

# 光热处理对 Si-Na-Zn-Al 系光热敏折变玻璃中银团簇析晶的影响

姚翔, 郑锐林, 王中跃, 李鹏, 韦玮\*

南京邮电大学电子与光学工程学院 & 微电子学院, 江苏 南京 210023

**摘要** 选取 Si-Na-Zn-Al 体系作为玻璃基质,  $Ce^{4+}$  和  $Ag^+$  分别作为光敏因子和热敏因子; 通过优化紫外曝光剂量与热处理条件, 研究了光热敏折变玻璃中  $Ag^0$  团簇的析出及其对玻璃透过率、析晶等性能的影响。结果表明: 通过控制紫外曝光剂量和热处理条件可以调控  $Ag^0$  团簇的结构和 NaF 晶体的析出; 当紫外曝光剂量为  $4 J/cm^2$  @ 315 nm、成核温度为 580 °C、析晶温度为 650 °C 时, 可以获得均匀的  $Ag^0$  团簇及 NaF 晶体。

**关键词** 材料; 光热敏折变; 曝光剂量; 热处理条件; 银团簇; NaF 晶体

中图分类号 O433

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201939.0716002

## Effect of Photothermal Treatment on Silver-Cluster-Induced Crystallization in Photo-Thermal-Refractive Glass of Si-Na-Zn-Al System

Yao Xiang, Zheng Ruilin, Wang Zhongyue, Li Peng, Wei Wei\*

College of Electronic and Optical Engineering & College of Microelectronics, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing, Jiangsu 210023, China

**Abstract** In this study, a Si-Na-Zn-Al system was chosen as the glass matrix and  $Ce^{4+}$  and  $Ag^+$  were chosen as the photosensitive and thermal factors, respectively. The precipitation of  $Ag^0$  clusters in glass and their effects on the transmittance and crystallization of glass were studied by optimizing the ultraviolet exposure dose and heat treatment conditions. Results indicate that the structure of  $Ag^0$  clusters and the precipitation of NaF crystals can be controlled by controlling the ultraviolet exposure dose and heat treatment conditions. Uniform  $Ag^0$  clusters and NaF crystals can be obtained when the ultraviolet exposure dose is  $4 J/cm^2$  at 315 nm, the nucleation temperature is 580 °C, and the crystallization temperature is 650 °C.

**Key words** materials; photothermal refraction; exposure dose; heat treatment conditions; silver clusters; NaF crystals

**OCIS codes** 160.6840; 160.5320; 300.2140

## 1 引 言

体光栅具有高的衍射效率、优良的角谱和波谱选择性, 目前在光通信中的波分复用、光纤啁啾脉冲放大器的脉冲压缩展宽和相位补偿及窄带宽的激光器实现等方面具有重要应用。随着以体布拉格光栅 (VBG) 为代表的全息光学元件的广泛应用, 高效、可靠的光敏记录材料得到了迅速发展。传统的全息记录材料有重铬酸盐明胶、卤化银感光材料、铈酸锂

晶体等, 这类材料的衍射效率低, 耐高温性能差, 且对湿度、温度敏感, 这些固有缺点限制了它们的应用<sup>[1-2]</sup>。相比之下, 光热敏折变 (PTR) 玻璃不仅能克服上述传统记录介质的缺陷, 还具有优良的光谱选择性、高的损伤阈值及价格相对低廉等优势, 已成为目前全息记录材料的研究热点和前沿<sup>[3]</sup>。

PTR 玻璃是 20 世纪 80 年代末在美国 Corning 公司光敏微晶玻璃的基础上研制而来。后来, Glebov 等<sup>[4]</sup>研究了 Si-Na-Zn-Al 系 PTR 玻璃,

收稿日期: 2019-01-24; 修回日期: 2019-03-19; 录用日期: 2019-04-01

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFF0100900)

\* E-mail: weiwei@njupt.edu.cn

Wengler<sup>[5]</sup>又研究了 Si-Li-Al 系 PTR 玻璃,但其衍射效率仅为 24%。迄今为止,基于 PTR 玻璃制作的衍射效率普遍较低(<80%),这主要与光栅厚度、光栅折射率调制度、PTR 基础玻璃对曝光波长的吸收特性、玻璃的均匀性等参量有关,而这些参量又由 PTR 玻璃的本征特性、紫外曝光和热处理参数等因素直接决定。Rademann 课题组研究了硅酸盐玻璃中银、金原子团簇和纳米晶的发光性能<sup>[6]</sup>;Glebov 课题组研究了溴化物对 PTR 玻璃中氟化钠晶体析出的影响<sup>[7]</sup>;Dubrovin 等<sup>[8]</sup>研究了 Ag<sup>0</sup>团簇在 PTR 玻璃中的荧光特性;熊宝星等<sup>[9]</sup>研究了曝光剂量对体布拉格光栅衍射效率的影响。然而,关于 PTR 玻璃中 Ag<sup>0</sup>团簇对热处理温度的依赖性以及不同形态的 Ag<sup>0</sup>团簇对 PTR 玻璃透过率和析晶的影响等方面的研究却鲜有报道。

