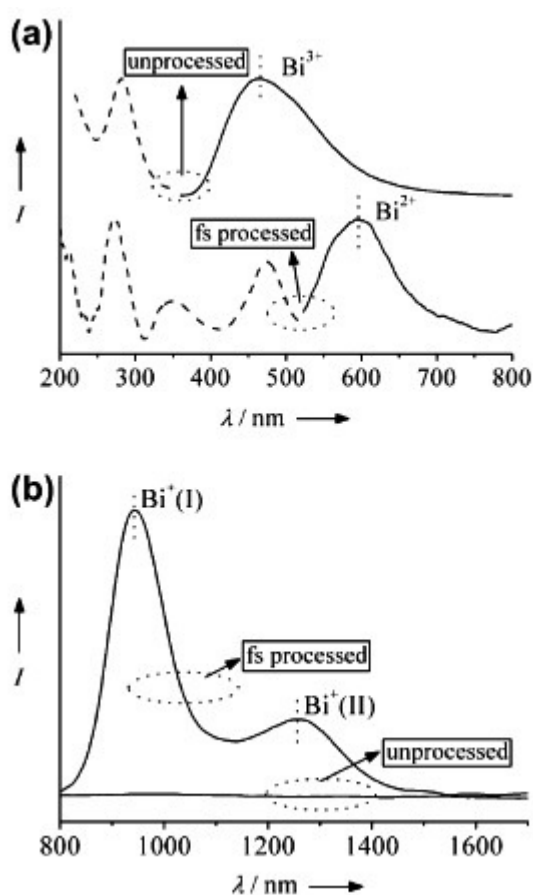


Рисунок 1.18 – (а) Спектры возбуждения фотолюминесценции (пунктирные линии) и фотолюминесценции (сплошные линии) мезопористого стекла, легированного висмутом, термообработанного в атмосфере воздуха и без лазерной обработки; (б) ИК-спектры люминесценции образцов с и без лазерной обработки при возбуждении 808 нм лазерным диодом [22]

Из рисунка 1.18 видно, что образцы, полученные при спекании на воздухе, обладали только сине-зеленой люминесценцией с максимумом при 465 нм (переход ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ связанный с Vi^{3+} ионами). Спекание в атмосфере аргона приводило к возникновению красной люминесценции с максимумом при 590 нм (переход ${}^2P_{3/2}(1) \rightarrow {}^2P_{1/2}$ связанный с Vi^{2+} ионами) и ИК люминесценции с максимумами при 950 и 1235 нм (переход ${}^3P_1 \rightarrow {}^3P_0$ связанный с Vi^+ ионами). Формирование ВАЦ, обеспечивающих люминесценцию в ближней ИК области спектра, в этих образцах осуществлялось воздействием фемтосекундным лазерным излучением [22]. Образцы, спеченные в атмосфере водорода, вообще не обладали эмиссией [21]. Недостатком этих работ является то, что, как и в случае упомянутой порошковой технологии, одностадийное спекание пропитанных ПС при довольно высокой температуре (1000°C) не позволяет эффективно контролировать формирование и распределение ВАЦ. Помимо этого, требуется дополнительное применение лазерного оборудования (фемтосекундного лазера), высокая стоимость которого затрудняет широкое применение этой технологии. При этом выбранный авторами [21, 22] состав стекла и режимы его тепловой и химической обработки далеки от оптимальных в плане воспроизводимости результатов, а именно:

- 1) тот факт, что в стекле содержится довольно большое количество тугоплавкого оксида Al_2O_3 (3 мас. %), а длительность тепловой обработки стекла при 580°C составляет всего 40 часов, не позволяет говорить о достижении фазового равновесия в полученном двухфазном стекле, что может оказывать негативное влияние на воспроизводимость параметров структуры двухфазного стекла, скорость его выщелачивания и, как следствие, на структуру полученных образцов ПС и висмут-содержащих материалов на их основе;
- 2) для пропитки ПС авторы используют водный 0.2 М раствор $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$, а затем сушат образцы при 150°C . Известно, что нитрат висмута легко гидролизуется водой, образуя кристаллогидрат состава $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, который плавится при

75,5 °С в собственной кристаллизационной воде [132]. В связи с этим использование описанного технологического режима может привести к невоспроизводимости фазового состава висмут-содержащей составляющей при дальнейшей термообработке материала с целью формирования ВАЦ.

Заключение по Главе 1

Анализ данных, представленных в литературном обзоре, показал, что актуальным является решение следующих задач.

Необходимо синтезировать и провести комплексное исследование серебросодержащих композиционных материалов, полученных на основе ПС, с целью выявления в них эффекта поверхностного плазмонного резонанса металлических частиц серебра, выделяющихся в диэлектрической матрице при воздействии УФ излучения.

Необходимо разработать физико-химическую методику синтеза и создать на основе ПС новые высококремнеземные (кварцoidные) висмут-содержащие композиционные материалы, которые будут обладать люминесценцией в широком спектральном диапазоне (от УФ до ближней ИК области спектра) благодаря присутствию ионов висмута в разной степени окисления, для определения которой следует провести комплексное исследование структуры синтезированных материалов и их спектрально-оптических и люминесцентных свойств.

Поскольку важной стадией синтеза фотохромных и люминесцентных композиционных материалов на основе ПС является их тепловая обработка (нагревание до температур, необходимых для схлопывания пор), то при разработке температурно-временных режимов нагревания следует учитывать имеющиеся в литературе сведения о процессах, происходящих при спекании

пористых стекол, чтобы избежать деформации образцов и кристаллизации. При этом необходимо принимать во внимание влияние температуры на состояние активного вещества, внедренного в поровое пространство ПС, что позволит регулировать процессы термического разложения допанта.

Учитывая необходимость стабилизации оптических характеристик пористых стекол, требуется оценка возможности использования разработанных температурно-временных режимов спекания ПС для этой цели.

Глава 2. Объекты исследования и методики эксперимента

2.1. Объекты

Объектами исследования являлись образцы пористого стекла (ПС), синтезированные путем сквозного химического травления двухфазного щелочноборосиликатного стекла (ДФС) 8В-НТ в растворах HNO_3 ; кварцoidные стекла (КС), полученные в результате спекания ПС по специальным температурно-временным режимам (Таблица 2.1, рисунок 2.1); а также серебро- или висмутсодержащие нанокomпозитные материалы (НКМ), которые получены путем введения активного вещества в ПС из соответствующих пропитывающих водно-солевых растворов (см. раздел 2.1.3).

Таблица 2.1 – Составы исследованных стекол

Стекло	Состав стекла по анализу ^{*)} , мас. %			
	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Al_2O_3
ДФС	72,59	20,52	6,74	0,15
ПС	96,45	3,14	0,30	0,11
КС	96,19	3,48	0,23	0,10

Примечание. *) Составы стекол определены сотрудниками аналитической группы лаборатории физической химии стекла ИХС РАН.

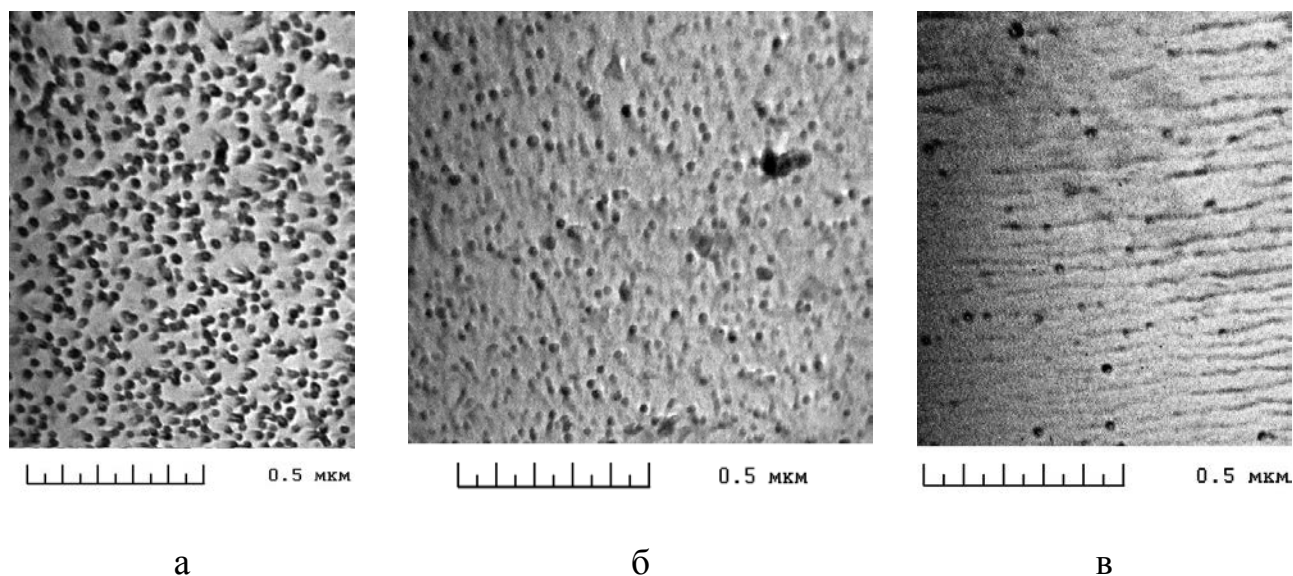


Рисунок 2.1 – Электронные микрофотографии исследованных стекол: а – ДФС, б – ПС [152], в – КС

Видно, что базовое ДФС обладает двухкаркасной ликвационной структурой (диаметр ликвационных каналов, занимаемых химически нестойкой фазой, составляет ~ 30 нм) (рисунок 2.1 а), что обеспечивает возможность получения ПС со сквозной пористостью (рисунок 2.1 б). В образце КС (рисунок 2.1в) происходит практически полное схлопывание пор.

2.1.1. Двухфазное щелочноборосиликатное стекло

Базовое ДФС 8В-НТ было синтезировано методом варки из шихты на ЛЕНЗОСе в кварцевом горшке емкостью 200 л с механическим перемешиванием по технологии варки оптических стекол при температурах 1250–1550 °С.

Для формирования двухкаркасной структуры стекло было сначала гомогенизировано (выдержано в течение 10 мин. при температуре ~ 810 °С, что на ~ 50 градусов превышает его температуру ликвации), а затем подвергнуто

изотермической выдержке при 550 °С в течение 144 ч. Продолжительность термообработки ДФС соответствовала времени, необходимому для достижения фазового равновесия, обусловленного метастабильным распадом [1, 153, 154].

Образцы ДФС изготавливались в форме полированных со всех сторон плоскопараллельных пластин размером (10–15)×(15–25) мм² и толщиной L = 1.5–2.0 мм.

2.1.2. Пористое стекло

Образцы ПС были получены в соответствии с процедурой, описанной в разделе 2.2.1.

Структуру синтезированных ПС иллюстрируют данные, представленные на рисунках 2.1 б и 2.2.

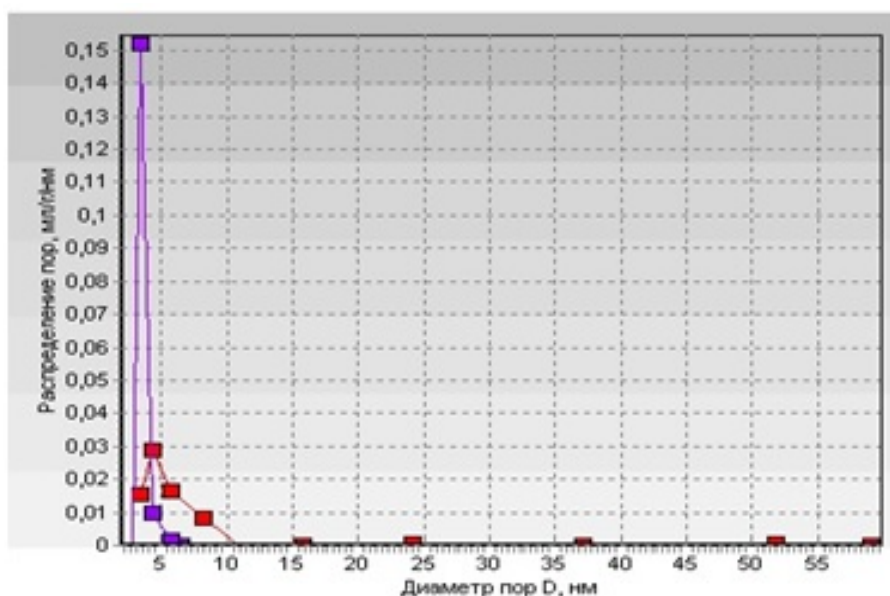


Рисунок 2.2 – Типичные функции распределения пор по размерам исследованных ПС (L = 1.5 мм), определенные по адсорбционной (красные точки) и десорбционной (синие точки) ветвям изотермы (метод тепловой десорбции азота при 77 К).

Согласно результатам адсорбционных исследований (по тепловой десорбции азота при 77 К с применением метода Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЭТ) [155]), выполненных при помощи анализатора текстурных характеристик материалов Сорбтомер-М (ЗАО «КАТАКОН», Россия), матрицы из ПС обладают средним размером пор ~ 4 нм, объемной пористостью 25–30 % и удельной поверхностью пор ~ 150 м²/г.

Параметры структуры пористого стекла, использованного в работе в качестве базовых матриц, которые были определены в соответствии с процедурой, изложенной в разделе 2.2.5.3., приведены в Приложении А (таблица А.1).

2.1.3. Композиционные материалы на основе пористых стекол

В работе на основе матриц из пористых стекол синтезированы композиционные материалы двух типов: серебросодержащие и висмутсодержащие НКМ. Процедура синтеза материалов описана в разделе 2.2.1. Составы синтезированных НКМ приведены в Приложениях Б и В. Физико-химические свойства представлены в разделах 3.3 и 3.4 соответственно.

2.2. Методы

В работе использованы современные химические, физико-химические и физические методы синтеза пористых стекол и композиционных материалов на их основе, а также исследования их структуры и спектрально-оптических свойств.

Содержание компонентов вДФС, ПС, КС и НКМ определяли методами химического анализа. Методом ЭДС определены элементные составы и

построены концентрационные профили в пластинах синтезированных серебросодержащих и висмутсодержащих НКМ. Плотность ДФС определяли методом гидростатического взвешивания при комнатной температуре. Для исследования структуры материалов использовали методы ПЭМ, РФА, РМУ, БЭТ. Спектрально-оптические свойства НКМ (в сравнении с ПС и КС) изучены с помощью методов оптической и ИК спектроскопии, а также люминесцентной спектроскопии.

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. Сычевой Г.А., д.х.н. А. Е. Лапшину, к.х.н. М. Ю. Арсентьеву, д.х.н. | В.В. Голубкову |, а также к.ф.-м.н. С.В. Фирстову (ИЦВО РАН, Москва), А.В. Антонову (ФГУП ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург) за помощь при выполнении исследований и полезные замечания при обсуждении полученных результатов.

Определение погрешности измерений осуществляли по методу наименьших квадратов (по среднестатистическому разбросу величин) [156]. Определяли среднее значение величины по формуле (2.1) и абсолютную погрешность измеряемой величины по формуле (2.2):

$$\bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n}, \quad (2.1)$$

где n – число измерений, \bar{A} – среднее значение измеряемой величины, A_i – текущее значение измеряемой величины;

$$\Delta\bar{A} = t_{\gamma, n-1} \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{n-1}}}{\sqrt{n}} \quad (2.2)$$

где $\Delta\bar{A}$ – абсолютная погрешность среднего значения измеряемой величины, n –

число измерений, \bar{A} – среднее значение измеряемой величины, A_i – текущее значение измеряемой величины, $t_{\gamma, n-1}$ – коэффициент Стьюдента, показывающий доверительный интервал результата измерений при заданной доверительной вероятности α (при $\alpha = 0,95$ для $n = 5$, $t_{\gamma, n-1} = 2.571$; при $\alpha = 0,95$ для $n = 3$, $t_{\gamma, n-1} = 3.182$).

В качестве примера оценки погрешности измерений в Приложении А (таблица А.1) результаты определения структурных параметров пяти параллельных образцов пористого стекла.

2.2.1. Методы синтеза

В разделе 2.2.1 рассмотрены методы синтеза ПС, а также серебросодержащих и висмутсодержащих НКМ на их основе.

2.2.1.1. Пористые высококремнеземные стекла

Синтез матриц из высококремнеземного силикатного ПС проводили путем сквозного химического травления (выщелачивания) двухфазного ЩБС стекла 8В-НТ (состав см. в Таблице 2.1) в водных растворах HNO_3 марки «ХЧ» по ГОСТ 4461-77 в колбах с обратным холодильником при кипячении ($\sim 100^\circ\text{C}$). Образцы стекол размером $(15 \times (15-20) \times (1.5-2)) \text{ мм}^3$ в количестве 5–7 шт. подвешивали на платиновую проволоку и опускали их в кипящий 3 М раствор HNO_3 объемом 750–1000 мл на 5 часов. Выщелоченные образцы промывали в

дистиллированной воде в течение 3–5 суток. Полученные ПС сушили сначала на фильтровальной бумаге на воздухе при 20–24 °С в течение 1–3 суток, затем при 120 °С в течение 1 ч сушильном шкафу на воздухе.

Для выбора оптимальных условий проведения выщелачивания ДФС предварительно с помощью оптического микроскопа МИН-8 была исследована

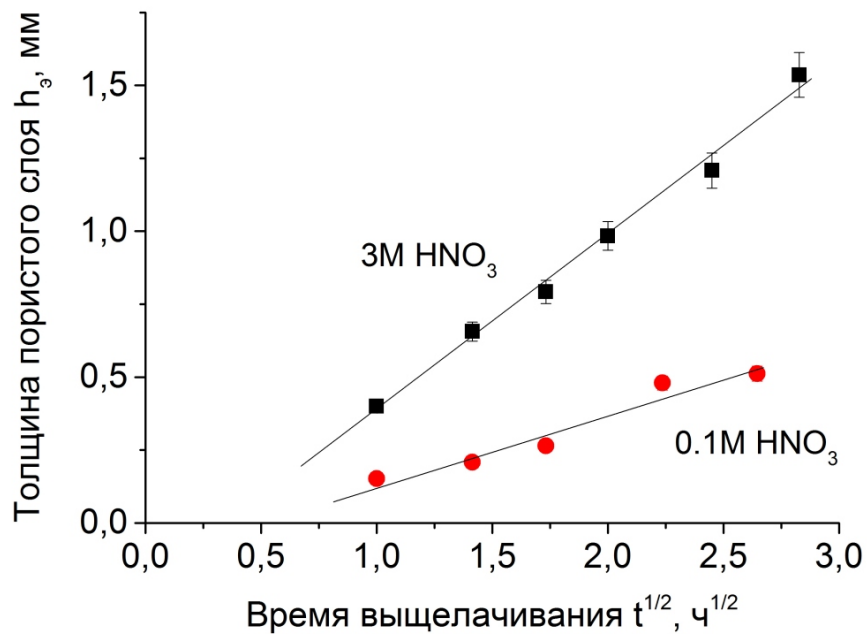


Рисунок 2.3 – Зависимости толщины проработанного слоя h_3 , наблюдаемого с помощью оптического микроскопа МИН-8 в полированных пластинах (размером 10 x 20 x 2 мм) исследованного двухфазного ЩБС стекла 8В-НТ при кипячении в 0.1 М и 3 М растворах HNO₃.

скорость роста толщины проработанного слоя (h_3) в пластинах стекла в зависимости от концентрации раствора HNO₃ (рисунок 2.3). На основании полученных результатов в качестве выщелачивающего раствора был выбран 3 М раствор кислоты.

2.2.1.2. Серебросодержащие композиционные материалы на основе пористых стекол

Синтез серебросодержащих НКМ был выполнен путем двухстадийной пропитки ПС-матриц 1) в стабилизированных добавлением нескольких капель концентрированной HNO_3 водных растворах 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 в течение суток и 2) в водном растворе смеси галоидных солей (NH_4Cl , KBr , KI) при 50 °С в условиях термостатирования (± 1 °С) без принудительного перемешивания в течение 15–30 мин. В отдельных случаях вторую пропитку проводили в растворах с одним галогенидом. При этом осуществляли сушку образцов между стадиями и окончанием пропиток сначала на воздухе (на фильтровальной бумаге), а затем в сушильном шкафу (120 °С, 30 мин). В результате получали фотохромные пористые стекла (ФХПС). Затем проводили спекание ФХПС по специально разработанному режиму при температурах до ~ 870 °С для получения ФХКС.

В работе принято следующее обозначение синтезированных НКМ: 100 Ag, 100 Ag/10 Ce, 100 Ag/10 Cu - в соответствии с концентрацией пропитывающих растворов, содержащих серебро и сенсibilизатор.

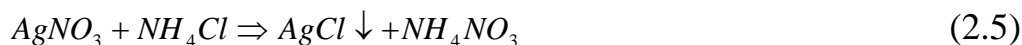
При приготовлении растворов были использованы химические реактивы: использовано серебро азотнокислое AgNO_3 марки х.ч. по ГОСТ 1277-75, аммоний хлористый NH_4Cl марки ч. по ГОСТ 3773-72, медь (II) азотнокислая 3-водная импортная $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ фирмы Panreac (номер в каталоге фирмы 141267.1210), калий бромистый KBr марки х.ч. по ГОСТ 4160-74, калий йодистый KI марки х.ч. по ГОСТ 4232-74, церий азотнокислый $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки ч.д.а. по ТУ 6-09-4081-84.

В ходе исследования были проведены поисковые исследования по синтезу НКМ с использованием разных концентраций вводимых веществ в ходе первой

пропитки, например, 5 г AgNO_3 на 100 мл раствора и 0,75 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ на 100 мл раствора (НKM 50 Ag/7.5 Cu).

Приготовление 2-го пропитывающего раствора осуществлялось в несколько стадий. Сначала готовили водный 0.2 М раствор KI (из расчета 16.6 г навески на 500 мл раствора). После этого для приготовления раствора смеси галогенидов брали навески 157 г NH_4Cl (в избытке по отношению к насыщенному при 20 °С раствору – из расчета на ~ 6 М раствор) и 35 г KBr (из расчета на 0,6 М раствор) и добавляли 14.5 мл водного 0.2 М раствора KI (в 100 раз меньше, чем по реакции) на 500 мл готового раствора. Выбор таких пропитывающих растворов основан на результатах исследований [16-18, 110, 111]. В тех случаях, когда вторую пропитку проводили в растворах с одним галогенидом, использовали соответственно 0,6 М раствор KBr, либо 0,2 М раствор KI, либо ~ 6 М раствор NH_4Cl .

В результате указанной двухстадийной пропитки ПС в поровом пространстве происходят следующие химические реакции [157, 147]:



Химические реакции вводимых галоидных солей с нитратами меди и церия не рассматриваются по той причине, что их концентрация в пропитывающем растворе по отношению к нитрату серебра была существенно меньше, а содержание в готовых НKM составляло следовые количества (0,01-0,04 мас. %) (см. Приложение Б).

В работе были синтезированы порошки чистых фаз AgCl, AgBr, AgI. Для этого были использованы химические реактивы указанных ранее марок, а также калий хлористый KCl марки х.ч. по ГОСТ 4234-77. Водный раствор AgNO_3 (навеска 4,5 г) делился на 3 равные части, в каждую из которых добавляли навеску одной из солей (KI, KBr, KCl) в избытке (по 1,5 г). Затем приготовленные растворы выпаривали и фильтровали. Синтезированные порошки галогенидов

серебра использовали в качестве эталонов при рентгено-дифракционных исследованиях структуры НКМ и расшифровке ИК спектров (см. раздел 3.1).

Спекание пластин ФХПС проводили в электрической печи СНОЛ 6/10 с программным обеспечением по специально разработанному пошаговому режиму (таблица 2.3), обеспечивающему получение монолитных беспузырьковых стеклообразных образцов ФХКС.

Таблица 2.2 – Температурно-временной режим спекания образцов ФХПС

Температурный интервал (°C)		Скорость нагрева, °C/мин	Время изотермической выдержки, мин
от	до		
20 ± 5	135 ± 15	3–4	15–30
135 ± 15	380 ± 10	4–5	25–30
380 ± 10	743 ± 7	3–4	10–15
743 ± 7	870 ± 15	2–3	10–40

Во избежание деформации каждый образец помещали между двумя пластинками платиновой фольги или в платиновое корытце под размер образца и накрывали сверху платиновой пластиной. Такие меры также предохраняли образцы от потемнения при воздействии атмосферного УФ излучения. Данный режим спекания был разработан для обеспечения постепенного и равномерного удаления паров воды из порового пространства и разложения внедренных солей (во избежание разрушения образцов) с учетом представлений о структурных преобразованиях в ПС в ходе спекания (см. раздел 1.1.2) и сведений о влиянии температуры на устойчивость рассматриваемых солей (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Температуры плавления и температуры разложения солей (по данным [158]).

Соли	Температура плавления, °С	Температура разложения, °С
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	114,5	–
AgNO_3	212	плавится с разложением при 444
NH_4Cl	350	–
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	–	200
KBr	730	–
KI	723	–
AgBr	434	700
AgI	–	552
AgCl	455	–

Полное схлопывание пор в образцах происходит в интервале температур 870 ± 15 °С при выдержке в течение 10–40 мин. После окончания спекания образцы охлаждали вместе с печью. Чистое кварцoidное стекло (КС) было получено из ПС без пропитки при тех же условиях спекания (870 ± 15 °С, 10–40 мин). ПС и КС использовали в качестве эталона сравнения при проведении структурных и спектрально-оптических исследованиях ФХПС и ФХКС (см. раздел 3.1).

Составы полученных ФХПС и ФХКС приведены в Приложении Б. Следует отметить, что из представленных данных, например, для НКМ 100 Ag/10 Cu (таблица Б.2), видно, что с увеличением времени пропитки содержание Ag_2O и CuO в стекле увеличивается. Аналогичное влияние времени пропитки на состав стекол можно проследить и для НКМ **100 Ag, 100 Ag/10 Ce**.

2.2.1.3. Висмутсодержащие композиционные материалы на основе пористых стекол

Физико-химические основы синтеза висмут-содержащих высокремнеземных стекол на основе ПС разработаны автором диссертации. Они заключаются в многостадийной пропитке пластин ПС при комнатной температуре в течение 0.5–72 ч азотнокислым висмутом из подкисленных (во избежание гидролиза [132]) водных растворов $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ разной концентрации (0,01–0,5 М) (с промежуточными сушками при $48 \pm 15^\circ\text{C}$ в течение 40–60 мин. между пропитками) и последующей специальной термообработке пропитанных ПС в электрической печи на воздухе либо в атмосфере аргона или азота для разложения нитрата висмута и формирования ВАЦ. Раствор азотнокислого висмута был приготовлен на основе водного 2М раствора HNO_3 и соли $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Выбор температуры сушки образцов был обусловлен тем, чтобы предотвратить разложение нитрата висмута в ходе пропитки, так как известно, что $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ разлагается при 60°C , а с потерей 5 молекул воды - при 80°C [150]. В результате термообработки пропитанных образцов при температурах $T_{\text{т.о.}} < 870^\circ\text{C}$ получали висмут-содержащие пористые стекла (ВПС), а при спекании ВПС до полного закрытия пор (при $T_{\text{т.о.}} \geq 870^\circ\text{C}$) – висмут-содержащие кварцоподобные стекла (ВКС).

В качестве пористой матрицы также использовали описанные ранее пластины ПС из ДФС 8В-НТ.

Образцы ВПС спекали в электрических печах с программным обеспечением по специально разработанным многостадийным температурно-временным режимам (таблица 2.4) с промежуточными изотермическими выдержками. В ходе такой многостадийной термообработки в поровом пространстве ПС матрицы происходит разложение внедренного нитрата висмута сначала до основных гидроксидов висмута, а затем до выделения оксидов висмута [132] с

последующим схлопыванием пор в результате вязкого течения в каркасе ПС [50]. Во избежание деформации образцы помещали в печь на пластинках из платиновой фольги. Разработанный режим спекания обеспечивает равномерное распределение соединений висмута в объеме материала и получение беспузырьковых монолитных пластин ВКС.

Спекание образцов ВПС по 1-ому и 2-ому режимам (таблица 2.4) осуществляли в муфельной печи типа СНОЛ в воздушной атмосфере; по режиму № 3 - в трубчатой печи ПТК-1.3-20, используя разные атмосферы (воздух, азот, аргон). Температурные режимы в общем мало отличаются, но имеют особенности, заключающиеся в том, что в процессе спекания часть образцов термообработывали по полному циклу, а часть – только до определенных температур, которые составляли: по режиму № 1 – 700 ± 2 °С и 870 ± 15 °С, по режиму № 2 – 413 ± 7 , 700 ± 2 °С, 738 ± 2 , 755 ± 1 , 805 ± 1 , 885 ± 5 °С. , по режиму № 3 – 412 ± 70 °С, 891 ± 8 °С.

Помимо этого, часть образцов ВКС, спеченных в воздушной атмосфере при 870 ± 15 °С по режиму № 1, подвергали дополнительной высокотемпературной обработке в воздушной атмосфере в платиновой электрической печи от комнатной температуры до 1130 ± 5 °С со скоростью нагрева $4\text{--}5$ °С/мин с выдержкой 7–10 мин. Затем образцы, термообработанные при 1130 ± 5 °С, размещали на подложку из высокочистого кварцевого стекла и осуществляли нагрев с помощью кислородно-водородной горелки (1750 ± 250 °С в течение 5 мин), подводимой со стороны кварцевой подложки.

При разложении солей в образцах, активированных висмутом, по режиму № 3 (таблица 2.4) скорость нагрева по сравнению с другими режимами спекания была самой высокой. Этот режим применяли как для спекания ВПС (получение ВКС), так и ПС (получение КС), образцы которого использовали для сравнения при исследовании свойств ВКС.

Таблица 2.4 – Температурно-временные режимы спекания образцов ВПС

Температурный интервал (°C)		Скорость нагрева, °C/мин	Время изотермической выдержки, мин
от	до		
Режим спекания № 1			
18 ± 2	115 ± 2	3–4	30
115 ± 2	420 ± 2	1–2	60
420 ± 2	565 ± 2	2	30
565 ± 2	700 ± 2	2	10
700 ± 2	870 ± 15	2–3	10–30
Режим спекания № 2			
18 ± 2	170 ± 4	3–4	30
170 ± 4	413 ± 7*	3–4	120
170 ± 4	471 ± 2	3–4	60
471 ± 2	577 ± 2	4–5	30
577 ± 2	700 ± 2	3–4	10–15
700 ± 2 °C	738 ± 2*	3–7	15–35
	755 ± 1*	3–7	15–35
	805 ± 1*	3–7	15–35
700 ± 2	885 ± 5	3–4	10–30
Режим спекания № 3			
23 ± 2	412 ± 70	29–31	75–120
412 ± 70	560 ± 24	17–20	30–35
560 ± 2	700 ± 6	11–13	10–12
700 ± 6	891 ± 8	15–17	15–20

Примечание. *) Температура окончания спекания, не является промежуточной в технологической «цепочке спекания».

При разработке указанных температурно-временных режимов спекания ВПС выбор конкретных температурных интервалов с изотермическими выдержками осуществляли как с учетом представлений о структурных преобразованиях в ПС в ходе спекания (см. раздел 1.1.2), так и принимая во внимание особенности процесса термического разложения пентагидрата нитрата висмута (см. раздел 1.2.2) [132].

Составы полученных ВПС и ВКС по данным химического анализа представлены в Приложении В.

Хранение образцов всех синтезированных стекол осуществляли в эксикаторах с осушителем CaCl_2 .

2.2.2. Методы анализа состава стекол

Методы химического анализа. Исследование химического состава синтезированных материалов проводили методами аналитической химии [152, 159-163] в лаборатории физической химии стекла ИХС РАН. Содержание B_2O_3 определяли методом потенциометрического титрования борно-маннитного комплекса; Na_2O , K_2O , Bi_2O_3 , Ag_2O , CuO – методом пламенной фотометрии на спектрофотометре iCE of 3000 Series (Thermo Scientific, USA); SiO_2 – гравиметрическим методом в виде хиолинкремнемолибденового комплекса; Ce_2O_3 – методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе Elan 6100 drc; Al_2O_3 – объемным трилонометрическим методом.

Для перевода в раствор образцы сплавляли с Na_2CO_3 и растворяли в растворах минеральных кислот (HCl , H_2SO_4).

Погрешность аналитического определения концентрации компонентов в стеклах составляла в среднем ± 2 отн. % (Na_2O , K_2O , B_2O_3), ± 10 отн. % (SiO_2), $\pm 1-3$ отн.% (Bi_2O_3 , CuO , Ag_2O). Для определения концентрации серебра методом

абсорбционной пламенной фотометрии, навеску пробы растворяли смесью фтористоводородной и азотной кислот [163]. Концентрацию щелочных металлов определяли методом эмиссионного плазменнометрического измерения, навеску пробы растворяли смесью фтористоводородной и серной кислот [160]. Содержание галогенов (Cl, Br, I) не определяли. В ходе анализа оценивали потерю массы при прокаливании образца при 1000–1100 °С.

