

УДК 535.342:535.323:666.22

**ВЛИЯНИЕ ГАЛОГЕНОВ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФОТО-ТЕРМО-РЕФРАКТИВНЫХ СТЕКОЛ****Е.Ю. Акишина, К.Е. Лазарева, Н.В. Никоноров, А.И. Сидоров, В.А. Цехомский**

Исследована роль фтора и брома в формировании спектральных и фоточувствительных свойств фото-термо-рефрактивных стекол. Предложен механизм фото-термо-индуцированной кристаллизации стекла. На основании экспериментальных результатов высказана гипотеза о том, что при температурах, близких к температуре трансформации стекла, коллоидные частицы серебра являются центрами кристаллизации, вокруг которых образуется жидкая фаза, состоящая сначала из бромидов серебра, в которой растворяется фторид натрия. При охлаждении на поверхности коллоидного серебра выделяются наноразмерные кристаллы сложной структуры  $\text{AgBr-NaF}$ .

**Ключевые слова:** фото-термо-рефрактивное стекло, фото-термо-индуцированная кристаллизация, трехмерная фазовая голограмма, плазмонный резонанс, наночастицы серебра.

**Введение**

В начале 1990-х г.г. в Государственном оптическом институте им. С.И. Вавилова (ГОИ) была разработана новая голографическая среда – фото-термо-рефрактивное стекло (ФТР стекло) – и метод записи в ней трехмерных фазовых голограмм [1, 2]. Это стекло было создано на базе полихромных стекол, разработанных ранее в компании Corning [3], и мультихромных стекол, разработанных в ГОИ [4]. В основе формирования этих стекол лежит процесс фото-термо-индуцированной кристаллизации стекла, суть которого заключается в следующем. Воздействие УФ излучения на ФТР стекло, содержащие фоточувствительные добавки церия, приводит к образованию в нем центров кристаллизации в виде коллоидных частиц серебра. Термообработка вызывает рост микро- или 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.

В настоящее время ФТР стекла используются для изготовления высокоэффективных объемных фазовых голограммных элементов – узкополосных фильтров, брэгговских зеркал, мультиплексоров для лазеров, оптической связи, навигации и сканирования (см., например, [5]). Дифракционная эффективность голограмм достигает 90–95%. Голограммы имеют рекордно большую толщину (1–10 мм) и поэтому обладают высокой спектральной ( $\Delta\lambda < 0,1$  нм) и угловой ( $< 1$  угл. мин) селективностью. Малый размер кристаллической фазы (~10–40 нм) позволяет записывать решетки с высокой пространственной частотой (до  $10000 \text{ мм}^{-1}$ ). Кроме того, он сильно снижает уровень светорассеяния на границе стеклообразной и кристаллической фазы. Наведенные потери в ФТР стекле достигают  $0,1 \text{ см}^{-1}$  для видимого диапазона и  $0,01 \text{ см}^{-1}$  для ближнего ИК диапазона. Голограммы, записанные в ФТР стекле, обладают высокой химической устойчивостью и механической прочностью и в этом отношении практически не отличаются от коммерческого оптического стекла К8. Кроме того, они обладают высокой лучевой стойкостью к мощному непрерывному и импульсному лазерному излучению. Пороги оптического пробоя голограммы на ФТР стекле близки к порогам пробоя коммерческого оптического стекла ВК7:  $10 \text{ Дж/см}^2$  при импульсном облучении для  $\lambda = 1064$  нм и  $100 \text{ кВт/см}^2$  при непре-

рывном облучении для  $\lambda = 1095$  нм [6]. Оптические и спектральные характеристики голограммы остаются неизменными при многократном нагреве голограммы до высоких температур ( $500^\circ\text{C}$ ). Существенным достоинством ФТР стекла как материала для записи голограмм является ее высокая однородность (флуктуации показателя преломления в объеме – порядка  $10^{-5}$ ) и воспроизводимость характеристик при синтезе исходного стекла и при фото-термо-индуцированной кристаллизации. ФТР стекло, подобно оптическому стеклу К8, допускает применение традиционных методов механической обработки – шлифование и полирование, а также разнообразные технологии формования (например, молирование и создание асферических поверхностей). Изготовление ФТР стекла можно осуществлять как в лабораторных (до 600 г), так и в промышленных (до 300 кг) условиях с использованием простой и нетоксичной технологии. При этом химические реактивы, потребные для синтеза стекла, являются коммерчески доступными и недорогими. Следует отметить некоторые необычные для регистрирующих сред свойства ФТР стекла. Так, к этим материалам применима ионообменная технология, с использованием которой возможно создание ионообменных волноводов, а также упрочнение поверхности для повышения механической прочности, химической устойчивости, термической и оптической прочности наностеклокерамики. Более того, была продемонстрирована возможность создания на основе ФТР стекол так называемого «полифункционального стекла» [7, 8], которое сочетает в себе свойства трех материалов – лазерного, фоточувствительного и ионообменного. С этой целью ФТР стекло активировалось ионами иттербия и эрбия. При этом концентрация активаторов достигала 10 вес. %, что существенно для создания малогабаритных планарных волноводных усилителей и микрочип-лазеров.

Хотя история полихромных, мультихромных и ФТР стекол насчитывает около 60 лет и им посвящено много десятков работ, до сих пор нет полной ясности относительно основных механизмов выделения кристаллической фазы на коллоидных наночастицах серебра, образовавшихся в результате фотолиза при комнатной температуре и последующей термической обработке. Понимание механизмов фотопереноса зарядов при облучении и роста центров кристаллизации и кристаллической фазы при термообработке очень важно с точки зрения оптимизации характеристик ФТР стекол и разработки новых фоточувствительных материалов для записи голограмм.