为了解决 PTR 玻璃的折射率调制度、透明度、衍射效率等问题,本文通过优化紫外(UV)曝光剂量、热处理条件(包括成核温度  $T_1$ 、成核时间  $t_1$ 、析晶温度  $T_2$  和析晶时间  $t_2$ ),研究了 PTR 玻璃在不同紫外曝光剂量下,Ag<sup>0</sup>团簇形态和尺寸对 PTR 玻璃透过光谱、荧光光谱的影响;并研究了不同热加工工艺下 PTR 玻璃中 Ag<sup>0</sup>团簇的形态变化,其形态会直接影响 NaF 晶体的析出;通过优化热加工工艺,获得了具有均匀 Ag<sup>0</sup>团簇和 NaF 晶体的 PTR 玻璃,为优化体布拉格光栅的性能提供了参考。

## 2 实 验

### 2.1 PTR 玻璃的熔制

PTR 玻璃的组成为:(65%~70%)SiO<sub>2</sub>·(11%~15%)Na<sub>2</sub>O·6%(ZnO+BaO)·7%(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)·(5%~7%)NaF·1%KBr,掺杂 0.02%CeO<sub>2</sub>、0.02%SnO<sub>2</sub>、0.01%AgNO<sub>3</sub> 和 0.08%Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(以上均为物质的量分数)。所有原料的纯度均为 99.99%,充分混匀后采用二次化料进行熔制:1)使用石英坩埚在 1350~1380℃熔制玻璃熟料;2)使用铂金坩埚在 1200℃加料后于 1400~1420℃以 50~70 r/min 的搅拌速度熔制 6.5 h,玻璃液充分澄清、均化后浇注到 350℃的铜模具中,再置于 500℃的退火炉中保温 4 h,然后以 0.5℃/h 的降温速率冷却到室温。加工出尺寸为 15 mm×15 mm×3 mm 的 PTR 玻璃样品,其正反两面均进行抛光处理,直到表面粗糙度为Ⅲ级。选用氙灯光源(HSX-UV300)对 PTR 玻璃样品进行 UV 曝光。在 570~590℃进行成核热处理,在 650℃下进行析

晶热处理。

### 2.2 PTR 玻璃样品的性能表征

透过光谱选用 Lambda950 UV/Vis/NIR 型分光光度计进行测试,测试范围为 250~2600 nm;样品的微观形貌采用 HT7700 型高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM)进行表征;荧光光谱及荧光寿命采用 FLS920P 型稳态/瞬态荧光光谱仪进行测试;暗场散射光谱采用装备了暗场聚光镜(0.8<NA<0.95)的 Nikon Ti-U 型倒置显微镜拍摄,该显微镜的主要构件包括真彩数码成像 CCD(Nikon DS-fi)、光谱 CCD(PIXIS 400BR-excelon)、单色仪(Acton SP2300i)、光栅(密度为 300 line/mm,闪耀波长为 500 nm)及卤素灯(100 W)。

## 3 分析与讨论

### 3.1 UV 曝光剂量对 PTR 玻璃中 Ag<sup>0</sup>团簇的诱导机理及影响

PTR 玻璃中引入了少量的光敏因子(Ce<sup>4+</sup>)和热敏因子(Ag<sup>+</sup>),使其在紫外曝光和热处理条件下发生离子的定向迁移,Ag<sup>+</sup>被还原成 Ag<sup>0</sup>;在成核热处理后,单个 Ag<sup>0</sup>通过扩散积聚成微小的 Ag<sup>0</sup>团簇,析晶热处理后,Ag<sup>0</sup>团簇诱导 NaF 晶体析出<sup>[10]</sup>。由于不同形态和尺寸的 Ag<sup>0</sup>团簇的吸收光谱、荧光光谱存在明显差异,因此首先对 315 nm 光源下不同曝光剂量处理的 PTR 玻璃的透过光谱、荧光光谱(激发波长  $\lambda_{ex}=380$  nm)进行测试,结果如图 1 所示。

