

γ 辐照及热退火对光热折变玻璃光学性能的影响

朱治昱^{1,2}, 焦艳^{1,2}, 邵冲云¹, 何冬兵¹, 胡丽丽¹

(1. 中国科学院 上海光学精密机械研究所, 上海 201800; 2. 中国科学院大学 材料与光电研究中心, 北京 100049)

摘要: 对光热折变(Photo-thermal-refractive, PTR)玻璃在总剂量分别为 0.35、1、10 及 100 kGy 的 γ 射线辐照, 并进行热退火处理, 采用吸收光谱、光致发光光谱及 EPR 电子顺磁共振谱研究了光热折变玻璃在 γ 射线辐照下的辐照机理。研究表明, γ 辐照后的 PTR 玻璃在可见波段的吸收主要由银原子 Ag^0 、银分子簇 Ag_2 、银分子簇 Ag_3 、银纳米颗粒 Ag_m^0 及非桥氧空穴中心 HC_1 及 HC_2 引起; 在不同剂量 γ 射线辐照下, 玻璃基质中的变价离子(Ag^+ 、 Ce^{3+})价态先发生变化, 同时玻璃基质中的非桥氧键发生电离, 形成了非桥氧空穴型缺陷中心 HC_1 、 HC_2 。进一步增加辐照剂量, 产生了银的分子簇 Ag_2 和 Ag_3 ; 同时玻璃基质中非桥氧空穴中心 HC_2 的浓度增大, 导致在 639 nm 附近的吸收增强。分别在不同温度下对辐照后的 PTR 玻璃进行相同时间的热处理及在低于 T_g (玻璃转变温度)的温度下进行不同时间的热处理, 观察到 250 °C 退火后 PTR 玻璃中 HC_1 及 HC_2 缺陷中心发生漂白; 并在 430 °C 退火后出现了银纳米颗粒的吸收峰, 该吸收峰随退火时间的延长发生了红移及展宽。

关键词: 光热折变玻璃; γ 射线辐照; 辐照缺陷; 紫外-可见吸收谱

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Effects of γ -Irradiation and Thermal Annealing on Photo-thermal-refractive Glass

ZHU Zhiyu^{1,2}, JIAO Yan^{1,2}, SHAO Chongyun¹, HE Dongbing¹, HU Lili¹

(1. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Photo-thermal-refractive (PTR) glass was irradiated with γ -ray at the total dose of 0.35, 1, 10 and 100 kGy, respectively, and then annealed. Irradiation mechanism of the photo-thermal-refractive glass was studied by absorption spectroscopy, luminescence spectroscopy and electron paramagnetic resonance. The results showed that the absorption of the γ -irradiated PTR glass in the visible light was mainly caused by the Ag^0 , silver molecular clusters Ag_2 , Ag_3 , silver nanoparticles Ag_m^0 , and non-bridge oxygen hole center HC_1 and HC_2 . Under different doses of γ -ray irradiation, valence state of the ions (Ag^+ , Ce^{3+}) in the glass matrix changed. At the same time, non-bridged oxygen bonds in the glass matrix broke, generating non-bridged oxygen hole defects HC_1 , HC_2 and Ag^0 . With the increase of the radiation dose, silver molecular clusters Ag_2 and Ag_3 generated, and the concentration of HC_2 center in the glass matrix

收稿日期: 2020-07-10; 收到修改稿日期: 2020-10-15; 网络出版日期: 2020-10-30

作者简介: 朱治昱(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: zhuzhiyu2019@gmail.com

ZHU Zhiyu(1996-), male, Master candidate. E-mail: zhuzhiyu2019@gmail.com

通信作者: 何冬兵, 副研究员. E-mail: hdb798123@163.com

HE Dongbing, associate professor. E-mail: hdb798123@163.com

胡丽丽, 研究员. E-mail: hulili@siom.ac.cn

HU Lili, professor. E-mail: hulili@siom.ac.cn

increased, resulting in enhanced absorption near 639 nm. After being irradiated and annealed at 250 °C, HC₁ and HC₂ defect centers was bleached. Silver molecules appeared after annealing at 430 °C, of which absorption peak had a redshift and was broadened with the increase of annealing duration.