Обычно механизм фото-термо-индуцированной кристаллизации в ФТР стеклах, описанный во многих работах (например, [9]), представляется в виде трех этапов, представленных схематично на рис. 1.

*Этап 1.* Под действием УФ излучения (например, He–Cd лазера) с длиной волны 325 нм, близкой к полосе поглощения  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\lambda = 312$  нм) (рис. 2, кривая 1), происходят фотоионизация  $\text{Ce}^{3+}$  с образованием свободных электронов и их захват на ловушках  $\text{Ag}^+$  (рис. 1, а):



*Этап 2.* Последующая термообработка при  $T \sim 400^\circ\text{C}$  приводит к агрегации атомарного серебра  $\text{Ag}^0$  и образованию коллоидных частиц серебра –  $\text{Ag}^0_n$  (рис. 1, б). Эти коллоидные частицы играют роль центров кристаллизации.

*Этап 3.* При температурах, близких к температуре стеклования ( $T_g = 490^\circ\text{C}$ ) и выше (до  $550^\circ\text{C}$ ), на этих зародышах происходит рост микрокристаллов  $\text{NaF}$  (рис. 1, в).

Доза УФ облучения определяет концентрацию коллоидных частиц серебра и, соответственно, концентрацию микрокристаллов, а температура и время термической обработки (термопроявление) определяют размер микрокристаллов и объемную долю кристаллической фазы. В видимой области спектра наводится полоса поглощения с максимумом 450 нм, связанная с образованием и ростом коллоидных частиц серебра (рис. 2, кривая 2).

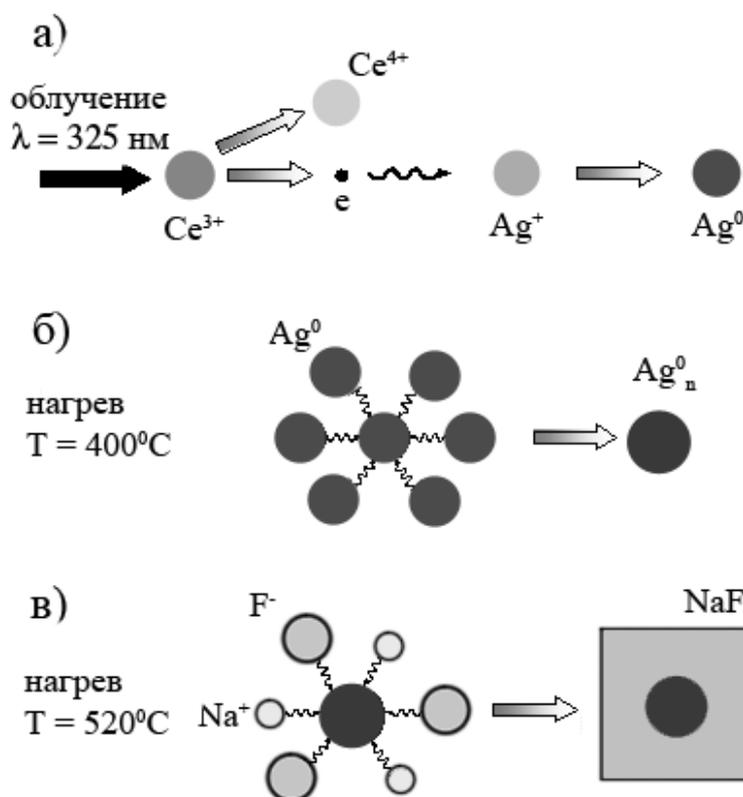


Рис. 1. Процесс фото-термо-индуцированной кристаллизации стекла:  
 а) фотоионизация церия УФ излучением с образованием свободных электронов, захват электронов ионами серебра и образование атомарного серебра;  
 б) образование коллоидного серебра при нагревании облученного стекла ( $400^\circ\text{C}$ );  
 в) рост микрокристаллов  $NaF$  на коллоидных центрах при  $520^\circ\text{C}$

В состав ФТР стекол, помимо основных компонент,  $Na_2O$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$  и  $SiO_2$ , входят следующие добавки: ионы  $Ce^{3+}$ , являющиеся донором фотоэлектронов и определяющие светочувствительность этих стекол, ионы  $Ag^+$ ,  $Sb^{5+}$  и  $Sn^{4+}$  – акцепторы электронов, играющие важную роль в образовании центров кристаллизации и поддерживающие необходимые окислительно-восстановительные условия при синтезе исходного стекла, а также ионы  $F^-$  и  $Br^-$ , участвующие в формировании кристаллической фазы.

К матричному стеклу, наряду с технологическими требованиями, предъявляется также требование способствовать фотоиндуцированной кристаллизации и препятствовать гомогенной кристаллизации фторидов натрия. В работе [10] показано, что в отсутствие  $Al_2O_3$  и  $ZnO$  наблюдается поверхностная кристаллизация, а значительное увеличение этих компонентов в стекле препятствует фотоиндуцированному выделению фторида натрия. В этой же работе показано, что оптимальные эффекты наблюдаются в том случае, если отношение  $(Na_2O - Al_2O_3 - ZnO) / (Al_2O_3 + ZnO)$  лежит в пределах 1–2,4. Последнее объясняется тем, что ионы цинка и алюминия склонны образовывать в стекле оксигалоидные комплексы, что способствует удержанию в стекле определенного количества ионов фтора, освобождению этих ионов при термической обработке, а при большой концентрации эти ионы препятствуют фотоиндуцированной кристаллизации. Аналогичное влияние  $Al_2O_3$  на выделение кристаллической фазы  $CuCl$  в фотохромных стеклах было отмечено в работе [11].