Энергодисперсионная спектроскопия. Элементный анализ элементов стекол был выполнен методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Были измерены линейные профили концентрации каждого элемента вдоль произвольно выбираемых линий сканирования, наложенных на первичные изображения. Линии сканирования велись либо от края образца (исходное стекло до излома), либо от серебросодержащего слоя (от излома).

Измерения проводились на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500, оборудованным энерго-дисперсионным спектрометром Link Pentafet (Oxford Instruments, Si(Li) детектор с площадью 10 мм² и разрешающей способностью 138 eV (излучение Mn K α)). Ускоряющее напряжение составляло 20 kV, рабочее расстояние – 35 мм, величина тока зонда (на цилиндре Фарадея) – 0.5 nA, алгоритм коррекции матричных эффектов – XPP (программный пакет INCA Energy), время накопления спектров – 70 с. В качестве дополнительных эталонов использовались аттестованные синтетические и природные материалы.

Измерения и анализ полученных результатов был выполнен н.с. Центра изотопных исследований А.В. Антоновым (Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского, Санкт-Петербург).

2.2.3. Методы исследования структуры

Исследования структуры стекол нижеперечисленными методами выполнено в ИХС РАН в лаборатории физической химии стекла, а также в лаборатории структурной химии оксидов (ПЭМ), в лаборатории исследования наноструктур (РФА) и лаборатории строения и свойств стекла (РФА, РМУ).

2.2.3.1. Весовые методы

Плотность стекол определяли методом гидростатического взвешивания при комнатной температуре (температура воды составляла $21,5 \pm 0,5$ °С). Сухие пластинки двухфазного стекла взвешивали 1 раз, мокрые образцы взвешивали 5 раз и для расчетов брали среднее значение. При доверительной вероятности 0,95 доверительный интервал среднего значения плотности стекла ρ при 5-и измерениях составлял $\pm 0,005$. Расчет плотности стекла проводили следующим образом:

$$\rho = \frac{P_{с.о.} \cdot \rho_T}{\Delta P + P_{пров}}, \quad (2.6)$$

где $\Delta P = P_{с.о.} - P_{м.о.}$, $P_{с.о.}$ – вес сухого двухфазного стекла (1,2815 г), $P_{м.о.}$ – вес мокрого двухфазного стекла (вес стекла в воде – 0,8207 г), $P_{пров}$ – вес проволоки (0,1057 г), ρ_T – плотность воды при температуре воды $21,5 \pm 0,5$ °С ($0,99671$ г/см³) с учетом поправки на пузырьки ($0,0012$ г/см³). Численные значения в скобках соответствуют экспериментальным данным для использованного двухфазного стекла 8В-НТ, плотность которого составила $2,255$ г/см³.

2.2.3.2. Просвечивающая электронная микроскопия

Структуру образцов исследовали с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе ЭМ–125 при ускоряющем напряжении 75 кВ с разрешением 10 нм и электронной микродифракции (лаборатория структурной химии оксидов, ИХС РАН) в соответствии с процедурой, изложенной в [164 -167, 152]. При ПЭМ исследовании применяли известный метод целлюлозно-угольных реплик, которые готовили с поверхности свежих сколов образцов. Выявить рельеф поверхности образцов кварцоподобных стекол путем даже длительного травления в растворе HF не удавалось из-за их высокой химической устойчивости. Поэтому был использован метод термического травления, когда углеродную реплику получают с поверхности образца, нагретого в вакууме при 250 °С при времени выдержки 30 с [168]. Для микродифракционного исследования частицы образца, растертого в порошок, наносили на опорную сетку, укрепленную углеродом.

2.2.3.3. Рентгенодифракционные методы

Фазовый состав и размеры нанокристаллических включений в синтезированных образцах [165, 169] определяли с помощью методов РФА и РМУ в лаборатории исследования наноструктур и лаборатории строения и свойств стекла ИХС РАН.

Для проведения РФА образцов использовали рентгеновские дифрактометры D8-Advance “Bruker”, излучение CuK_α , рабочее напряжение 40 кВ, ток 40 мА и Дрон-2.0, излучение CuK_α и международные базы данных ICDD-2006 и

PCPDFwin. Помимо этого было проведено комплексное исследование образцов методами РФА и РМУ соответственно на дифрактометрах ДРОН-3 и «Rigaku» в автоматическом режиме и на малоугловой установке с высокотемпературной приставкой, обеспечивающей возможность получения температурных зависимостей интенсивности РМУ в режиме нагревания до 1000°C и охлаждения (излучение Cu K_α). Интенсивность РМУ измерялась при углах рассеяния от 7 до 450 угловых минут. Для оценки кристаллографических характеристик образцов ВПС и ВКС был проведен полнопрофильный рентгеноструктурный анализ по методу Ритвельда с использованием программного комплекса TOPAS.

Образцами для исследования служили плоскопараллельные полированные пластины толщиной 1.5–2 мм (РФА), либо вышлифованные из них пластинки толщиной 0.2 мм (РМУ). При этом шлифовке и полировке подвергали только одну из сторон пластины стекла. Кроме того исследования методом РФА проводились также на порошках стекла. Методом РМУ исследовались только пластины ФХКС, измерения же методом РФА проводились на образцах ПС, КС и всех типах композиционных материалов (ФХПС, ФХКС, ВПС, ВКС).

2.2.3.4. Адсорбционные методы

Структуру силикатных ПС исследовали в соответствии с методиками, использованными в [14]. Размеры пор определяли методом Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЭТ) [155] из изотерм адсорбции-десорбции азота при 77 К при помощи анализатора текстурных характеристик материалов Сорбтомер-М (ЗАО «КАТАКОН», Россия). Минимальная масса навески – 0.1 г. Для взвешивания образцов использованы весы аналитические типа ВЛА-200 по ГОСТ 24104-88, класс точности 2, предел взвешивания не менее 10 г. Перед началом испытаний

образца производили его дегазацию (термотренинг), заключающийся в прогреве образца в стационарном потоке газа при заданной температуре с целью удаления с поверхности исследуемого материала поглощенных им газов и паров.

Определение общей пористости (W) ПС проводили весовым методом. Для измерений использовали электронные весы фирмы RADWAG серии WAS 160/C/2 с диапазоном 0,01–160 г и разрешением 0,1 мг. Результаты приведены в таблице А.1 (Приложение А).

Пористость образца ПС W' ($\text{см}^3/\text{г}$) и W ($\text{см}^3/\text{см}^3$) рассчитывали по формулам:

$$W' = \frac{P_{M.O.} - P_{C.O.}}{\rho \cdot P_{C.O.}}, \quad (2.7)$$

где ρ – плотность воды при комнатной температуре ($23,0 \pm 0,5$ °С), $P_{M.O.}$ – вес мокрого ПС, г; $P_{C.O.}$ – вес сухого ПС, высушенного в сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение 1 часа, г.

$$W = \frac{W'}{W' + 1/\rho_s}, \quad (2.8)$$

где $\rho_s = 2,18$ г/см³ – плотность кремнеземного каркаса.

Значения кажущейся плотности ПС рассчитывали по формуле:

$$\rho_{\text{каж}} = P_{C.O.} / V_{\text{обр}} \quad (2.9)$$

где $V_{\text{обр}}$ – объем сухого образца, высушенного в сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение 1 часа, см³.

Для расчета величин среднего диаметра D пор ПС, высушенных после промывки при 120 °С в течение 1 ч, использовали формулу:

$$D = \frac{4}{S_{\text{уд}}} \cdot \left(\frac{1}{\rho_{\text{каж}}} - \frac{1}{\rho_s} \right), \quad (2.10)$$

где $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность пор (по методу БЭТ), м²/г.

2.2.4. Методы исследования спектрально-оптических свойств

Синтезированные образцы были исследованы методами оптической и ИК спектроскопии в лаборатории физической химии стекла ИХС РАН. Исследования методами люминесцентной спектроскопии (измерения и расшифровка результатов) проведены с.н.с., к.ф.-м.н. С.В. Фирстовым (ИЦВО РАН, Москва).

2.2.4.1. Оптическая спектроскопия

Спектры пропускания и оптической плотности всех типов синтезированных стекол (ПС, КС, ФХПС, ФХКС, ВПС, ВКС) были измерены автором в соответствии с процедурой, изложенной в [165], на UV / VIS спектрофотометре СФ-2000 в диапазоне длин волн 190–1100 нм с шагом съемки 0.115 нм (наименьший спектральный разрешаемый интервал 1 нм, предел допускаемого значения абсолютной погрешности установки для спектрального диапазона 190–390 нм составлял $\pm 0,4$ нм, для 390–1100 нм – $\pm 0,8$ нм). При работе в спектральном диапазоне 190–390 нм источником излучения служила дейтериевая лампа, в диапазоне 390–1100 нм – галогенная лампа. Обработку графических материалов, полученных методом оптической спектроскопии, осуществляли в программе Origin Lab 8.6 32Bit. Измерения проводили при комнатной температуре на образцах стекол толщиной 1.50 ± 0.15 мм.

Помимо этого были проведены отдельные эксперименты по изучению светопропускания образцов ФХКС из серии ФХКС-1Д (см. Приложение Б таблица Б.1) с помощью микроскопа-спектрофотометра МСФУ-К Ю-30.54.072 в диапазоне длин волн $\lambda = 350–900$ нм до и после лазерного облучения с шагом съема фотометрической информации (спектральный интервал $\Delta\lambda$) 2 нм и

минимальным размером фотометрируемого участка 1 мкм [164]. Облучение образцов проводили с помощью лазерного модуля DME405-75, который представляет собой непрерывный полупроводниковый лазер с перестраиваемой длиной волны в диапазоне $\lambda = 300\text{--}415$ нм и плотностью мощности $P = 18\text{--}31$ мВт [164, 152, 170]. Измерения были выполнены совместно с сотрудниками кафедры лазерных технологий и экологического приборостроения СПб НИУ ИТМО А.О. Молчановым и М.М. Сергеевым.

Облучение образцов ФХКС других серий были выполнены автором в ИХС РАН с помощью непрерывного полупроводникового лазера DME405-75 (длина волны излучения $\lambda = 405$ нм, плотность мощности $P = 60$ мВт).

2.2.4.2. ИК спектроскопия

ИК спектры пропускания образцов стекол были получены при комнатной температуре в интервале $4000\text{--}400$ см^{-1} (для стекол, активированных висмутом) и $4000\text{--}300$ см^{-1} (для стекол, активированных серебром) с помощью спектрофотометра SPECORD M-80 (Carl Zeiss JENA) со спектральным разрешением 4 см^{-1} . Принцип измерения двухлучевой с электрическим определением точки нуля и двойным прерыванием. Точность волновых чисел ± 0.8 см^{-1} при 4000 см^{-1} ; ± 0.3 см^{-1} при 400 см^{-1} . Фотометрическая точность ± 0.2 % Т (самая широкая щель и самое большое время интегрирования 10 с). Разрешающая способность прибора ≤ 0.5 см^{-1} при $4000\text{--}400$ см^{-1} ; ≤ 0.8 см^{-1} при $400\text{--}200$ см^{-1} .

Измерения проводили на образцах в виде таблеток, полученных из смеси порошков исследуемых стекол и KBr методом вакуумного прессования. Перед процедурой вакуумного прессования смеси порошков стекол с KBr сушили для удаления адсорбированной воды в электропечи SNOL 58/350 с программным

обеспечением по режиму: нагрев от 20 ± 2 °C до 150 ± 3 °C за 0.5 ч, с выдержкой при температуре 150 ± 3 °C в течение 1.5 ч.

Спектры, полученные на SPECORD M-80, были обработаны с учетом спектра атмосферы и спектра KBr по специально написанной программе в Excel. Затем спектры были обработаны в программе Origin Lab 8.6 32Bit. Сглаживание (Smooth) графиков осуществлено методом FFT Filter.

2.2.4.3. Люминесцентная спектроскопия

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции измеряли на оптическом спектрофлуориметре FLSP920 (фирма Edinburgh Instruments) со спектральным разрешением 10 нм. В качестве источника возбуждения служила ксеноновая лампа мощностью 200 Вт. С помощью монохроматора из спектра излучения лампы выделялась линия возбуждения. Диапазон длин волн возбуждения был ограничен областью от 200 до 850 нм. Исследуемый образец располагали таким образом, чтобы падающее возбуждающее излучение было перпендикулярно плоскости поверхности образца. Регистрация видимой и ИК люминесценции осуществлялась фотоэлектронными умножителями фирмы Hamamatsu, в перпендикулярном направлении по отношению к направлению возбуждающего излучения. Спектральное разрешение в экспериментах по измерению спектров возбуждения и люминесценции выбиралось исходя из свойств образцов, и регулировалось размером щелей монохроматоров. Как правило, обе щели монохроматора были от 4 до 10 нм. Измерения проводились при комнатной температуре.

ГЛАВА 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

В работе серебро- или висмутсодержащие композиционные материалы были синтезированы на основе матриц из силикатных ПС, полученных путем сквозного химического травления ЩБС стекол. Подробно синтез ПС описан в разделе 2.2.1. Параметры пористой структуры представлены в разделе 2.1.2 и Приложении А (таблица А.1).

3.1. Синтез и исследование серебрясодержащих композиционных материалов на основе пористых стекол

Были синтезированы серии серебрясодержащих пористых и кварцoidных стекол на базе пористых матриц. Методика синтеза подробно описана в разделе 2.1. Исследование полученных материалов осуществлялось различными методами: оптической и ИК спектроскопии, РФА, РМУ, ТЕМ, описание которых дано в Главе 2.

3.1.1. Состав и структура

Просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ). Электронные микрофотографии синтезированных серебрясодержащих ФХКС представлены на рисунке 3.1 [152, 165, 169]. Видно, что присутствие сенсibilизатора и его вид влияет на структуру ФХКС.

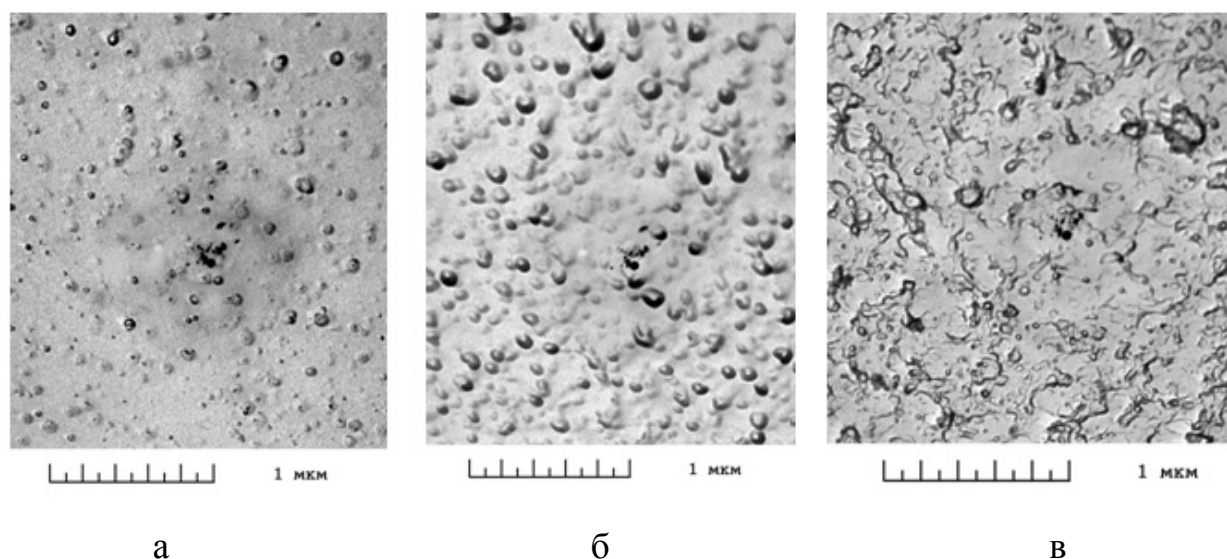


Рисунок 3.1 – Электронномикроскопические фотографии: (а) – ФХКС 100 Ag; (б) – ФХКС 100 Ag/10 Cu; (в) – ФХКС 100 Ag/10 Ce по данным [152, 165, 169]

Отдельные включения размером 10–100 нм обнаружены внутри матрицы стекла в случае образца ФХКС, легированного серебром (рисунок 3.1 а) или ФХКС, легированного серебром и медью (рисунок 3.1 б). В чистом кварцoidном стекле (рисунок 2.1 в) этого не наблюдалось [166]. Это дает основание полагать, что включения образованы светочувствительной фазой. Из рисунка 3.1 видно, что количество включений у образца, легированного серебром больше, чем у образца, легированного серебром и медью (рисунок 3.1, а и б) и достигает ~ 45 %. В случае образца, легированного церием (рисунок 3.1, в) видна характерная кристаллизация материала [165].

Типичная ТЕМ фотография периферийной части образца ФХКС представлена на рисунке 3.2 [164, 171]. Видно, что в ФХКС на фоне структуры микроликвационного типа, присущей кварцoidному стеклу [166, 50], наблюдаются области, образованные галоидосеребряной фазой: как отдельные частицы размером ≤ 20 нм, так и их агломераты размером до 1 мкм [164]. По межплоскостным расстояниям, рассчитанным по микродифракционным картинам (рисунок 3.2, *врезка*), в образце ФХКС были идентифицированы

микросталлические фазы AgCl и Ag^0 [164, 172]. В данном случае выделение Ag^0 -НЧ произошло при воздействии атмосферного ультрафиолетового излучения длительностью 1 месяц.

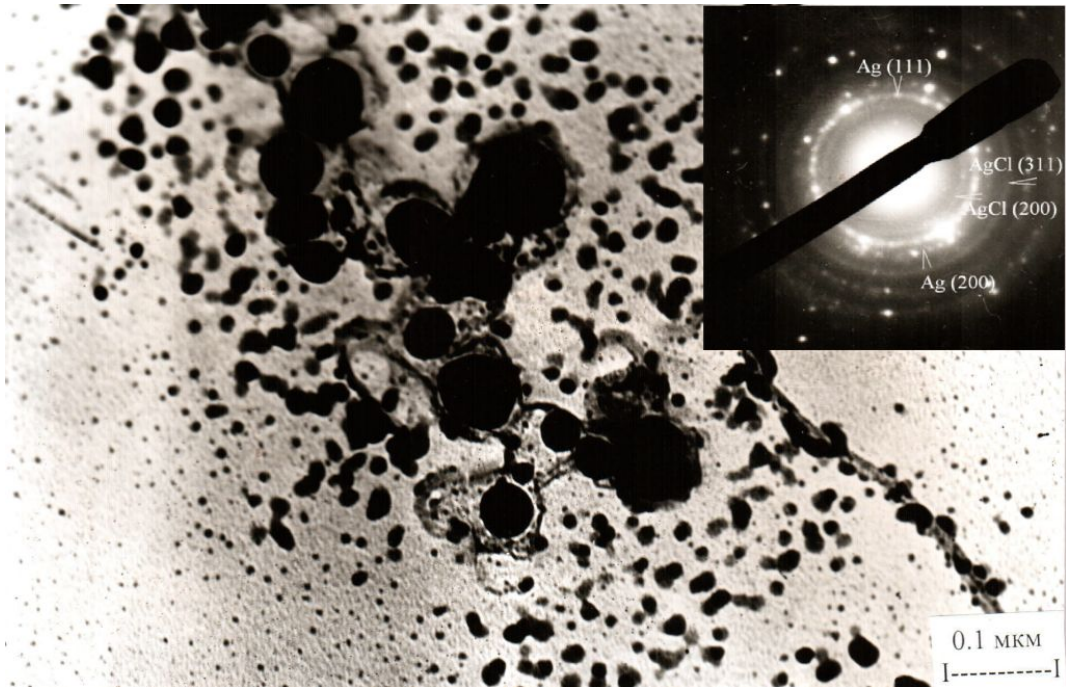


Рисунок 3.2 – Электронная микрофотография ФХКС: вид периферийной части образца с областями, образованными галоидосеребряной фазой, и дифрактограмма (на врезке) от этой фазы по данным [164, 171, 172]

Рентгенодифракционные методы. Результаты приведены на рисунках 3.3.-3.6 и в таблице 3.1. По данным рентгенофазового анализа ФХКС содержат кристаллические фазы AgBr (рисунки 3.3 - 3.5), AgI и CeO_{2-x} [152, 165, 169]. Выявлено, что влияние сенсibilизатора на структуру стекла сопровождается влиянием и на спектрально-оптические свойства [152, 165, 169, 173].

На рисунке 3.3 представлена типичная дифрактограмма ФХКС. Звездочкой показана самая сильная линия кварца, содержание которого в образцах не превышает 0,1 % [152]. Согласно нашим исследованиям [152, 165, 169] все типы стекол содержат бромид серебра AgBr в кубической сингонии.

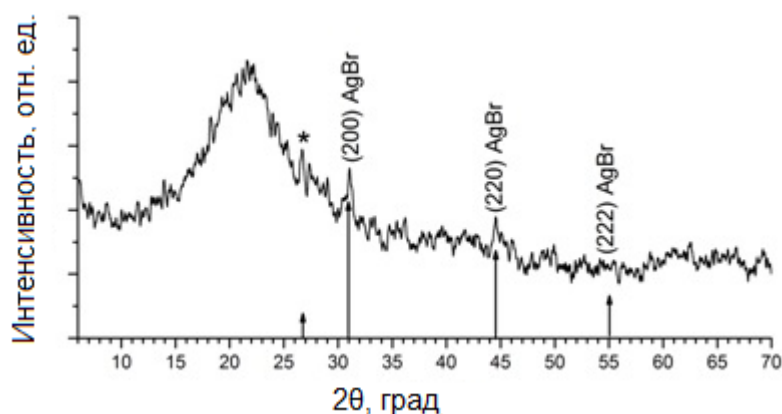


Рисунок 3.3 – Типичная дифрактограмма порошков ФХКС с рефлексами AgBr [165]

Дифракционные спектры имеют пики (200) AgBr, (220) AgBr и (222) AgBr [165]. В случае образцов ФХКС 100Ag (рисунок 3.4) параметр элементарной ячейки кристаллитов AgBr равен $a = 5,752 \text{ \AA}$ и это немного меньше табличного значения $a = 5,775 \text{ \AA}$ (Database PDF-2 file № 79-0149) [152, 165, 169]. Добавление меди с ионным радиусом ($R = 0,73 \text{ \AA}$), меньшим, чем у серебра ($R = 1,15 \text{ \AA}$), приводит к заметному уменьшению параметра элементарной ячейки ($a = 5,704 \text{ \AA}$). Дальнейшее уменьшение параметра элементарной ячейки ($a = 5,648 \text{ \AA}$) происходит при добавлении церия ($R = 1,01 \text{ \AA}$) [165, 169]. Такое уменьшение параметров элементарной ячейки можно объяснить тем, что для смешанных кристаллов галогенидов серебра является характерным наложение и смещение дифракционных пиков [174, 175]. Помимо этого, для смешанных кристаллов характерно изменение постоянной решетки (пропорционально содержанию примесного галогенида) и среднего расстояния между ионом серебра и ближайшим соседним ионом (Cl, Br, I) [176]. С увеличением температуры среднее расстояние между ионами Ag^+ и Br^- больше, чем Ag^+ и Cl^- [176]. При этом надо отметить, что дифракционные пики чистых фаз AgCl, AgI и AgBr имеют близкое расположение [165, 174, 177].

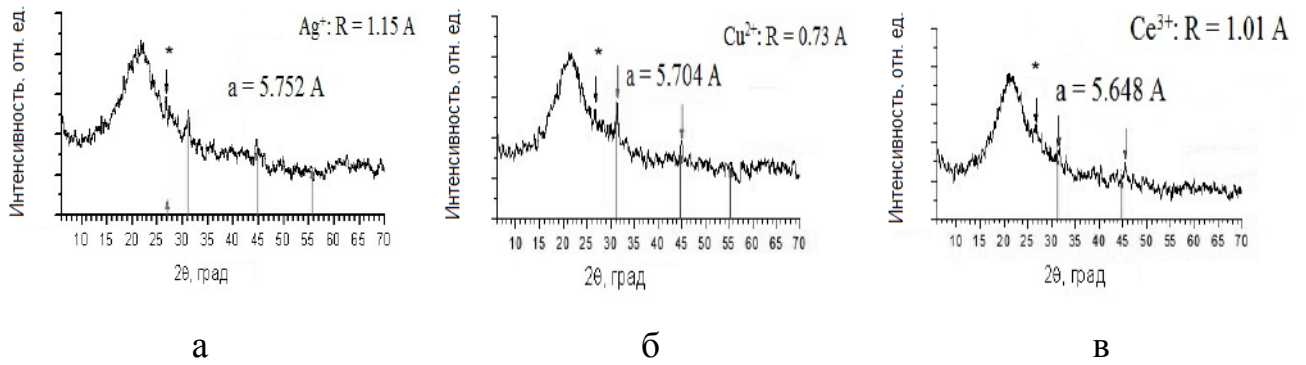


Рисунок 3.4 – Дифрактограммы порошков ФХКС: а – 100Ag, б – 100Ag +10Cu, в – 100Ag +10 Ce [169]

Помимо кристаллической фазы AgBr в образцах ФХКС (100Ag, 100Ag/10Cu, 100Ag/10 Ce) методом рентгенофазового анализа выявлена фаза KBr (рисунок 3.5). На рентгенограммах ФХКС с добавками меди и церия наблюдается

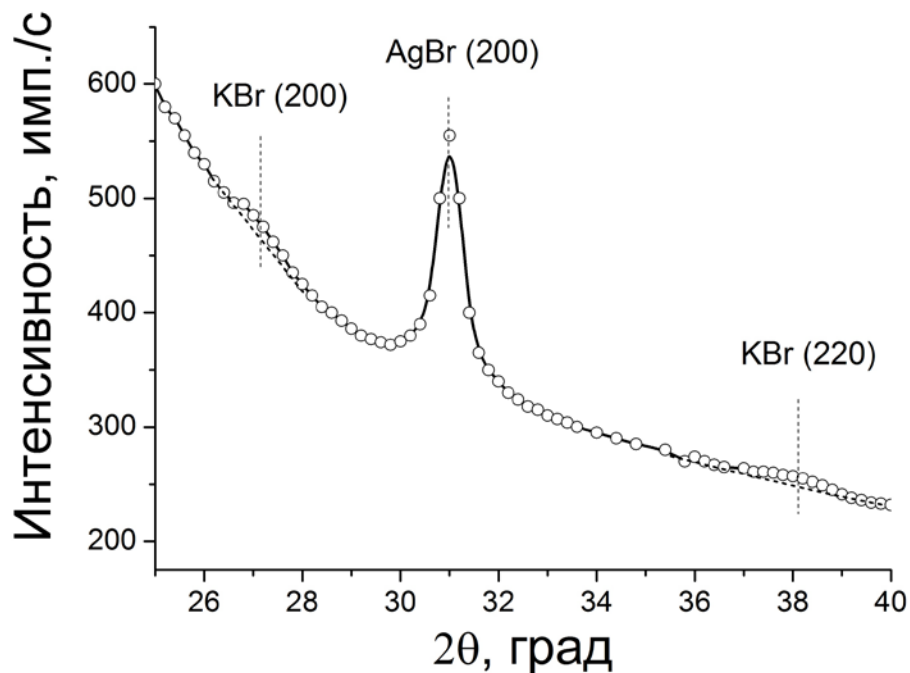


Рисунок 3.5 – Рентгенограмма ФХКС, легированного галогенидами серебра в отсутствие сенсibilизатора (измерения выполнены | д.х.н. В.В. Голубковым |)

смещение дифракционных отражений к большим углам, что может быть связано с вхождением этих компонентов в кристаллическую решетку AgBr.

По данным РМУ (измерения выполнены | д.х.н. В.В. Голубковым |) температуры начала плавления при повышении температуры и кристаллизации при охлаждении образцов от высоких температур близки к температуре солидуса в системе AgBr–KBr, которая равна 285 °С. На рисунке 3.5 приведен участок рентгенограммы образца ФХКС 100Ag. В этом угловом интервале присутствует интенсивное дифракционное отражение при угле 2θ , равном 31°. Это отражение (200) нанокристаллов AgBr (PCPDFwin, 06-0438). Также отчетливо видны два максимума при углах 2θ , равных 27 и 38.5°. Это отражения (200) и (220) нанокристаллов KBr, соответственно (PCPDFwin, 04-0531).

Интенсивности дифракционных отражений нанокристаллов KBr значительно меньше интенсивности отражений AgBr. Отражения KBr могут быть зафиксированы только при прецизионных измерениях интенсивности рассеяния. Частично это можно объяснить меньшей концентрацией KBr в областях внедренной фазы, а также меньшей рассеивающей способностью KBr. Размеры KBr примерно такие же, как и размеры AgBr (примерно 100 Å).

В таблице 3.1 приведены размеры нанокристаллов AgBr в образцах ФХКС.

Таблица 3.1 – Размеры кристаллов AgBr в образцах ФХКС

Тип образца	Размеры кристаллов		
	$D(\text{Å})^{*)}$	$D_{20},$ $\text{Å}^{**)}$	$D_{700},$ $\text{Å}^{**)}$
100 Ag	120	215	280
100 Ag/10 Ce	130	230	320
100 Ag/10 Cu	145	250	300

*) $D(\text{Å})$ – размеры кристаллов по данным РФА.

***) D_{20} и D_{700} – размеры кристаллов по данным РМУ при 20 и 700 °С

соответственно.

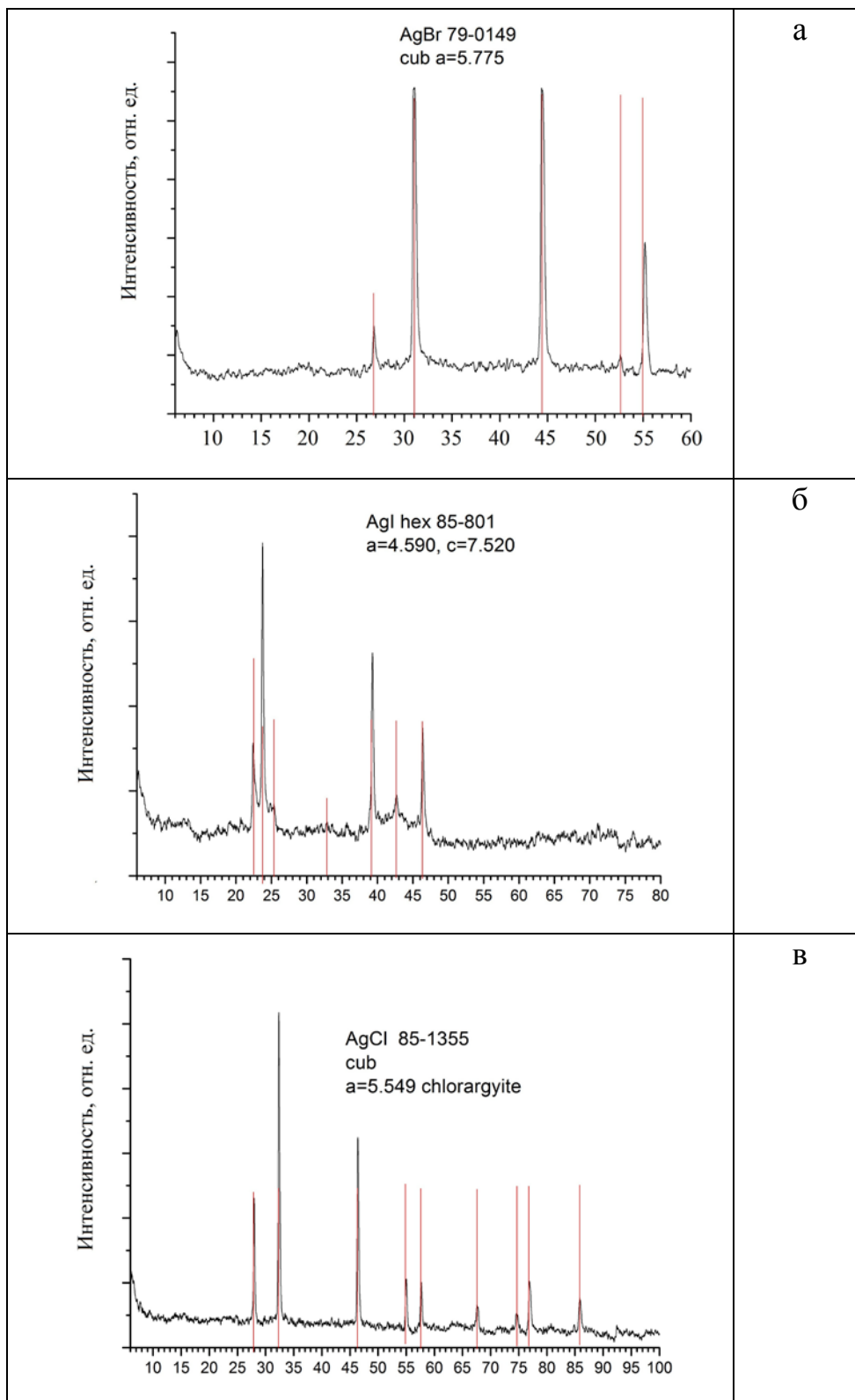


Рисунок 3.6 – Дифрактограммы порошков чистых фаз: а – AgBr, б – AgI, в – AgCl

В исследованных образцах регистрируемая интенсивность РМУ в основном обусловлена рассеянием нанокристаллами AgBr. При равных объемах интенсивность рассеяния кристаллами KBr на два порядка меньше интенсивности рассеяния нанокристаллами AgBr. Относительный объем кристаллов AgBr приблизительно равен 0,53 % в стеклах без добавок солей меди и церия. При пропитке в присутствии солей церия и меди относительный объем кристаллической фазы AgBr уменьшается до 0,125 и 0,115 %, соответственно.