从图 1(a)中可以发现:随着 UV 曝光剂量不断加大,PTR 玻璃在 440 nm 附近的透过率呈逐渐下降的趋势;增大剂量到 4 J/cm<sup>2</sup>之后,玻璃的透过率又有所上升。当 UV 曝光剂量小于 4 J/cm<sup>2</sup>时,在 440 nm 处透过率下降的主要原因是 Ag<sup>0</sup>团簇表面的等离子共振吸收增强。Ag<sup>0</sup>团簇尺寸较大时,可以近似认为其为纳米银颗粒,而银颗粒的介电常数会随其尺寸的增大而增大,从而直接影响到 PTR 玻璃的消光特性(吸收与散射)、透射率等光学特性<sup>[11]</sup>。随着 UV 曝光剂量增加,PTR 玻璃内部会形成更多的 Ag<sup>0</sup>;在热定影过程中,大量的 Ag<sup>0</sup>聚集为尺寸较大的 Ag<sup>0</sup>团簇,从而导致透过率逐渐下降;当 UV 曝光剂量增加至 5 J/cm<sup>2</sup>时,由 Ag<sup>0</sup>团簇诱导的 NaF 晶体的尺寸较大(>100 nm),对光的散射变强,Ag<sup>0</sup>团簇表面等离子吸收减小,从而导致玻璃样品在 440 nm 处的透过率略有增加<sup>[12]</sup>。图 1(b)显示了曝光剂量对 PTR 玻璃样品荧光光谱的影响,可知:激发波长  $\lambda_{ex}=380$  nm 时,Ag<sup>0</sup>团簇的发光带位

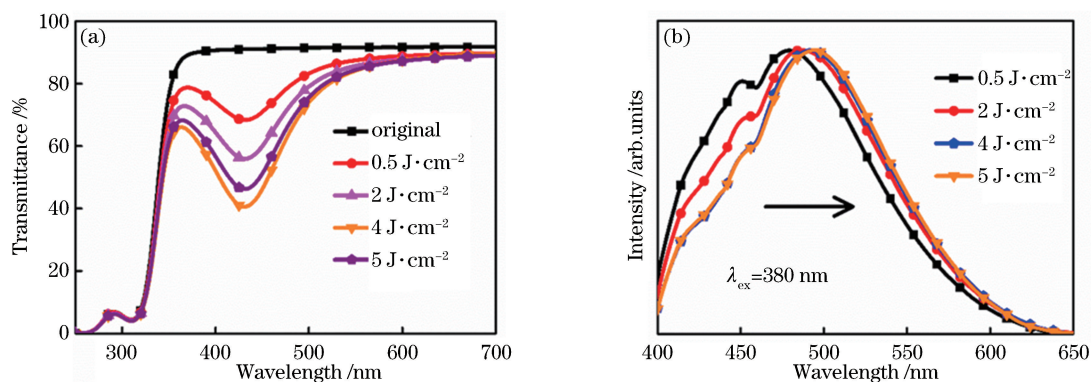


图 1 UV 曝光剂量对 PTR 玻璃样品透过光谱和荧光光谱的影响(样品厚度:3 mm;成核/析晶条件:580 °C/6 h,650 °C/6 h)。  
(a)对透过光谱的影响;(b)对荧光光谱的影响

Fig. 1 Effect of UV exposure dose on transmittance and fluorescence spectra of PTR glass samples (sample thickness: 3 mm; nucleation/crystallization conditions: 580 °C/6 h, 650 °C/6 h). (a) Effect on transmittance spectra; (b) effect on fluorescence spectra

于 400~600 nm;随着 UV 曝光剂量增加,发射峰逐渐红移,当 UV 曝光剂量增大至 5 J/cm<sup>2</sup>时,发射带不再变化。此外,随着曝光剂量增加,PTR 玻璃样品荧光光谱的半峰全宽逐渐变窄。紫外曝光剂量越大,光敏因子 Ce<sup>3+</sup> 释放的电子越多,还原的 Ag<sup>0</sup> 就越多,从而导致 Ag<sup>0</sup> 浓度较高的玻璃样品在热处理过程中析出的 Ag<sup>0</sup> 团簇的尺寸更大,数量更多;发射峰的位置不断红移也证明了玻璃样品中析出的 Ag<sup>0</sup>

团簇的尺寸逐渐变大;当单个 Ag<sup>0</sup> 浓度变低时,Ag<sup>0</sup> 团簇的尺寸将逐渐趋于饱和,所以当 UV 曝光剂量增大至 5 J/cm<sup>2</sup>时,发光带的变化将不再明显。不同光处理条件下的 PTR 玻璃由于 Ag<sup>0</sup> 浓度、热处理温度的差异,会积聚出不同结构和尺寸的 Ag<sup>0</sup> 团簇,在暗场倒置显微镜下可观察到 Ag<sup>0</sup> 团簇散射出不同颜色的光,如图 2(a)所示。图 2(b)为 Ag<sup>0</sup> 团簇尺寸与发光带的关系。