В работе [10] впервые было показано, что в стеклах, не содержащих в своем составе бромидов, фото-термо-рефрактивные свойства не обнаруживаются. Более деталь-

но эта проблема была изучена в работе [12]. Так, авторы [12] методом ДСК показали, что кристаллизация ФТР стекол сильно зависит от концентрации бромидов. Однако в отмеченных работах механизм формирования кристаллической фазы фторида натрия и роль бромидов в этом процессе до конца не исследованы. В настоящей работе изучена роль бромидов и фторидов в процессе фото-термо-индуцированной кристаллизации ФТР стекла.

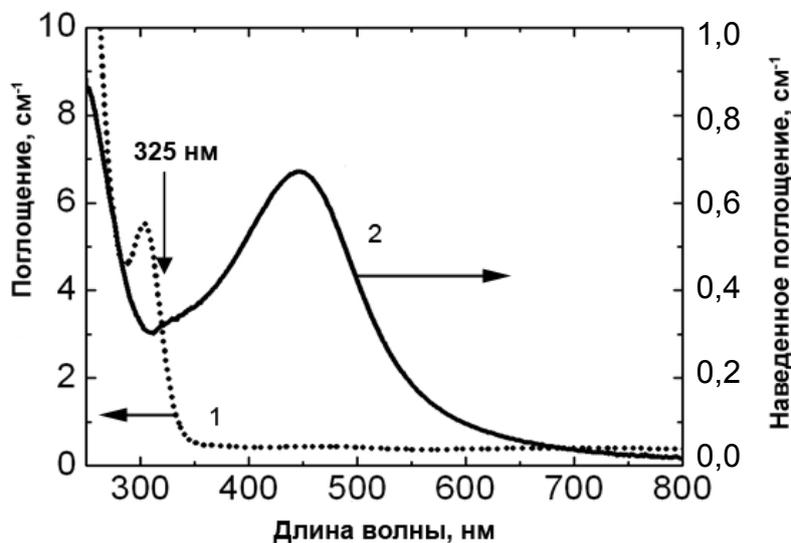


Рис. 2. Спектры поглощения ФТР стекла до экспонирования (кривая 1) и после облучения длиной волны  $\lambda=325$  нм в полосе поглощения  $Ce^{3+}$  ( $\lambda_{max}=312$  нм) и последующей термообработки при  $520^\circ C$  (кривая 2). Стрелкой показана длина волны УФ излучения

### Экспериментальные результаты и обсуждение

Для проведения исследований использовались стекла системы  $Na_2O - Al_2O_3 - ZnO - SiO_2$ , содержащие фиксированное количество добавок серебра, церия, сурьмы и олова, а также изменяющийся по концентрации ряд по фтору (0–3 мол%) и брому (0–2.5 мол%). На рис. 3 и 4 показаны спектры оптической плотности исходных ФТР стекол с изменяющейся концентрацией фтора и брома. Из рис. 3 видно, что ионы фтора оказывают сильное влияние на полосу поглощения ионов  $Ce^{3+}$ . При увеличении концентрации фтора в стекле максимум этой полосы сдвигается в коротковолновую область спектра, а интенсивность полосы при этом незначительно уменьшается.

Смещение полосы поглощения в коротковолновую часть спектра по мере увеличения концентрации введенного фтора можно объяснить появлением в координационном окружении  $Ce^{3+}$  ионов фтора. Это смещение составляет 10–15 нм. Таким образом, можно говорить, что ионы церия, так же как ионы алюминия и цинка, проявляют к ионам фтора так называемый «галоидный эффект» [13], т.е., по-видимому, существует определенная конкуренция между ионами алюминия, цинка и церия по отношению к удержанию в стекле определенного количества ионов фтора. Вместе с тем, этот эффект имеет практическое значение, так как увеличение содержания фтора сдвигает полосу церия в коротковолновую область и уменьшает сечение поглощения на длине волны гелий-кадмиевого лазера 325 нм, на которой осуществляется запись голограмм. Это позволяет увеличить эффективную толщину голограммы.

Интересно отметить, что в случае брома, введенного в стекло, «галоидный эффект» с ионами церия не наблюдается (рис. 4). Изменение введенной концентрации ионов брома от 0 до 2,5 мол% в пределах точности эксперимента не изменяет положения полосы поглощения ионов  $Ce^{3+}$ .

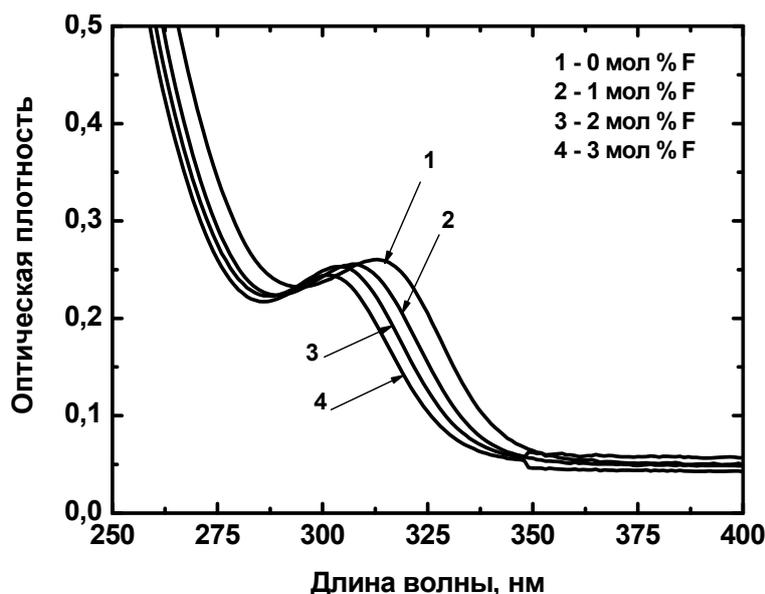


Рис. 3. Спектры оптической плотности исходного ФТР стекла с переменной концентрацией фтора. Толщина образцов составляла 0,7 мм