На рисунке 3.6 приведены дифрактограммы порошков чистых галоидносеребряных фаз, синтезированных в соответствии с процедурой, описанной в разделе 2.2.1, которые были использованы в качестве образцов сравнения при анализе данных РФА образцов ФХКС.

Микронзондовый анализ. Согласно данным ЭДС (рисунок 3.7) по виду концентрационного профиля можно заключить, что распределение серебра по толщине синтезированных образцов ФХКС неравномерное.

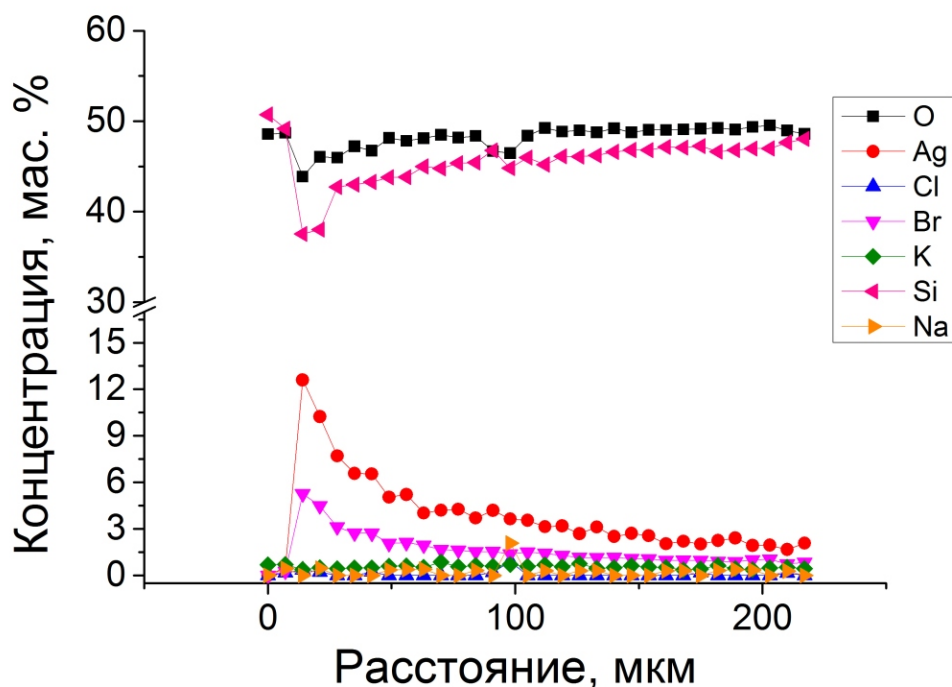


Рисунок 3.7 – Распределение элементов по толщине образца ФХКС по данным ЭДС.

Серебро располагается преимущественно в поверхностном слое пластин и его концентрация резко снижается при продвижении вглубь образца. Это согласуется с данными [166, 18], где распределение серебра в пластинах ФХКС подобного типа было неравномерным. Было отмечено уменьшение концентрации серебра в пластинах толщиной 1 мм по сравнению с более толстыми образцами ($L = 2$ и 3 мм).

Согласно данным микрозондового анализа большинство элементов также находится в поверхностном слое стекла, за исключением кремния и кислорода, которые распределены более равномерно. Кроме этого в ФХКС со смешанной фазой галогенидов (AgCl , AgI , AgBr) обнаружен хлор, что подтверждает микродифракционные данные (рисунок 3.2) о формировании AgCl фазы в таких стеклах.

3.1.2. Спектрально-оптические свойства

Оптическая спектроскопия (UV-VIS-NIR, 190–1100 нм). Измерения образцов ФХКС проводили в режимах пропускания и оптической плотности. На рисунке 3.8 приведены типичные спектры пропускания исследованных стекол.

Видно, что в случае чистого КС отсечка наблюдается при $\lambda = 206$ нм, которая сдвигается к $\lambda = 233$ нм для ПС и $\lambda = 267$ нм для ФХКС [165]. Пропускание композитов (ФХКС) уменьшается по сравнению с ПС и КС. При этом ФХКС, легированные серебром и церием, имеют самое низкое пропускание в спектральном диапазоне 350–1100 нм по сравнению с другими стеклами.

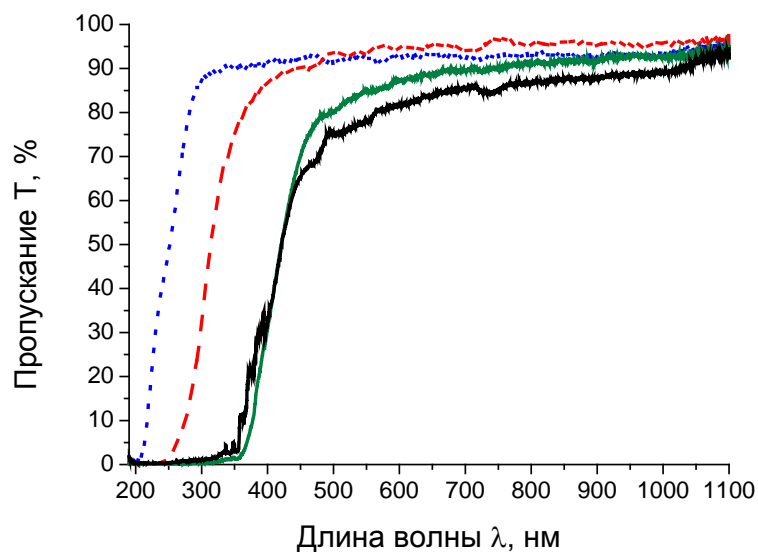


Рисунок 3.8 – Спектры пропускания стекол: чистое пористое стекло (красная прерывистая кривая), чистое кварцoidное стекло марки (синяя пунктирная кривая) и ФХКС 100Ag (зеленая сплошная кривая) и ФХКС 100 Ag/10 Се (черная сплошная кривая) [165]

Также для данного типа стекла наблюдается прерывистое увеличение пропускания в диапазоне 300–395 нм (рисунок 3.8, черная сплошная кривая). Этот результат может быть вызван поглощением наночастиц церия, а также формированием коллоидных наночастиц серебра [178, 179].

На рисунке 3.9 приведены данные исследования ФХКС в зависимости от присутствия и вида сенсibilизатора (до УФ лазерного облучения) методом оптической спектроскопии. Съемка образцов проведена в режиме оптической плотности, который дает больше информации по изменению оптических свойств ФХКС. В качестве эталонов сравнения были использованы чистые базовые стекла (ДФС, ПС и КС) (рисунок 3.10).

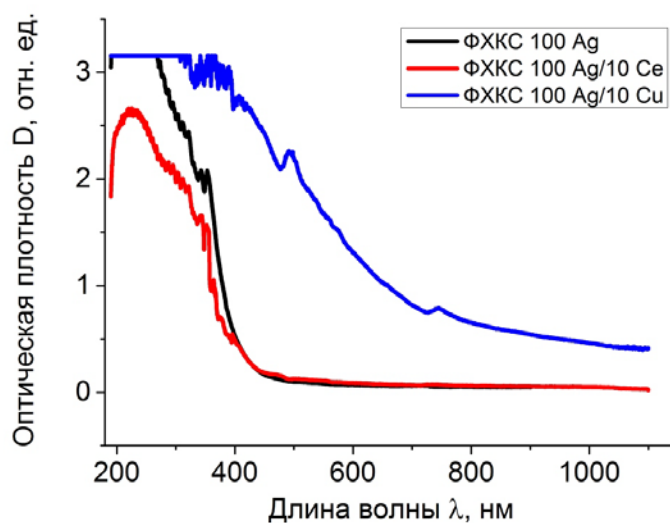


Рисунок 3.9 – Спектральные зависимости оптической плотности фотохромных кварцoidных нанокomпозитных материалов со смешанными фазами галогенидов (Cl, Br, I). Составы стекол приведены в Приложении Б (таблица Б.1).

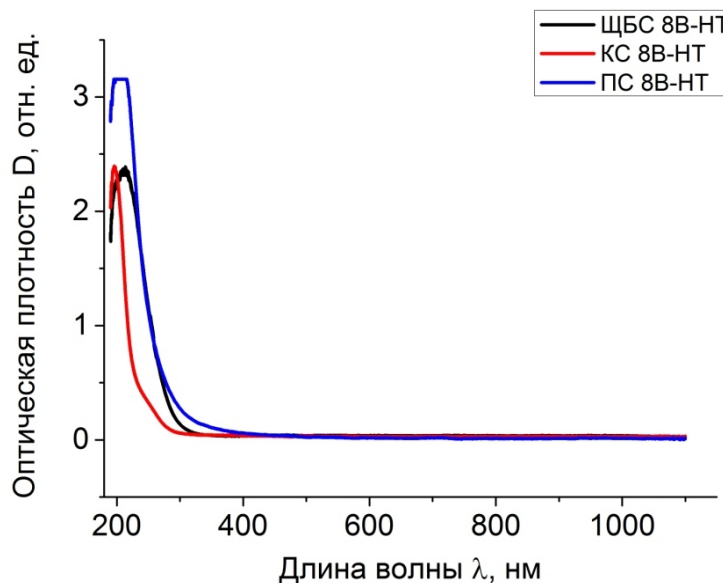


Рисунок 3.10 – Спектральные зависимости оптической плотности базовых стекол

Составы исследованных стекол приведены в Приложении Б (таблица Б.1). и Методики измерений описаны в разделе 2.2.6.2. Из рисунка 3.10 видно, что для базовых стекол характерно поглощение в УФ области спектра, которое

отличается от ФХКС (рисунок 3.9). У КС отмечается синий сдвиг полосы поглощения по сравнению с ДФС, ПС, что может быть связано с уменьшением количества рассеивателей и схлопыванием пор [64].

Широкую полосу интенсивного поглощения в области 190–420 нм наблюдаем у всех типов ФХКС (рисунок 3.9). Интенсивность поглощения у ФХКС 100Ag и ФХКС 100Ag/10Se при этом резко снижается в данном диапазоне спектра, а у ФХКС 100Ag/10Cu остается практически не измененной. Поглощение в диапазоне 350–420 нм у всех типов ФХКС (рисунок 3.9) может быть связано с плазмонным резонансом металлических наночастиц серебра и поглощением квазиметаллических частиц серебра и коллоидного серебра [180-183]. Квазиметаллические частицы («зародыши металлической фазы») представляют собой наноразмерные металлические частицы, у которых электронные уровни вырождены, а валентные электроны существуют как электроны проводимости [181]. Известно, что для квазиметаллических частиц характерны широкие оптические полосы [181].

Широкая полоса поглощения (рисунок 3.9, ФХКС 100 Ag/10 Cu) в интервале 600–1100 нм с максимумом при 745 нм связана с наличием в стекле ионов двухвалентной меди и перекрывается с поверхностным резонансом плазмонного поглощения меди [184, 185]. При этом узкий пик поглощения при 495 нм приходится на полосу (400–520 нм) поверхностного резонанса плазмонного поглощения металлических частиц серебра и на область (< 550–600 нм), в которой проявляются межзонные переходы у меди [185]. При этом максимума поглощения на 560 нм, соответствующего плазмонному резонансу наночастиц металлической меди мы не наблюдаем [184]. Это может быть связано с тем, что одновременное присутствие меди и серебра в структуре ФХКС (бинарная система Ag/Cu) приводит к усилению интенсивности и уширению полосы поверхностного резонанса плазмонного поглощения наночастиц меди и сдвигу ее максимума в длинноволновую область, чего не наблюдается у плазмонных наноструктур, в состав которых входят только наночастицы меди [185].

Полоса поглощения 190–300 нм (с максимумом при 230 нм) у ФХКС 100 Ag/10Ce может быть связана с полосой поглощения дырочного центра (Ce^{3+})⁺, возникающего при фотоионизации Ce^{3+} (260 нм) [183].

При исследовании стекол системы ФХКС 100 Ag с отдельными фазами галогенидов (рисунок 3.11) было обнаружено, что поглощение в области 190–420 нм сохраняется для всех типов галогенидов, а для фазы AgI характерно поглощение при ~ 500 нм.

Исследование спектральных зависимостей оптической плотности стекол в зависимости от условий лазерного облучения проводилось подробно на примере систем ФХПС 100Ag/10Cu и ФХКС-1Д (составы даны в Приложении Б, таблица Б.1) [153, 164, 186 -189, 20, 170-172].

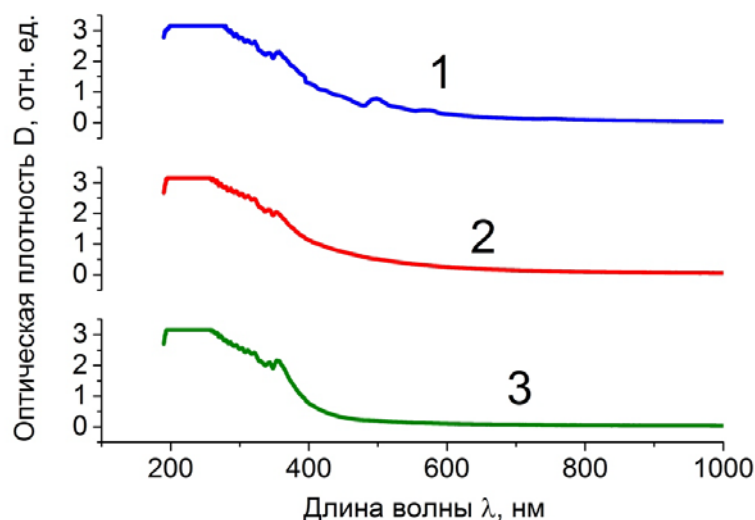


Рисунок 3.11 – Спектральные зависимости оптической плотности ФХКС 100 Ag с отдельными фазами галогенидов: 1 – AgI, 2 – AgCl, 3 – AgBr

На рисунке 3.12 представлены типичные спектральные зависимости оптической плотности образцов системы ФХКС-1Д до и после УФ облучения. Видно, что до облучения (рисунок 3.12, кривая 1) у стекла, содержащего галоидно-серебряную фазу, имеется только одна полоса поглощения ($\lambda = 394$ –400 нм) [152, 164, 186, 170]. После УФ лазерного облучения в зависимости от

длительности воздействия обнаружены полосы поглощения с максимумами при 352, 358–360, 368–374 и 396–400 нм (рисунок 3.12, кривые 2–4) [152]. Эти полосы поглощения согласуются с результатами [164, 189, 171, 186, 172, 170] (обобщенные данные: 354–360, 368–378, 386–388, 390–404 нм).

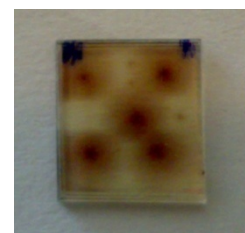
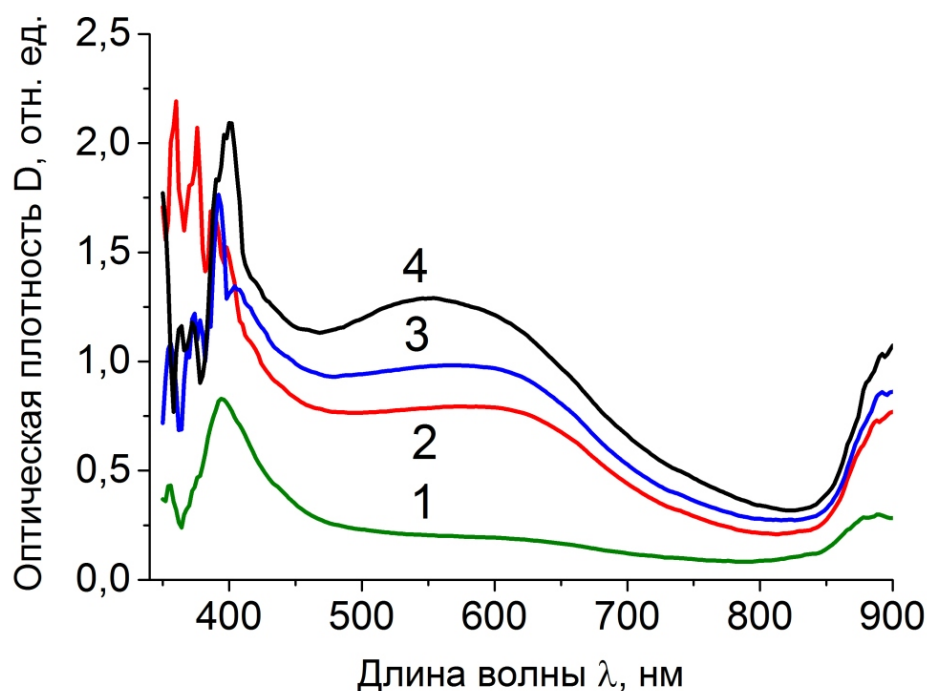


Рисунок 3.12 – Спектральные зависимости оптической плотности образцов системы ФХКС-1Д. (1) – до и (2–4) – после облучения УФ полупроводниковым лазером: длина волны воздействия – $\lambda = 355$ нм, мощность облучения – $P = 26.5$ мВт, длительность воздействия t , с.: (2) – 180, (3) – 300, (4) – 360. Справа – фотография локально облученного образца ФХКС-1Д [152]

Установлено, что с увеличением времени экспозиции УФ лазерного излучения происходит усиление пиков плазмонного резонанса в области 396–400 нм (рисунок 3.12, кривые 2–4) и 374–376, 386–388 нм [186]. Обнаруженные полосы поглощения (354–360, 368–378, 386–388, 390–404 нм) могут говорить нам об оптическом поглощении кластеров (например, Ag_{14}^{2+} поглощает в области 380–450 нм) [190] и коллоидов серебра (поглощают в диапазоне 350–500 нм) [191], о

плазмонном резонансе наночастиц металлического серебра (~380, ~ 390 и 400 нм) [191-194, 180].

В то же время растет интенсивность как широкой полосы поглощения ($\lambda = 470\text{--}620$ нм), так и длинноволнового крыла ($\lambda = 650\text{--}800$ нм), которые могут свидетельствовать об укрупнении или агрегации частиц [180]. Широкая полоса поглощения при 470–620 нм (с максимумом около 530–550 нм) является индикатором появления частиц металлического серебра близких по форме к сферическим, в результате разрушения УФ центров окраски, имеющих сильно сплюснутую форму [195, 196]. Поглощение в области 650–800 нм может быть связано с частицами серебра сильно сплюснутой формы и образованием малостабильных центров окраски, образующихся на последних стадиях окрашивания, которые и дают поглощение в длинноволновой области спектра.

ФХКС системы 100 Ag /10 Cu (рисунок 3.13) поглощают в УФ области, что может быть связано с поглощением серебра. Появление широкого максимума поглощения в области 360–400 нм у ФХКС до облучения УФ лазером может быть связано с исчезновением кластеров типа Ag_8^{2+} [190]. У образцов до облучения наблюдаются две узкие полосы поглощения с максимумами 495 и 750 нм, которые исчезают после облучения. Эти пики могут быть связаны с поглощением Cu_2O и ионов двухвалентной меди, соответственно [184]. Облучение стекол УФ лазером приводит к образованию широкого крыла поглощения в области 500–800 нм с размытым пиком 500–540 нм. Поглощение в области 500–800 нм может быть связано с поглощением сильно сплюснутых частиц серебра и их агрегацией, а также с поглощением ионов двухвалентной меди [184, 180, 196]. При этом максимум поглощения в области 500–540 нм говорит о поглощении мельчайших частиц металлического серебра близких по форме к сферическим [195].

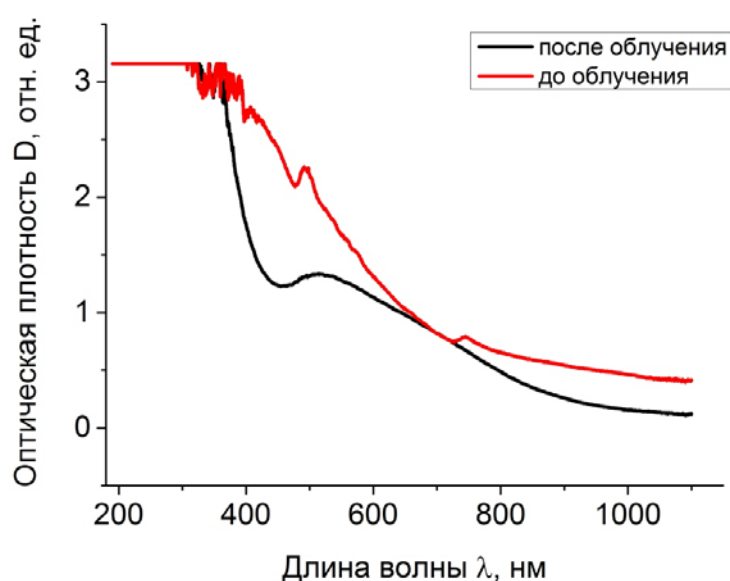


Рисунок 3.13 – Спектральные зависимости оптической плотности образца ФХКС 100 Ag /10 Cu (со смешанными фазами галогенидов (Cl, Br, I)) до и после облучения УФ полупроводниковым лазером: длина волны воздействия – 405 нм, длительность воздействия – 500 с

Следует отметить, что медь в ФХКС системы 100 Ag/10 Cu является сенситизатором, так как ее содержание в стекле (см. таблицу Б.1 в Приложении) достаточно мало $< 0,1$ мас.% [95]. В галоидно-серебряной (Ag-Hal) фазе донором электронов является примесный уровень Cu^+ центра. При его возбуждении УФ излучением электрон переходит в зону проводимости Ag-Hal-кристалла. При этом могут образоваться дырочные центры окраски типа Cu^{2+} [95]. В то же время отчетливого пика поглощения на 560 нм, который соответствует плазмонному резонансу наночастиц металлической меди [184], не наблюдается.

Апробация синтезированных ФХПС и ФХКС показала, что использование непрерывного излучения УФ либо ИК лазера приводит к формированию структур (близких к сферическим) с поверхностными плазмонами [20, 188, 172, 197]. Это связано с тем, что данные стекла обладают фотохромными свойствами (см. раздел 1.2.1), то есть под действием УФ света происходит изменение структуры стекла и выпадение коллоидного серебра в поверхностном слое [164, 186]. Применение

дополнительной термообработки после ИК лазерного излучения приводит к фиксации и стабилизации получаемых структур [186].

ИК спектроскопия. Инфракрасные спектры пропускания исследованных стекол приведены на рисунках 3.14 и 3.15 [165]. При расшифровке ИК спектров ФХКС проводили сопоставление с данными для синтезированных порошков чистых галоидносеребряных фаз (рисунок 3.16, таблица 3.2).

В процессе съемки спектров в качестве эталонов сравнения были использованы чистые базовые ПС и КС [165, 169]. Пористые ПС-матрицы получали в соответствии с процедурой, изложенной в разделе 2.2.1. Спекание чистых ПС до получения КС проводили по тем же температурно-временным режимам, что и при получении ФХКС (см. раздел 2.2.1). Составы исследованных стекол приведены в Приложении Б (таблица Б.1), методика измерений описана в разделе 2.2.4.2.

Следует подчеркнуть, что расшифровка спектров проведена автором на основании известных литературных данных и в отдельных случаях высказанные заключения носят характер рабочих гипотез, для подтверждения которых, возможно, в дальнейшем потребуются дополнительные исследования.

Анализ полученных результатов, представленных на рисунках 3.14 и 3.15, показал, что все типы стекол имеют восемь фундаментальных полос поглощения при 3684–3672, 3520–3472, 3432–3420, 2928–2916, 2824–2820, 1668–1652, 1392–1376, 1108–1080 см^{-1} [165]. Идентификация структурных групп по характерным пикам основана на литературных данных [198-222]. Широкие полосы при 3684–3672, 3520–3472, 3432–3420, 1668–1652 см^{-1} присваиваются валентным колебаниям гидроксильных групп и воды [198-201, 207-210, 219]. Широкая полоса при 3432–3420 см^{-1} появляется из-за растяжения Si–ОН и колебательной структуры Si–O–Si [199]. Две полосы при 2928–2916 и 2824–2820 см^{-1} связаны с водородными связями [201].

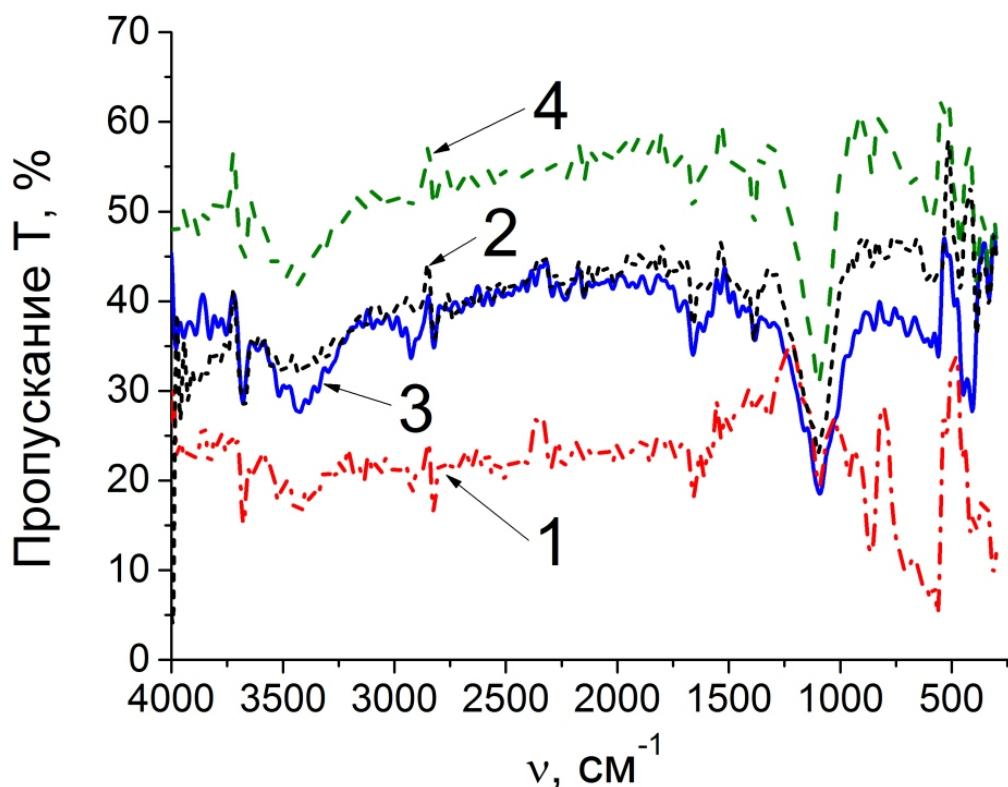


Рисунок 3.14 – ИК спектры пропускания стекол: 1) – ПС; 2- 4) – ФХПС со смешанными фазами галогенидов (Cl, Br, I): 2 - 100Ag, 3 – 100Ag/10Cu, 4 – 100Ag/10Ce. [165]

Полоса при $1392\text{--}1376\text{ см}^{-1}$ связана с валентными колебаниями $[\text{VO}_3]$ структурных единиц [201, 206, 207]. Широкая полоса, расположенная при $1108\text{--}1080\text{ см}^{-1}$, связана с ассиметричным растяжением Si–O–Si связей [198, 199, 202, 203].

Помимо полос, упомянутых выше, у ФХПС и ФХКС имеются следующие полосы. Прежде всего, видно, что плечи при $1320\text{--}1316$ и $1100\text{--}1088\text{ см}^{-1}$ становятся шире (рисунки 3.14 и 3.15).

Этот результат может возникать из-за взаимодействия между AgCl/Ag частицами и матрицей стекла и из-за добавления AgI, которое вызывает изменение волновых чисел в этом диапазоне спектра [165, 212, 213].

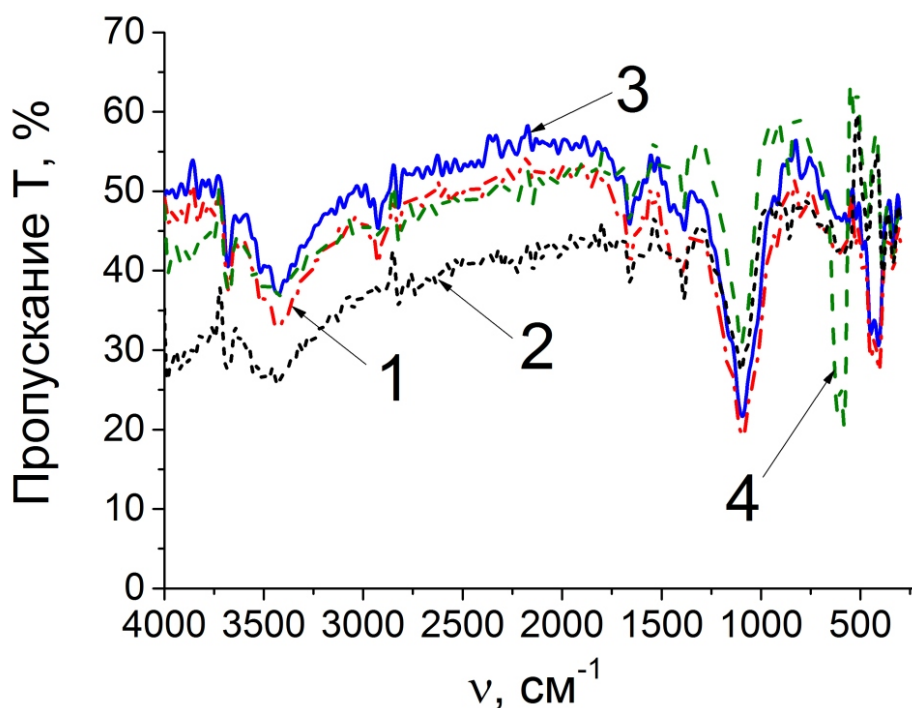


Рисунок 3.15 – ИК спектры пропускания стекол: 1) – КС, 2-4) – ФХКС со смешанными фазами галогенидов (Cl, Br, I): 2- 100 Ag, 3 – ФХКС 100 Ag/10 Cu, 4 – ФХКС 100 Ag/10 Ce [165]

Полосы при $860\text{--}848\text{ см}^{-1}$ в ФХПС (рисунок 3.14, кривая 3) и ФХС (рисунок 3.15, кривые 2 и 4) и при $752\text{--}744\text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.14, кривая 2) указывают на некоторое влияние AgI на структуру стекла. Полоса при $792\text{--}776\text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.14, кривые 2 и 3) связана с симметричным растяжением Ag–O–Si связей, в которых кластеры Ag имеют кислород в качестве адсорбирующего атома / окружающего атома [205]. Слабые плечи при $712\text{--}696$ и $680\text{--}676\text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.14 и 3.15) могут быть связаны с деформацией B–O–B связей в боратной сетке [202, 206, 221]. Наличие полос при $624\text{--}612$ и $460\text{--}448\text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.14 и 3.15) соответствует деформационным колебаниям O–B–O, Si–O–Si и Si–O связей [198, 199, 202, 207, 221, 222].

Полосы при $680\text{--}676$ (рисунок 3.14, кривые 2 и 4, рисунок 3.15, кривая 2), $584\text{--}576$ (рисунок 3.14, кривые 2 и 4); $536\text{--}528\text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.14, кривая 4,

рисунок 3.15, кривая 4) относятся к валентным колебаниям Se-O и Ag-O связей [208, 220, 223]. Острые пики в диапазоне $550\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.14, кривая 3, рисунок 3.15, кривая 3) могут указывать на связи в галогенидах меди (CuCl , CuBr , CuI), в то время как сами галогениды ведут себя как мостиковые лиганды [215]. Полосы при 516 и 408 см^{-1} (рисунок 3.14, кривая 3) можно отнести к CuCl_2 и CuCl фазам [214]. Симметричные и ассиметричные полосы растяжения Ag-O , Ag-Cl и Ag-N связей обнаружены при $392\text{--}384$ (рисунок 3.15, кривые 2 и 4), $336\text{--}332\text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.14, кривые 2-4) [211, 216, 224]. Полоса при $564\text{--}552\text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.15, кривые 2 и 3) связана с поглощением Cu(II)-O связей [209] и колебанием Ag-O связей [218]. Полоса при $940\text{--}932\text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.14, кривая 4, рисунок 3.15, кривая 4) связана с существованием Se-O-N групп [219].