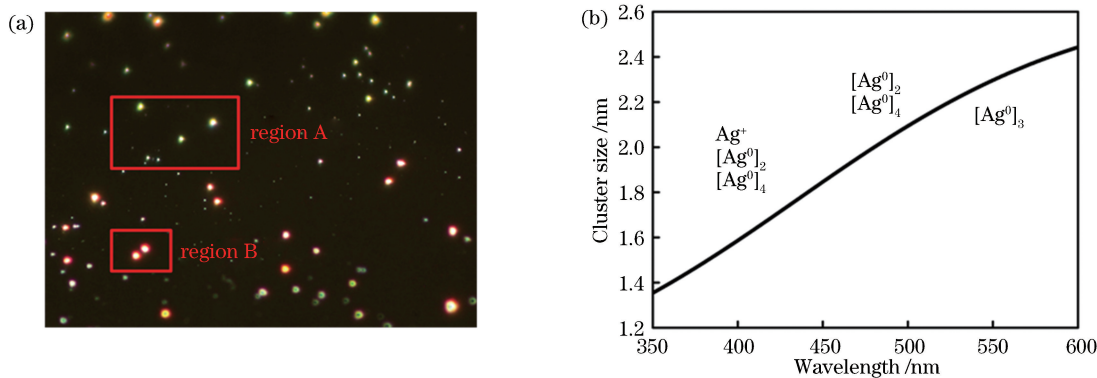


图 2 PTR 玻璃样品中 Ag<sup>0</sup> 团簇的结构及分布(UV 曝光剂量:4 J/cm<sup>2</sup>@315 nm;成核/析晶条件:580 °C/6 h,650 °C/6 h)。  
(a)暗场显微镜图像;(b) Ag<sup>0</sup> 团簇尺寸与发光带的关系

Fig. 2 Structure and distribution of silver clusters in PTR glass samples (UV exposure dose: 4 J/cm<sup>2</sup>@315 nm; nucleation/crystallization conditions: 580 °C/6 h, 650 °C/6 h). (a) Microscope image of dark field; (b) relationship between size of silver cluster and luminescence band

图 2(a)中的亮点为 Ag<sup>0</sup> 团簇的散射光,随着 Ag<sup>0</sup> 团簇尺寸增大,散射光由绿色变为红色。区域 A 中是尺寸较小的 Ag<sup>0</sup> 团簇或 [Ag<sup>0</sup>]<sub>2</sub> 团簇,而区域 B 中则是尺寸更大的 [Ag<sup>0</sup>]<sub>m</sub> (m=2,3,4,5,…) 团簇。图 2(b)为 Ag<sup>0</sup> 团簇尺寸与发光带的关系,可以看出,当发射峰位于 400~450 nm 时,主要是 Ag<sup>+</sup>、[Ag<sup>0</sup>]<sub>2</sub>、[Ag<sup>0</sup>]<sub>4</sub> 团簇发光,此时银团簇的尺寸为

1.4~1.8 nm;当发射峰位于 450~500 nm 时,玻璃的发光主要是依赖 [Ag<sup>0</sup>]<sub>2</sub>、[Ag<sup>0</sup>]<sub>3</sub>、[Ag<sup>0</sup>]<sub>4</sub> 团簇,而占主导地位的还是 [Ag<sup>0</sup>]<sub>2</sub> 和 [Ag<sup>0</sup>]<sub>4</sub> 团簇,此时银团簇的尺寸为 1.8~2.2 nm;当发射峰位置波长 >550 nm 时,主要是 [Ag<sup>0</sup>]<sub>3</sub> 团簇发光<sup>[13]</sup>。随着 UV 曝光剂量增加,Ag<sup>+</sup> 不断减少,Ag<sup>0</sup> 不断增加,继而热处理之后积聚的 [Ag<sup>0</sup>]<sub>2</sub>、[Ag<sup>0</sup>]<sub>4</sub> 团簇的数量不断

增加,从而导致在 400~450 nm 范围的发光带变窄;随着积聚的 $[Ag^0]_2$ 、 $[Ag^0]_4$ 团簇尺寸增大,发光带的发射峰逐渐向长波长方向移动。

### 3.2 成核热处理对 PTR 玻璃中 $Ag^0$ 团簇的影响

PTR 玻璃中  $Ag^0$  团簇的析出主要由成核温度  $T_1$  和成核时间  $t_1$  决定,实验所用 PTR 玻璃样品的玻璃转变温度  $T_g$  为 550 °C,而一般微晶玻璃的最佳成核温度在  $T_g$  以上 20~40 °C 范围。在该温度范围内,玻璃的内部结构会发生变化, $Ag^0$  随成核温度  $T_1$  升高不断地聚集为 $[Ag^0]_2$ (直径  $d < 1$  nm),并且受温度的影响不断生长,形成尺寸更大的 $[Ag^0]_2$ 团簇( $d > 1$  nm);当成核时间  $t_1$  延长达到一定值时, $Ag^0$  团簇的尺寸及数量将不再变化<sup>[14]</sup>。因此,为了使玻璃尽可能多且均匀地析出  $Ag^0$  团簇,玻璃样品的成核时间  $t_1$  均选择 6 h。图 3 是制备的 PTR 玻璃在不同成核温度下的透过光谱、荧光光谱( $\lambda_{ex} =$