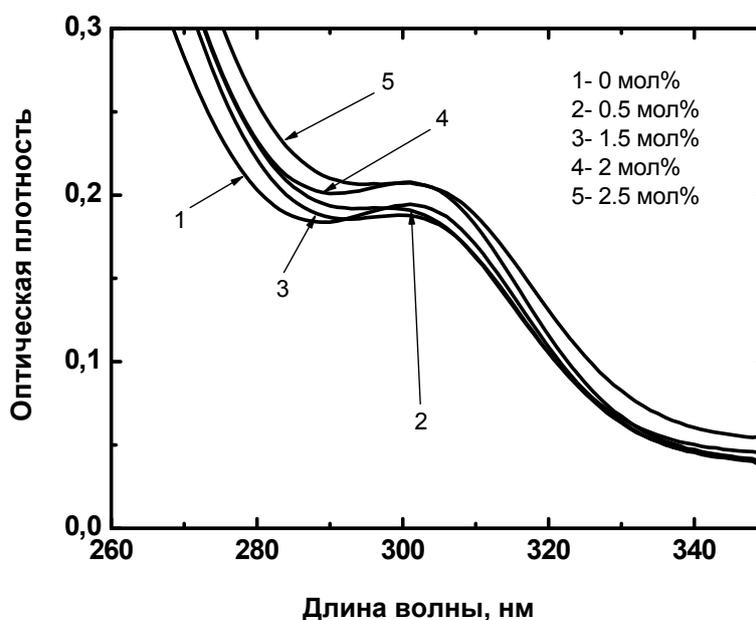


Рис. 4. Спектры оптической плотности исходного ФІР стекла с переменной концентрацией брома. Толщина образцов составляла 0,7 мм

Далее образцы подвергались термической обработке при температуре 500°C в течение 2–10 часов. В результате такой обработки возникла интенсивная полоса поглощения в диапазоне длин волн 400–500 нм (рис. 5 и 6), связанная с выделением коллоидных наночастиц серебра, которую в литературе часто называют плазмонным резонансом.

В стеклах с фиксированным содержанием брома и переменным содержанием фтора (1,0–3,0) мол % наблюдался существенный сдвиг полосы плазмонного резонанса в длинноволновую область по сравнению со стеклом без фтора ( $\lambda_{\max} = 418$  нм, рис. 5). В тоже время, в пределах концентраций фтора 1–3 мол% сдвиг полосы плазмонного резонанса практически не наблюдается. Наблюдаемый сдвиг в стеклах со фтором по сравнению со стеклом без фтора можно связать с несколькими механизмами.

1. Вязкость стекла может уменьшаться при введении фтора. Соответственно будет увеличиваться подвижность всех ионов, включая ионы серебра, которые при термообработке образуют коллоидные наночастицы серебра. В результате этого размер коллоидной частицы в стеклах, содержащих фтор, будет больше, чем без фтора. В свою очередь, известно, что увеличение размера коллоидной частицы серебра может приводить к сдвигу полосы поглощения в длинноволновую сторону.

2. В результате роста кристаллической фазы в матрице стекла могут возникать механические напряжения, которые будут приводить к изменению показателя преломления. Эти напряжения могут возникать за счет различия в коэффициентах температурного расширения (КТР) кристаллической фазы и матрицы стекла. В стеклах без фтора образуется коллоидное серебро и выделяется кристаллическая фаза  $AgBr$ . В стеклах со фтором образуются коллоидное серебро и кристаллическая фаза более сложного состава  $AgBr-NaF$ . Разные кристаллические фазы будут иметь разные КТР, и, таким образом, можно полагать, что это различие будет приводить к разным величинам напряжений и соответственно показателям преломления. Это может приводить к сдвигу полос поглощения в длинноволновую сторону. Высказанные механизмы нуждаются в дальнейших исследованиях.

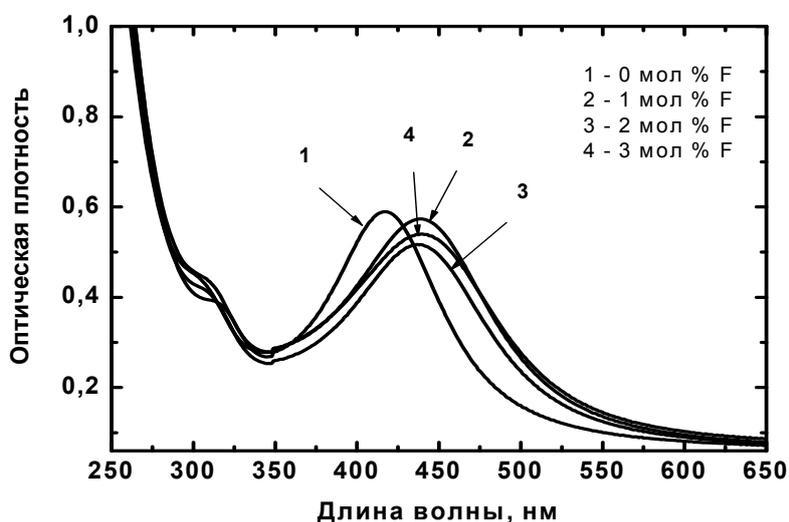


Рис. 5. Спектры поглощения стекол с переменным содержанием фтора и постоянной концентрацией брома после термообработки при  $500^{\circ}\text{C}$  в течение 10 часов

На рис. 6 показаны спектры поглощения стекол с переменным содержанием брома после УФ облучения и термообработки. Очень сильное влияние на форму и положение максимума полосы поглощения коллоидного серебра оказывает бром. Следует обратить внимание на то, что в отсутствие в стекле брома (рис. 6, кривая 1) полоса поглощения коллоидных наночастиц ( $\lambda_{\text{max}} = 408$  нм) в основном определяется показателем преломления окружающего стекла. Введение брома приводит к смещению максимума полосы поглощения и значительному увеличению ее полуширины. У стекло, в которые введен бром (0,5 мол%), максимум полосы лежит при  $\lambda_{\text{max}} = 431$  нм (рис. 6, кривая 2) и дополнительно несколько смещается при увеличении содержания брома (рис. 6, кривые 3–5).