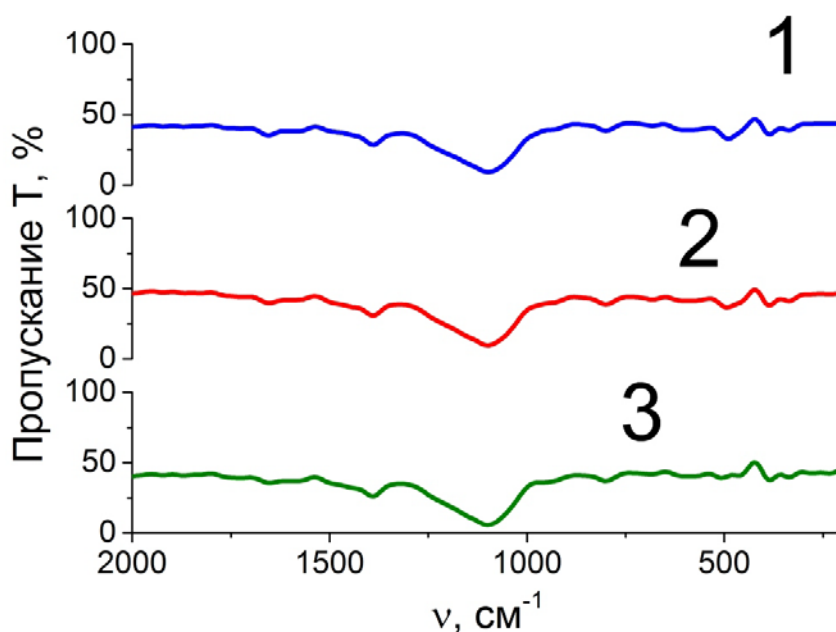


Рисунок 3.16 – ИК спектры пропускания синтезированных порошков (чистые фазы): 1 – AgCl , 2 – AgI , 3 – AgBr

Анализ спектров отдельных галогенидов серебра (рисунок 3.16, таблица 3.2) показал, что единственное отличие в спектрах наблюдается в области $508\text{--}488\text{ см}^{-1}$.

Таблица 3.2 – Характерные полосы поглощения (частота ν , см^{-1}) образцов ФХКС 100Ag и синтезированных порошков чистых фаз AgCl, AgI, AgBr

ФХКС100 Ag	AgBr	AgCl	AgI
680	688–684	684–680	684–680
–	508–504	492–488	496–492
388–384	388–384	388–384	388–384

Происходит смещение полосы в сторону бóльших волновых чисел в ряду AgCl ($492\text{--}488\text{ см}^{-1}$), AgI ($496\text{--}492\text{ см}^{-1}$), AgBr ($508\text{--}504\text{ см}^{-1}$) (рисунок 3.16). Видно, что положение полос, выявленных методом ИК спектроскопии, располагается очень близко. Это может быть связано с наложением полос и смещением их пика, по аналогии с эффектом, который был обнаружен при РФА образцов ФХКС (см. раздел 3.1.1).

3.2. Синтез и исследование висмутсодержащих композиционных материалов на основе пористых стекол

Висмутсодержащие композиционные материалы на основе пористых стекол синтезированы в соответствии с процедурой, изложенной в разделе 2.2.1. Методики исследования приведены в разделах 2.2.3 и 2.2.4. Составы приведены в Приложении В.

3.2.1. Состав и структура

Рентгенодифракционные исследования. Методом РФА в висмутсодержащих композиционных материалах, которые в основном являются рентгеноаморфными, в зависимости от условий синтеза выявлено присутствие микрокристаллических фаз: кварц, кристобаллит, тридимит и SiO_2 (орторомбической и гексагональной сингонии), $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_8$, Bi_2O_3 (в кубической сингонии), $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (в кубической сингонии), Bi_2SiO_5 (в орторомбической и тетрагональной сингонии), разные модификации оксидов висмута и др. [225-227]. Все экспериментальные данные сведены в таблицы 3.3 и 3.4, а некоторые из полученных результатов представлены на рисунках 3.17– 3.19.

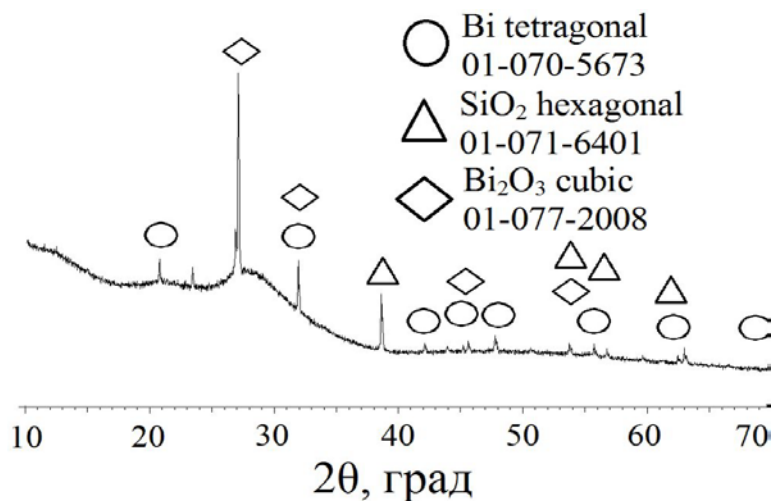


Рисунок 3.17 – Дифрактограмма образца ВКС (условия синтеза: пропитка в 0.5М растворе нитрата висмута 72 ч, спекание на воздухе до 1750 ± 250 °С, содержание в образце ~ 50 мас. % Bi_2O_3) по данным [226]

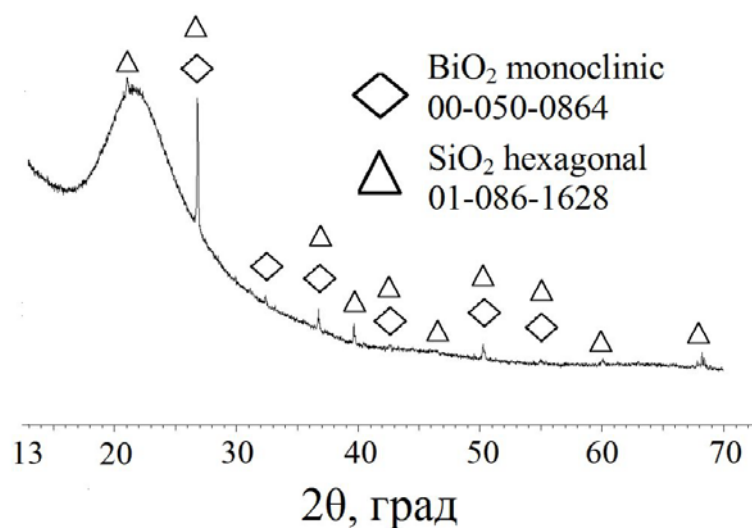


Рисунок 3.18 – Дифрактограмма образца ВПС (условия синтеза: пропитка в 0.05M растворе нитрата висмута 24 ч, спекание на воздухе до ~ 415 °С, содержание в образце ~ 0.10 мас. % Bi₂O₃) по данным [226]

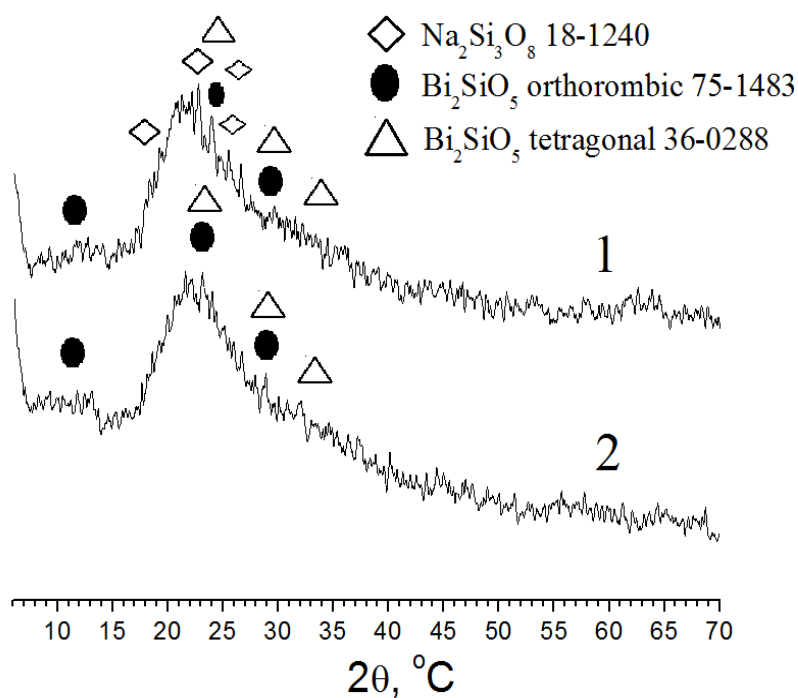


Рисунок 3.19 – Дифрактограмма образцов ВКС: 1 – 0.05M раствор, 48 ч, Bi₂O₃ ~ 1.20 мас. %, T_{т.о.} ~ 891 °С, 2 – 0.01M раствор, 24 ч, Bi₂O₃ ~ 0.02 мас. %, T_{т.о.} ~ 886 °С по данным [226]

Таблица 3.3 – Кристаллические фазы в образцах ВПС и ВКС по данным РФА в зависимости от условий синтеза

Образец	Длительность пропитки в растворе, ч	Температура спекания на воздухе, °С (содержание Bi в пересчете на Bi_2O_3 , мас.%)	Кристаллические фазы
1	2	3	4
Пропитка в 0.01М растворе $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$			
ВПС	24	413 ± 7 (0.02) режим спекания № 2	01-074-1375 γ Bi_2O_3 (cubic) Пластинка
ВКС	24	875 ± 3 (0.02) режим спекания № 2	01-074-1375 γ Bi_2O_3 (cubic) 01-071-4087 Bi (cubic) Пластинка
			75-1483 Bi_2SiO_5 (orthorombic) 36-0288 Bi_2SiO_5 (tetragonal) 18-1240 $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ Порошок
Пропитка в 0.05М растворе $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$			
ВПС	24	413 ± 7 (0.13) режим спекания № 2	00-050-0864 BiO_2 (monoclinic) 01-070-5674 Bi (tetragonal) Порошок
ВПС	24	738 ± 2 (~ 0.10) режим спекания № 2	01-074-1375 γ Bi_2O_3 (cubic) Пластинка

Таблица 3.3 – продолжение

1	2	3	4
Пропитка в 0.5М растворе $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$			
ВПС	72	48 ± 15 (1.37)	00-031-0581 $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (monoclinic) 01-072-7675 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (cubic) Пластинка
ВКС	48	891 ± 8 (1.20) режим спекания № 3	01-074-1633 $\delta \text{Bi}_2\text{O}_3$ (cubic) 01-086-1628 SiO_2 (hexagonal, Silicon Oxide) 75-1483 Bi_2SiO_5 (orthorombic) 36-0288 Bi_2SiO_5 (tetragonal) 18-1240 $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ Порошок
ВКС	72	870 ± 5 (1.58) режим спекания № 1	рентгеноаморфная Порошок
ВКС	72	1750 ± 250 (52.32) режим спекания № 1	01-070-5673 Bi (tetragonal) 01-077-2008 $\delta \text{Bi}_2\text{O}_3$ (cubic) 01-071-6401 SiO_2 (hexagonal, Silicon Oxide) Порошок

Таблица 3.4 – Кристаллографические характеристики некоторых висмутсодержащих фаз, обнаруженных в образцах ВПС и ВКС методом РФА

Кристаллическая фаза (сингония)/карточка	Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки						Размер кристаллитов по методу Ритвельда, нм
		a	b	c	α	β	γ	
		Å			°			
γ Bi_2O_3 (кубическая)/ 01-074-1375	I/c	10.08000	10.08000	10.08000	90	90	90	–
δ Bi_2O_3 (кубическая)/ 01-077-2008	Fm-3m	5.64800	5.64800	5.64800	90	90	90	120–160
δ Bi_2O_3 (кубическая)/ 01-074-1633	I/c	5.66500	5.66500	5.66500	90	90	90	–
BiO_2 (моноклинная)/ 00-050-0864	C2/c	12.36680	5.11800	5.56700	90	107.838	90	–
Bi (тетрагональная)/ 01-070-5673	I4/mcm	8.51820	8.51820	4.16420	90	90	90	110–200
Bi (тетрагональная)/ 01-070-5674	I4/mmm	8.51820	8.51820	3.18000	90	90	90	–
$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (кубическая)/ 01-072-7675	I/c	10.10400	10.10400	10.10400	90	90	90	30

Согласно полученным результатам в образцах ВКС, подвергнутых высокотемпературной ($1750 \pm 250^\circ\text{C}$) обработке по режиму № 1, (см. раздел 2.2.1), обнаружена фаза металлического висмута и стабильная гранцентрированная высокотемпературная модификация оксида висмута $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, которая имеет кубическую структуру [132] (рисунок 3.17). При более низких температурах спекания (415°C) по режиму № 2 (см. раздел 2.2.1) формируется моноклинная фаза BiO_2 , которая придает образцам ВПС буро-оранжевый цвет (рисунок 3.18).

На основании данных РФА были выявлены следующие закономерности. При высокой концентрации висмута в образце (1,20–52,32 мас. % в пересчете на Bi_2O_3) с повышением температуры от $48 \pm 15^\circ\text{C}$ до $> 1500^\circ\text{C}$ синтеза происходит переход от смешанных фаз $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, Bi_2SiO_5 к чистым высокотемпературным фазам ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) вплоть до металлического Bi . С ростом концентрации висмута в образце от 0,02 до 1,20 мас. % (в пересчете на Bi_2O_3) при одной и той же температуре $875 \pm 15^\circ\text{C}$ наблюдается сохранение фазы Bi_2SiO_5 и переход $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с исчезновением фазы металлического Bi . При более низких температурах $415 \pm 3^\circ\text{C}$ с ростом концентрации висмута в пределах от 0,02 до 0,13 мас. % Bi_2O_3 в образцах происходят структурные преобразования с переходом висмута: $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BiO}_2$, металлический Bi . В то же время при сохранении одной и той же концентрации висмута в близких пределах (0,10–0,13 мас. % Bi_2O_3), но при более высоких температурах, например, $\sim 740^\circ\text{C}$, происходит обратный переход (BiO_2 , металлический $\text{Bi} \rightarrow \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$).

Микрондовый анализ. Согласно данным ЭДС, которые представлены на рисунке 3.20, распределение висмута по толщине пластины можно считать достаточно равномерным, хотя и отмечаются отдельные колебания, например, концентрация в поверхностном слое несколько выше (больше 1 мас. %), чем в глубине образца ($\sim 0,8$ мас. %).

Распределение кислорода и кремния является равномерным на всем срезе образца, что естественно, поскольку они входят в каркас ПС. Натрий и алюминий практически отсутствуют, что также следовало ожидать, учитывая состав ПС-матрицы.

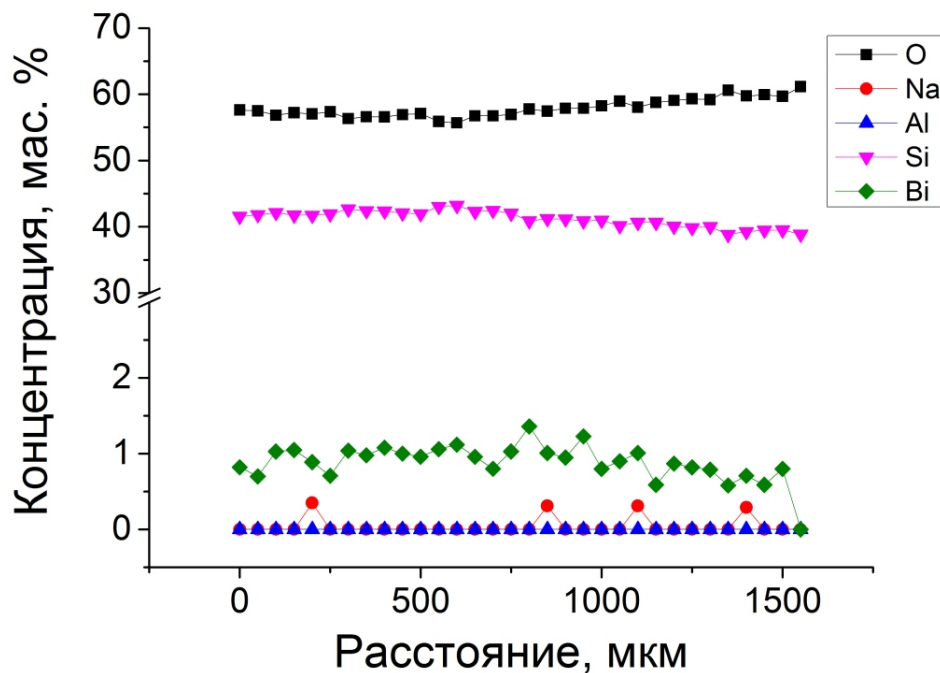


Рисунок 3.20 – Концентрационный профиль элементов в образце ВПС (условия пропитки: 0,5М раствор нитрата висмута 48 ч, спекание на воздухе до ~ 740 °С, содержание в образце 1,17 мас % Bi_2O_3)

3.2.2. Спектрально-оптические свойства

Оптическая спектроскопия. Спектры пропускания базовых марий и висмутсодержащих стекол представлены на рисунках 3.21–3.24. Согласно полученным результатам образцы ПС, КС, ВПС и ВКС обладают сильным поглощением в УФ области спектра. Можно отметить семь пиков 240, 471, 522, 713 нм (рисунок 3.21, кривая 1); 204, 497, 568, 723 нм (рисунок 3.21, кривая 2), которые связаны с матрицей стекла [228]. Совпадение данных полос у ВСПС и ВСКС с ПС и КС, соответственно, будем относить к поглощению, связанному с матрицей стекла.

Обнаружено, что все висмутсодержащие стекла имеют в основном две полосы при 190–280 нм и около 400 нм. Существование УФ поглощения висмутсодержащих стекол может быть связано с Bi^{3+} [229], Bi^{2+} [140]. Полоса при 405–408 нм соответствует полосе поглощения наночастиц Bi^0 [140, 228].

Кроме этого, обнаружены полосы при 490 нм, 565 нм, которые являются характерными для Bi^{2+} ионов (рисунок 3.22, 755 °С; рисунок 3.23, кривая 2; рисунок 3.24, кривая 2) [138]. Экспериментальные данные по оптической спектроскопии ВПС и ВКС сведены в таблицу 3.5.

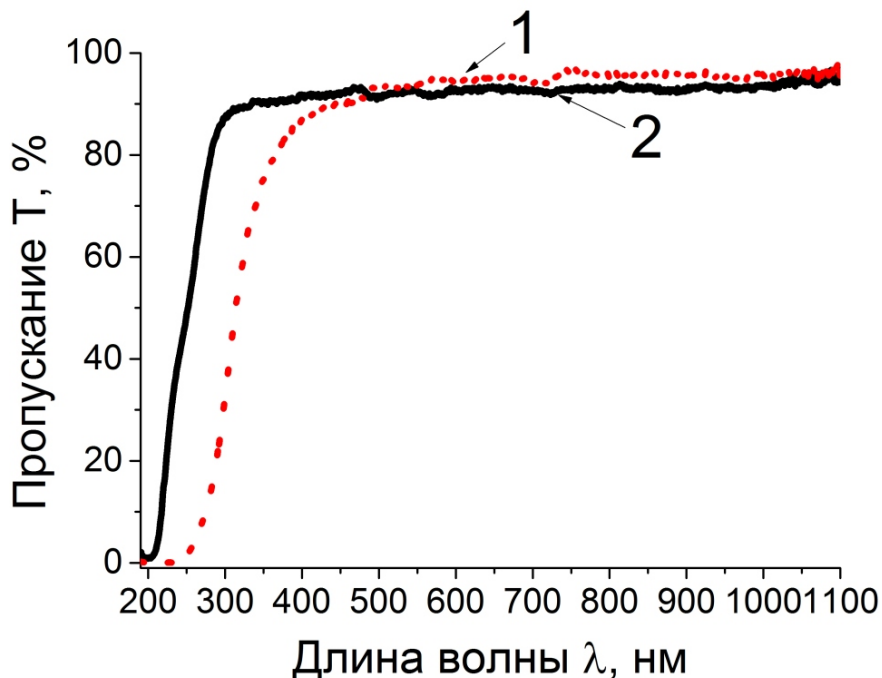


Рисунок 3.21 – Спектры пропускания стекол: 1 – ПС без висмута, 2 – КС без висмута ($T_{\text{т.о.}} \geq 870$ °С) [228]

Анализ данных, представленных на рисунках 3.21–3.24 и в таблице 3.5, показал следующее. Дополнительные полосы поглощения, которые ответственны за другие центры висмута Bi^{2+} , Bi^{5+} ионы, Bi_2^+ кластеры (помимо Bi^{3+} ионов), проявляются у стекол со средним (0,12-0,13 мас. %) и высоким содержанием висмута (1,10-1,18 мас. %). При этом формирование данных центров происходит при разных условиях, таких, как: 1) окислительная атмосфера (воздух) при температурах 738–875 °С; 2) восстановительная атмосфера (азот) при более

Таблица 3.4 – Пики полос поглощения, обнаруженные у ВПС и ВКС в сравнении с чистыми ПС и КС

Условия синтеза	Полосы поглощения, нм					
1	2					
ПС	190–240			471	522	713
КС	190–204			497	568	723
Спекание на воздухе						
Пропитка в 0.5 М растворе $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (спекание по режиму № 2*)						
1,18 мас.% Bi_2O_3 , $700 \pm 2^\circ\text{C}$	190–280		396			
1,17 мас.% Bi_2O_3 , $755 \pm 1^\circ\text{C}$	190–280	346	402	489	564	747
1,18 мас.% Bi_2O_3 , $805 \pm 1^\circ\text{C}$	190–288		399			
1,17 мас.% Bi_2O_3 , $885 \pm 2^\circ\text{C}$	190–293		405			
Пропитка в 0.05 М растворе $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (спекание по режиму № 2*)						
0,13 мас.% Bi_2O_3 , $413 \pm 7^\circ\text{C}$	190–321	378	396			
0,13 мас.% Bi_2O_3 , $738 \pm 2^\circ\text{C}$	190–242			489	565	
0,12 мас.% Bi_2O_3 , $875 \pm 2^\circ\text{C}$	190–237	263	393	493	563	695
Пропитка в 0.01 М растворе $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (спекание по режиму № 2*)						
0,016 мас.% Bi_2O_3 , $48 \pm 15^\circ\text{C}$	190–249	294	398			712
$413 \pm 7^\circ\text{C}^*$	190–247		396	477	540	725
0,02 мас.% Bi_2O_3 , $885 \pm 5^\circ\text{C}$	190–209	259 326		492	560 579	740
Разные атмосферы спекания (спекание по режиму № 3*)						
0,02 мас. % Bi_2O_3 , $404 \pm 60^\circ\text{C}$ (азот)	190–230		395	485	560	715
0,12 мас. % Bi_2O_3 , $404 \pm 60^\circ\text{C}$ (азот)	190–270		395	468	501 575	745
1,13 мас. % Bi_2O_3 , $891 \pm 8^\circ\text{C}$ (аргон)	190–300		395	493	568 585	705 777
Разное время пропитки в 0,05М растворе нитрата висмута						
0,12 мас.% Bi_2O_3 , 0,5 ч, $48 \pm 15^\circ\text{C}$	190–260	341	403	477	522, 543	718
0,12 мас.% Bi_2O_3 , 1 ч, $48 \pm 15^\circ\text{C}$	190–260			491	571	
0,11 мас.% Bi_2O_3 , 3 ч, $48 \pm 15^\circ\text{C}$	190–260	295				
0,11 мас.% Bi_2O_3 , 5 ч, $48 \pm 15^\circ\text{C}$	190–260	295 342	400	477	526 543 601	
0,10 мас.% Bi_2O_3 , 24 ч, $48 \pm 15^\circ\text{C}$	190–260	289	400			718

Таблица 3.4 - продолжение.

1	2					
Разное время пропитки в 0,5М растворе нитрата висмута						
1,18 мас.% Bi_2O_3 , 0,5 ч, $48 \pm 15^\circ\text{C}$	190–287			468	521 541 601	717
1,13 мас.% Bi_2O_3 , 1 ч, $48 \pm 15^\circ\text{C}$	190–287			467	535 598 681	721 778
1,07 мас.% Bi_2O_3 , 7 ч, $48 \pm 15^\circ\text{C}$	190–287		397		545 566	708 779
1,17 мас.% Bi_2O_3 , 24 ч, $48 \pm 15^\circ\text{C}$	190–287		398	490	564	709 751
1,10 мас.% Bi_2O_3 , 48 ч, $48 \pm 15^\circ\text{C}$	190–287			486	569	741

Примечание. Режимы спекания приведены в разделе 2.2.1.3. * Содержание висмута не определено.

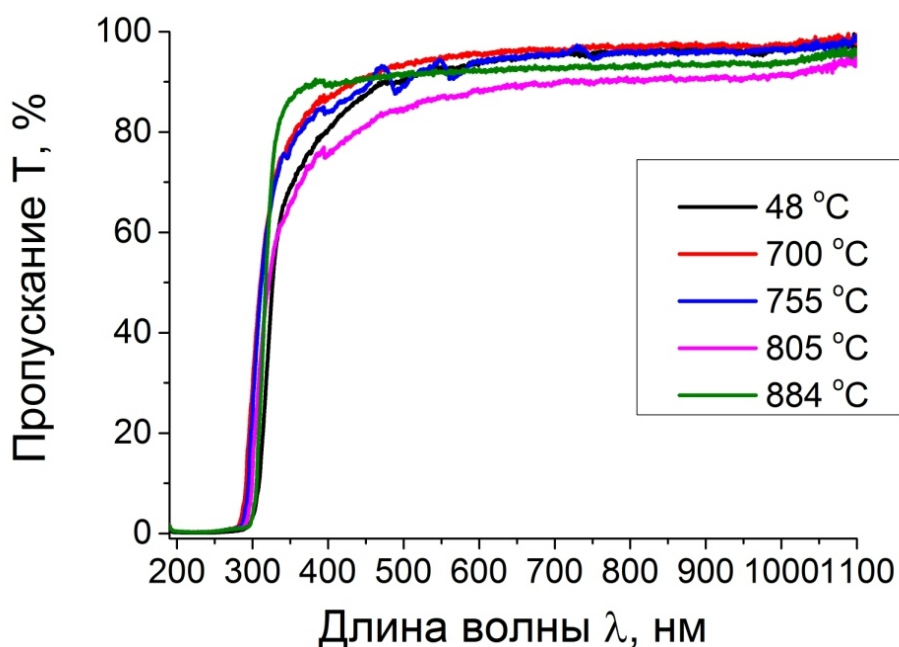


Рисунок 3.22 – Спектры пропускания образцов ВПС и ВКС (условия пропитки: 0,5 М раствор нитрата висмута 48 ч, содержание в образце 1,10-1,18 мас.% Bi_2O_3 , спекание на воздухе по режиму № 2) [226, 228]

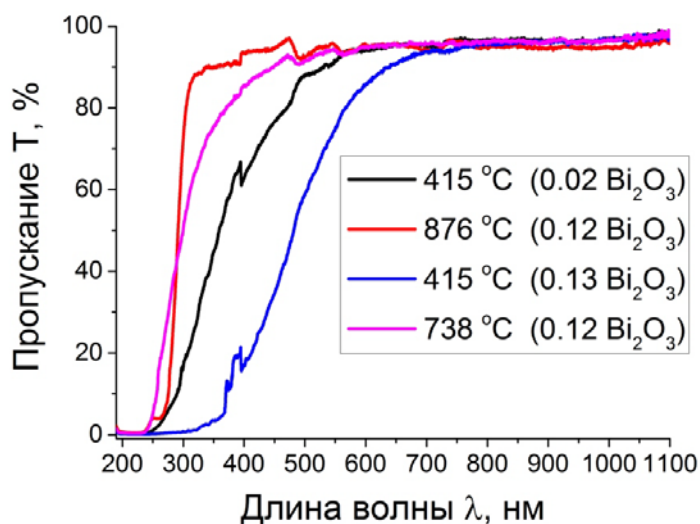


Рисунок 3.23 – Спектры пропускания ВПС и ВКС с одинаковым содержанием висмута в зависимости от термообработки на воздухе (режим спекания №2): 1 – 0,13 мас.% Bi_2O_3 , $413 \pm 7^\circ\text{C}$; 2 – 0,13 мас.% Bi_2O_3 , $738 \pm 2^\circ\text{C}$; 3 – 0,12 мас.% Bi_2O_3 , $875 \pm 2^\circ\text{C}$ [226]

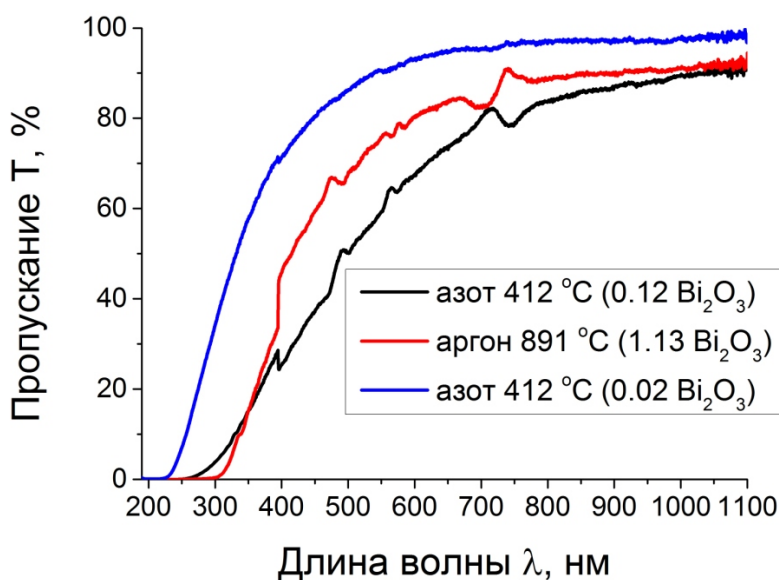


Рисунок 3.24 – Спектры пропускания ВПС и ВКС в зависимости от концентрации висмута, температуры и атмосферы спекания (режим спекания № 3): 1 – 0.02 мас. % Bi_2O_3 , $404 \pm 60^\circ\text{C}$ (азот); 2 – 0,12 мас. % Bi_2O_3 , $404 \pm 60^\circ\text{C}$ (азот); 3 – 1,13 мас. % Bi_2O_3 , $891 \pm 8^\circ\text{C}$ (аргон) [226]

низкой температуре 415 °С; 3) инертная атмосфера (аргон) при более высоких температурах 891 °С.

При вводе висмута в стекло у ВПС до термообработок наблюдается смещение УФ полосы 190–240 нм, характерной для ПС, в сторону больших длин волн вплоть до 190–321 нм, а при высоко-температурных обработках (≥ 870 °С) у ВКС наблюдается также красный сдвиг 190–293 нм по сравнению с КС (190–204) нм. Следует отметить, что при низких содержаниях висмута (0,02 мас.% Bi_2O_3) значительных изменений в УФ области спектра не наблюдается по сравнению с чистыми стеклами, что скорее всего связано с малым количеством висмута.

Полоса поглощения в области 190–321 нм скорее всего связана с матрицей стекла. Пик при 470 нм относят к Bi^{2+} ионам в стекле [230], в тоже время данная полоса проявляется у ПС и исчезает у КС, со смещением максимума к 497 нм. Наблюдается тенденция смещения полос в видимую и ИК область полос поглощения у ВПС и ВКС в результате термообработки и с повышением температуры спекания.

Полосы при 281, 400, 465, 475 нм связаны с поглощением наночастиц Bi^0 и с пиками плазмонного резонанса металлического висмута [140, 231, 232]. Пик при 281 нм является в нашем случае краем широкой полосы поглощения в УФ области (190–321 нм) и проявляется только у серии ВПС и ВКС с высоким содержанием висмута (1,10-1,18 мас.% Bi_2O_3) и ВПС (0,13 мас.% Bi_2O_3 , 413 ± 7 °С, воздух). Его можно отнести к полосе поглощения Bi^0 и к Bi^{2+} центрам с переходом $^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$ [21]. Полоса при 393–405 нм проявляется почти во всех висмутсодержащих стеклах вне зависимости от условий получения. Полоса при 467–468 нм выявлена у ВПС (48 ± 15 °С), пропитанных в насыщенном 0,5 М растворе нитрата висмута при малом времени пропитки (0,5–1 ч), а также в случае ВПС (0,12 мас. % Bi_2O_3 , 404 ± 60 °С, спекание в атмосфере азота). Полоса при 474–477 нм проявляется только у ВПС (пропитка на начальном этапе, то есть

в течение 0,5–5 ч, 48 ± 15 °С) с содержанием висмута 0,10–0,13 и 1,18 мас. % Bi_2O_3 и ВПС (~ 0,02 мас. %, 413 ± 7 °С, спекание на воздухе).