380 nm)、析晶前后 440 nm 波段吸收峰强度,以及不同尺寸  $Ag^0$  团簇的荧光寿命,其中  $\lambda_{em}$  为发射波长。

图 3(a) 是不同成核温度  $T_1$  下 PTR 玻璃的透射光谱,可见:随着成核温度  $T_1$  升高,PTR 玻璃在 440 nm 处的透过率不断下降,相应地,玻璃的颜色由浅黄色逐渐转变为棕色。图 3(b) 显示了不同成核温度  $T_1$  下 PTR 玻璃样品的激发/发射光谱,随着成核处理温度  $T_1$  升高,发射峰不断向长波长方向移动,400~450 nm 的发光带变窄。图 3(c) 显示的是 PTR 玻璃在析晶处理前后 440 nm 处吸收峰值的对比,可见:当玻璃成核温度  $T_1$  为 570~590 °C 时,随着成核温度  $T_1$  升高,玻璃在 440 nm 处的吸收不断增强;成核温度  $T_1 = 580$  °C 时 PTR 玻璃样品经析晶处理后,在 440 nm 处的吸收强度下降显著,而成核温度  $T_1 = 590$  °C 时样品经析晶处理后的吸收峰值几乎没有太大变化。

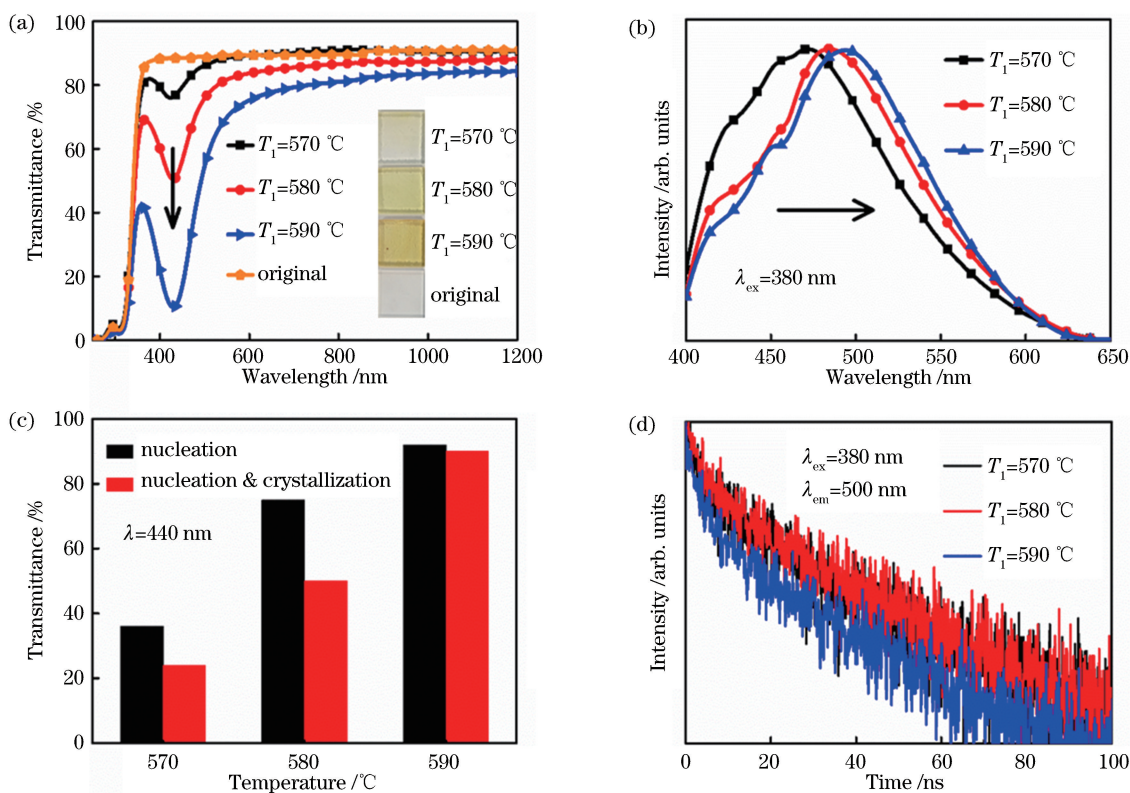


图 3 成核温度对 PTR 玻璃样品的影响(样品厚度:3 mm;UV 曝光剂量:4 J/cm<sup>2</sup>@315 nm;成核条件:570 °C/6 h,580 °C/6 h,590 °C/6 h;析晶条件:650 °C/6 h)。(a)对透过光谱的影响;(b)对荧光光谱的影响;(c)对吸收峰的影响;(d)对荧光寿命的影响