Key words: photo-thermal-refractive glass; γ -ray irradiation; defect center; UV-Vis absorption

光热折变(PTR)玻璃是一种经紫外辐照及热处理后产生负折射率调制的多组分硅酸盐玻璃材料,以其透过率高、散射损耗低、对温度变化的抗干扰能力强等优点,成为目前最具前景的体布拉格光栅(VBG)记录材料。PTR 玻璃上记录的 VBG 具有衍射效率高、散射程度低、近红外吸收低、热稳定性好等优点,可用于开发高功率激光系统的光谱选择器件、空间角度滤波器件及应用于微机电系统(MEMS)的微流体和等离子体装置^[1-4]。

近年来,随着激光体全息技术在空间激光系统中线宽压窄、波长锁定等应用需求的增加^[3-5],有必要对用于记录 VBG 的 PTR 玻璃材料受空间辐照影响及其抗空间辐照性能进行研究。宇宙空间中的辐照类型主要分为粒子辐照及电磁辐照两大类,粒子辐照分为带电粒子(如质子、 α 离子辐照)及不带电粒子辐照(如中子辐照),电磁辐照主要有各类宇宙射线辐照(如 γ 射线辐照、UV 辐照、X 射线辐照)。在本试验中,综合考虑各类辐照对 PTR 玻璃的影响及经济成本等因素,选用 γ 射线辐照对空间辐照环境进行模拟,研究了不同剂量 γ 射线辐照和热处理对 PTR 玻璃光学性能的影响,并对其机理进行了探讨。

1 实验方法

1.1 材料

实验用 PTR 玻璃组成(wt%)^[2]为: 68.5SiO₂·4.8Al₂O₃·12.9Na₂O·6.6ZnO·4.3NaF·2.8 KBr·0.02Ag₂O·0.02CeO₂·0.1Sb₂O₃·0.02SnO₂, 将原始 PTR 玻璃切割成 10 mm×10 mm×2 mm 的样品,并进行双面抛光处理。

1.2 仪器及设备

γ 辐照源采用中国科学院上海应用物理研究所 ⁶⁰Co 源,辐照时间为 17 h,辐照在室温条件下进行。样品受 γ 辐照总剂量分别为 0.35、1、10 及 100 kGy。

将 100 kGy γ 射线辐照后的 PTR 玻璃置于退火炉中进行热处理,热处理温度分别选取 50、150、250、350、450 和 500 °C,退火时间为 30 min; 等温

退火实验,热处理温度选取 430 °C,退火时间分别为 30、60、180 和 360 min。

采用 Perkin-Elmer 950UV/VIS/NIR 型分光光度计测试玻璃样品的吸收光谱和透射光谱,波长范围 200~2000 nm; 采用 Bruker E580 ELEXSYS 仪进行 EPR 电子顺磁共振测试; 采用 JEM-2100F 场发射透射电子显微镜进行形貌观察,测试电压 200 kV; 所有测试均在室温条件下进行。

2 结果与分析

2.1 γ 辐照总剂量的影响

实验中 PTR 玻璃样品经 γ 射线辐照后产生的颜色变化如图 1 所示。从左到右分别为未辐照及辐照总剂量分别为 0.35、1、10 和 100 kGy 的 PTR 玻璃。可以看出,辐照后的 PTR 玻璃颜色发生了明显变化,玻璃颜色随辐照剂量增大逐渐加深,从无色变为浅黄色,最终变为深褐色。

图 2 为不同总剂量的 γ 射线辐照前后的 PTR 玻璃光学透过谱和吸收谱,可以看到,在 360 nm 附近产生了新的吸收峰,且随着剂量增大,吸收强度明显增大,同时透过率明显降低。该波段的吸收由 Ag⁰ 及非桥氧空穴中心 HC₁ 引起^[6-7]。639 nm 附近的透过率略微降低,由低剂量辐照产生的少量非桥氧空穴中心 HC₂ 引起。 γ 辐照剂量达到 10 kGy 时,350~400 nm 处的吸收已达饱和,与此同时,639 nm 处透过率继续降低。由图 2(b)中的吸收谱可以发现,当 γ 辐照剂量达到 100 kGy 时,639 nm 处的吸收强度增大至 10 kGy 时吸收强度的两倍。

图 3 为不同剂量 γ 射线辐照后 PTR 玻璃的光致发光光谱。激发波长为 340 nm,该波段的激发可导

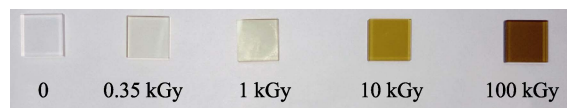


图 1 未辐照及 0.35、1、10、100 kGy γ 射线辐照后的 PTR 玻璃和宏观照片

Fig. 1 Photos of PTR-glasses unirradiated and irradiated with 0.35, 1, 10 and 100 kGy γ -ray