Полученные результаты дают основания сделать следующие выводы. Пропитка ПС матриц в 0,5 и 0,05 М растворах нитрата висмута на начальном этапе пропитки приводит к получению в композите оптимального содержания висмута, а при дальнейшей пропитке происходит перенасыщение стекла висмутом. Восстановительная / окислительная атмосфера спекания и температура в интервале 404 ± 60 °С способствует формированию дополнительных ВАЦ.

Полосу при ~ 250 нм можно соотнести с коллоидным висмутом [140] и с изолированными Bi^{3+} центрами [229]. Такие полосы проявляются только у ВПС и ВКС с высоким содержанием висмута (1,07–1,18 мас. % Bi_2O_3) при всех режимах спекания и у ВПС с меньшим содержанием висмута (0,10–0,13 мас.% Bi_2O_3) при низкотемпературных обработках (< 740 °С). Пики 501 нм и 695–705 нм, которые связаны с Bi^+ центрами, проявляются у ВКС (≥ 870 °С, воздух, аргон) и ВПС (48 ± 15 °С; 404 ± 60 °С, азот) с содержанием висмута 0,12 и 1,13–1,18 мас.% Bi_2O_3 [233, 234].

Полоса при 484–486 нм, которая характерна для Bi^{2+} центров с переходом $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}(2)$, обнаружена у ВПС с высоким содержанием висмута (1,10 мас. % Bi_2O_3 , 48 ± 15 °С) и у стекла, спеченного в восстановительной атмосфере (0,02 мас. % Bi_2O_3 , 404 ± 60 °С (азот)) [21].

Поглощение в области 326, 341–346, 378, 393–400 нм, характерное для Bi^{3+} ионов с переходом $^1D_2 \rightarrow ^3P_2$, обнаружено у почти всех типов ВПС и ВКС [138].

Обнаружены две полосы поглощения, характерные для Bi^{2+} ионов, при ~ 470 нм ($^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}(1)$) и ~ 590 нм ($^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}(2)$) [138]. Полоса при 467–468 нм выявлена у ВПС (48 ± 15 °С), пропитанных в 0.5 М растворе нитрата висмута в течение малого времени (0,5–1 ч), а также в случае ВПС с концентрацией активатора в 10 раз меньшей, термообработанного в восстановительной атмосфере при низкой температуре 404 ± 60 °С. Полосу при 585–593 нм

обнаружили только у ВПС ($48 \pm 15^\circ\text{C}$) и ВКС с высоким содержанием висмута (1,13–1,18 мас.% Bi_2O_3).

Полосы при 489–493 нм) и 563–571 нм, которые можно отнести Bi^{2+} центрам, обнаружены у ВПС с содержанием висмута 0,12–0,13 (48 ± 15 , 738 ± 2 , $875 \pm 2^\circ\text{C}$) и 1,13–1,17 мас.% Bi_2O_3 (48 ± 15 , $755 \pm 1^\circ\text{C}$ (воздух); $891 \pm 8^\circ\text{C}$ (аргон)), ВКС 0,02 мас.% Bi_2O_3 ($885 \pm 5^\circ\text{C}$, воздух) [138, 234]. При этом полоса при ~ 568 нм проявляется и у КС матрицы стекла может относиться к дефектам стекла.

Полоса при 715 нм относится к поглощению малых кластеров висмута (рисунок 3.24, кривая 1) [138, 235]. Наблюдаемая полоса поглощения при 745–747 нм) (рисунок 3.21, 755°C ; рисунок 3.24, кривая 2) может быть связана с образованием димеров висмута (например, Bi_2^-) [235].

На основании рассмотренных результатов можно сделать следующие выводы. Во всех стеклах независимо от концентрации введенного висмута содержатся Bi^{3+} ионы. С увеличением содержания висмута в ВПС ($48 \pm 15^\circ\text{C}$) возможен переход от Bi^{3+} центров к Bi^{2+} , Bi^0 .

Проявление полос, связанных с Bi^0 , наблюдается только у ВПС с самой высокой концентрацией висмута либо у стекол с меньшей концентрацией, но термообработанных при $\sim 400^\circ\text{C}$. Bi^{2+} центры образуются у стекол при высокотемпературных обработках (700 – 885°C) вне зависимости от концентрации и у ВПС ($48 \pm 15^\circ\text{C}$) со средним и высоким содержанием висмута. Димеры и малые кластеры висмута проявляются у ВПС ($48 \pm 15^\circ\text{C}$) с низким и высоким содержанием висмута, а также в образцах с определенными условиями спекания. Для формирования малых кластеров необходимы либо низкая концентрация и низкая температура, либо, наоборот, высокая концентрация и высокая температура, что согласуется с результатами, представленными на рисунке 1.12 (раздел 1.3.1). Формирование же Bi^+ центров происходит у ВПС ($48 \pm 15^\circ\text{C}$; $404 \pm 60^\circ\text{C}$, азот) и ВКС ($T_{\text{т.о.}} \geq 870^\circ\text{C}$, воздух, аргон) с содержанием висмута 0,12 и 1,13–1,18 мас.% Bi_2O_3 .

Таким образом, в ходе проведенного исследования синтезированных висмутсодержащих НКМ методом оптической спектроскопии получены сведения о валентном состоянии висмута в образцах в зависимости от условий их получения, что позволяет в дальнейшем проводить обоснованный выбор режимов синтеза таких материалов. Помимо практического значения полученные результаты позволяют продвинуться в решении вопроса о природе ВАЦ в силикатных стеклах, легированных висмутом.

ИК спектроскопия. Спектральные зависимости пропускания ВПС, ВКС и ПС, КС, не содержащих висмут, в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ представлены на рисунках 3.25–3.29. Они демонстрируют семнадцать фундаментальных полос: $3688\text{--}3672$, $3492\text{--}3472$, $3432\text{--}3412$, $2940\text{--}2912$, $2820\text{--}2808$, $2736\text{--}2720$, $2360\text{--}2308$, $2152\text{--}2140$, $2104\text{--}2080$, $2016\text{--}2000$, $1872\text{--}1832$, $1664\text{--}1644$, $1400\text{--}1380$, $1108\text{--}1084$, $872\text{--}852$, $604\text{--}568$, $468\text{--}456\text{ см}^{-1}$ [228, 236, 237].

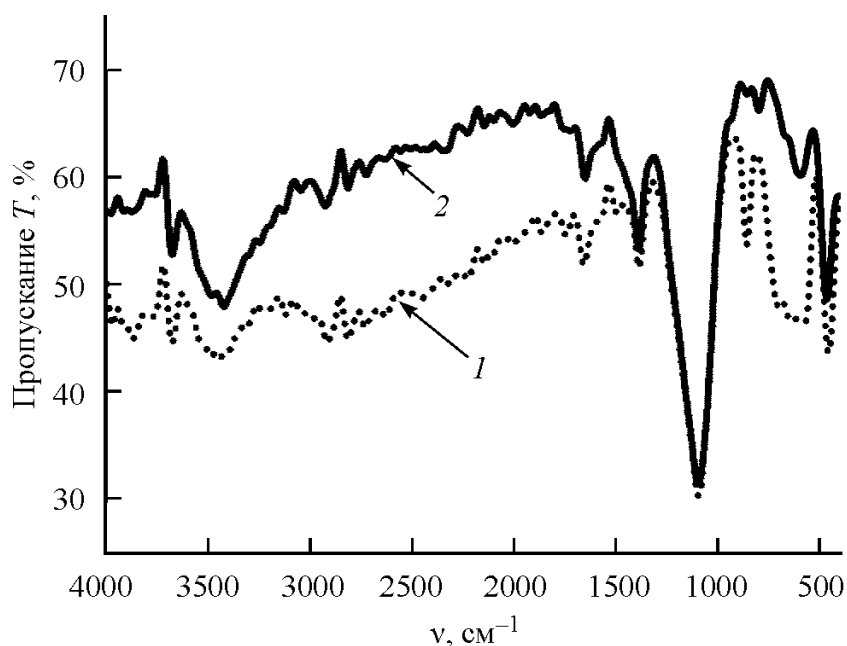


Рисунок 3.25 – Инфракрасные спектры пропускания стекол, не содержащих висмут: 1 – ПС, 2 – КС ($T_{т.о.} = 870\text{ }^{\circ}\text{C}$). Составы стекол см. в таблице 2.1 [228, 236]

Полосы, наблюдаемые при $3688\text{--}3672$, $3492\text{--}3472$, $3432\text{--}3412$, $2736\text{--}2720$, $2360\text{--}2308$, $2152\text{--}2140$, $2104\text{--}2080$, $2016\text{--}2000$, $1664\text{--}1644\text{ см}^{-1}$ вызваны

валентными колебаниями гидроксильных групп и воды, валентным асимметричным ν_{as} для ОН и валентным симметричным колебанием ν_s для Н–О–Н-группировок [201, 228, 236–241]. Полоса при 3432–3412 см^{-1} приписывается колебаниям структуры Si–O–Si и растяжению Si–ОН [199, 236]. Полосы при 2940–2912 и 2820–2808, 2736–2720 см^{-1} соответствуют водородным связям [201, 228, 236, 237]. Слабая полоса при 1872–1832 см^{-1} вызвана симметричным искривлением и растяжением Si–O связей [242, 236]. Полоса при 1400–1380 см^{-1} характерна для асимметричных валентных колебаний В–О связей в $[\text{BO}_3]$ структурных единицах и для $=\text{B}-\text{O}-\text{B}\equiv$ связей с одним бором в тетраэдрической координации [201, 206, 228, 236, 237, 239]. Полоса при 1108–1084 см^{-1} отвечает за ассиметричные колебания $[\text{SiO}_4]$ групп с доминирующими Si–O–Si связями, соответствует вырожденному валентному асимметричному колебанию ν_{as} $[\text{BO}_3]$ групп и говорит о существовании три-, тетра-, пентаборатных и диборатных групп [201, 236, 237, 228, 240, 243]. Асимметричным колебаниям ν_{as} $[\text{SiO}_4]$ тетраэдра и валентным колебаниям В–О связей в $[\text{BO}_4]$ структурных единицах приписывают полосу 872–852 см^{-1} [236, 240, 206]. Интенсивное поглощение в широкой области 604–568 см^{-1} (ПС– 576–572 см^{-1} , КС – 596–592 см^{-1}) подтверждает присутствие в структуре стекол структурных единиц $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$ и может свидетельствовать о присутствии $[\text{AlO}_6]$ октаэдров, хотя последнее маловероятно в силу следовых количеств алюминия в ПС-матрице [236, 240, 244]. В спектрах стекол наблюдается полоса при 468–456 см^{-1} , которая соответствует деформационным колебаниям Si–O связей [244, 236].

У отдельных типов стекол установлено наличие следующих полос. Широкая и сильная полоса, наблюдаемая в области 1496–1484 см^{-1} (рисунок 3.25, кривая 1; рисунок 3.27, кривая 1), вызвана ассиметричными колебаниями В–О связей в тригональных $[\text{BO}_3]$ структурных единицах [236, 206]. Слабая полоса, наблюдаемая при 808–792 см^{-1} (рисунок 3.25, кривая 2; рисунок 3.26, кривые 2 и 5; рисунок 3.27, кривые 1 и 2; рисунок 3.28, кривая 3; рисунок 3.29 а, кривая 1; рисунок 3.29 б, кривые 1–3), вызвана симметричными колебаниями SiO_4 и AlO_4

групп в тетраэдрических положениях [236, 244, 245]. Сильная полоса при 716–708 см^{-1} (рисунок 3.25, кривая 1; рисунок 3.26, кривая 3; рисунок 3.28, кривая 1) обусловлена деформационными колебаниями В–О–В связей в $[\text{VO}_3]$ группах [236, 239, 246].

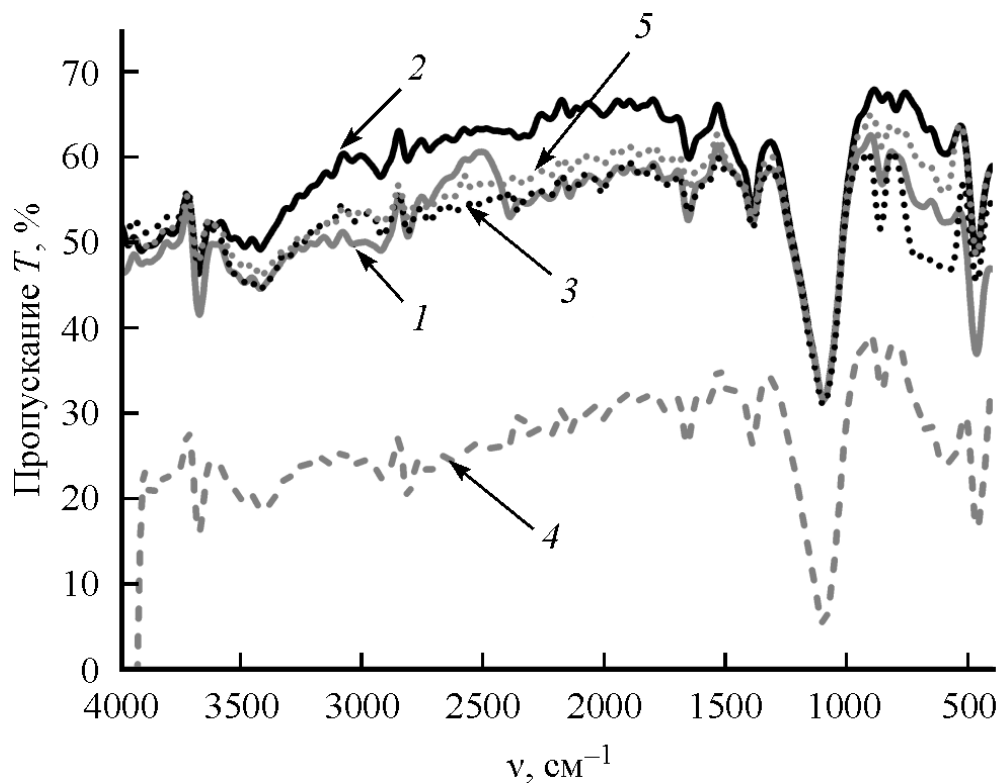


Рисунок 3.26 – Инфракрасные спектры пропускания ВПС (условия пропитки: 0,5М раствор нитрата висмута; время пропитки: 1 – 0,5 ч, 2 – 7 ч, 3 – 24 ч, 4 – 48 ч, 5 – 72 ч). Составы стекол см. в Приложении (таблица В2) [236]

Полоса при 944–924 см^{-1} появляется у ВКС (рисунок 3.27, кривая 2, рисунок 3.28, кривые 2, 3; рисунок 3.29 б, кривые 1–3), что связано с поперечным сшиванием структуры стекла Vi-O-Si мостиками [236, 243, 228, 226]. Полоса при 728–724 см^{-1} (рисунок 3.27, кривая 1; рисунок 3.29 а, кривая 2) отвечает за симметричные валентные колебания Vi-O связей в $[\text{ViO}_3]$ группах [236, 247, 226, 227, 237]. Полоса, наблюдаемая в области 688–660 см^{-1} (рисунок 3.26, кривые 1, 2,

4, 5; рисунок 3.27, кривая 1; рисунок 3.28, кривые 1, 3; рисунок 3.29 а, кривые 1–2; рисунок 3.29 б, кривые 1–2), вызвана колебанием Bi-O связей различной длины в искаженных $[\text{BiO}_6]$ структурных единицах [225-228, 236, 247]. Помимо этого данная полоса говорит о наличии $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ фазы в ВСПС и ВКС (рисунок 3.27, кривая 1; рисунок 3.28, кривые 1, 3; рисунок 3.29 а, кривые 1–2; рисунок 3.29 б, кривые 1–2) [226 - 228, 236, 247].

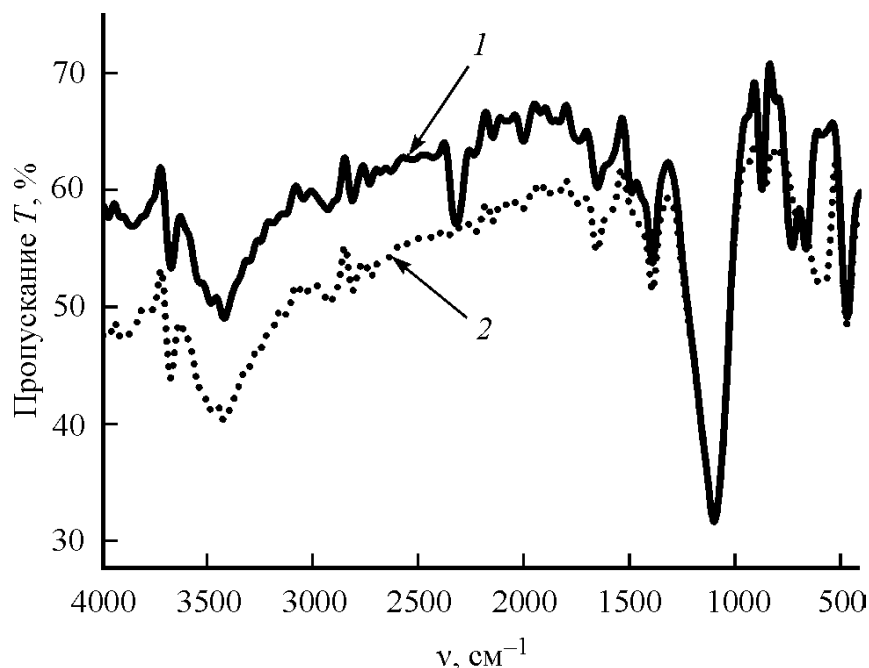


Рисунок 3.27 – Инфракрасные спектры пропускания висмут-содержащих высококремнеземных стекол (пропитка в 0.5М растворе нитрата висмута: 1 – ВПС (пропитка в течение 48 ч, $T_{\text{т.о.}} \leq 700$ °С, режим спекания № 1), 2 – ВКС (пропитка в течение 48 ч, $T_{\text{т.о.}} \geq 870$ °С, режим спекания № 1). Составы стекол см. в Приложении В (таблица В.1). [236]

Полоса при $576\text{--}568\text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.27, кривая 2; рисунок 3.28, кривая 2), которой не наблюдается у КС, приписывается двукратно вырожденным колебаниям Bi-O связей в BiO_3 и BiO_6 структурных единиц, деформационным колебаниям Bi-O-Bi и Bi-O в BiO_6 структурных единицах [228, 237, 238, 248-250]. Слабая полоса при $808\text{--}792\text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.26, кривые 2 и 5; рисунок 3.27,

кривая 1; рисунок 3.29 а, кривая 1) показывает наличие $[\text{BiO}_3]$ и $[\text{BiO}_6]$ структурных единиц [251].

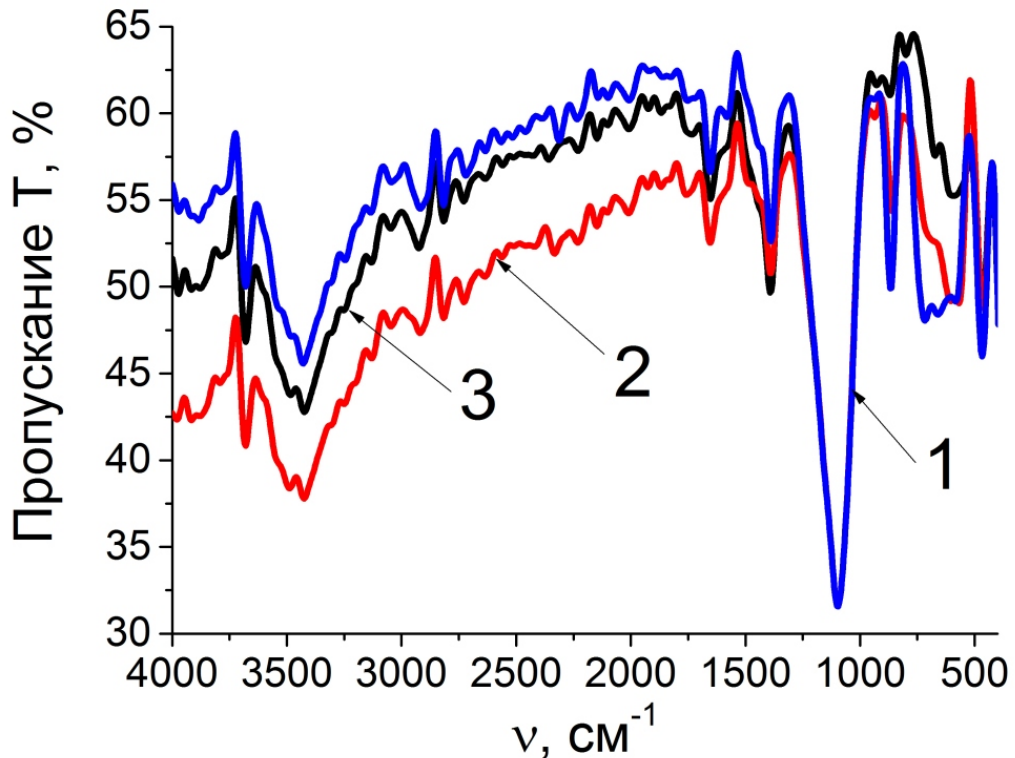


Рисунок 3.28 – ИК спектры пропускания висмут-содержащих высококремнеземных стекол (пропитка в 0.5М растворе нитрата висмута 72 ч), спеченных по режиму № 1: 1 – ВПС ($T_{\text{т.о}} \leq 700 \text{ }^\circ\text{C}$), 2 – ВКС ($T_{\text{т.о}} \geq 870 \text{ }^\circ\text{C}$), 3 – ВКС ($T_{\text{т.о}} \geq 1500 \text{ }^\circ\text{C}$). Составы стекол см. в Приложении В (таблица В.1)

В зависимости от условий синтеза ВПС и ВКС по данным ИК спектроскопии выявлены следующие закономерности. Установлено, что только в структуре ВКС, термообработанных при температурах $\geq 870 \text{ }^\circ\text{C}$, независимо от атмосферы спекания (воздух, азот, аргон), образуются Bi-O-Si поперечные связи. У ВПС и ВКС (спекание на воздухе, в азоте) с высоким содержанием висмута ($\text{Bi}_2\text{O}_3 > 1,0 \text{ мас.}\%$) обнаружено наличие $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ фазы, $[\text{BiO}_3]$ и $[\text{BiO}_6]$ групп, что говорит о том, что в сетку стекла наряду с ионами бора в трехкоординированном состоянии встраиваются также ионы висмута Bi^{3+} [252]. При более низком содержании висмута в стекле (0,02, 0,12 мас.% Bi_2O_3) наличие $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ фазы,

[BiO₃] и [BiO₆] групп наблюдается у ВПС, отожженных только при $T \sim 415$ °С в атмосфере азота. Это скорее всего связано с применением восстановительной атмосферы, где процессы формирования висмутборатной сетки происходят быстрее при более низких температурах.

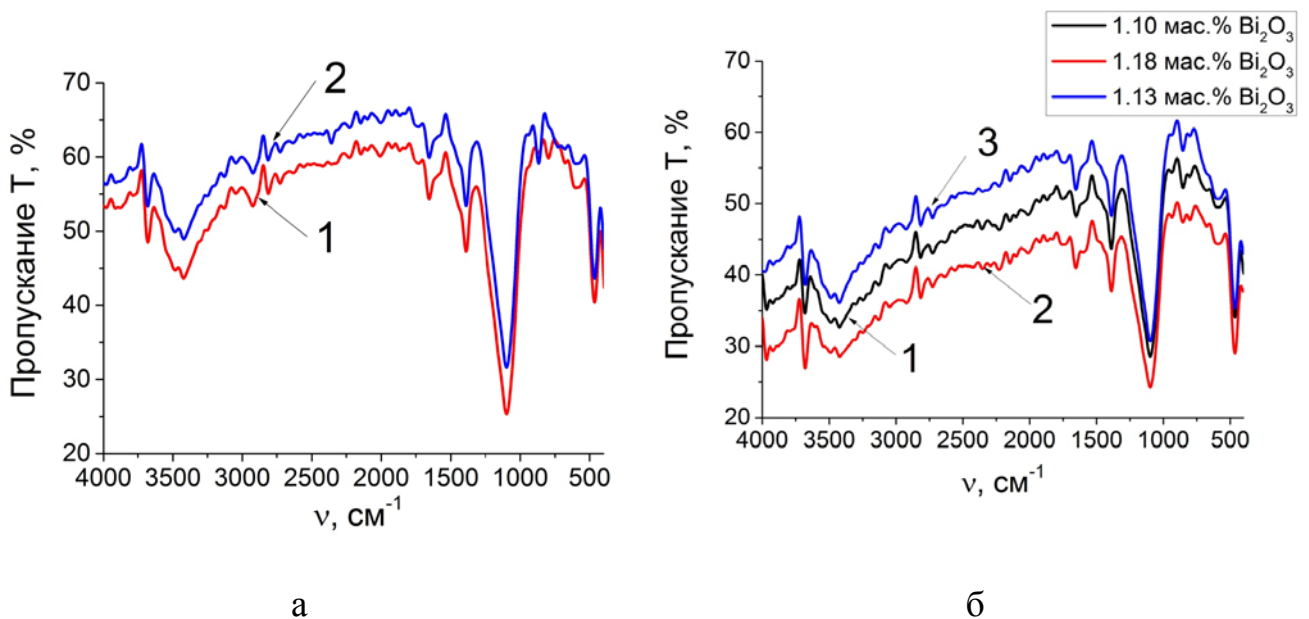


Рисунок 3.29 – ИК спектры пропускания стекол: (а) ВПС, спеченные в атмосфере азота по режиму № 3 при $T_{\text{т.о}} \sim 415$ °С в зависимости от концентрации висмута (1 – 0,02 мас.% Bi₂O₃, 2 – 0,12 мас.% Bi₂O₃); (б) ВКС, спеченные по режиму № 3 при $T_{\text{т.о}} \sim 891$ °С в зависимости от атмосферы спекания (1 – воздух, 2 – азот, 3 – аргон) по данным [226]

Следует отметить, что наличие полосы, отвечающей за сеткообразователь [BiO₃] наблюдается только в двух случаях (0,12 мас.%, 415 °С, азот; 48 ч, 700 °С, воздух). В большинстве случаев наблюдается смешанное присутствие [BiO₃] и [BiO₆] групп. Полоса 688–660 см⁻¹, которая связана с колебанием Bi–O связей различной длины в искаженных [BiO₆] структурных единицах претерпевает смещение. Во-первых, с ростом длительности пропитки (0,5–72 ч) в 0,5М растворе нитрата висмута происходит сдвиг в сторону меньших волновых чисел (от 688–684 до 676–672 см⁻¹). Во-вторых, с ростом температуры (700 → 891 →

≥ 1500 °С) спекания на воздухе при одной и той же концентрации висмута (пропитка в 0,5М растворе) происходит сдвиг в сторону бóльших волновых чисел (от 660 до 676–672 см^{-1}). В третьих, у ВПС и ВКС, отоженных в атмосфере азота, концентрационный и температурный фактор не влияет на положение полосы (676 см^{-1}).

3.2.3. Люминесцентные свойства

Первоначальные эксперименты по исследованию люминесцентных свойств ВПС и ВКС проводили на образцах, пропитанных в 0.5 М растворе нитрата висмута в течение 72 ч и подвергнутых термообработке на воздухе по режиму № 1 при разных температурах $T_{т.о.}$ [225 -228, 253, 254]. Результаты представлены на рисунке 3.30, кривые 2–6). Составы стекол приведены в Приложении В (таблицы В.1, В.3).

В качестве эталона сравнения использовалось КС без висмута (рисунок 3.30, кривая 1). Видно, что под действием УФ излучения ($\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм) КС без висмута излучает в области $\lambda = 320$ нм, что не наблюдается в ВКС [253]. Наиболее вероятной причиной появления данной люминесценции является существование дефектных центров в матрице кварцoidного стекла.

Характер люминесценции образцов ВПС и ВКС обусловлен их тепловой предысторией и значением длины волны возбуждения. Установлено, что процесс термообработки ВПС при $T < 870$ °С инициирует сине-зеленую люминесценцию (с максимумом при 450 нм, возбуждение при 250 нм), возникающую из-за присутствия Bi^{3+} ионов в стекле (рисунок 3.30, кривая 2) [253].

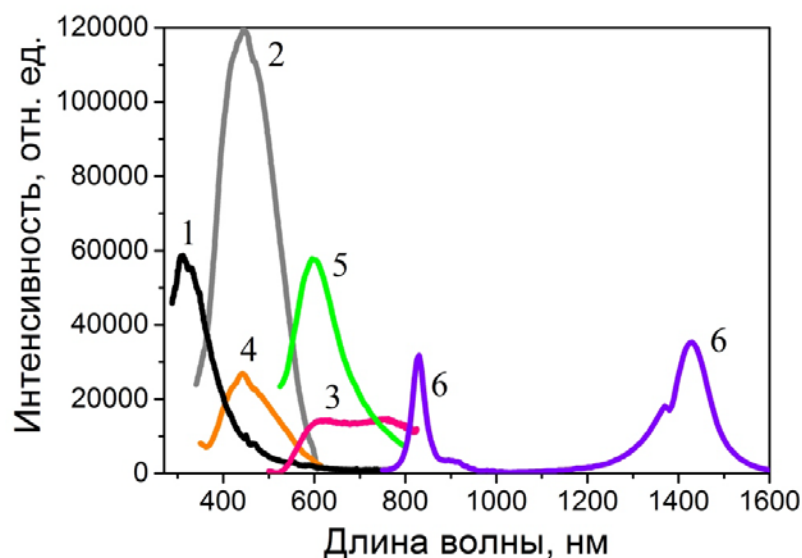


Рисунок 3.30 – Спектры люминесценции изученных стекол с разной тепловой предысторией: (1) КС без висмута ($T_{\text{т.о.}} = 870\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\lambda_{\text{возб}} = 280\text{ нм}$); (2) ВПС ($T_{\text{т.о.}} \leq 700\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\lambda_{\text{возб}} = 280\text{ нм}$); (3, 4) ВКС, термообработанное при $T_{\text{т.о.}} = 870\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3 ($\lambda_{\text{возб}} = 500\text{ нм}$), 4 ($\lambda_{\text{возб}} = 300\text{ нм}$)); (5, 6) ВКС, дополнительно термообработанное при $T_{\text{т.о.}} \geq 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 ($\lambda_{\text{возб}} = 500\text{ нм}$) и 6 ($\lambda_{\text{возб}} = 420\text{ нм}$)) по данным [225 -228, 253, 254]

При $T_{\text{т.о.}} \leq 870\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\lambda_{\text{возб}} = 280\text{--}300\text{ нм}$ в спектрах фотолюминесценции ВПС и ВКС присутствует единственная полоса (достаточно интенсивная) с максимумом около 450 нм (рисунок 3.30, кривые 2 и 4). Из рисунка 3.30 видно, что отжиг ВКС на воздухе до $T_{\text{т.о.}} = 870\text{ }^{\circ}\text{C}$ не вызывает существенного изменения спектрального положения наблюдаемой полосы синей люминесценции (при $\lambda_{\text{возб}} \leq 300\text{ нм}$) по сравнению с образцами, термообработанными при более низкой температуре, приводя лишь к снижению ее интенсивности (кривая 4), а также к одновременному появлению при $\lambda_{\text{возб}} = 500\text{ нм}$ новых взаимно перекрывающихся полос красной люминесценции с максимумами 600–610 нм и 750 нм (кривая 3).

Видно, что термообработка ВКС при $T_{\text{т.о.}} \geq 870\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к уменьшению интенсивности сине-зеленой люминесценции в области 450 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 300\text{ нм}$) (рисунок 3.30, кривая 4) и появлению сине-зеленой люминесценции с максимумом на 530–535 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 250\text{ нм}$). Наблюдаемые изменения вызваны восстановлением Vi^{3+} ионов до Vi^{2+} . Vi^{2+} ионы отвечают за красную

люминесценцию с максимумами при 600–610 и 750 нм (возбуждение при 480 нм). Эти эмиссионные полосы можно наблюдать после отжига стекол при температуре выше, чем 870 °С (рисунок 3.30, кривая 3). Дополнительный отжиг ВСКС при высоких температурах ($T \geq 1500$ °С) приводит к увеличению интенсивности красной люминесценции вследствие роста ионов двухвалентного висмута (рисунок 3.30, кривая 5). Помимо этого, можно также увидеть две полосы инфракрасной люминесценции с максимумами около 830 нм и 1410 нм (рисунок 3.30, кривая 6), которые могли возникнуть из-за димеров (Bi_2 , Bi_2^-), кластеров висмута, радикалов BiO [см. обзор в 12].