Fig. 3 Effect of nucleation temperature on PTR glass samples (sample thickness: 3 mm; UV exposure dose: 4 J/cm<sup>2</sup>@315 nm; nucleation conditions: 570 °C/6 h, 580 °C/6 h, 590 °C/6 h; crystallization conditions: 650 °C/6 h). (a) Effect on transmission spectra; (b) effect on fluorescence spectra; (c) effect on absorption peak; (d) effect on fluorescence lifetime

随着成核温度  $T_1$  升高,PTR 玻璃样品中的 $[Ag^0]_2$ 、 $[Ag^0]_4$ 团簇增多,从而导致玻璃在 440 nm

波段  $Ag^0$  团簇的等离子体吸收峰不断增强。由于  $Ag^+$  浓度、 $Ag^+$  团簇的减少以及 $[Ag^0]_2$ 、 $[Ag^0]_4$  团

簇的增加导致 400~450 nm 的发光带变窄,发光带发射峰发生红移.在 UV 曝光过程中,大量  $\text{Ag}^+$  被还原成  $\text{Ag}^0$ ,未被还原的  $\text{Ag}^+$  逐渐聚集,还原的  $\text{Ag}^0$  也逐渐聚集形成  $[\text{Ag}^0]_2$ 、 $[\text{Ag}^0]_3$ 、 $[\text{Ag}^0]_4$  团簇.图 3(d) 是不同成核温度  $T_1$  下  $\text{Ag}^0$  团簇在玻璃中的荧光寿命.通过拟合可知,成核温度  $T_1$  为 570, 580, 570 °C 时,  $\text{Ag}^0$  团簇在 PTR 玻璃中对应的平均荧光寿命依次为 45.99, 44.70, 37.36 ns. 显然,随着成核温度  $T_1$  升高,  $\text{Ag}^0$  团簇在 PTR 玻璃中的荧光寿命不断衰减,这与金属的共振能量转移是一致的,激发分子向附近金属纳米物体的强能量转移导致发射体的辐射衰减率增加,从而大大缩短了激发态的寿命<sup>[15]</sup>.

### 3.3 析晶热处理对 PTR 玻璃中 $\text{Ag}^0$ 团簇的影响

实验表明,含氟玻璃的结晶倾向较大<sup>[16]</sup>.随着析晶热处理温度升高,NaF 晶体的析晶速度变快,然而过高的热处理温度会使玻璃发生严重变形,因此在实际操作中,为了实现可控析晶,设定析晶温度  $T_2$  为 650 °C.图 4 为 PTR 玻璃经过不同析晶时间

( $t_2$ ) 处理后的透过光谱及荧光光谱.

从图 4(a) 中可以发现,析晶处理 20 h 与析晶处理 6 h 的 PTR 玻璃样品相比,其在 440 nm 的透过率明显升高,样品的颜色也由黄褐色转变成无色透明.从图 4(b) 中可以看出,延长析晶时间  $t_2$  后,发光带的变化并不明显,仅仅是 400~450 nm 的发射峰强度减弱.图 4(a) 表明,在析晶热处理过程中,  $\text{Ag}^0$  团簇诱导析出 NaF 晶体,并且随着析晶时间  $t_2$  延长,NaF 晶体不断围绕着  $\text{Ag}^0$  团簇生长,当 NaF 晶体完全将  $\text{Ag}^0$  团簇包裹时,在 440 nm 波段,  $\text{Ag}^0$  团簇将不再有额外的吸收,并且 PTR 玻璃在 400~2600 nm 波段的透过率也会增加,玻璃的颜色也将逐渐向无色趋势变化.因此,热处理条件会影响  $\text{Ag}^0$  团簇的生成以及 NaF 的析晶量,也会影响最终样品的整体透过率.图 4(b) 表明,在析晶热处理过程中,玻璃中的  $\text{Ag}^0$  团簇主要负责诱导析出 NaF 晶体,少部分  $\text{Ag}^0$  团簇受热驱动的影响依旧不断生长,但对整体荧光光谱的影响并不明显.