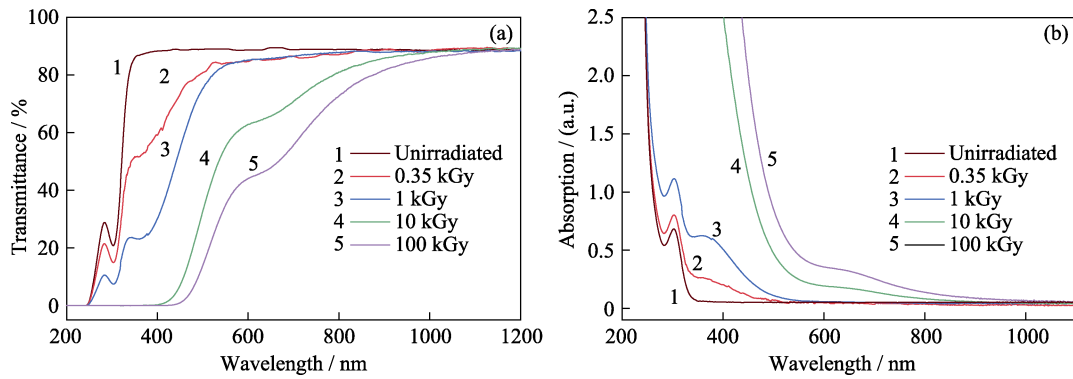


图 2 未辐照及 0.35、1、10 和 100 kGy γ 射线辐照后 PTR 玻璃的透过谱图(a)和吸收谱图(b) (厚度 2 mm)
Fig. 2 (a) Transmission spectra and (b) absorbance spectra of unirradiated PTR glass and PTR glass irradiated with 0.35, 1, 10, and 100 kGy γ -ray

致 410 nm 处 Ce^{3+} 的发光^[8], 当 γ 辐照剂量增大时, Ce^{3+} 的发光明显减弱, 这是由于 $Ce^{3+} + h\nu \rightarrow Ce^{4+}$, γ 辐照总剂量增大时, Ce^{3+} 与辐照后产生的空穴相结合, Ce^{3+} 的浓度降低, 证明了 Ce^{3+} 的抗辐照作用。图 3 为光致发光光谱, γ 辐照剂量增大时, 600 nm 波段的发光增强, 根据 Dubrovina 等^[9]的研究结果, 当激发波长为 320~360 nm 时, PTR 玻璃中波长 >500 nm 的发光来自银的分子簇 Ag_2 和 Ag_3 ; 当辐照剂量增大至 100 kGy 时, 600 nm 波段的发光强度增强, 表明 Ag_2 和 Ag_3 的浓度与辐照总剂量正相关。

用 RIA(Radiation Induced Absorption)谱表征 γ 辐照引入的附加光学吸收, 图 4 为 0.35 kGy 辐照剂量下附加吸收(RIA)谱的高斯分峰, 可以观察到在 1.94 及 4.86 eV 处出现了代表非桥氧空穴中心 HC_2 和 HC_1 的诱导吸收^[10], 在 3.45 eV 处出现了 Ag^0 的诱导吸收。辐照后 359 nm 处的吸收与 γ 辐照产生的 Ag^0 相关, 255 和 639 nm 处产生的吸收分别与玻璃中辐照诱导的非桥氧空穴中心 HC_1 和 HC_2 相关。

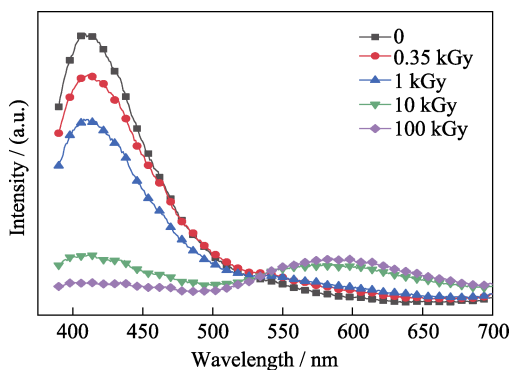


图 3 未辐照及 0.35、1、10 和 100 kGy γ 射线辐照后 PTR 玻璃的光致发光光谱(激发波长为 340 nm)
Fig. 3 Emission spectra of PTR glass before and after being irradiated by 0.35, 1, 10, and 100 kGy γ -ray (Excitation wavelength: 340 nm)