На спектре возбуждения синей люминесценции ВКС можно наблюдать интенсивную полосу в УФ области (около 220 нм), на склоне которой имеется плечо дополнительной полосы с максимумом на длине волны ≈ 255 нм (рисунок 3.31, кривая 1) [253]. Обнаружение этих полос в спектрах люминесценции и возбуждения люминесценции может свидетельствовать о формировании центров люминесценции, обусловленных присутствием ионов Bi^{3+} в образце. Это подтверждается результатами, полученными ранее при исследовании происхождения видимой люминесценции в кристаллах и стеклах, активированных висмутом [255]. В частности, экспериментально показано, что синяя люминесценция на 450–460 нм кристалла $\text{BaSO}_4:\text{Bi}$ соответствует электронному переходу $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$, принадлежащему ионам Bi^{3+} [256].

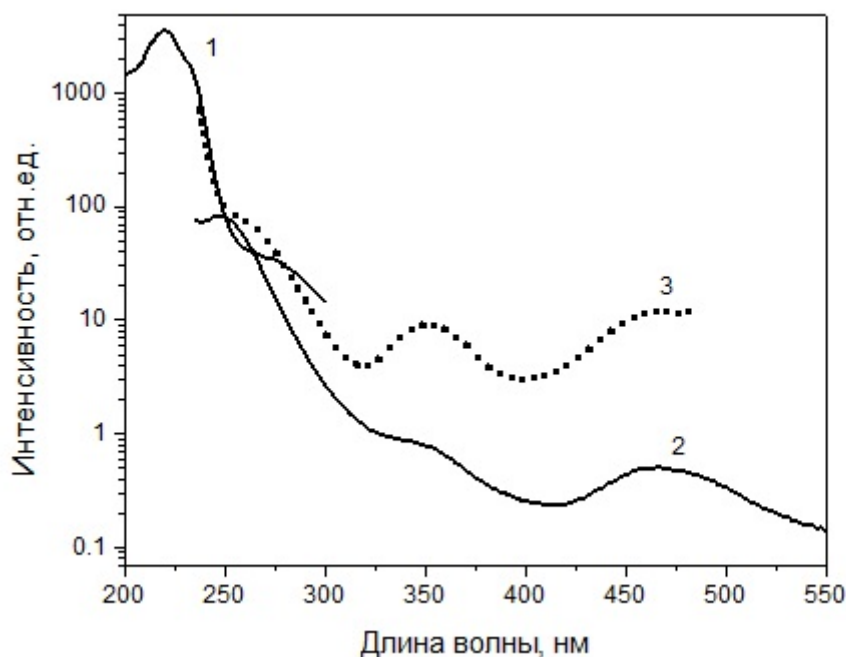


Рисунок 3.31 – Спектры возбуждения люминесценции висмут-содержащих кварцоподобных стекол с разной тепловой историей: (1) $T_{\text{т.о.}} = 870 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{люм}} = 450 \text{ нм}$; (2) $T_{\text{т.о.}} = 870 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{люм}} = 600 \text{ нм}$; (3) $T_{\text{т.о.}} \geq 1500 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{люм}} = 600 \text{ нм}$ [253]

В спектре возбуждения красной люминесценции отчетливо видны 3 полосы с максимумами на 250-260, 350 и 470 нм (рисунок 3.31, *кривая 2 и 3*). Количество полос, их спектральное положение соответствует полосам возбуждения ионов Bi^{2+} в стекле на основе плавленого кварца [117]. По литературным данным появление указанных полос соответствует следующим электронным переходам: $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$, $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_2$, $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$, характерным для ионов Bi^{2+} (см., например, [257]). Это позволяет утверждать, что в образцах ВКС, термообработанных при $T_{\text{т.о.}} = 870 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе, формируются ионы двухвалентного висмута Bi^{2+} вследствие протекания процессов восстановления ионов Bi^{3+} . В работе [117] показано, что полоса красной люминесценции представляет собой суперпозицию из двух полос с максимумами на 600 и 750 нм, которые принадлежат одному центру (иону Bi^{2+}). Существенный сдвиг положения максимума люминесценции в длинноволновую

область (на 750 нм) вероятно обусловлен структурной неупорядоченностью матрицы стекла [253].

После дополнительного нагрева образцов ВКС (предварительно отожженных при 870 °С) при температурах $T_{т.о.} \geq 1500$ °С, то есть выше температуры стеклования кварцевого стекла $T_g \sim 1400$ °С [258], слабо окрашенные в желтый цвет образцы приобретают буро-коричневую окраску. Естественно полагать, что окрашивание образцов является результатом термоиндуцированной трансформации ионов висмута, поскольку окрашивания нагреваемого образца без висмута не происходит. Наиболее вероятной причиной этого является процесс восстановления ионов висмута в стекле под действием температуры. Аргументом в пользу этого предположения является экспериментально измеренные спектры люминесценции и возбуждения (рисунок 3.30 и рисунок 3.32) образцов, температурный отжиг которых осуществлялся при температуре $T_{т.о.} > 1500$ °С. Такая термообработка приводит к резкому возрастанию

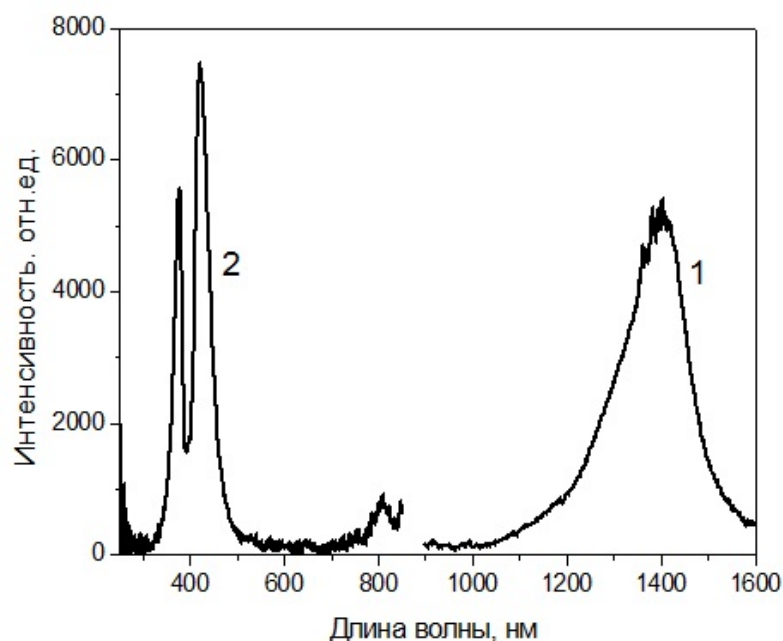


Рисунок 3.32 – Спектры (1) ИК люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 800$ нм) и (2) возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{люм}} = 1400$ нм) образца висмут-содержащего кварцеидного стекла, термообработанного при $T_{т.о.} \geq 1500$ °С [253]

интенсивности красной люминесценции в области 600 нм (рисунок 3.30, кривая 5). Существенных искажений спектр возбуждения красной люминесценции не претерпевает (рисунок 3.31, кривая 3). Следует только отметить, что полосы возбуждения красной люминесценции становятся более контрастными по сравнению с аналогичными полосами в случае образцов, термообработанных при 870 °С (рисунок 3.31 кривая 2). Важной отличительной особенностью данного термообработанного образца ВКС от предыдущих является то, что в нем происходит образование висмутовых центров инфракрасного свечения. Спектры ИК люминесценции при возбуждении на 420 нм и 800 нм показаны на рисунке 3.30 (кривая 6) и рисунке 3.32 (кривая 1), соответственно. На рисунке 3.32 также приведен спектр возбуждения ИК люминесценции (кривая 2). Полученные спектры полностью повторяют характерные спектры ВАЦ в чистом кварцевом стекле с висмутом, оптические свойства которых детально изучены в [117, 259].

Таким образом, полученные результаты показывают, что отжиг стекла стимулирует процессы восстановления ионов висмута. В результате наблюдается последовательное появление полос люминесценции (синей, красной, ИК люминесценции) для различных температур отжига. Для активации процесса формирования ИК центров требуется воздействие высоких температур (выше $T_g \sim 1400$ °С). На основании полученных результатов можно предположить, что за ИК люминесценцию ответственной является низковалентная форма висмута, что подтверждается теоретическими расчетами [260]. Кроме того, не следует исключать из рассмотрения комплексы висмута (димеры и др.), вероятность формирования которых возрастает при повышении температуры вследствие возрастания диффузии висмута в сетке стекла [261].

На рисунке 3.33 а показано распределение интенсивности ИК люминесценции в зависимости от длин волн возбуждения и люминесценции [228]. На этой диаграмме отчетливо видны четыре пика А, А1, В и В1.

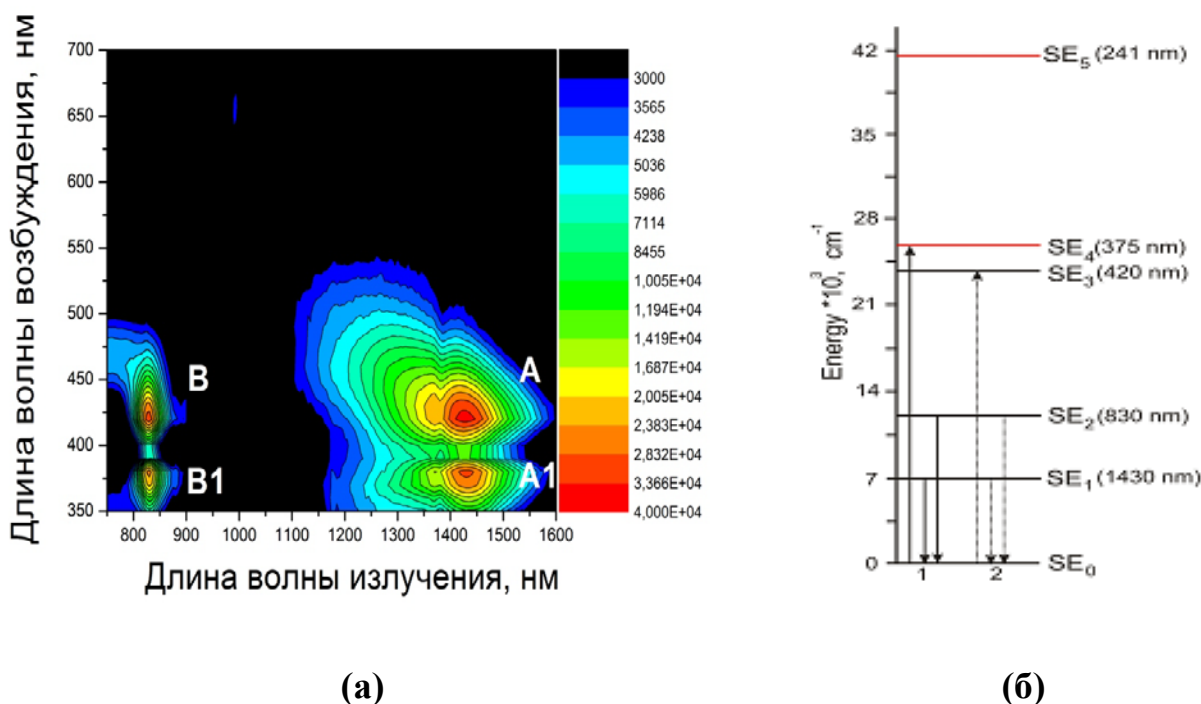


Рисунок 3.33 –Трехмерные спектры возбуждения-эмиссии люминесценции образца ВКС, ($T_{т.о.} \geq 1500$ °С) [228] (а) . Схема энергетических уровней ВАЦ-Si (б).

Ранее аналогичные полосы были получены в силикатных стеклах [260]. Эти полосы свойственны ИК активным висмутовым центрам, сформированным в кремнеземных стеклах. Полученная схема энергетических уровней (рисунок 3.33 б) соответствует висмутовым активным центрам, ассоциированным с кремнием (ВАЦ-Si). В частности, полосы люминесценции на 830 нм В1 (переход $SE_2 \rightarrow SE_0$ с энергией $12\,050\text{ см}^{-1}$) и 1430 нм А1 (переход $SE_1 \rightarrow SE_0$ с энергией 7000 см^{-1}) возникают при возбуждении 375 нм (переход $SE_0 \rightarrow SE_4$ с энергией перехода $\sim 26\,660\text{ см}^{-1}$) [262].

В образцах ВПС и ВКС, термообработанных на воздухе по режиму № 2 и № 3, во всех случаях наблюдалась сине-зеленая люминесценция (возбуждение при $\lambda_{возб} = 300$ нм для всех образцов данной серии), возникающая из-за Bi^{3+} ионов в стекле. Было установлено, что в случае образца (891 ± 8 °С, $Bi_2O_3 - 1.20$ мас. %; режим № 3) максимум люминесценции наблюдается при 450 нм (рисунок 3.34).

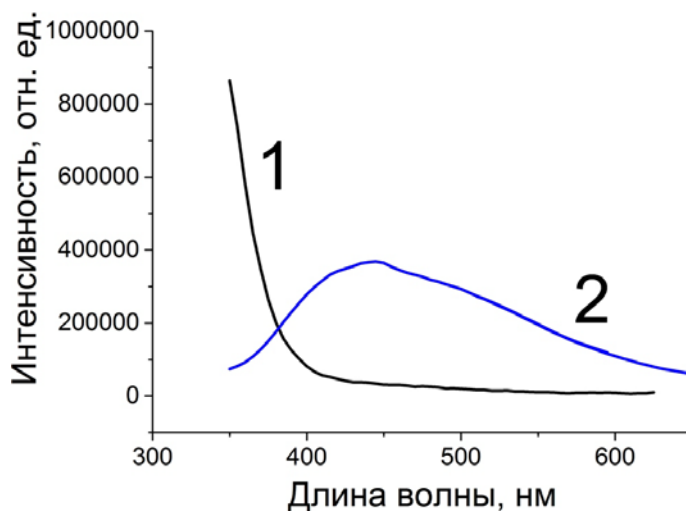


Рисунок 3.34 – Спектры люминесценции стекол: (1) КС без висмута (891 ± 8 °С; возбуждение при $\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм); (2) ВКС (891 ± 8 °С, Bi_2O_3 – 1,20 мас. %; возбуждение при $\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм)

Спектр же чистого КС, спеченного при данных условиях, отличается от спектра ВКС. При переходе на режим спекания № 2 при примерно тех же температурах ($T_{\text{т.о.}} = 885 \pm 2$ °С, Bi_2O_3 – 0,02 мас. %; 875 ± 3 °С, Bi_2O_3 – 0,10 мас. %, рисунок 3.35) происходит сдвиг максимума люминесценции в область 400–425 нм (кривая 1) и 425–450 нм (кривая 2). То есть с ростом концентрации висмута происходит сдвиг максимума люминесценции в длинноволновую область и увеличение интенсивности люминесценции. В образцах ВПС (рисунок 3.36, кривые 1 и 2), спеченных при $T_{\text{т.о.}} = 413 \pm 7$ °С, с ростом концентрации висмута наблюдается снижение интенсивности люминесценции и сдвиг максимума от 450 нм до 500–550 нм. Вследствие повышения температуры спекания по режиму № 2 от 413 ± 7 °С до 738 ± 2 °С у стекол со средним содержанием висмута (0,10–0,13 мас. % Bi_2O_3) наблюдается смещение (синий сдвиг) максимума полосы люминесценции от 500–550 нм до 500 нм, появление новой полосы люминесценции в УФ области (ее край виден для образца на 350 нм, рисунок 3.36, кривая 3) и происходит увеличение интенсивности люминесценции.

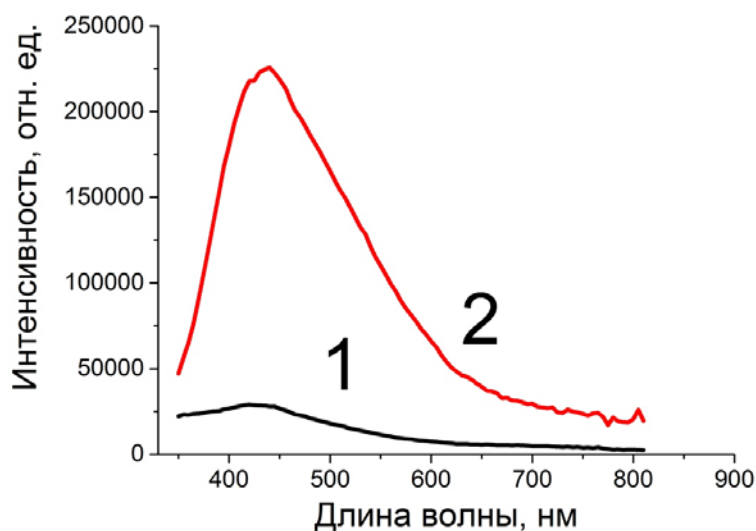


Рисунок 3.35 – Спектры люминесценции ВКС: 1 – $T_{т.о.} = 885 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, Vi_2O_3 – 0,02 мас. %; 2 – $T_{т.о.} = 875 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, Vi_2O_3 – 0,10 мас. % (возбуждение при $\lambda_{\text{возб}} = 300 \text{ нм}$)

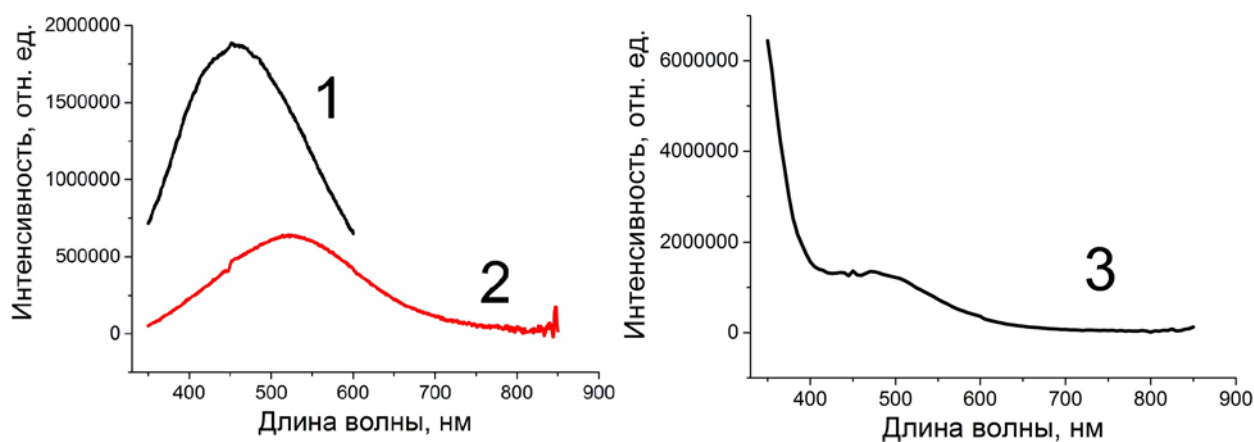


Рисунок 3.36 – Спектры люминесценции ВПС: 1 – $T_{т.о.} = 413 \pm 7 \text{ }^\circ\text{C}$, Vi_2O_3 – 0,02 мас. %; 2 – $T_{т.о.} = 413 \pm 7 \text{ }^\circ\text{C}$, Vi_2O_3 – 0,13 мас. %; 3 – $T_{т.о.} = 738 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, Vi_2O_3 – 0,10 мас. % (возбуждение при $\lambda_{\text{возб}} = 300 \text{ нм}$)

При использовании других атмосфер (азот, аргон) в ходе термообработки образцов ВПС и ВКС наблюдается УФ и сине-зеленая люминесценция в области 300–500 нм, которая связана с наличием Vi^{3+} ионов в стекле (рисунок 3.37, рисунок 3.38) [256]. 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 ~ 500 нм (рисунок 3.38).

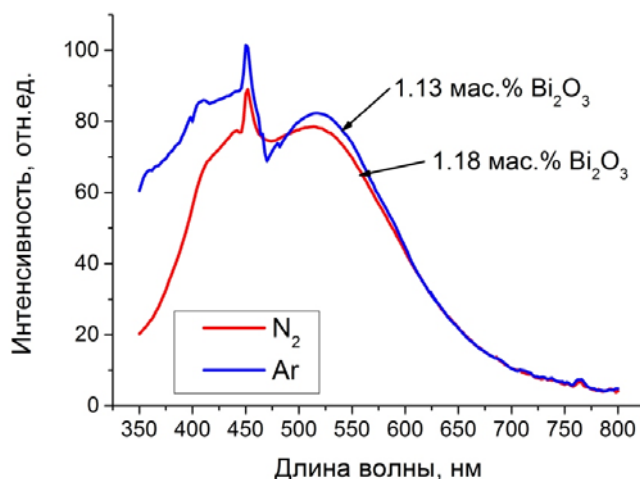


Рисунок 3.37 – Спектры люминесценции ВКС: 0.5М раствор, 1 ч, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \sim 1,13$ мас. %, (отжиг в атмосфере аргона) и 0.5М раствор, 0,5 ч, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \sim 1,18$ мас. %, (отжиг в атмосфере азота) при $T_{\text{т.о.}} = \sim 891$ °С; $\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм)

Из приведенных данных можно выделить следующие закономерности. С увеличением температуры спекания на воздухе при наличии одной и той же концентрации висмута ($\text{Bi}_2\text{O}_3 - 1,20-1,60$ мас. %) наблюдается сдвиг люминесценции в длинноволновую область (от 450 нм \rightarrow 610 и 750 нм \rightarrow 830, 1410 нм). С увеличением концентрации висмута при одинаковой температуре спекания на воздухе ($\text{Bi}_2\text{O}_3 -$ от 0,02 до 0,13 мас. % при $T_{\text{т.о.}} = 415$ °С; $\text{Bi}_2\text{O}_3 -$ от 0,02 \rightarrow 1,20 \rightarrow 1,60 мас. % при $T_{\text{т.о.}} = 870-891$ °С) наблюдается сдвиг люминесценции также в длинноволновую область (красный сдвиг): при $T_{\text{т.о.}} = 415$ °С от 450 нм до 500-550 нм, при $T_{\text{т.о.}} = 870-891$ °С от 400-425 нм \rightarrow 425 нм \rightarrow 450 нм.

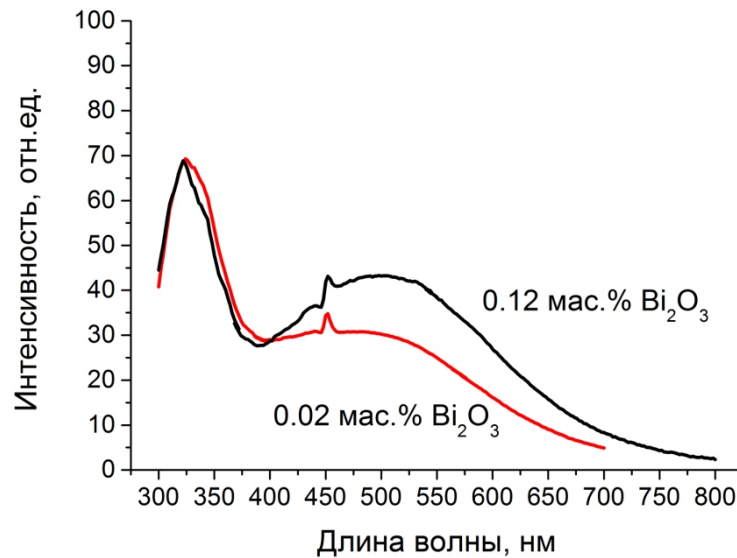


Рисунок 3.38 – Спектры люминесценции ВПС: 0,05М (1 ч.) и 0,01М раствор (24 ч), (отжиг в атмосфере азота при $T_{т.о.} = 342\text{--}481\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\lambda_{возб} = 280\text{ нм}$)

При изменении атмосферы спекания (воздух \rightarrow аргон или азот) при одинаковых условиях (Bi_2O_3 – 1,13-1,20 мас. %, $T_{т.о.} = 891\text{ }^{\circ}\text{C}$) наблюдается красный сдвиг люминесценции (от 425 нм (воздух) до 450, 525 нм (аргон, азот)).

Использование восстановительной атмосферы (азот) взамен воздушной позволяет при низком содержании висмута и низких температурах (Bi_2O_3 – 0,02-0,12 мас. %, $T_{т.о.} = 415\text{ }^{\circ}\text{C}$) получить УФ (320-350 нм) люминесценцию наравне с сине-зеленой (450, 500-550 нм) люминесценцией, которая наблюдается и на воздухе в том же спектральном диапазоне. Установлено, что при одной и той же концентрации висмута (Bi_2O_3 – 0,10-0,12 мас. %) УФ люминесценция в образцах ВПС проявляется в окислительной атмосфере при $T_{т.о.} = 738\text{ }^{\circ}\text{C}$, а в восстановительной – уже при $T_{т.о.} = 415\text{ }^{\circ}\text{C}$.

При прочих равных условиях проведение спекания образцов в атмосфере азота или аргона существенно не влияет на люминесцентные свойства ВКС, особенно, обогащенных висмутом и термообработанных при высокой температуре (рисунок 3.37).

Таким образом, результаты проведенного исследования показали, что высококремнеземные висмутсодержащие стекла, синтезированные на основе ПС-матриц, могут излучать сине-зеленую, красную и так же ИК люминесценцию обусловленную образованием различных активных центров висмута. Следует отметить, что формирование ВАЦ, которые обуславливают появление красной и ИК люминесценции в образцах ВКС, сопровождается, как было показано в разделе 3.2.2, модификацией сетки стекла в процессе спекания.

3.3. Стабилизация структуры пористого стекла

В ходе выполненных исследований было установлено, что разработанный режим спекания ПС (конечная $T_{т.о.} = 870 \pm 15$ °С, длительность изотермической выдержки 10-20 мин) пригоден для получения беспузырьковых монолитных кварцоподобных стекол, оптически прозрачных (без кристаллизации), которые имеют стабильные во времени оптические характеристики. Такой режим спекания применим и для серебро- и висмутсодержащих композиционных материалов на основе пористых стекол, то есть для получения ФХКС и ВКС.

Температурно-временные режимы спекания ПС, разработанные в диссертационной работе, были применены в СПб НИУ ИТМО для стабилизации оптических характеристик ПС-подложек и планарных волноводов (МОЭ), сформированных в них под действием локального лазерного излучения, (см. раздел 1.1.2) [62, 197, 263-266]. Учитывая результаты работ [51, 50, 49], спекание образцов ПС с термоуплотненной областью проводили в электрической печи на воздухе при температуре в интервале от 810 до 930 °С в течение разного времени от 10 до 60 мин. в одну или несколько стадий [62, 263-265].

Было показано, что при суммарной длительности спекания 60 мин (при $T_{т.о.} = 870$ °С) или термической обработке при $T_{т.о.} = 930$ °С в течение 10 мин.

поверхность подложки приобретает «шероховатый» вид, который может свидетельствовать о кристаллизации кремнезема, что не позволяет определить изменения геометрии МОЭ (видны лишь остаточные следы волноводной структуры) [62, 266].

В результате был разработан температурно-временной режим спекания, при котором необходимыми условиями были условия термообработки в электрической печи при температуре не ниже 820°C и не выше 920°C в течение времени не меньше 10-15 мин. и не больше 30 мин [266]. Следует отметить, что в указанном температурно-временном интервале термообработка при $T_{\text{т.о.}} = 870^{\circ}\text{C}$ в течение 10-20 мин. является оптимальной [62].

В качестве примера на рисунке 3.39 и в таблице 3.6 продемонстрированы результаты спекания ПС-подложек с МОЭ при $T_{\text{т.о.}} = 870^{\circ}\text{C}$ в течение 10 мин. по данным [62].

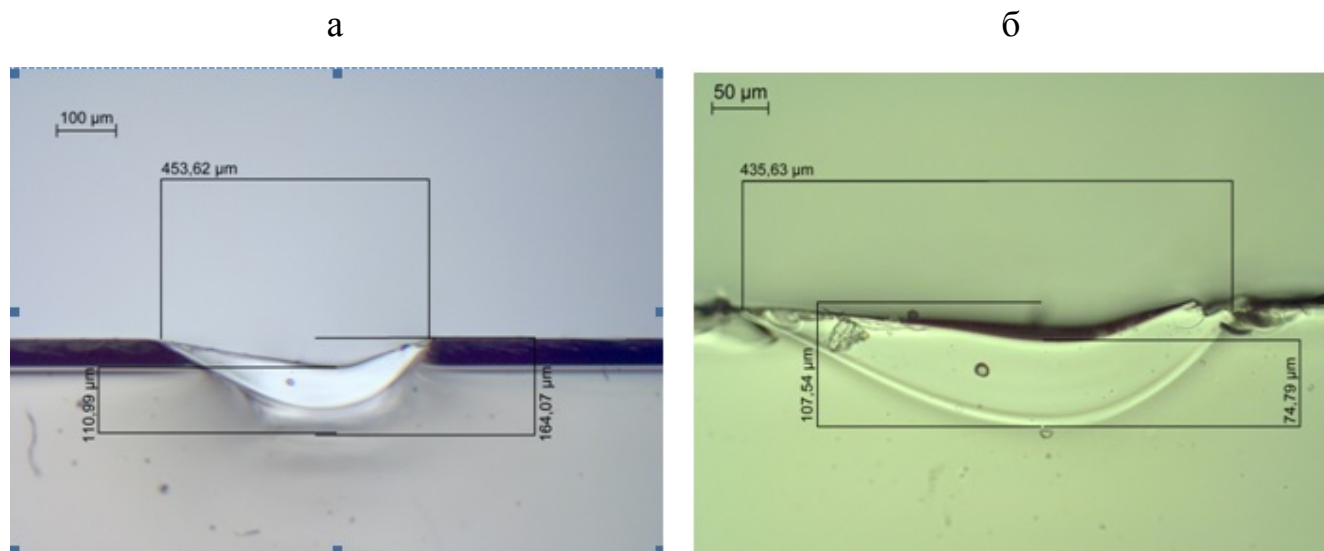


Рисунок 3.39 – Типичные фотографии в отраженном свете (а, б) торца ПС-подложки с планарным волноводом, полученные до спекания (а) и после спекания в печи при $T_{\text{т.о.}} = 870^{\circ}\text{C}$ в течение 10 мин (б) [62]

Известно, что наличие переходного слоя между МОЭ и ПС значительно уменьшает различие в показателях МОЭ и окружающего его материала, что

приводит к ухудшению оптических характеристик МОЭ. На представленных фотографиях (рисунок 3.39) образца с сформированным МОЭ, представляющим собой планарный волновод, видно, что после процедуры спекания происходит уменьшение переходного слоя между ПС-подложкой и МОЭ.

Таблица 3.6 – Геометрические параметры планарных волноводов, сформированных на подложках из пористых стекол под воздействием излучения CO₂-лазера, после спекания в печи при 870 °С (по данным [62])

Номер образца	Геометрические параметры планарного волновода ^{**)}						Спекание	Время спекания, мин
	d , мм	d_c , мм	d_c/d	S , мм ²	S_c , мм ²	S_c/S		
1	1,552	1,598	1,030	0,231	0,3096	1,34	первое	10
2	1,552	1,575	1,015	0,205	0,3135	1,53	первое	10
4	0,454	0,464	1,022	0,021	0,0254	1,21	первое	10
1	1,552	1,600	1,031	0,231	0,3740	1,62	второе	25 (суммарное)
3	0,125	0,137	1,096	0,002	0,0044	2,20	первое	30
5	0,468	0,495	1,058	0,209	0,0371	1,77	первое	30

Примечание – d , d_c – ширина планарного волновода до и после спекания; S , S_c – площадь термоуплотненной области (МОЭ) до и после спекания.

Из таблицы 3.6 видно, что во всех случаях в результате спекания образцов ширина планарного волновода остается практически неизменной, а площадь термоуплотненной области МОЭ увеличивается в 1.2–2.2 раза в зависимости от длительности спекания. При этом объемная усадка (отношение объема образца после спекания к объему до спекания) образцов остается неизменной (0,71–0,73) вне зависимости от условий спекания в печи.

Заключение

При проведении комплексного систематического исследования композиционных материалов, легированных серебром или висмутом, синтезированных на основе матриц из высококремнеземных пористых стекол, получены следующие 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 Bi-O , Bi-O-Bi 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 Bi-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.