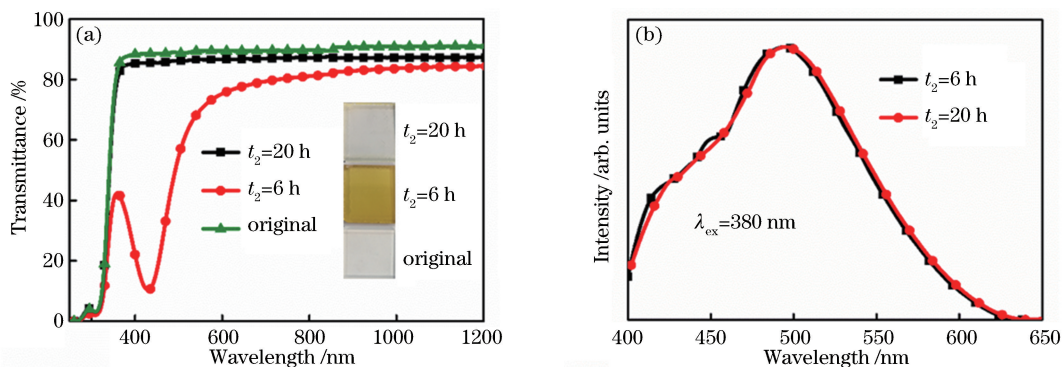


图 4 析晶时间对 PTR 玻璃样品的影响(样品厚度:3 mm;曝光剂量:4 J/cm<sup>2</sup>@315 nm;成核条件:580 °C/6 h;析晶温度:650 °C)。(a)对透过光谱的影响;(b)对荧光光谱的影响

Fig. 4 Effect of crystallization time on PTR glass samples (sample thickness: 3 mm; UV exposure dose: 4 J/cm<sup>2</sup>@315 nm; nucleation conditions: 580 °C/6 h; crystallization temperature: 650 °C). (a) Effect on transmission spectra; (b) effect on fluorescence spectra

图 5(a) 是 PTR 玻璃样品的 HR-TEM 图与选区电子衍射图,可以看出,热处理后的 PTR 玻璃中具有明显的晶体存在的特征,选区电子衍射图也证明了晶体的存在.将图 5 中的晶格间距与 NaF 晶体的标准晶格间距进行对比,可以确定 PTR 玻璃中的晶体为 NaF.这也说明 PTR 玻璃在曝光和热处理之后,其内部存在微晶化现象,而且这种微晶化的程度也可以通过析晶热处理工艺来控制.

## 4 结 论

研究了 UV 曝光与热处理条件对 PTR 玻璃中  $\text{Ag}^0$  团簇成核的影响.研究表明:提高 UV 曝光剂

量, Si-Na-Zn-Al 系玻璃中的  $\text{Ag}^0$  团簇生长迅速, NaF 晶体的析出效果随之受到影响;随着成核温度  $T_1$  升高,积聚的  $[\text{Ag}^0]_2$ 、 $[\text{Ag}^0]_3$ 、 $[\text{Ag}^0]_4$  团簇的尺寸逐渐增大,致使其在 400~600 nm 范围的发光带发生红移,荧光寿命随之衰减;随着析晶热处理时间延长,  $\text{Ag}^0$  团簇诱导析出 NaF 晶体,而且 NaF 晶体包裹着  $\text{Ag}^0$  团簇, PTR 玻璃的透过率增加,且颜色趋于无色.因此,针对 Si-Na-Zn-Al 系玻璃,在 UV 曝光剂量为 4 J/cm<sup>2</sup>@315 nm、成核温度  $T_1$  为 580 °C、析晶温度  $T_2$  为 650 °C 的条件下,可以获得较为均匀的  $\text{Ag}^0$  团簇及 NaF 晶体.通过控制 UV 曝光剂量和热处理参数可以调控  $\text{Ag}^0$  团簇的结构、尺寸,为

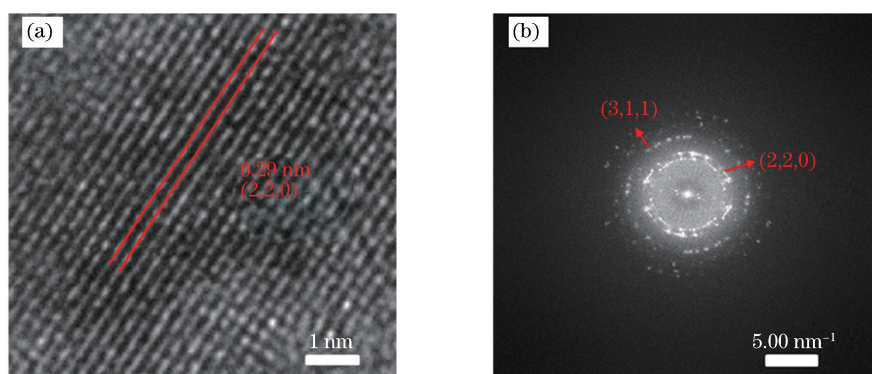


图 5 PTR 玻璃的 HR-TEM 图和选区电子衍射图(样品厚度:3 mm;曝光剂量:4 J/cm<sup>2</sup>@315 nm;成核/析晶条件:580 °C/6 h,650 °C/6 h)。(a) HR-TEM 图;(b)选区电子衍射图