Рассмотрим возможные причины спектрального сдвига полосы плазмонного резонанса в стекле, содержащем простые наночастицы серебра. К сдвигу полосы плазмонного резонанса могут приводить следующие факторы [14]:

- изменение химического состава и кристаллической структуры наночастицы серебра, влияющее на ее диэлектрическую проницаемость;
- изменение химического состава границы наночастица–стекло, влияющее на процессы рассеяния свободных электронов металла на поверхности наночастицы;

- изменение (увеличение) размера наночастиц серебра при термообработке стекла без изменения их формы;
- изменение геометрической формы наночастицы в процессе УФ и термообработки стекла;
- изменение показателя преломления среды, окружающей наночастицы серебра.

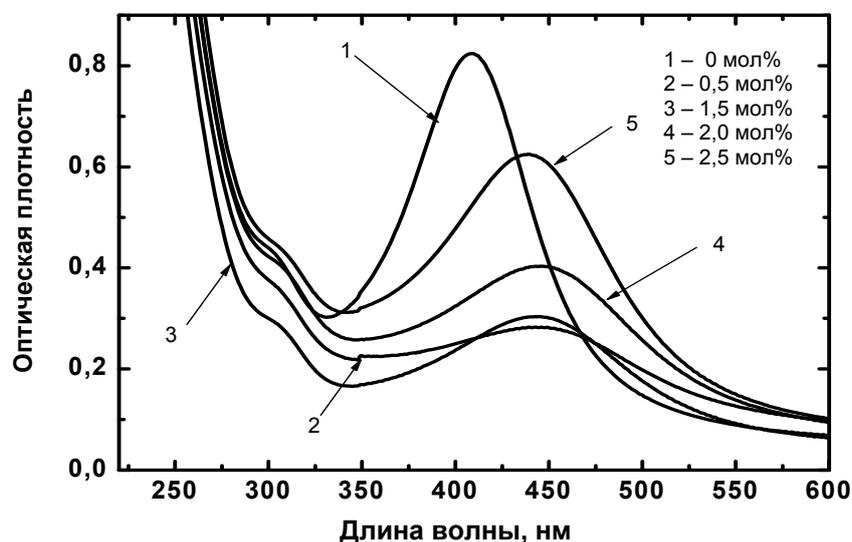


Рис. 6. Спектры поглощения стекол с переменным содержанием брома и постоянной концентрацией фтора после термообработки при 500°C в течение 2 часов

Два первых фактора могут оказывать существенное влияние на диэлектрическую проницаемость наночастиц серебра даже при очень малом изменении химического состава наночастицы или границы наночастица–стекло. Однако обнаружение малых концентраций примесей в наночастицах и изучение их влияния на оптические свойства является достаточно сложной задачей и в рамках данной работы не проводилось.

Рассмотрим влияние последних трех факторов на спектральное положение полосы поглощения наночастиц серебра в стеклянной матрице.

### Моделирование спектров поглощения

Будем использовать следующие допущения: размер наночастиц много меньше длины волны, концентрация наночастиц в стекле мала, электромагнитное взаимодействие между ними отсутствует.

Модель, основанная на теории Друде–Лорентца, с учетом рассеяния свободных электронов на поверхности наночастицы дает следующее выражение для диэлектрической проницаемости [15]:

$$\varepsilon(\omega, r) = \varepsilon_0(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega(\gamma + Av_F/r)}, \quad (3)$$

где  $\omega$  – круговая частота излучения;  $r$  – радиус наночастицы;  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость массивного серебра;  $\omega_p$  – плазменная частота серебра;  $\gamma$  и  $A$  – константы, учитывающие процессы рассеяния свободных электронов в металле на электронах, фононах и поверхности наночастицы ( $A < 1$ );  $v_F$  – скорость Ферми свободных электронов.

Оценка показывает, что при изменении диаметра сферической наночастицы серебра от 3 до 4 нм без изменения ее формы происходит длинноволновый сдвиг плазмонного резонанса на величину  $\Delta\lambda \approx 10$  нм. Этот хорошо согласуется с выводами, сде-

ланными в работе [16] на основании спектров поглощения фосфатных стекол с наночастицами серебра.

При введении фтора вязкость стекла может уменьшаться. Соответственно будет увеличиваться подвижность всех компонентов, включая ионы и атомы серебра. В результате размер коллоидной частицы в стеклах, содержащих фтор, как можно ожидать, будет больше, чем без фтора. Однако только фактором изменения размера наночастиц серебра, как показали сделанные оценки, нельзя объяснить наблюдаемые изменения. Можно предположить, что при формировании наночастиц серебра в стекле вокруг этих наночастиц выделяется  $AgBr$  в виде оболочки, окружающей наночастицу.