Перечень сокращений

ЩБС стекло – щелочно-боросиликатное стекло

ПС – пористое стекло

ДФС – двухфазное стекло

КС – кварцовидное (высококремнеземное) стекло

ФХС – фотохромное стекло

ФХПС – фотохромное пористое стекло

ФХКС – фотохромное кварцовидное стекло

ВПС – висмут-содержащее пористое стекло

ВКС – висмут-содержащее кварцовидное стекло

НКМ – нанокompозитный материал

MCVD, OVD – методы модифицированного химического парофазного осаждения и внешнего парофазного осаждения (Modified Chemical Vapor Deposition; Outside Vapor Deposition)

ВАЦ – висмутовый активный центр

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

ЭДС – энерго-дисперсионная спектроскопия

РМУ – рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами

МОЭ – микрооптический элемент

Список цитированной литературы

1. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / Под. ред. Б.Г. Варшала. – Л.: Наука, 1991. – 276 с.
2. Роскова, Г.П. Использование ликвационных явлений для создания стекол и материалов с заданными свойствами / Г.П. Роскова, Т.С. Цехомская // Физика и химия стекла. – 1981. – Т. 7. – № 5. – С. 513–534.
3. Pannipitiya, A. Improved transmission model for metal-dielectric-metal plasmonic waveguides with stub structure / A. Pannipitiya [et al.] // Optics Express. – 2010. – Vol. 18. – N 6. – P. 6191–6204.
4. Андреева, О.В. Синтез и оптические свойства гибридных ”плазмон-экситонных“ наноструктур на основе Ag–AgI в нанопористом силикатном стекле / О.В. Андреева [и др.] // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – Вып. 6. – С. 1215–1219.
5. Dotsenko, A.V. Physics and Chemistry of Photochromic Glasses / A.V. Dotsenko, L.V. Glebov, V.A. Tsechomsky. – CRC Press: New York, 1998. – p. 190.
6. Востоков, А.В. Влияние электронного облучения на формирование нанокластеров серебра в фототерморефрактивных стеклах / А.В. Востоков [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35. – Вып. 17. – С. 58–63.
7. Цехомский, В.А. Фотохромные оксидные стекла / В.А. Цехомский // Физика и химия стекла. – 1978. – Т. 4. – № 1. – С. 3–21.
8. Дианов, Е.М. Новые оптические материалы / Е.М. Дианов // Вестник РАН. – 2009. – Т. 79. – № 12. – С. 1059–1081.
9. Вельмискин, В.В. Волоконные световоды с активной сердцевиной, полученной спеканием смеси порошкообразных оксидов исходных веществ: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Вельмискин Владимир Владимирович. – М., 2011. – 17 с.

10. Усович, О.В. Синтез и оптические свойства висмутсодержащих оксидных и хлоридных материалов, люминесцирующих в ИК области: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.21 / Усович Ольга Вадимовна – М., 2013. – 25 с.
11. Фирстова, Е.Г. Оптические свойства волоконных световодов с сердцевиной из стеклообразных SiO_2 и GeO_2 , легированных висмутом: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.21 / Фирстова Елена Георгиевна. – М., 2015. – 20 с.
12. Дианов, Е.М. О природе V^i -центров в стекле, излучающих в ближней ИК-области спектра / Е.М. Дианов // Квантовая электроника. – 2010. – Т. 40. – № 4. – С. 283–285.
13. Молчанова, О.С. Натриевоборосиликатные и пористые стекла / О.С. Молчанова. – М.: Оборониз, 1961. – 163 с.
14. Антропова, Т.В. Физико-химические процессы создания пористых стекол и высококремнеземных материалов на основе ликвидирующих щелочноборосиликатных систем: дис. ... д-ра. хим. наук: 02.00.04 / Антропова Татьяна Викторовна – СПб., 2005. – 588 с.
15. Пак, В.Н. Пористые стекла и наноструктурированные материалы на их основе / В.Н. Пак, Ю.Ю. Гавронская, Т.М. Буркат. – СПб.: Изд. РГПУ им. А.И. Герцена, 2013. – 129 с.
16. Алексеева, З.Д. Метод получения высококремнеземного фотохромного стекла / З.Д. Алексеева [и др.] // Авторское свидетельство (СССР) – № 823332. – Бюллетень изобретения. – 1981. – № 15. – С. 85.
17. Антропова, Т.В. Новые материалы на основе пористых стекол / Антропова, Т.В., Анфимова, И.Н. // Физико-химические исследования по технологии стекла и ситаллов: Тр. ГИС. – М., 1984. – С. 85–89.
18. Цехомская, Т.С. Фотохромные кварцоидные стекла, активированные хлоридом серебра / Т.С. Цехомская [и др.] // Физика и химия стекла. – 1992. – Т. 18. – № 1. – С. 130–138.
19. Вейко, В.П. Лазерное формирование оптических элементов / В.П. Вейко [и др.]. – Л.: ЛД НТП, 1988. – 20 с.

20. Костюк, Г.К. Локальное лазерно-индуцированное изменение спектральных свойств в объеме фотохромных пористых силикатных стекол, легированных галогенидами серебра и меди / Г.К. Костюк [и др.] // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. – № 4. – С. 551–557.
21. Zhou, S. Multifunctional Bismuth-Doped Nanoporous Silica Glass: From Blue-Green, Orange, Red, and White Light Sources to Ultra-Broadband Infrared Amplifiers / S. Zhou [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2008. – Vol. 18. – N 9. – P. 1407–1413.
22. Zhou, S. Space-selective control of luminescence inside the Bi-doped mesoporous silica glass by a femtosecond laser / S. Zhou [et al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2009. – Vol. 19. – P. 4603–4608.
23. Роскова, Г.П. Воздействие растворов кислот на пластины двухфазных натриевоборосиликатных стекол / Г.П. Роскова [и др.] // Физика и химия стекла. – 1984. – Т. 10. – № 3. – С. 354–364.
24. Антропова, Т.В. Технология пористых стекол и перспективы их применения для биохимического анализа / В кн.: Исследование, технология и использование нано-пористых носителей лекарств в медицине. Шевченко В.Я. и др. – СПб: Химиздат, 2015. – 368 с. – С. 285–313.
25. Антропова, Т.В. Особенности физико-химических процессов проработки двухфазных натриевоборосиликатных стекол в растворах кислот / Т.В. Антропова, О.В. Мазурин // Физика и химия стекла. 1990. – Т. 16. – № 3. – С. 424–430.
26. Антропова, Т.В. Характер выщелачивания двухфазных натриевоборосиликатных стекол в зависимости от состава химически нестойкой фазы и размеров пор пористых стекол / Т.В. Антропова // Физика и химия стекла. – 1997. – Т. 23. – № 3. – С. 354–361.
27. Вензель, Б.И. Исследование зависимости скорости выщелачивания двухфазных натриевоборосиликатных стекол от концентрации и природы сильных

- минеральных кислот / Б.И. Вензель, Л.Г. Сватовская, И.М. Мельникова // Физика и химия стекла. – 1998. – Т. 24. – № 2. – С. 187–194.
28. Жданов, С.П. Пористые стекла и их структура / С.П. Жданов // *Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ., Jena: Naturwiss. Reihe.* – 1987. – Bd. 36. – Н 5-6. – S. 817–830.
29. Яковлев, Е.Б. Особенности поведения стекол и стеклообразных материалов при быстром нагревании / Е.Б. Яковлев. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2004. – 88 с.
30. Костюк, Г.К. Распределение показателя преломления в пластинах из микропористого стекла разного исходного состава и толщины / Г.К. Костюк [и др.] // Физика и химия стекла. – 1993. – Т. 19. – № 4. – С. 642–651.
31. Rouquerol, J. Recommendations for the characterization of porous solids / J. Rouquerol [et al.] // *Pure Appl. Chem.* – 1994. – Vol. 66. – N 8. – P. 1739–1758.
32. Ткачев, А.С. Лучевая стойкость пористых стекол / А.С. Ткачев [и др.] // Физика и химия стекла. – 2004. – Т. 30. – № 2. – С. 233–241.
33. Антропова, Т.В. Наноструктурированные пористые стекла // Сборник тезисов докладов научно-технологических секций. Международный Форум по нанотехнологиям “Rusnanotech 08” (3-5 декабря 2008 г., Москва). – 2008. – Т. 1. – С. 639–641.
34. Антропова, Т.В. Химия и технология наноструктурированных матриц (пористых стекол) для элементов интегрально-оптических систем связи / Т.В. Антропова [и др.] // Тезисы докладов Второго Международного форума по нанотехнологиям «Rusnanotech 2009». – М., 2009. – С. 507–509.
35. Мешковский, И.К. Композиционные оптические материалы на основе пористых матриц / И.К. Мешковский. – СПб.: СПбГИТМО (ТУ), 1998. – 332 с.
36. Enke, D. Porous glasses in the 21st century- a short review / D. Enke, F. Janowski, W. Schwieger // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2003. – Vol. 60. – N 1. – P. 19 – 30.

37. Василевская, Т.Н. Изучение структуры стеклообразных нанопористых матриц методом рентгеновского малоуглового рассеяния / Т.Н. Василевская, Т.В. Антропова // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – № 12. – С. 2386–2393.
38. Крейсберг, В.А. Влияние концентрации кислоты на морфологию микро- и мезопор пористых стекол / В.А. Крейсберг, В.П. Ракчеев, Т.В. Антропова // Физика и химия стекла. – 2006. – Т. 32. – № 6. – С. 845–854.
39. Крейсберг, В.А. Формирование микро- и мезопористой подструктур в процессе выщелачивания двухфазного щелочно-боросиликатного стекла / В.А. Крейсберг, Т.В. Антропова, С.В. Калинина // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. – № 3. – С. 508–513.
40. Drozdova, I. Structural Transformation of Secondary Silica inside the Porous Glasses according to Electron Microscopy and Small-Angle X-ray Scattering / I. Drozdova, T. Vasilevskaya, T. Antropova // Phys.Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B. – 2007. – Vol. 48. – N 3. – P. 142–146.
41. Цыганова, Т.А. Физико-химические процессы формирования структуры пористых стекол в кислотно-солевых растворах: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Цыганова Татьяна Анатольевна – СПб., 2010. – 215 с.
42. Добычин, Д.П. О влиянии термической обработки натриевоборосиликатных стекол на пористую структуру продуктов их выщелачивания в кислоте / Д.П. Добычин, Н.Н. Киселева // Журнал физической химии. – 1958. – Т. 32. – № 1. – С. 27–34.
43. Антропова, Т.В. Воздействие растворов минеральных кислот на пластины ликвидировавших натриевоборосиликатных стекол: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.11 / Антропова Татьяна Викторовна. – Л., 1986. – 245 с.
44. Титова, Г.П. К вопросу об изучении кинетики выщелачивания натриевоборосиликатных стекол в кислотах и отложениях слоистых осадков (“стратт”) в образующемся пористом стекле / Г.П. Титова, Д.П. Добычин, Т.М. Буркат // XXVI Герценовские чтения. – Л.: Химия, 1973. – С. 93–104.

45. Антропова, Т.В. О страттообразовании в микропористых стеклах / Т.В. Антропова [и др.] // Физика и химия стекла. – 1988. – Т. 14. – № 3. – С. 453–462.
46. Tanaka, T. Nonuniform deposition of silica gel in high silica porous glass / T. Tanaka, T. Yazawa, K. Eguchi // J. Kyokai Shi. – 1983. – Vol. 91. – N 8. – P. 384–386.
47. Scherer, G.W. Sintering of Low-Density glasses: II, Experimental Study / G.W. Scherer, D.L. Bachman // J. Amer. Ceram. Soc. – 1977. – V. 60. – N. 5-6. – P. 239–243.
48. Elmer, T.H. Changes in length and infrared transmittance during thermal dehydration of porous glass at temperatures up to 1200 °C / T.H. Elmer, I.D. Chapman, M.E. Nordberg // J. Phys. Chem. – 1962. – V. 66. – N. 8. – P. 1517–1519.
49. Elmer, T.H. Sintering of porous glass / T.H. Elmer // Journal of the American Ceramic Society Bull. – 1983. – Vol. 62. – N. 4. – P. 513–516.
50. Антропова, Т.В. Структурные преобразования в термически модифицированных пористых стеклах / Т.В. Антропова [и др.] // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33. – № 2. – С. 154–170.
51. Antropova, T.V. Sintering of optical porous glasses / T.V. Antropova, I.A. Drozdova // Optica Applicata. – 2003. – Vol. 33. – N 1. – P. 13–22.
52. Вейко, В.П. Лазерное спекание пористых стекол / В.П. Вейко [и др.] // Известия Академии наук СССР. Серия Физическая. – 1988. – Т. 52. – № 9. – С. 1839–1842.
53. Жданов, С.П. О низкотемпературной дегидратации гидратов кремнезема / С.П. Жданов // ЖПХ. – 1962. – Т. 35. – № 7. – С. 1620–1621.
54. Кирютенко, В.М. Исследование свойств поверхности пористого стекла методом инфракрасной спектроскопии / В.М. Кирютенко [и др.] // Кинетика и катализ. – 1974. – Т. 15. – № 6. – С. 1584–1588.

55. Буркат, Т.М. Распределение оксида бора в поверхностном слое пористого стекла / Т.М. Буркат, Д.П. Добычин // Физика и химия стекла. – 1991. – Т. 17. – № 1. – С. 160–163.
56. **Pat. 2106744 (USA)**. Treated borosilicate glass / Hood H.P., Nordberg M.E.; опубл. 01.02.1938.
57. **Pat. 2221709 (USA)**. Borosilicate glass / Hood H.P., Nordberg M.E.; опубл. 12.11.1940.
58. Алексеева, З.Д. Способ получения кварцоидного стекла / З.Д. Алексеева [и др.] // Авторское свидетельство (СССР) – № 631470 – Бюллетень изобретения. – 1978. – № 41.
59. Wakeling, W. What is VYCOR? / W. Wakeling // Applied Optics. – 1979. – Vol. 18. – № 19. – P. 3208 – 3210.
60. Вейко, В.П. Роль модификации структуры материалов и изменения формы поверхности при изготовлении оптических элементов на базе лазерных технологий / В.П. Вейко, Е.Б. Яковлев // Оптический журнал. – 1998. – Т. 65. – № 10. – С. 92–96.
61. Петров, Д.В. Исследование кинетики спекания плоских пластин пористого стекла под действием излучения CO₂ лазера / Д.В. Петров [и др.] // Физика и химия стекла. – 2003. – Т. 29. – № 5. – С. 633–639.
62. Антропова, Т.В. Особенности формирования планарных микрооптических элементов на подложках из пористого стекла под действием лазерного излучения и последующего спекания / Т.В. Антропова [и др.] // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38. – № 6. – С. 699–717.
63. Antropova, T.V. Morphology of the Porous Glasses. Colloid-Chemical Aspect / T.V Antropova // Optica Applicata. – 2008. – Vol. 38. – N 1. – P. 5–16.
64. Антропова, Т.В. Влияние состава и температуры тепловой обработки пористых стекол на их структуру и светопропускание в видимой спектральной области / Т.В. Антропова, И.Н. Анфимова, Г.Ф. Головина // Физика и химия стекла. – 2009. – Т. 35. – № 6. – С. 755–766.

65. Antropova, T. Porous Glasses as Basic Matrixes of the Micro Optical Devices: Effect of composition and leaching conditions of the initial phase-separated glass / T. Antropova, D. Petrov, E. Yakovlev // *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B.* – 2007. – Vol. 48. – N 5. – P. 324–327.
66. Petrov, D.V., Laser based processing of porous glass for micro optical devices / D.V. Petrov, E. B. Yakovlev, T.V. Antropova // *International Conference “Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies” (FLAMN-07), Workshop “Laser Cleaning and Artworks Conversation” LCAC.* Abstract. St. Petersburg State University of Information Technologies, Mechanics and Optics (ITMO). (June 25-28, 2007). – St. Petersburg, 2007. – P. 44.
67. Петров, Д.В. Элементы интегральной оптики на основе наноструктурированных пористых стекол / Д.В. Петров // *Сборник тезисов докладов участников Международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий “Rusnanotech 08” (3-5 декабря 2008 г., Москва).* – М., 2008. – С. 402–403.
68. Роскова, Г.П. Светопропускание пористых стекол различной структуры / Г.П. Роскова, Т.С. Цехомская, Б.И. Вензель // *Физика и химия стекла.* – 1988. – Т. 14. – № 6. – С. 911–914.
69. Смирнова, И.С. Влияние условий получения микропористых стекол на их светопропускание и величины коэффициентов структурного электро-сопротивления / И.С. Смирнова [и др.] // *Физика и химия стекла.* – 1996. – Т. 22. – № 4. – С. 551–558.
70. Вейко, В.П. Микрооптические элементы на основе локальной модификации структуры пористых стекол / В.П. Вейко [и др.] // *Квантовая электроника.* – 1986. – Т. 13. – № 8. – С. 1693–1696.
71. Тимохов, Д.Ф. Структурные и люминесцентные свойства пористого кремния при длительном хранении на воздухе // *Научный вестник Ужгородского университета. Серия Физическая.* – 2009. – Вып. 24. – С. 185–190.

72. Заколдаев, Р.А. Определение оптических характеристик локально модифицированных областей сложного строения в объеме кварциодного стекла / Р.А. Заколдаев [и др.] // Стекло и керамика. – 2013. – № 11. – С. 13–18.
73. Цехомский, В.А. Фотохромные оксидные стекла / В.А. Цехомский // Физика и химия стекла. – 1978. – Т. 4. – № 1. – С. 3–21.
74. Барачевский, В.А. Фотохромизм и его применение / В.А. Барачевский, Г.И. Лашков, В.А. Цехомский. – М.: Химия, 1977. – 280 с.
75. Бережной А.И. Ситаллы и фотоситаллы / А.И. Бережной. – М.: Наука, 1966. – С. 293–296.
76. Marquardt, C.L. Darkening mechanisms in silver-halide photochromic glasses: Flash photolysis and ESR studies / C.L. Marquardt, T.F. Giuliani, R.I. Williams // Journal of Applied Physics. – 1976. – Vol. 47. – N 11. – P. 4815–4825.
77. Uchida, K. Optical nonlinearities of a high concentration of small metal particles dispersed in glass: copper and silver particles / K. Uchida [et al.] // Journal Optical Society of America B. – 1994. – Vol. 11. – N 7. – P. 1236–1243.
78. Rincon, J.M. Electron microscopy and EDX-microanalysis of photochromic silver halide glasses of the composition systems Al_2O_3 – B_2O_3 – SiO_2 and Na_2O – CaO – SiO_2 / J.M. Rincon, H. Marquez, E. Rivera // Journal of Materials Science. – 1991. – Vol. 26. – P. 1192–1198.
79. Souza, G.P. Liquid–Liquid Phase Separation in Photo-Thermo-Refractive Glass / G.P. Souza [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – Vol. 94. – N. 1. – P. 145–150.
80. Либенсон, М.Н. Поверхностные электромагнитные волны в оптике // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 11. – С. 103–110.
81. Князев, Б.А. Поверхностные электромагнитные волны: от видимого диапазона до микроволн / Б.А. Князев, А.В. Кузьмин // Вестник НГУ. Серия: Физика. – 2007. – Т. 2. – Вып. 1. – С. 108–122.

82. Zayats, A.V. Nano-optics of surface plasmon polaritons / Anatoly V. Zayats, Igor I. Smolyaninov, Alexei A. Maradudin // *Physics Reports*. – 2005. – Vol. 408. – N 3-4. – P. 131–314.
83. Климов, В.В. Наноплазмоника / В.В. Климов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 480 с.
84. Богатырев, В.А. Методы синтеза наночастиц с плазмонным резонансом: Методическое пособие для студентов обучающихся по специальности 010710 – «Физика открытых и нелинейных систем» / В.А. Богатырев, Л.А. Дыкман, Н.Г. Хлебцов. – Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та им. Чернышевского, 2009. – с. 38.
85. Govorov, A.O. Generating heat with metal nanoparticles / A.O. Govorov and H.H. Richardson // *Nanotoday*. – 2007. – Vol. 2. – N 1. – P. 30–38.
86. Daghestani, H.N. Theory and Applications of Surface Plasmon Resonance, Resonant Mirror, Resonant Waveguide Grating, and Dual Polarization Interferometry Biosensors / Hikmat N. Daghestani, Billy W. Day // *Sensors*. – 2010. – Vol. 10. – N 11. – P. 9630–9646.
87. Smith, G.P. Photochromic glasses: Properties and applications // *Journal of Materials Science*. – 1967. – Vol. 2. – N 2. – C. 139–152.
88. Mashir, Yu.I. Optimization of the matrix compositions and properties of silver-free photochromic glasses // *Glass and Ceramics*. – 1997. Vol. 54. – N 9-10. – P. 267–270.
89. Nikonorov, N.V. Low-threshold nonlinear-optical response of photochromic glasses with copper chloride nanocrystals / N.V. Nikonorov [et al.] // *Journal of Optical Technology*. – 2008. – Vol. 75. – N 12. – P. 809–812.
90. Ашкалуни, А.Л. Оптическая сенсбилизация галоидомедных фотохромных стекол / А.Л. Ашкалуни [и др.] // *Физика и химия стекла*. – 1984. – Т. 10. – № 3. – С. 325–331.
91. Kraevskii, S.L. Photochromic process in copper in copper-haloid glasses / S.L. Kraevskii // *Glass and Ceramics*. – 2001. – Vol. 58. – N 3-4. – P. 85–87.

92. Бусько, И.Ж. Гомогенная и гетерогенная кристаллизация в наноразмерных областях галоидомедной фазы фотохромных стекол / И.Ж. Бусько [и др.] // Физика и химия стекла. – 2002. – Т. 28. – № 3. – С. 180–195.
93. Pirozerskiĭ, A.L. Temperature features of ultrasonic attenuation in photochromic glasses with copper chloride nanocrystals / A.L. Pirozerskiĭ [et al.] // Acoustical Physics. – 2008. – Vol. 54. – N 5. – P. 647–653.
94. Akopyan, I.Kh. Structure of copper halide nanocrystals in photochromic glasses / I.Kh. Akopyan [et al.] // Physics of the Solid State. – 2008. – Vol. 50. – N 7. – P. 1352–1356.
95. Грачева, Л.В. Образование и разрушение центров окраски в галоидосеребряных фотохромных стеклах / Л.В. Грачева, В.И. Лейман // Физика и химия стекла. – 1987. – Т. 13. – № 2. – С. 280–283.
96. Игнатьев, А.И. Особенности формирования наночастиц серебра в фототерморефрактивных стеклах при электронном облучении / А.И. Игнатьев [и др.] // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81. – Вып. 5. – С. 75–80.
97. Акишина, Е.Ю. Влияние галогенов на спектральные и фоточувствительные свойства фото-термо-рефрактивных стекол / Е.Ю. Акишина [и др.] // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2009. – Т. 9. – № 2. – С. 5–16.
98. Начаров, А.П. Влияние ультрафиолетового облучения и термообработки на морфологию наночастиц серебра в фототерморефрактивных стеклах / А.П. Начаров [и др.] // Физика и химия стекла. – 2008. – Т. 34. – № 6. – С. 912–921.
99. Никоноров, Н.В. Модификация приповерхностных слоев фоточувствительных слоев при электронно-лучевой обработке / Н.В. Никоноров [и др.] // Письма в Журнал технической физики. – 2009. – Т. 35. – Вып. 7. – С. 35–40.
100. Глебов, Л.Б. Запись информации в фотохромных планарных волноводах на силикатных стеклах / Л.Б. Глебов, Н.В. Никоноров, Г.Т. Петровский // Автометрия. – 1988. – № 5. – С. 33–46.

101. Филиппов, Б.В. Теоретическое изучение кинетики потемнения и релаксации фотохромных стекол на основе галоидного серебра / Б.В. Филиппов, В.К. Захаров, А.В. Доценко // Физика и химия стекла. – 1976. – Т. 2. – № 1. – С. 74–79.
102. Chen, S. A silver-containing halogen-free inorganic photochromic glass / S. Chen [et al.] // Chemical Communications. – 2001. – N 20. – P. 2090–2091.
103. Петровский, Г.Т. Селектирующие свойства планарных фотоуправляемых волноводов на основе фотохромных стекол / Г.Т. Петровский, Л.Б. Глебов, Н.В. Никоноров // Квантовая электроника. – 1986. – Т. 13. – № 4. – С. 843–845.
104. Potton, R.J. Adaptive spatial filtering using photochromic glass / R.J. Potton // IOP science Measurement Science and Technology. – 1999. – Vol. 10. – N 12 – P. 1315–1318.
105. Ferrari, J.A. Edge enhancement and image equalization by unsharp masking using self-adaptive photochromic filters / J.A. Ferrari [et al.] // Applied Optics. – 2009. – Vol. 48. – N 19. – P. 3570–3579.
106. Андреева, О.В. Нанопористые матрицы НПС-7 и НПС-17 – возможности использования в оптическом эксперименте / О.В. Андреева, И.Е. Обыкновенная // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2010. – Т. 1. – № 1. – С. 37–53.
107. Востоков, А.В. Сравнение кинетики формирования наночастиц серебра в фототерморелаксационном стекле после ультрафиолетового и электронного облучения / А.В. Востоков [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2010. – Т. 109. – № 3. – С. 407–412.
108. Ананич, Н.И. Способ получения высококремнеземного фотохромного стекла / Н.И. Ананич [и др.] // Авторское свидетельство (СССР) – № 1089067. – Бюллетень изобретения. – 1984. – № 16. – С. 73.
109. **Pat. 4936805 (Japan)**. Borosilicate glass with changeable intensity of colour depending on UV radiation / K. Sadamitsu, K. Takayuki, S. Dzundzi; опубл. 03. 03. 1974.
110. Вильцен, Е.Г. Фотохромные кварцоподобные стекла (ФХКС) — особенности синтеза и оптические свойства / Е.Г. Вильцен [и др.] // Тезисы докладов VIII

- Всесоюзного совещания по стеклообразному состоянию. – Л., 1986. – С. 139–140.
111. Antropova, T.V. Application of electron microscopy methods to the study of porous and quartz-like glasses / I.A. Drozdova, T.V. Antropova, M.D. Tolkachev // *Optica Applicata*. – 2005. – Vol. 35. – N 4. – P. 709–715.
112. Дроздова, И.А. Особенности структуры фотохромных кварцоподобных стекол по данным электронной микроскопии / И.А. Дроздова, Т.В. Антропова // *Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение: сборник трудов 9-й Всероссийской конференции с элементами молодежной научной школы (5-8 октября 2010 г., Саранск)*. – Саранск: Изд-во Морд. Ун-та, 2010. – С. 137.
113. Антропова, Т.В. Структура и оптические свойства серебросодержащих нанокompозитов на основе пористых стекол / Т.В. Антропова [и др.] // *Сборник материалов: IV Всероссийская конференция по наноматериалам. НАНО-2011 (1-4 марта 2011 г., Москва)*. – М.: ИМЕТ РАН, 2011. – С. 482.
114. Khonthon, S. Near Infrared Luminescence from Bi-Doped Soda-Lime-Silicate Glasses / S. Khonthon [et al.] // *Suranaree J. Sci. Technol.* – 2007. – Vol. 14. – N 2. – P. 141–146.
115. Winterstein, A. Luminescence from bismuth-germanate glasses and its manipulation through oxidants / A. Winterstein [et al.] // *Optical Materials Express*. – 2012. – Vol. 2. – N 10. – P. 1320–1328.
116. Bufetov, I.A. Bi-doped fiber lasers and amplifiers for a spectral region of 1300–1470 nm / I.A. Bufetov [et al.] // *Optics Letters*. – 2008. – V. 33. – N 19. – P. 2227–2229.
117. Firstov, S.V. Combined excitation-emission spectroscopy of bismuth active centers in optical fibers / S.V. Firstov [et al.] // *Optics Express*. – 2011. – Vol. 19. – N 20. – P. 19551–19561.
118. Wu, J. Ultra-broad near-infrared emission of Bi-doped $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ optical fibers / J. Wu [et al.] // *Chinese Optics Letters*. – 2011. – Vol. 9. – N 7. – P. 071601-1–071601-4.

119. Srivastava, A.M. Luminescence of divalent bismuth in M^{2+} BPO_5 ($M^{2+} = Ba^{2+}$, Sr^{2+} , and Ca^{2+}) / A.M. Srivastava // *Journal of Luminescence*. – 1998. – Vol. 78. – N 4. – P. 239–243.
120. Peng, M. Broadband NIR photoluminescence from Bi-doped $Ba_2P_2O_7$ crystals: Insights into the nature of NIR-emitting Bismuth centers / M. Peng [et al.] // *Optics Express*. – 2010. – Vol. 18. – N 12. – P. 12852–12863.
121. Дианов, Е.М. Висмутовый волоконный усилитель для диапазона длин волн 1300-1340 нм / Е.М. Дианов [и др.] // *Квантовая электроника*. – 2009. – Т. 39. – № 12. – С. 1099–1101.
122. Meng, X.-G. Broadband Infrared Luminescence of Bismuth-Doped Borosilicate Glasses / X.-G. Meng [et al.] // *Chinese Optics Letters*. – 2005. – Vol. 22. – N 3. – P. 615–617.
123. Qiu, J. Novel Bi-doped glasses for broadband optical amplification / J. Qiu [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2008. – Vol. 354. – N 12-13. – P. 1235–1239.
124. Gmachl, C. Ultra-broadband semiconductor laser / C. Gmachl [et al.] // *Nature*. – 2002. – Vol. 415. – P. 883–887.
125. Song, D. Bismuth and Erbium Co-doped Optical Fiber for a White Light Fiber Source / D. Song [et al.] // *Optics and Photonics Journal*. – 2013. – Vol. 3. – N 2B. – P. 175–178.
126. Буфетов, И.А. Оптические свойства висмутовых активных центров в волоконных световодах из плавленого кварца без дополнительных легирующих добавок / И.А. Буфетов [и др.] // *Квантовая электроника*. – 2010. – Т. 40. – № 7. – С. 639–641.
127. Дианов, Е.М. Непрерывный висмутовый волоконный лазер / Е.М. Дианов [и др.] // *Квантовая электроника*. – 2005. – Т. 35. – № 12. – С. 1083–1084.
128. Bufetov, I.A. Bi-doped fiber lasers / I.A. Bufetov, E.M. Dianov // *Laser Physics Letters*. – 2009. – Vol. 6. – N 7. – P. 487–504.

129. Dianov E.M. Bismuth-doped optical fibers: a challenging active medium for near-IR lasers and optical amplifiers // *Light: Science & Applications*. – 2012. – Vol. 1. – e12; doi:10.1038/lisa.2012.12. www.nature.com/lisa
130. Yang, X. Fabrication and third-order optical nonlinearities of $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses containing metallic Bi, Bi_2O_3 and Bi_2S_3 crystals / X. Yang [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2011. – Vol. 129. – N 1-2. – P. 121–129.
131. Cheng, G. Facile solvothermal synthesis of uniform sponge-like Bi_2SiO_5 hierarchical nanostructure and its application in Cr(VI) removal / G. Cheng [et al.] // *Materials Letters*. – 2012. – Vol. 77. – P. 25–28.
132. Юхин, Ю.М. Химия висмутовых соединений и материалов / Ю.М. Юхин, Ю.И. Михайлов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. – 360 с.
133. Fujimoto, Y. Infrared luminescence from bismuth-doped silica glass / Y. Fujimoto, M. Nakatsuka // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 40. Part 2. – N 3B. – P. 279–281.
134. Massai, H. Correlation between near infrared emission and bismuth radical species of Bi_2O_3 -containing aluminoborate glass / H. Massai [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 106. – N 10. – P. 103523–103523-5.
135. Zhang, Y. Effects of oxidizing additives on optical properties of $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses / Y. Zhang [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – Vol. 91. – N 10. – P. 3410–3412.
136. Haro-Poniatowski, E. Melting and solidification of Bi nanoparticles in a germanate glass / E. Haro-Poniatowski [et al.] // *Nanotechnology*. – 2007. – Vol. 18. – N 31. – P. 315703.
137. Kumada, N. Ion-exchange reaction of Na^+ in $\text{NaBiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ with Sr^{2+} and Ba^{2+} / N. Kumada, N. Kinomura, A.W. Sleight // *Solid State Ionics*. – 1999. – Vol. 122. – N 1-4. – P. 183–189.
138. Fan, X. Influence of thermal treatment on the near-infrared broadband luminescence of Bi:CsI crystals/ X. Fan [et al.] // *Optical Materials Express*. – 2013. – Vol. 3. – N 3. – P. 400–406.

139. Hashimoto, T. ZnO–Bi₂O₃–B₂O₃ Glasses as Molding Glasses with High Refractive Indices and Low Coloration Codes / T. Hashimoto // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. – Vol. 94. – N 7. – P. 2061–2066.
140. Singh, S.P. Controlled oxidative synthesis of Bi nanoparticles and emission centers in bismuth glass nanocomposites for photonic application / S.P. Singh, B. Karmakar // Optical Materials. – 2011. – Vol. 33. – N 11. – P. 1760–1765.
141. Gerth, K. Crystallization of Bi₄Ti₃O₁₂ from glasses in the system Bi₂O₃/TiO₂/B₂O₃ / K. Gerth, C. Rüssel // J. Non-Cryst. Solids. – 1997. – Vol. 221. – N 1. – P. 10–17.
142. Gerth, K. Crystallization of Bi₃TiNbO₉ from glasses in the system Bi₂O₃/TiO₂/Nb₂O₅/B₂O₃/SiO₂ / K. Gerth, C. Rüssel // J. Non-Cryst. Solids. – 1999. – Vol. 243. – N 1. – P. 52–60.
143. Поливянный, И.Р. Висмут / И.Р. Поливянный, А.Д. Абланов, С.А. Батырбекова. – Алма-Ата: Наука, 1989. – 316 с.
144. Harwing, H.A. On the Structure of Bismuthsesquioxide: The α , β , γ , and δ -phase / H.A. Harwing // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1978. – Bd. 444. – N 1. – S. 151–166.
145. Wachsman, E.D. Modeling of Ordered Structures of Phase-Stabilized Cubic Bismuth Oxides / E.D. Wachsman [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 83. – N 8. – P. 1964–1968.
146. Бордовский, Г.А. Новые полупроводниковые материалы с позиционной неупорядоченностью кристаллической решетки / Г.А. Бордовский // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 4. – С. 106–113.
147. Гринвунд, Н.В. Химия элементов: в 2-х томах. Т. 2 / Н.В. Гринвунд, А. Эрншо; пер. с англ.. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 669 с. – С. 506–508, 559.
148. Денисов, В.М. Висмутсодержащие материалы: строение и физико-химические свойства / В.М. Денисов [и др.]. – Екатеринбург: УрО РАН, 2000. – 527 с.