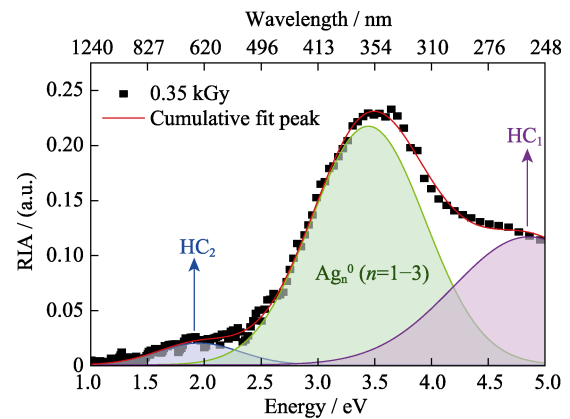


图 4 0.35 kGy γ 辐照诱导吸收 RIA 谱的高斯分峰图
Fig. 4 Gauss deconvolution of 0.35 kGy γ -radiation induced absorption (RIA)

2.2 退火对 γ 辐照后 PTR 玻璃的影响

在不同温度下对辐照剂量为 100 kGy 的 PTR 玻璃样品分别退火 30 min。从图 5(a)中可以看出, 50 $^{\circ}C$ 退火 30 min 时, PTR 玻璃的光学透过率未发生明显变化; 150 $^{\circ}C$ 退火 30 min, PTR 玻璃在 400 nm 及 639 nm 附近的透过率明显增高。该波段与非桥氧空穴中心 HC_1 和 HC_2 吸收带较为接近, 由 γ 辐照产生的 HC_1 和 HC_2 缺陷中心引起。

根据 Zatsepin 等^[11-12]的理论, 辐照后的硅酸盐玻璃中可能出现的缺陷中心有 HC_1 、 HC_2 、POR 中心及 E' 中心。其中 HC_1 的分子结构可表示为^[13] $[\equiv Si-O^{\cdot} + h^{\cdot}]$, 表示一个与硅原子相连的非桥氧与空穴结合; 类似地, HC_2 中心的分子结构可表示为 $[h^{\cdot} + O-Si-O^{\cdot} + h^{\cdot}]$, HC_1 的吸收带位于 400 nm 附近, HC_2 的吸收带位于 630 nm 附近^[8], 当退火温度达到 250 $^{\circ}C$ 时, 经 30 min 退火即可将 HC_1 和 HC_2 中心完全漂白。如图 5(b)所示, 经 250 $^{\circ}C$ 、30 min 的热处理后, 100 kGy 辐照的 PTR 玻璃可以恢复到透明状态。

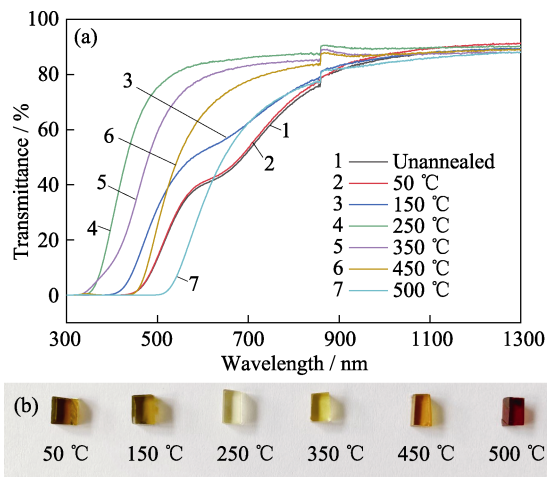


图 5 在不同温度下, 对 100 kGy γ 射线辐照后的 PTR 玻璃进行 30 min 热处理后的透过光谱(a)和实物照片(b)

Fig. 5 (a) Transmission spectra and (b) photos of PTR glass irradiated with 100 kGy γ -ray and thermal treatment at different temperatures for 30 min

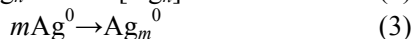
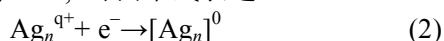
根据 Nikonorov 等^[14]的研究结果, PTR 玻璃在 350 °C 热处理时, 形成了银的分子簇, 其吸收带位于 410 nm 附近。350 °C 退火后银分子簇的形成导致 PTR 玻璃在 350~1100 nm 的透过率降低, 退火温度在 350~500 °C 范围内继续升高时, 银分子簇数目的增加和尺寸增大使得光学透过率进一步降低。经 500 °C 退火 30 min 后, 波长 $\lambda < 500$ nm 的光学透过率降至最低, 玻璃转化为棕红色。350~500 °C 下银分子簇生长速率较快, 这与 Kreibig 等^[15]在多组分硅酸盐玻璃中银分子簇生长的结论一致。

在低于 T_g 的温度(430 °C)下进行退火处理, 从图 6(a)中可以看出, 在 430 °C 下退火 30 min 后, 在 406 nm 处出现了较为明显的吸收峰, 相同温度下延长热处理时间, 发现银的中性纳米团簇的等离子体共振强度逐渐增强。经过 30~360 min 的退火处理, 406 nm 处的吸收峰发生了 15 nm 的红移(406~421 nm)并展宽。