Рассмотрим влияние диэлектрической оболочки на спектральное положение плазмонного резонанса наночастицы серебра. Сечение поглощения сферической частицы с оболочкой в дипольном приближении описывается следующим выражением [14]:

$$\sigma_a = \frac{8\pi^2 \sqrt{\epsilon_h} r_s^3}{\lambda} \cdot \text{Im}(\delta). \quad (4)$$

Здесь  $\delta$  – поляризуемость наночастицы:

$$\delta = \frac{\epsilon_s \epsilon_a - \epsilon_h \epsilon_b}{\epsilon_s \epsilon_a + 2\epsilon_h \epsilon_b}, \quad \epsilon_a = \epsilon_c (3 - 2P) + 2\epsilon_s P, \quad \epsilon_b = \epsilon_c + \epsilon_c (3 - P),$$

$$P = 1 - \left( \frac{r_c}{r_s} \right)^3, \quad (5)$$

$\epsilon_h, \epsilon_c, \epsilon_s$  – диэлектрическая проницаемость среды, ядра и оболочки соответственно,  $r_c$  – радиус ядра,  $r_s$  – радиус оболочки,  $\lambda$  – длина волны излучения.

Условием возникновения плазмонного резонанса является обращение в ноль действительной части знаменателя поляризуемости наночастицы [17]:

$$\text{Re}(A) = \text{Re}(\epsilon_s \epsilon_a + 2\epsilon_h \epsilon_b) = 0. \quad (6)$$

Из приведенных выражений следует, что толщина диэлектрической оболочки и ее диэлектрическая проницаемость должны оказывать существенное влияние на спектральное положение плазмонного резонанса. Численное моделирование нами проводилось для следующих параметров: показатель преломления среды  $n_h = 1,5$ ; материал ядра – серебро (использовались оптические константы пленки серебра из [18] для спектрального интервала  $\lambda = 0,4-0,6$  мкм); показатель преломления оболочки  $n_s = 2,2$ ; радиус ядра  $r_c = 2$  нм; толщина оболочки  $h = r_s - r_c$  варьировалась от 0 до 3 нм.

На рис. 7 показаны спектральные зависимости сечения поглощения сферической наночастицы с ядром из серебра и оболочкой из бромида серебра разной толщины. Из рисунка видно, что при увеличении толщины оболочки плазмонный резонанс наночастицы сдвигается в длинноволновую область спектра. Видно, что увеличение толщины оболочки от 0 до 3 нм приводит к сдвигу плазмонного резонанса на 100 нм в длинноволновую область спектра.

Возвращаясь к конкретному ФТР стеклу, можно предположить, что в процессе термообработки стекла может происходить не только изменение толщины оболочки, окружающей серебряную наночастицу, но и изменение показателя преломления этой оболочки. На рис. 8 показаны зависимости спектрального положения максимума плазмонного резонанса наночастицы от показателя преломления оболочки. Из рисунка видно, что увеличение показателя преломления оболочки приводит к сдвигу плазмонного резонанса в длинноволновую область спектра. Зависимость практически линейна. При увеличении толщины оболочки крутизна зависимости  $\lambda_{\max}(n_s)$  незначительно возрастает.

Таким образом, формирование диэлектрической оболочки на серебряной наночастице и изменение ее толщины в процессе термообработки стекла оказывает чрезвычайно сильное влияние на спектральное положение плазмонного резонанса. На длинно-

волновый сдвиг плазмонного резонанса может оказывать влияние и увеличение показателя преломления оболочки из-за изменения ее химического состава.

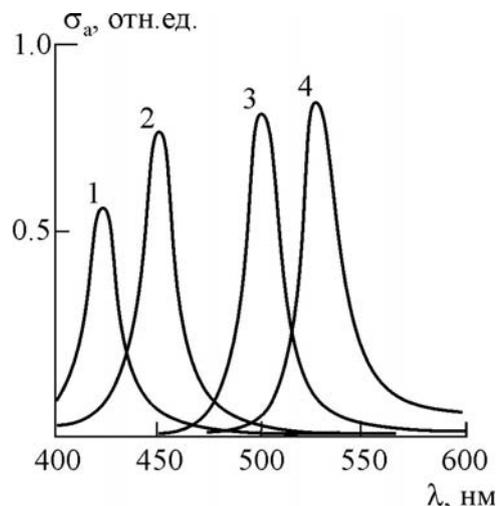


Рис. 7. Спектральные зависимости сечения поглощения наночастицы из серебра с оболочкой из бромида серебра. Толщина оболочки  $h = 0$  нм (кривая 1),  $0,5$  нм (кривая 2),  $1,5$  нм (кривая 3),  $3,0$  нм (кривая 4)

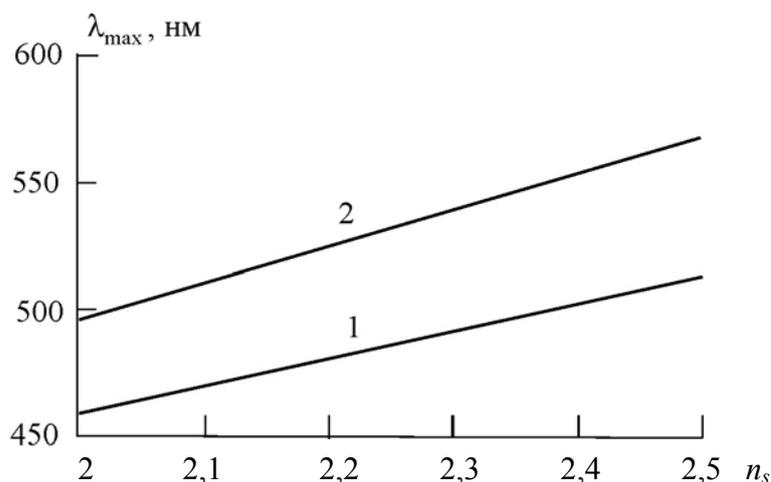


Рис. 8. Зависимость спектрального положения максимума плазмонного резонанса наночастицы от показателя преломления оболочки:  $h = 1$  нм (кривая 1),  $h = 3$  нм (кривая 2)

Увеличение концентрации бромида в стекле, как уже отмечалось (рис. 6), приводит к смещению полосы поглощения коллоидного серебра в длинноволновую область. Эта полоса поглощения, по мнению авторов [12], является комбинацией двух различных полос: первая является следствием поглощения кластеров серебра, а вторая – следствием поглощения бромида серебра. Приведенный анализ позволяет предположить, что две различные полосы поглощения, зафиксированные авторами работы [12], – это поглощение коллоидных частиц серебра, окруженных (в случае первой полосы) матричным стеклом, а вторая полоса (более длинноволновая) – поглощение оболочки, в основном состоящей из  $AgBr$ . При этом надо отметить, что у чистых кристаллов  $AgBr$ , не содержащих коллоидного серебра, отсутствуют полосы поглощения в области  $485$  нм [20]. Тогда появляется возможность высказать гипотезу фотоиндуцированного выделения кристаллической фазы в ФТР стекле.