Fig. 5 HR-TEM image and selected area electron diffraction pattern of PTR glass (sample thickness: 3 mm; UV exposure dose: 4 J/cm<sup>2</sup>@315 nm; nucleation/crystallization conditions: 580 °C/6 h, 650 °C/6 h). (a) HR-TEM image; (b) selected area electron diffraction pattern

PTR 玻璃制备体布拉格光栅提供了理论基础及实验参考。

### 参 考 文 献

- [1] He Y Y, Xu Y B. Research progress on photo-thermo-refractive glass[J]. Applied Laser, 2013, 33(1): 85-90.  
何艳艳, 徐业彬. 光热折变玻璃的研究进展[J]. 应用激光, 2013, 33(1): 85-90.
- [2] Xiong B X, Yuan X, Zhang X, *et al.* Characteristics on the photo-thermal-refractive glass and volume Bragg gratings[J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(8): 0816001.  
熊宝星, 袁孝, 张翔, 等. 光热敏折变玻璃及其布拉格体光栅特性研究[J]. 光学学报, 2012, 32(8): 0816001.
- [3] Chernakov D I, Sidorov A I, Stolyarchuk M V, *et al.* The effect of UV irradiation on the refractive index modulation in photo-thermo-refractive glasses: mechanisms and application [J]. Optical Materials, 2018, 76: 155-161.
- [4] Glebov L B, Nikonorov N V, Panysheva E I, *et al.* New ways to use photosensitive glasses for recording volume phase holograms [J]. Optics and Spectroscopy, 1992, 73(2): 237-241.
- [5] Wengler M C, Nee I, Schreder B, *et al.* Volume-phase holograms in photosensitive lithium-aluminium-silicate glasses [C]//Photorefractive Effects, Materials, and Devices 2003, June 17, 2003, La Colle sur Loup, France. Washington, D. C.: OSA, 2003: 197.
- [6] Eichelbaum M, Rademann K. Plasmonic enhancement or energy transfer? On the luminescence of gold-, silver-, and lanthanide-doped silicate glasses and its potential for light-emitting devices [J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(13): 2045-2052.
- [7] Souza G P, Fokin V M, Baptista C A, *et al.* Effect of bromine on NaF crystallization in photo-thermo-refractive glass[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(9): 2906-2911.
- [8] Dubrovin V D, Ignatiev A I, Nikonorov N V, *et al.* Luminescence of silver molecular clusters in photo-thermo-refractive glasses [J]. Optical Materials, 2014, 36(4): 753-759.
- [9] Xiong B X, Zhang G J, Zou K S. Influence of UV-exposure on the diffraction characteristics of volume Bragg grating[J]. Acta Photonica Sinica, 2018, 47(7): 0705002.  
熊宝星, 张桂菊, 邹快盛. 曝光剂量与体布拉格光栅衍射特性的研究[J]. 光子学报, 2018, 47(7): 0705002.
- [10] Efimov A M, Ignatiev A I, Nikonorov N V, *et al.* Photo-thermo-refractive glasses: effects of dopants on their ultraviolet absorption spectra[J]. International Journal of Applied Glass Science, 2015, 6(2): 109-127.
- [11] Nikonorov N V, Sidorov A I, Tsekhomskii V A, *et al.* Effect of a dielectric shell of a silver nanoparticle on the spectral position of the plasmon resonance of the nanoparticle in photochromic glass [J]. Optics and Spectroscopy, 2009, 107(5): 705-707.
- [12] Ren Q, Lu M, Zou K S, *et al.* Properties of photo-thermal-refractive glass [J]. Infrared and Laser Engineering, 2010, 39(5): 857-861.  
任清, 陆敏, 邹快盛, 等. PTR 微晶玻璃的光热敏性能[J]. 红外与激光工程, 2010, 39(5): 857-861.

- 
- [13] Kolobkova E V, Nikonorov N V, Sidorov A I, *et al.* Luminescence of molecular silver clusters in oxyfluoride glasses [J]. *Optics and Spectroscopy*, 2013, 114(2): 236-239.
- [14] Siom A, Polte J, Pfänder N, *et al.* Formation mechanism of silver nanoparticles stabilized in glassy matrices [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(45): 18824-18833.
- [15] Gonella F. Silver doping of glasses [J]. *Ceramics International*, 2015, 41(5): 6693-6701.
- [16] Kiprianov A A, Pankratova N M. Investigation of fluorine binding by lithium barium alkali silicate glass [J]. *Glass Physics and Chemistry*, 2014, 40(2): 133-137.