经 γ 射线辐照及随后的热处理, PTR 玻璃在 $\lambda < 420$ nm 处的吸收与银纳米团簇相关^[7], 与 UV 曝光后 PTR 玻璃中生成银纳米团簇的机理类似, γ 辐照时发生成核反应^[12,15]:



以产生的银纳米团簇为核, 在 430 °C 热处理时吸收峰的红移及展宽现象是由于银纳米团簇表面生长了 AgBr 壳层^[16-17], 可由下式表述:



热处理促进了迁移率较高的银原子在玻璃基质中的运动并在银核表面聚集长大, 同时, 带电的银原子

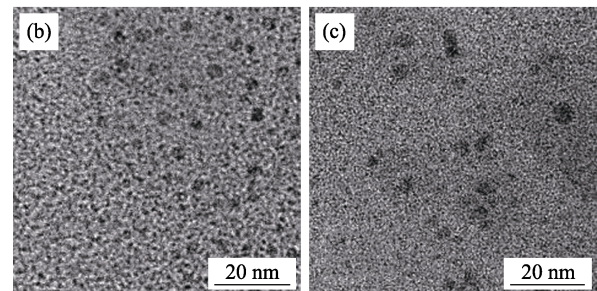
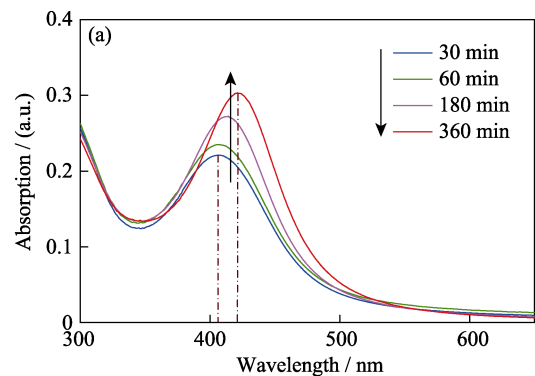


图 6 在 430 °C 下对 100 kGy γ 射线辐照后的 PTR 玻璃进行不同时间热处理后的吸收谱(a), 30 min (b)和 120 min (c)和热处理后的 TEM 照片

Fig. 6 Absorbance spectra of PTR glass after 100 kGy γ -irradiation and thermal treatment at 430 °C for different time (a), TEM images of PTR glass after 100 kGy γ -irradiation and thermal treatment at 430 °C for 30 min (b) and 180 min (c)

基团 Ag_2^{2+} 和 Ag_3^{2+} 被还原成小的银分子簇 Ag_2 和 Ag_3 ^[9], 增加了中性银纳米团簇的数目。热处理时, 银纳米颗粒表面的 AgBr 壳层开始生长, 导致纳米颗粒的吸收和散射截面的增大, 增强了其表面等离子体共振, 使银纳米颗粒的尺寸进一步增大^[18]。

从图 6(b,c)的 TEM 照片中可以看出, 经过 100 kGy 的 γ 射线辐照, 并在 430 °C 进行 30 min 的热处理后, PTR 玻璃中观察到直径 4~6 nm 的银纳米颗粒, 经 430 °C 120 min 的热处理后出现了直径 5~10 nm 银纳米颗粒。

根据自由电子在纳米颗粒表面散射的 Drude-Lorentz 理论模型, 介电常数 ε 可由式(4)计算^[19]:

$$\varepsilon(\omega, r) = \varepsilon_0(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\left(\gamma + A\frac{V_F}{r}\right)} \quad (4)$$

其中, ω 是辐照的角频率, r 是纳米粒子的半径, ε_0 是宏观银的介电常数, ω_p 是等离子体共振角频率, γ 和 A 是常数, 与电子被金属中的自由电子、声子在纳米粒子表面散射的自由程相关($A < 1$), V_F 是自由电子的费米速度。可以看出, 当银纳米颗粒增大时, 会引起等离子体共振吸收波长增加, 这与 Dubrovina 等^[1,20]的实验结果一致。