### Механизм фото-термо-индуцированной кристаллизации ФТР стекла

С нашей точки зрения, процесс фото-термо-индуцированной кристаллизации в ФТР стекле имеет более сложный механизм, чем рассмотренный выше (например, [9]). Рассмотрим подробнее предложенный в настоящей работе механизм фотоионизации и перезарядки центров, а также процесс образования коллоидного серебра.

Под действием УФ излучения, совпадающего с полосой поглощения  $Ce^{3+}$ , в стекле происходит фотоионизация  $Ce^{3+}$  с образованием свободных электронов по следующей реакции:



Заметим, что, так как облучение стекла происходит при комнатной температуре, нельзя говорить, что церий изменяет валентное состояние на  $Ce^{4+}$ , как это отмечалось в ранних работах [13]. Предложенная запись,  $Ce^{(3+)+}$ , означает, что в процессе облучения трехвалентный церий захватил дырку, не изменяя своего окружения.

Освободившиеся электроны захватываются на ловушках, которыми могут являться ионы  $Ag^{+}$ ,  $Sb^{5+}$ ,  $Ce^{4+}$ , анионные вакансии стекла и другие дефекты и примеси стекла. В нашем случае наиболее вероятны следующие процессы:

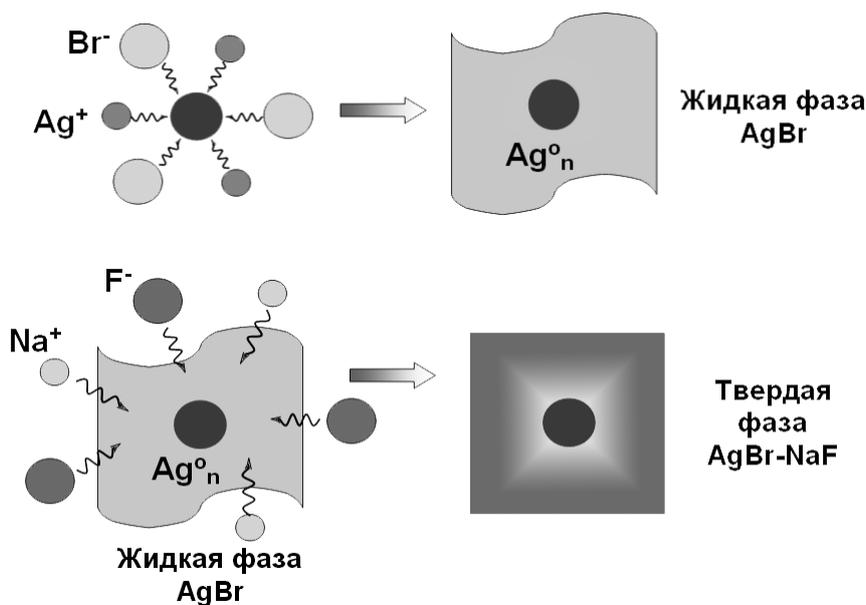


Рис. 9. Процесс образования кристаллической фазы в ФТР стекле: а) диффузия ионов серебра и брома с образованием жидкой фазы  $AgBr$  на коллоидной частице серебра; б) диффузия ионов натрия и фтора в жидкую фазу  $AgBr$  с образованием сложной кристаллической твердой фазы  $AgBr-NaF$

Захват электрона серебром с образованием атомарного серебра маловероятен (см. реакции (2)). Такой процесс наблюдается только при очень низких температурах [20]. Атомарное серебро  $Ag^0$  является термически нестабильным и при нагревании может окисляться до  $Ag^+$  [21]. В то же время заряженные центры  $(Sb^{5+})^{-}$  и  $(Sn^{4+})^{-}$  могут сохраняться при высоких температурах (до  $200^\circ C$ ) [21]. При температурах  $250\text{--}300^\circ C$  сурьма и олово начинают «сбрасывать» электроны, которые перезакхватываются ионами серебра с образованием кластеров серебра, и далее при температурах  $350\text{--}400^\circ C$  происходит рост коллоидных частиц серебра –  $Ag^0_n$ .

Далее, при термической обработке, на поверхности коллоидной частицы серебра сначала образуется тонкий слой  $AgBr$ . Термическая обработка ФТР стекол, как уже отмечалось, происходит при температурах 500–540°C. При этих температурах  $AgBr$  представляет собой жидкость (температура плавления массивных кристаллов  $AgBr$  равна 432°C). Фтористый натрий фактически растворяется в этой жидкости. При температурах свыше 500°C возникает жидкая фаза, состоящая из  $AgBr$  и  $NaF$ , из которой при охлаждении выделяются кристаллы сложного состава  $AgBr-NaF$  (рис. 9). Высказанная гипотеза подтверждается экспериментальными данными.