149. Levin, E.M. Polymorphism of bismuth sesquioxide. I. Pure Bi_2O_3 / E.M. Levin, R.S. Roth // J. Res. Nat. Bur. Stand. – 1964. – Vol. 68A. – N 2. – P. 189–195.
150. Renne-Erny, R. A novel technique for active fibre production / R. Renne-Erny, L. Di Labio, W. Luethy // Optical Materials. – 2007. – Vol. 29. – N 8. – P. 919–922.
151. Lezhnina, M. Efficient Near-Infrared Emission from Sodalite Derivatives / M. Lezhnina [et al.] // Advanced Materials. – 2006. – Vol. 18. – N 3. – P. 280–283.
152. Antropova, T. Structure and spectral properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halides / T. Antropova [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2014. – Vol. 401. – P. 139–141.
153. Роскова, Г.П. Влияние объемов и радиусов каналов щелочеборатной фазы ликвидировавших натриевоборосиликатных стекол на скорость их взаимодействия с кислотой / Роскова, Г.П. [и др.] // Физика и химия стекла. – 1985. – Т. 11. – № 5. – С. 578–586.
154. Андреев, Н.С. Явления ликвации в стеклах / Н.С. Андреев [и др.]; отв. ред. М.М. Шульц. – Л.: Наука, 1974. – 220 с.
155. Brunauer, S. Adsorption of gases in multimolecular layers / S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller // Journal of the American Chemical Society. – 1938. – V. 60. – N 2. – P. 309–319.
156. Зайдель, А.Н. Элементарные оценки ошибок измерений. – Л.: Наука, 1967. – 88 с. – С. 74–81.
157. Некрасов, Б.В. Основы общей химии / Б.В. Некрасов. Т. 2. – 3-е изд., испр., доп. – М.: Химия, 1973. – 688 с. – С. 82–84, 244–279.
158. Справочник химика / общ ред. Б.П. Никольский. Т. 2. Основные свойства неорганических и органических соединений. – Л.-М.: ГОСХИМИЗДАТ, 1951. – 1147 с.
159. Куриленко, Л.Н. Применение атомно-абсорбционного метода в анализе нанокompозитов на основе пористых стекол, импрегнированных солями Ag, Cu, Bi, Mn. Методические особенности пробоподготовки / Л.Н. Куриленко [и др.] //

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. 107.

160. Полуэктов, Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени / Н.С. Полуэктов. – 2-е изд. – М.:Химия, 1967. – 307 с.

161. Пирютко, М.М. Ускоренное титриметрическое определение бора в силикатах / М.М. Пирютко, Н.В. Бенедиктова-Лодочникова // Журнал аналитической химии. – 1970. – Т. 25. – Вып. 1. – С. 136–141.

162. Пирютко, М.М. Усовершенствованный метод определения содержания кремния в виде хиолинкремнемолибденового комплекса / М.М. Пирютко, Н.В. Бенедиктова, Л.Ф. Корсак // Стекло и керамика. – 1981. – Т. 8. – С. 30–31.

163. Прайс, В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. – М.: Мир, 1976. – 355 с.

164. Гирсова, М.А. Структура и оптические свойства фотохромного кварцоидного стекла, легированного галогенидами серебра / М.А. Гирсова, И.А. Дроздова, Т.В. Антропова // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40. – № 2. – С. 229–234.

165. Girsova, M.A. Infrared studies and spectral properties of photochromic high silica glasses / M.A. Girsova [et al.] // Optica Applicata. – 2014. – V. 44. – N 2. – P. 337–344.

166. Drozdova, I.A. Application of electron microscopy methods to the study of porous and quartz-like glasses / I.A. Drozdova, T.V. Antropova, M.D. Tolkachev // Optica Applicata. – 2005. – Vol. 35. – N 4. – P. 709–715.

167. Антропова, Т.В. Особенности распределения пор в проработанных кислотой натриевоборосиликатных стеклах по данным электронной микроскопии / Т.В. Антропова, И.А. Дроздова, Н.Л. Крылова // Физика и химия стекла. – 1992. – Т. 18. – № 1. – С. 149–156.

168. Деген, М.Г. Разработка метода электронно-микроскопического исследования при высоких температурах / М.Г. Деген, Ю.Ф. Шетнев, И.А. Дроздова // Физика и химия стекла. – 1980. – Т. 6. – №. 1. – С. 114–116.

169. Гирсова, М.А. Синтез и структура фотохромных высококремнеземных стекол, легированных галогенидами серебра / М.А. Гирсова [и др.] // 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.
170. Girsova, M.A. Synthesis and properties of photochromic quartz-like glasses / M.A. Girsova [et al.] // Book of Abstr. 17 th International Zeolite Conference “17th IZC” (7–12 July 2013, Moscow). – М. – 2013. – P. 585–586.
171. Гирсова, М.А. Синтез и исследование физико-химических свойств фотохромного кварцовидного 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.
172. Гирсова, М.А. Наноконпозиты с фотохромными свойствами на основе высококремнеземных матриц из пористых стекол / М.А. Гирсова [и др.] // 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.
173. Гирсова, М.А. Создание новых фотохромных кварцовидных наноконпозитных материалов, легированных галогенидами серебра и сенсбилизаторами, 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.
174. Bocker, W. Texture of silver-halide infrared fibers / W. Bocker, H.G. Brokmeier, H.J. Bunge // Textures and Microstructures. – 1995. – Vol. 24. – P. 239–253.
175. Yin, B. The size of silver halide crystallites precipitated in photochromic glasses / B. Yin // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1982. – V. 52. – N 1-3. – P. 567–572.

176. Ларичев, Т.А. Массовая кристаллизация в неорганических системах: учебное пособие / Т.А. Ларичев [и др.]; ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет». – Кемерово: Кузбассвуиздат, 2006. – 176 с. С. 58-61.
177. Картужанский, А.Л. Химия и физика фотографических процессов / А.Л. Картужанский, Л.В. Красный-Адмони – Л.: Химия, 1987. – с. 137.
178. Samiee, S. Effects of different precursors on size and optical properties of ceria nanoparticles prepared by microwave-assisted method / S. Samiee, E.K. Goharshadi // *Materials Research Bulletin*. – 2012. – Vol. 47. – N 4. – P. 1089–1095.
179. Xu, G.Q. Spectroscopic properties of Ce³⁺ doped silica annealed at different temperatures / G.Q. Xu [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2007. – Vol. 124. – N 1. – P. 151–156.
180. Подлегаева, Л.Н. Свойства наночастиц серебра, полученных восстановлением из растворов и термическим напылением в вакууме / Л.Н. Подлегаева [и др.] // *Ползуновский вестник*. – 2009. – № 3. – С. 376–380.
181. Ершов, Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства / Б.Г. Ершов // *Российский химический журнал*. – 2001. – Т. 45. – № 3. – С. 20–30.
182. Образцов, П.А. Формирование наночастиц серебра на поверхности силикатных стекол после ионного обмена / П.А. Образцов [и др.] // *Физика твердого тела*. – 2013. – Т. 55. – № 6. – С. 1180–1186.
183. Панышева, Е.И. Влияние состава матрицы мультихромного стекла на его свойства / Е.И. Панышева, И.В. Туниманова, В.А. Цехомский // *Физика и химия стекла*. – 1991. – Т. 17. – № 6. – С. 891–898.
184. Подсвиров, О.А. Формирование нанокристаллов меди в фотохромных стеклах при электронном облучении и термообработке / О.А. Подсвиров [и др.] // *Физика твердого тела*. – 2010. – Т. 52. – Вып. 9. – С. 1776–1779.
185. Замковец, А.Д. Усиление плазмонных резонансов в биметаллических планарных наноструктурах / А.Д. Замковец, А.Н. Понявина, Л.В. Баран // *Оптический журнал*. – 2010. – Т. 77. – № 7. – С. 64–68.

186. Гирсова, М.А. Оптические свойства фотохромных высококремнеземных стекол / М.А. Гирсова [и др.] // Сборник трудов X Международной конференции «Прикладная оптика – 2012». –Т. 2. Санкт-Петербург, 15–19 октября 2012. – С. 158–161.
187. Antropova, T. Structure and optical properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halogenides / T. Antropova [et al.] // 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.
188. Сергеев, М. М. Локальное изменение структуры фотохромных пористых стекол под действием лазерного излучения / М. М. Сергеев [и др.] // 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.
189. 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.
190. Кудряшов, М.А. Частотная зависимость проводимости в нанокompозитах Ag/PAN / М.А. Кудряшов [и др.] // Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82. – Вып. 7. С. 69–74.
191. Linnert, T. Long-Lived Nonmetallic Silver Clusters in Aqueous Solution: Preparation and Photolysis / T. Linnert [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 1990. – Vol. 112. – N 12. – P. 4657–4664.
192. Сидоров, А.И. Особенности формирования наночастиц серебра в фототермо-рефрактивном стекле / А.И. Сидоров [и др.] // Сборник трудов IX Международной конференции «Прикладная оптика-2010» (18-22 октября 2010 г., Санкт-Петербург). – СПб., 2010. – Т. 2. – С. 19–23.

193. Zielinska, A. Preparation of silver nanoparticles with controlled particle size / A. Zielinska [et al.] // *Procedia Chemistry*. – 2009. – Vol. 1. – N 2. – P. 1560–1566.
194. Rozra, J. Spectroscopic analysis of Ag nanoparticles embedded in glass / J. Rozra // *Advanced Materials Letters*. – 2013. – Vol. 4. – N 8. – P. 598–604.
195. Аникин, А.А. Некоторые особенности процессов окрашивания и обесцвечивания медленно релаксирующего галоидосеребряного фотохромного стекла ФХС-2 / А.А. Аникин, В.К. Малиновский, А. А. Соколов // *Автометрия*. – 1986. – № 2. – С. 53–59.
196. Аникин, А.А. Спектральные исследования галоидосеребряных фотохромных стекол / А.А. Аникин, В.К. Малиновский, В.А. Цехомский // *Автометрия*. – 1978. – № 1. – С. 65–71.
197. Antrova, T.V. Application of porous glasses for microoptical devices / T.V. Antrova, 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.
198. Xu, G.Q. Spectroscopic properties of Ce³⁺ doped silica annealed at different temperatures / G.Q. Xu, Z.X. Zheng, W.M. Tang, Y.C. Wu // *Journal of Luminescence*. – 2007. – Vol. 124. –N 1. – P. 151–156.
199. Jeon, H.-J. Preparation and antibacterial effects of Ag–SiO₂ thin films by sol–gel method / H.-J. Jeon, S.-C. Yi, S.-G. Oh // *Biomaterials*. – 2003. – Vol. 24. –N 27. – P. 4921–4928.
200. Truffault, L. Application of nanostructured Ca doped CeO₂ for ultraviolet filtration / L. Truffault [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2010. – Vol. 45. – N 5. – P. 527–535.
201. Ramadevudu, G. FTIR and some physical properties of alkaline earth borate glasses containing heavy metal oxides / G. Ramadevudu [et al.] // *International Journal of Engineering Science and Technology*. – 2011. – Vol. 3. – N 9. – P. 6998–7005.

202. Genov, K. Ag coated Bulgarian natural glass perlite via spray pyrolysis for decomposition of zone / K. Genov [et al.] // Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. – 2011. – Vol. 46. – N 4. – P. 363–368.
203. Patra, A. Preparation and characterization of Al and B co-doped cerium containing sol-gel derived silica glasses / A. Patra [et al.] // Materials Letters. – 2000. – Vol. 42. – N 3. – P. 200–206.
204. Burns, A.E. Infrared spectroscopy of AgI doped $\text{Ag}_2\text{S} + \text{B}_2\text{S}_3$ fast ion conducting thioborate glasses / A.E. Burns, M. Royle, S.W. Martin // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2000. – Vol. 262. – N 1–3. – P. 252–257.
205. Karthikeyan, B. Fluorescent glass embedded silver nanoclusters: an optical study / B. Karthikeyan // Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 103. – N 11. – article 114313.
206. Ardelean, I. Raman and UV-VIS spectroscopic studies of copper doped $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ glass matix / I. Ardelean, S. Cora // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2008. – Vol. 19. – N 6. – P. 584–588.
207. Ardelean, I. FT-IR and Raman spectroscopic studies on $\text{MnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{PbO}-\text{Ag}_2\text{O}$ glasses / I. Ardelean, V. Timar // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2008. – Vol. 10. – N 2. – P. 246–250.
208. Andreescu, D. Formation of uniform colloidal ceria in polyol / D. Andreescu, E. Matijević, D.V. Gola // Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects. – 2006. – Vol. 291. – N 1–3. – P. 93–100.
209. Darezereshki, E. A novel technique to synthesis of tenorite (CuO) nanoparticles from low concentration CuSO_4 solution / E. Darezereshki, F. Bakhtiari // Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy. – 2011. – Vol. 47. – N 1. – P. 73–78.
210. Shah, A.H. Enhanced bioactivity of Ag/ZnO nanoroads – a comparative antibacterial study / A.H. Shah [et al.] // Journal of Nanomedicine and Nanotechnology. – 2013. – Vol. 4. – N 3. – article 168.

211. Wagner, C.C. Characterization of silver anthranilate, a promising antibacterial agent / C.C. Wagner, M.M. Gonzalez, E.J. Baran // *Acta Farmacéutica Bonaerense*. – 2002. – Vol. 21. – N 1. – P. 27–30.
212. Dong, Y.-Y. Environmentally friendly microwave ionic liquids synthesis of hybrids from cellulose and AgX (X = Cl, Br) / Y.-Y. Dong [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. – 2013. – Vol. 98. – N 1. – P. 168–173.
213. Varsamis, C.P. Spectroscopic investigation of AgI-doped borate glasses / C.P. Varsamis, E.I. Kamitsos, G.D. Chryssikos // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol. 136–137. – P. 1031–1039.
214. Wang, G. Matrix isolation infrared spectroscopic and theoretical study of the copper (I) and silver (I)–nitrous oxide complexes / G. Wang [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 2006. – Vol. 420. – N 1–3. – P. 130–134.
215. Sultana, N. Copper (I) complexes of triphenylphosphine and 2-methylpyridine / N. Sultana, M.S. Arayne, H. Tabassum // *Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research*. – 1997. – Vol. 40. – N 5–12. – P. 55–58.
216. Morzyk-Ociepa, B. Vibrational spectra of 1-methyluracilate complex with silver(I) and theoretical studies of the 1-MeU anion / B. Morzyk-Ociepa, D. Michalska // *Spectrochimica Acta Part A*. – 2003. – Vol. 59. – N 6. – P. 1247–1254.
217. Bhushan, B. Tailoring the Magnetic and Optical Characteristics of Nanocrystalline BiFeO₃ by Ce Doping / B. Bhushan [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2012. – Vol. 95. – N 6. – P. 1985–1992.
218. Coelho, J. Development and Characterization of Ag₂O-Doped ZnLB Glasses and Biological Assessment of Ag₂O–ZnLB–Hydroxyapatite Composites / J. Coelho [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2012. – Vol. 95. – N 9. – P. 2732–2740.
219. Asgari, N. Synthesis and Physicochemical Characterization of Nanostructured CeO₂/Clinoptilolite for Catalytic Total Oxidation of Xylene at Low Temperature / N. Asgari, M. Haghghi, S. Shafiei // *Environmental Progress & Sustainable Energy*. – 2013. – Vol. 32. – N 3. – P. 587–597.

220. Coelho, J. Development and Characterization of Ag₂O-Doped ZnLB Glasses and Biological Assessment of Ag₂O–ZnLB–Hydroxyapatite Composites / J. Coelho [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2012. – Vol. 95. – N 9. – P. 2732–2740.
221. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. – М.: МГУ, 1967. – 190 с.
222. Saad, E.A. Infrared Absorption Spectra of Some Na-Borosilicate Glasses Containing AgBr and Cu₂O (Photochromic Glasses) in Addition to One of Transition Metal Oxide / E.A. Saad [et al.] // *Silicon.* – 2011. – Vol. 3. – N 2. – P. 85–95.
223. El-Mallawany, R.A. Theoretical and Experimental IR Spectra of Binary Rare Earth Tellurite Glasses-1 / R.A. El-Mallawany // *Infrared. Phys.* – 1989. – Vol. 29. – N 2-4. – P. 781–785.
224. Накамото, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
225. Гирсова, М.А. Высококремнеземные стекла, легированные висмутом / М.А. Гирсова [и др.] // *Физика и химия стекла. Письма в журнал.* – 2012. – Т. 38. – № 6. – С. 861–863.
226. 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.
227. 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.

228. 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. – V. 541, article 012022. DOI:10.1088/1742-6596/541/1/012022.
229. Zhou, S. Infrared luminescence and amplification properties of Bi-doped $\text{GeO}_2\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ glasses / S. Zhou [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 103. – N 10. – P. 103532, 1–4.
230. Chi, G.-W. Optical Basicity Dependence on Broadband Infrared Fluorescence in Bi-Doped Germanate Glasses / G.-W. Chi [et al.] // *Acta Photonica Sinica*. – 2008. – Vol. 37. – S. 1. – P. 235–238.
231. Singh, S.P. Oxidative control of surface plasmon resonance of bismuth nanometal in bismuth glass nanocomposites / S.P. Singh, B. Karmakar // *Mater. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 119. – N 3. – P. 355–358.
232. Singh, S.P. Photoluminescence enhancement of Eu^{3+} by energy transfer from Bi^{2+} to Eu^{3+} in bismuth glass nanocomposites / S.P. Singh, B. Karmakar // *RCS Adv.* – 2011. – Vol. 1. – N 5. – P. 751–754.
233. Meng, X. Near infrared broadband emission of bismuth-doped aluminophosphate glass / X. Meng [et al.] // *Opt. Express*. – 2005. – Vol. 13. – N 10. – P. 1628–1634.
234. Zhou, S. Laser-Induced Optical Property Changes Inside Bi-Doped Glass / S. Zhou [et al.] // *IEEE Photonics Technology Letters*. – 2009. – Vol. 21. – N 6. – P. 386–388.
235. Sokolov, V.O. Origin of broadband near-infrared luminescence in bismuth-doped glasses / V.O. Sokolov, V.G. Plotnichenko, E.M. Dianov // *Optics Letters*. – 2008. – Vol. 33. – N 13. – P. 1488–1490.
236. Гирсова, М.А. Синтез и исследование висмутсодержащих высококремнеземных стекол методом ИК спектроскопии / М.А. Гирсова [и др.] // *Физика и химия стекла*. – 2015. – Т. 41. – № 1. – С. 127–132.
237. Гирсова, М.А. Синтез и исследование висмут-содержащих высококремнеземных стекол методом ИК спектроскопии / М.А. Гирсова [и др.] // *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.

238. Kundu, V. Optical and spectroscopic studies of ZnO–Bi₂O₃–B₂O₃ glasses / V. Kundu [et al.] // Journal of optoelectronics and advanced materials. – 2009. – Vol. 11. – N 11. – P. 1595–1600.

239. Кьяо, В. Свойства бессвинцовых Bi₂O₃–B₂O₃–BaO стекол, используемых в пастах для электронной промышленности / В. Кьяо, П. Чен // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36. – № 3. – С. 376–383.

240. Плюснина, И.И. Инфракрасные спектры минералов / И.И. Плюснина. – М.: МГУ, 1976. – 175 с.

241. Balachander, L. IR analysis of borate glasses containing three alkali oxides / L. Balachander [et al.] // ScienceAsia. – 2013. – Vol. 39. – N 3. – P. 278–283.

242. Kumar, R.S. Characterization of minerals in air dust particles in the state of Tamilnadu, India through ftir spectroscopy / R.S. Kumar, P. Rajkumar // Atmospheric Chemistry and Physics Discussions. – 2013. – Vol. 13. – N 8. – P. 22221–22248.

243. Dimitriev, Y. Sol-gel synthesis of materials in the system Bi₂O₃ –SiO₂ / Y. Dimitriev [et al.] // Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. – 2010. – Vol. 45. – N 1. – P. 39–42.

244. Плюснина, И.И. Инфракрасные спектры силикатов / И.И. Плюснина. – М.: МГУ, 1967. – 190 с.

245. Лазарев, А.Н. Колебательные спектры сложных окислов. Силикаты и их аналоги / А.Н. Лазарев, А.П. Миргородский, И.С. Игнатъев. – Л.: Изд-во Наука, Ленингр. отд., 1975. – 296 с.

246. Ehasanulla, M. Spectroscopic and magnetic properties of PbO–Bi₂O₃–B₂O₃ glasses doped with FeO / M. Ehasanulla [et al.] // RASĀYAN J. Chem. – 2011. – Vol. 4. – N. 2. – P. 343–353.

247. Ardelean, I. Structural investigations of some B_2O_3 based glasses / I. Ardelean, D. Rusu // *Journal of optoelectronics and advanced materials*. – 2008. – Vol. 10. – N. 1. – P. 66–73.
248. Krupchanska, M. Glass formation in the system MoO_3 - TiO_2 - Bi_2O_3 / M. Krupchanska [et al.] // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2010. – Vol. 12. – N 8. – P. 1692–1695.
249. Doweidar, H. FTIR and ultrasonic investigations on modified bismuth borate glasses / H. Doweidar, Y.B. Saddeek // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2009. – Vol. 355. – N 6. – P. 348–354.
250. Baia, L. Structural characteristics of B_2O_3 - Bi_2O_3 glasses with high transition metal oxide content / L. Baia [et al.] // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2005. – Vol. 36. – N 3. – P. 262–266.
251. Radu, A. The influence of manganese cations on the structure of lead high bismuthate glasses and glass ceramics / A. Radu [et al.] // *Vibrational Spectroscopy*. – 2005. – Vol. 39. – N 2. – P. 127–130.
252. Хадаковская, Р.Я. Свойства и структура висмутоборатных стекол / Р.Я. Хадаковская [и др.] // *Физика и химия стекла*. – 1989. – Т. 15. – № 1. – С. 131–134.
253. Фирстов, С.В. Люминесцентные свойства термоиндуцированных активных центров в кварцoidных стеклах, активированных висмутом / С.В. Фирстов [и др.] // *Физика и химия стекла*. – 2014. – Т. 40. – № 5. – С. 689–695.
254. 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.
255. Blasse, G. Classical phosphors: A Pandora's box / G. Blasse // *Journal of Luminescence*. – 1997. – Vol. 72-74. – P. 129–134.

256. Gaft, M. The luminescence of Bi, Ag and Cu in natural and synthetic barite BaSO₄ / M. Gaft [et al.] // *Optical Materials*. – 2001. – Vol. 16. – N 1-2. – P. 279–290.
257. Hamstra, M.A. Materials chemistry communications. Red Bismuth Emission in Alkaline-earth-metal Sulfates / M.A. Hamstra, H.F. Folkerts, G. Blasse // *Journal of Materials Chemistry*. – 1994. – Vol. 4. – N 8. – P. 1349–1350.
258. Немилов, С.В. Оптическое материаловедение: оптические стекла / С.В. Немилов. – СПб.: Изд. СПбГУИТМО, 2011. – С. 20.
259. Razdobreev, I. Photoluminescence of sol-gel silica fiber preform doped with Bismuth-containing heterotrinnuclear complex / I. Razdobreev [et al.] // *Optical Materials Express*. – 2012. – Vol. 2. – N 2. – P. 205–213.
260. Sokolov, V.O. The origin of near-IR luminescence in bismuth-doped silica and germania glasses free of other dopants: First-principle study / V.O. Sokolov, V.G. Plotnichenko, E.M. Dianov // *Optical Materials Express*. – 2013. – Vol. 3. – N 8. – P. 1059–1074.
261. Doremus, R.H. Diffusion of reactive molecules in solids and melts / R.H. Doremus. – New York: John Wiley&Sons, Inc., 2002. – 312 p. – P. 159.
262. Firstova, E.G. Luminescence properties of IR-emitting bismuth centres in SiO₂-based glasses in the UV to near-IR spectral region / E.G. Firstova // *Quantum Electronics*. – 2015. – Vol. 45. – N 1. – P. 59–65.
263. 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.
264. Antropova, T.V. Influence of heat treatment on the properties of laser-densificated areas placed at the plates of porous glasses / T.V. Antropova [et al.] // *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.

265. Гирсова, М.А. Применение нанопористых стекол для формирования планарных волноводов / М.А. Гирсова [и др.] // 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.

266. Пат. 2474849 Российская Федерация, МПК-2006.01 G 02 B 6/13, C 03 B 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ПРИЛОЖЕНИЕ А – Структурные параметры стекол

Таблица А.1 – Структура пористых стекол

№	Размер пластинки стекла, мм*	$P_{и.о.},$ Г	$P_{м.о.},$ Г	$P_{с.о.},$ Г	$V_{обр},$ см ³	$\rho_{каж},$ г/см ³	$W,$ см ³ /Г	$W',$ см ³ / см ³
1	24,97 x 14,98 x 1,51	1,2765	–	–	–	–	–	–
2	24,96 x 14,95 x 1,50	1,2698	1,0828	0,9321	0,5597	1,6654	0,1621	0,261
3	24,99 x 15,00 x 1,49	1,2495	1,0978	0,9416	0,5585	1,6859	0,1663	0,266
4	25,02 x 14,98 x 1,50	1,2669	–	–	–	–	–	–
5	25,00 x 14,98 x 1,47	1,2540	1,0951	0,9438	0,5505	1,7144	0,1607	0,259
<u>Средняя величина</u>		1,2633 ± 0,0129	1,0919 ± 0,0208	0,9392 ± 0,0166	0,5562 ± 0,0130	1,6886 ± 0,0639	0,1630 ± 0,0076	0,262 ± 0,009

- Измерения размеров образцов были сделаны с помощью электронного штангенциркуля STAINLESS HARDENED с погрешностью $\pm 0,01$ мм. Обозначения приведены в тексте.
- В таблице А1 приведены следующие обозначения: $P_{и.о.}$ – вес исходногоДФС, $P_{м.о.}$ – вес мокрого ПС, $P_{с.о.}$ – вес сухого ПС, высушенного в сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение 1 ч, $V_{обр}$ – объем образца.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Составы фотохромных пористых стекол (ФХПС) и
фотохромных кварцoidных стекол (ФХКС)

Таблица Б.1 – Составы фотохромных нанокomпозитных материалов,
синтезированных на основе ПС-матриц из двухфазного стекла 8В-НТ

Марка стекла	Состав стекла по анализу, мас. %						
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Ag ₂ O	CuO	Ce ₂ O ₃
ФХКС-1Д (ФХКС 100 Ag/10 Cu)*	96,09	3,42	0,25	–	0,24	не определено	–
ФХКС 100 Ag	95,23	3,27	0,47	0,40	0,63	–	–
ФХКС 100 Ag/10 Cu	94,11	3,07	1,05	0,48	1,25	0,04	–
ФХКС 100 Ag/10 Ce	95,59	3,09	0,22	0,43	0,64	–	0,03
ФХПС 100 Ag	95,00	3,45	0,46	0,42	0,67	–	–
ФХПС 100 Ag/10 Cu	94,30	3,36	0,61	0,47	1,22	0,04	–
ФХПС 100 Ag/10 Ce	95,80	3,17	0,22	0,43	0,36	–	0,02

Примечание – возможно присутствие $Al_2O_3 \leq 0,10$ мас. %. Обозначения стекол приведены в разделе 2.2.1. * – ФХКС 100 Ag/10 Cu со смесью галогенидов (AgCl, AgBr) синтезировано на базе ПС, полученного при выщелачивании ДФС состава 8В-НТ в 0,1 М HNO₃ при 50 °С.

Приведены данные для композитов, полученных при пропитке в серебро-содержащем растворе в течение 24 часов.

Таблица Б.2 – Составы фотохромных пористых нанокompозитных материалов, легированных серебром и медью

Время пропитки, ч	Состав стекла по анализу, мас. %					
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Ag ₂ O	CuO
100 Ag/10 Cu						
1	95,34	3,26	0,19	0,43	0,76	0,02
2	95,61	3,19	0,17	0,45	0,56	0,02
5	95,61	3,17	0,16	0,42	0,63	0,01
24	94,30	3,36	0,61	0,47	1,22	0,04
50 Ag/7,5 Cu						
1	95,78	3,31	0,19	0,43	0,28	0,01

Примечание - возможно присутствие Al₂O₃ ≤ 0,10 мас. %. Обозначения стекол приведены в разделе 2.2.1.

Таблица Б.3 –Содержание серебра и щелочных металлов в синтезированных нанокompозитных материалах со светочувствительной фазой, представленной отдельными галогенидами

Образец	Состав стекла по анализу, мас. %		
	Ag ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O
ФХПС с AgCl	0,50	0,19	0,01
ФХПС с AgI	0,16	0,22	0,02
ФХПС с AgBr	0,68	0,37	0,37
ФХКС (100 Ag/10 Cu)*	2,61	1,89	0,67

Примечание – ФХКС (100 Ag/10 Cu) * со смесью галогенидов (AgCl, AgBr, AgI) синтезировано на базе ПС, полученного при выщелачиванииДФС состава 8В-НТ в 0,1 М HNO₃ при 50 °С.

ПРИЛОЖЕНИЕ В – Составы образцов висмутсодержащих нанокompозитных материалов

Таблица В.1 – Составы висмутсодержащих нанокompозитных материалов

Обозначение стекла	Условия синтеза (время пропитки в растворе, температура спекания)	Состав стекла по анализу, мас. %			
		Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	Bi ₂ O ₃
Пропитка в 0.5М растворе Bi(NO₃)₃					
ВПС	24 ч, 48 ± 15 °С	0,17	3,25	95,61	0,97
ВПС	72 ч, 48 ± 15 °С	0,20	3,02	95,41	1,37
ВПС	0,5 ч, 48 ± 15 °С	0,13	3,21	95,43	1,23
Пропитка в 0.5М растворе Bi(NO₃)₃ (режим спекания № 1)					
ВПС	48 ч, 48 ± 15 °С	0,20	3,43	95,36	1,01
ВПС	48 ч, 700 ± 2 °С	0,21	3,22	95,53	1,04
ВПС	72 ч, 700 ± 2 °С	0,18	2,90	95,32	1,60
ВКС	72 ч, 870 ± 5 °С	0,20	3,09	95,13	1,58
Пропитка в 0.5М растворе Bi(NO₃)₃ (режим спекания № 2)					
ВПС	48 ч, 48 ± 15 °С	0,17	3,21	95,46	1,16
ВКС	48 ч, 885 ± 5 °С	0,22	3,45	95,15	1,18
Пропитка в 0.05М растворе Bi(NO₃)₃					
ВПС	0,5 ч, 48 ± 15 °С	0,17	3,40	96,30	0,13

Примечание: возможно присутствие Al₂O₃ ≤ 0,10 мас. %.

Таблица В.2 – Содержание висмута и натрия в ВПС (48 ± 15 °С) в зависимости от времени пропитки и концентрации раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$

Время пропитки, ч	Состав стекла по анализу, мас. %	
	Bi_2O_3	Na_2O
0,01 М раствор		
24	0,016	0,17
0,05 М раствор		
0,5	0,12	0,16
1	0,12	0,15
3	0,11	0,17
5	0,11	0,15
24	0,10	0,16
0,5 М раствор		
0,5	1,18	0,12
1	1,13	0,19
7	1,07	0,16
24	1,17	0,20
48	1,10	0,16

Примечание: возможно присутствие $\leq 0,1 \text{ Al}_2\text{O}_3$

Таблица В.3 – Содержание висмута и натрия в ВПС и ВКС в зависимости от температуры спекания на воздухе и концентрации раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$

Обозначение стекла	Время пропитки, ч	Температура спекания, °С (номер режима спекания)	Состав стекла по анализу, мас. %	
			Bi_2O_3	Na_2O
0,01 М раствор				
ВПС	24	413 ± 7 (2)	Не опред.	0,14
ВКС	24	885 ± 5 (2)	0,020	0,12
0,05 М раствор				
ВПС	24	413 ± 7 (2)	0,13	0,21
ВКС	24	875 ± 2 (2)	0,12	0,19
0,5 М раствор				
ВПС	48	700 ± 2 (2)	1,18	0,18
ВПС	48	755 ± 1 (2)	1,17	0,21
ВПС	48	805 ± 1 (2)	1,18	0,20
ВКС	48	885 ± 2 (2)	1,17	0,22
ВКС	72	1750 ± 250 (1)	48,14 56,49	0,14

Примечание: возможно присутствие $\leq 0,1 \text{ Al}_2\text{O}_3$