图 7 为玻璃中非桥氧空穴中心随退火条件的变化规律, 经 100 kGy γ 辐照后的 PTR 玻璃进行 430 °C 的退火处理, 30 min 后 639 nm 处的光学吸收明显降低, 延长热处理时间至 360 min 时, 产生的色心近乎完全漂白。由此可见, γ 辐照产生的缺陷中心可以通过热处理进行漂白, 采用式(5)对缺陷中心的热恢复过程与吸收的关系进行表述^[13]:

$$\alpha = \beta \cdot \exp \frac{E_a}{k \cdot T} \quad (5)$$

其中, α 表示 639 nm 处光的吸收强度, β 为吸收常数, k 为玻尔兹曼常量, T 为退火温度, E_a 为缺陷中心还原活化能的数值。

对 γ 辐照总剂量分别为 1、100 kGy 及其在 430 °C 退火后的样品进行 EPR 电子顺磁共振测试, 结果如图 8(a)所示。可以看出, 经 1 kGy γ 辐照的 PTR 玻璃, 在 $H=333$ mT 处出现了微弱的 $g=2.011$ 信号; 经过 100 kGy 的 γ 辐照后, 在 $H=310$ mT 处出现了 $g=2.167$ 信号, 同时在 $H=333$ mT 处出现了较明显的 $g=2.011$ 信号。其中, $g=2.167$ 为银的同位素 $^{107}\text{Ag}^0$ 、 $^{109}\text{Ag}^0$ 和 Ag^{2+} 的叠加信号。 $g=2.011$ 为 HC_1 和 HC_2 中心的叠加信号, 与图 2 的吸收光谱对应。经 430 °C 退火处理后, $g=2.011$ 和 $g=2.167$ 两种信号均消失。

在 PTR 玻璃中参与光敏作用的元素有 Sb、Sn、Ag 和 Ce 等^[1,21-23], 其失电子的能力存在差异: $\text{Sb}^{3+} > \text{Sn}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Ce}^{4+}$, 当受到 γ 辐照后, 玻璃基质中产生大量的游离电子和空穴。由 EPR 测试结果可以证实, 在辐照剂量较低时, 玻璃基质中的反应为式(6):



辐照产生的游离电子与玻璃中的 Ce^{4+} 结合, 部分游

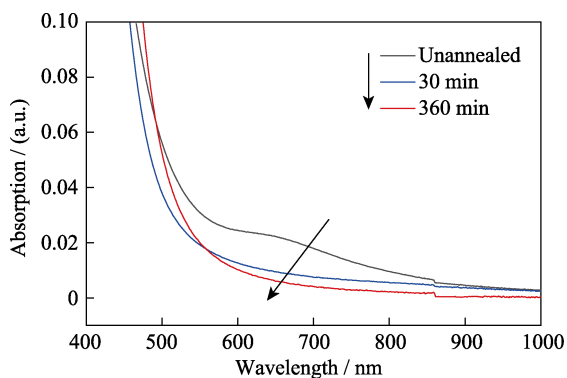


图 7 经 100 kGy γ 射线辐照, 并于 430 °C 进行 30、360 min 热处理前后 PTR 玻璃的光学吸收谱

Fig. 7 Absorption spectra of 100 kGy γ -ray irradiated PTR glass before and after thermal treatment at 430 °C for 30 min and 360 min

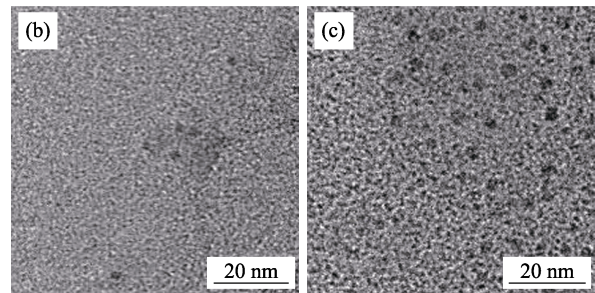
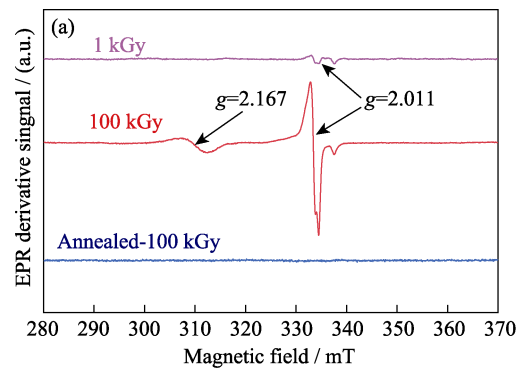


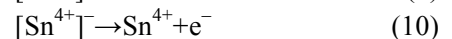
图 8 经 1、100kGy γ 射线辐照及 100 kGy γ 射线辐照并于 430 °C 退火 120 min 的 PTR 玻璃的 EPR 谱(a)以及 1 kGy(b)和 100 kGy(c) γ 射线辐照后的 TEM 照片