### Заключение

В работе исследована роль фтора и брома в формировании кристаллической фазы в ФТР стекле. Предложен механизм фото-термо-индуцированной кристаллизации стекла. На основании экспериментальных и теоретических результатов высказана гипотеза о том, что при температурах, близких к температуре трансформации стекла, коллоидные частицы серебра являются центрами кристаллизации, вокруг которых образуется жидкая фаза, состоящая из бромидов серебра, в которой растворяются фториды натрия. При охлаждении на поверхности коллоидного серебра выделяются наноразмерные кристаллы сложной структуры  $AgBr-NaF$ , т.е. серебряная частица окружена оболочкой бромида серебра (толщиной единицы нанометров) и оболочкой фторида натрия (десятки нанометров). Полученные экспериментальные и теоретические результаты могут быть использованы при оптимизации состава ФТР стекол, а также при разработке новых фоточувствительных стекол для записи высокоэффективных объемных фазовых голограмм.

### Литература

1. Кучинский С.А., Никоноров Н.В., Панышева Е.И., Савин В.В., Туниманова И.В. Свойства объемных фазовых голограмм на мультихромных стеклах // Оптика и спектроскопия. – 1991. – Т. 70. – № 6. – С. 1296–1300.
2. Глебов Л.Б., Никоноров Н.В., Панышева Е.И., Петровский Г.Т., Савин В.В., Туниманова И.В., Цехомский В.А. Новые возможности фоточувствительных стекол для записи объемных фазовых голограмм // Оптика и спектроскопия. – 1992. – Т. 73. – № 2. – С. 404–412.
3. Stookey S. D., Beall G. H., Pierson J. S. Polychromatic glass // J. Appl. Phys. – 1978. – Vol. 49. – № 10. – P. 5114.
4. Панышева Е.И., Туниманова И.В., Цехомский В.А. О роли олова и сурьмы в процессе окрашивания мультихромного стекла // Физика и химия стекла. – 1990. – Т.16. – № 3. – С. 417–423.
5. Efimov O.M., Glebov L.B., Smirnov V.I. High efficiency volume diffractive elements in photo-thermo-refractive glass. US patent № 6673497 A.W. B2. 2004.
6. Efimov O., Glebov L., Papernov S., Schmid A. Laser-induced damage of photo-thermo-refractive glasses for optical holographic elements writing // Proc. SPIE. – 1999. – Vol. 3578. – P. 564–575.
7. Никоноров Н.В. Оптическая многофункциональная наностеклокерамика // Сборник докладов симпозиума «Нанофотоника», 18–22 сентября 2007, Черноголовка, Московская обл. – Изд. ИПХФ РАН. – С. 133.
8. Асеев В.А., Никоноров Н.В. Спектрально-люминесцентные свойства фото-термо-рефрактивных наностеклокерамик, активированных ионами иттербия и эрбия // Оптический журнал. – 2008. – Т. 75. – № 12. – С. 81–88.

9. Glebov L., Glebova L. Swelling of photo-thermo-refractive glass resulted from thermal development // Glasstech. Ber. Glass Sci. Technol. – 2002. – № 75 C2. – P. 294–297.
10. Никоноров Н.В., Панышева Е.И., Туниманова И.В., Чухарев А.В. Влияние состава стекла на изменение показателя преломления при фототермоиндуцированной кристаллизации // Физика и химия стекла. – 2001. – Т. 27. – № 3. – С. 365–376.
11. Dotsenko A.V., Glebov L.B., Tsekhomsky V.A. Physics and Chemistry of Photochromic Glasses. – New York: CRS Press, 1998. – 190 p.
12. Glebova L., Lumeau J, Klimov M., Zanotto E., Glebov L.B. Role of bromine on the thermal and optical properties of photo-thermo-refractive glass // Non-Crystalline Solids. – 2008. – Vol. 354. – P. 456–461.
13. Власова Н.И., Галант Е.И., Кефели А.А. Спектрофотометрический метод определения координации бора и алюминия в некоторых стеклах // ЖНХ. – 1960. – Т. 5. – № 8. – С. 1768–1773.
14. Борен К, Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. – М.: Мир, 1986. – 664 с.
15. Hövel H., Fritz S., Hilger A., Kreibig U., Volimer M. Width of cluster plasmon resonances: bulk dielectric functions and chemical interface damping // Phys. Rev. – 1993. – Vol. B48. – № 24. – P.18178.
16. Uchida K., Kaneko S., Omi S. // JOSA. – 1994. – Vol. B11. – № 7. – P. 1236.
17. Neeves A.E., Birnboim M.H. Composite structures for the enhancement of nonlinear-optical susceptibility // JOSA B. – 1989. – Vol. 6. – № 4. – P. 787.
18. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред: Справочник. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
19. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. – М., 1972. – 399 с.
20. Житников П.А., Перегуд Д.Н. ЭПР исследования Ag и Ag<sub>2</sub> центров в фосфатном стекле // ФТТ. – 1975. – Т. 17. – № 6. – С. 1655–1660.
21. Панышева Е. И., Соловьева Н. Д., Туниманова И.В. Взаимодействие УФ и  $\gamma$ -излучения с мультихромным стеклом // Физ. и хим. стекла. – 1993. – Т. 19. – № 1. – С.109–116.

- |                                       |   |
|---------------------------------------|---|
| <i>Акишина Екатерина Юрьевна</i>      | – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, студентка, k_eight@mail.ru sergey.arustamov@gmail.com                 |
| <i>Лазарева Ксения Евгеньевна</i>     | – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, студентка, riwik87@mail.ru  |
| <i>Никоноров Николай Валентинович</i> | – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой, Nikonov@oi.ifmo.ru |
| <i>Сидоров Александр Иванович</i>     | – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, профессор, Sidorov@oi.ifmo.ru                |
| <i>Цехомский Виктор Алексеевич</i>    | – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор химических наук, профессор, tsekomsky@oi.ifmo.ru               |