Fig. 8 EPR spectra of PTR glass irradiated with 1, 100 kGy γ -ray, and 100 kGy γ -irradiation and thermal treatment at 430 °C for 120 min (a), TEM images of PTR glass after 1 kGy (b) and 100 kGy (c) γ -irradiation

离电子与空穴进行复合; 当辐照剂量较大时, 在 PTR 玻璃基质中高剂量的 γ 辐照诱导产生了较多的游离电子及非桥氧空穴型缺陷中心, 过剩的游离电子被 Sb^{5+} 和 Sn^{4+} 位点俘获, 形成带有负电的复合离子 $[\text{Sb}^{5+}]^-$ 及 $[\text{Sn}^{4+}]^-$ ^[7,21] (式(7)和式(8)):



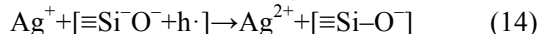
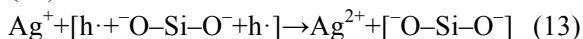
在低于 T_g 温度(430 °C)下进行热处理时, 带有负电的复合离子 $[\text{Sb}^{5+}]^-$ 和 $[\text{Sn}^{4+}]^-$ 释放电子, 随后电子与银离子通过两种反应进行结合, 见式(7~12)^[7]:



式(11)和式(12)解释了 430 °C 热处理后 Ag^{2+} 信号消失的原因, 对于 $^{107}\text{Ag}^0$ 和 $^{109}\text{Ag}^0$ 信号, 由于 Ag^0 的迁移率高, 在玻璃基质中聚集形成核, 形成 Ag_2 和 Ag_3 分子簇。经进一步的热处理, 银的分子簇生长成银纳米颗粒, 导致热处理后 $^{107}\text{Ag}^0$ 和 $^{109}\text{Ag}^0$ 的 EPR 信号消失。

对比图 8(b, c)中的 TEM 照片发现, 辐照剂量为 1 kGy 的银纳米颗粒数量较少; 辐照剂量为 100 kGy 则出现了数量较多的中性银纳米颗粒。

EPR 谱中 $g=2.011$ 的信号消失, 表明非桥氧空穴中心 HC_1 和 HC_2 在 $430\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 2 h, 发生式(13)和式(14)反应^[12]:



说明 $430\text{ }^\circ\text{C}$ 下非桥氧空穴中心 HC_1 和 HC_2 发生了色心漂白, 印证了图 7 中的吸收谱及图 8 中的 EPR 谱的测试结果。

3 结论

1) 当 γ 辐照剂量 $< 1\text{ kGy}$ 时, PTR 玻璃中的吸收由 Ag^0 及非桥氧空穴缺陷中心引起; 当 γ 辐照剂量达到 10 kGy 时, 在玻璃基质中产生了银的分子簇 Ag_2 和 Ag_3 ; 在 639 nm 处的吸收由非桥氧空穴中心 HC_2 引起。与 10 kGy γ 辐照时相比, 剂量为 100 kGy 的 γ 辐照引起的 HC_2 型缺陷中心吸收增长了一倍。

2) 经 γ 辐照后的 PTR 玻璃, 在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理可以完全漂白基质中辐照诱导产生的 HC_1 和 HC_2 型缺陷中心。

3) 经 γ 辐照后的 PTR 玻璃, 在高于 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 、低于 T_g 的温度下进行热处理时, 随退火时间延长, 银纳米颗粒的等离子体共振带吸收峰发生展宽和红移, 与银纳米颗粒增大及表面形成 AgBr 电介质壳层相关。

参考文献:

- [1] NIKONOROV N, ASEEV V, DUBROVIN V, *et al.* Design and Fabrication of Optical Devices Based on New Polyfunctional Photo-thermo-refractive Glasses. 4th International Conference on Photonics. Optics and Laser Technology. IEEE, 2016: 20–27.
- [2] LUMEAU J, ZANOTTO E D. A review of the photo-thermal mechanism and crystallization of photo-thermo-refractive (PTR) glass. *International Materials Reviews*, 2016, **62(6)**: 348–366.
- [3] LUMEAU J, GLEBOVA L, GLEBOV L B. Near-IR absorption in high-purity photothermorefractive glass and holographic optical elements: measurement and application for high-energy lasers. *Applied Optics*, 2011, **50(30)**: 5905–5911.
- [4] YANG Z N, WANG H Y, LU Q S, *et al.* An 80-W laser diode array with 0.1 nm linewidth for rubidium vapor laser pumping. *Chinese Physics Letters*, 2011, **28(10)**: 104202–1–3.
- [5] XING H, DEJIANG C, SIBO W, *et al.* Single-frequency Nd:YVO₄ laser based on reflective bragg grating combined with fabry-perot etalon. *Acta Optica Sinica*, 2019, **39(5)**: 05140021–1–6.
- [6] SERGE I, MAXIM S, DARYA K, *et al.* Blue shift of the plasmon resonance in fluoride photo-thermo-refractive glass. *Optical Materials Express*, 2018, **8(9)**: 2734–2742.
- [7] SIDOROV A I, NIKONOROV N V, IGNATIEV A I, *et al.* The effect of UV irradiation and thermal treatments on structural properties of silver-containing photo-thermo-refractive glasses: studies by Raman spectroscopy. *Optical Materials*, 2019, **98**: 109422.
- [8] FU X J, SONG L X, LI J C. Coloration of Ce-doped multicomponent silicate glasses by electron irradiation. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29(10)**: 1018–1022.
- [9] DUBROVIN V D, IGNATIEV A I, NIKONOROV N V, *et al.* Luminescence of silver molecular clusters in photo-thermorefractive glasses. *Optical Materials*, 2014, **36(4)**: 753–759.
- [10] SALH R. Defect Related Luminescence in Silicon Dioxide Network: A Review. Rijeka: InTech, 2011: 135–172.
- [11] ZATSEPIN A F, GUSEVA V B, VAZHENIN V A, *et al.* Paramagnetic defects in gamma-irradiated Na/K-silicate glasses. *Physics of the Solid State*, 2012, **54(9)**: 1776–1784.
- [12] LAMAESTRE R E D, BEA H, BERNAS H, *et al.* Irradiation-induced Ag nanocluster nucleation in silicate glasses: analogy with photography. *Physical review B, Condensed Matter and Materials Physics*, 2007, **76(20)**: 205431.
- [13] TSAI H S, CHAO D S, WU Y H, *et al.* Spectroscopic investigation of gamma radiation-induced coloration in silicate glass for nuclear applications. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, **453(1/2/3)**: 233–238.
- [14] NIKONOROV N V, SIDOROV A I, TSEKHOMSKII V A. Silver nanoparticles in oxide glasses: technologies and properties. *In-Tech*, 2010, **177(10)**: 177–200.
- [15] KREIBIG U. Small silver particles in photosensitive glass: their nucleation and growth. *Applied Physics*, 1976, **10(3)**: 255–264.
- [16] ORESHKINA K V, DUBROVIN V D, IGNAT'EV A I, *et al.* The effect of silver on the optical, spectral-luminescent, and crystallization properties of bromide photo-thermo-refractive glasses. *Optics & Spectroscopy*, 2017, **123(4)**: 590–596.
- [17] LUMEAU J, GLEBOVA L, GLEBOV L B. Absorption and scattering in photo-thermo-refractive glass induced by UV-exposure and thermal development. *Optical Materials*, 2014, **36(3)**: 621–627.
- [18] MARTINA STOICA, MICHAEL KRACKER, CHRISTIAN RÜSSEL. Photoinduced formation of silver nanoparticles in a new Na₂O/K₂O/CaO/CaF₂/Al₂O₃/ZnO/SiO₂ photo thermal refractive glass: evidence of Ag-AgBr core shell structures. *Opt. Mater. Express*, 2017, **7(12)**: 4427–4434.
- [19] NACHAROV A P, NIKONOROV N V, SIDOROV A I, *et al.* Influence of ultraviolet irradiation and heat treatment on the morphology of silver nanoparticles in photothermorefractive glasses. *Glass Physics and Chemistry*, 2008, **34(6)**: 693–699.
- [20] DUBROVIN V D, IGNATIEV A I, NEVEDOMSKII V M, *et al.* The influence of synthesis conditions and ultraviolet irradiation on the morphology and concentration of silver nanocrystals in photothermo-refractive glasses. *Glass Technology European Journal of Glass Science & Technology Part A*, 2014, **55(6)**: 191–195.
- [21] NIKONOROV N V, SAVIN A A, TSEKHOMSKII V A. Influence of ionizing radiation on the spectral properties of photo-thermo-refractive glass containing silver nanoparticles. *Glass Physics & Chemistry*, 2013, **39(3)**: 261–265.
- [22] CLAUDIO J M, GONZALEI J P D, LIMA J F, *et al.* Electron paramagnetic resonance (EPR) studies on the photo-thermo ionization process of photo-thermo-refractive glasses. *Journal of Non Crystalline Solids*, 2016, **452**: 320–324.
- [23] SIMO A, POLTE J, PFANDER N, *et al.* Formation mechanism of silver nanoparticles stabilized in glassy matrices. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134(45)**: 18824–18833.