

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ**

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA**

Հայաստանի քիմիական հանդես

Химический журнал Армении 77, № 1, 2024 Chemical Journal of Armenia

ОБЩАЯ, НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DOI: 10.54503/0515-9628-2024.77.1-6

**ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В
СТЕКЛАХ И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ
СИСТЕМЫ $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИФФУЗИЕЙ СЕРЕБРА
ЕВСТРОПЬЕВ С.К.^{1,2,3}, БУЛЫГА Д.В.^{1,3}, ШАШКИН А.В.³,
ДУКЕЛЬСКИЙ К.В.^{1,3}, СТОЛЯРОВА В.Л.^{4,5}, МАНУКЯН Г.Г.⁶,
КНЯЗЯН Н.Б.⁶**

¹Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный Технологический институт, Россия

³АО НПО «ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

⁵Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁶Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения

E-mail:knigo51@mail.ru

Поступило 21.01.24

В статье приведены результаты исследований фотостимулированных процессов кристаллизации в стеклах и стеклокристаллических материалах системы $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$, модифицированных диффузией серебра ионообменной обработкой в солевом расплаве $AgNO_3/KNO_3$ при различных температурах, УФ-облучением и дополнительной одноступенчатой термической обработкой. Полученные материалы были исследованы методами оптической и люминесцентной спектроскопии, рефрактометрии, рентгенофазового анализа и измерениями микротвердости. Облучение стекол, подвергнутых ионообменной обработке, приводит к образованию и росту молекулярных кластеров и наночастиц серебра, которые играют роль центров кристаллизации и ускоряют кристаллизацию стекла в процессе его дополнительной термообработки. Экспериментально установлено влияние УФ облучения на показатель преломления и микротвердость прозрачных и опалесцирующих стекол и стеклокристаллических материалов, полученных при дополнительной термообработке стекол, подвергнутых ионному обмену.

Библ. ссылок 31, рис. 6, табл. 2

Ключевые слова: стекло, кристаллизация, ионный обмен, диффузия, молекулярные кластеры Ag.

Фоточувствительные силикатные стекла и ситаллы известны много лет и широко используются в качестве фотохромных материалов, фотоситаллов, в качестве оптических сред для голографии и записи информации [1-8]. В качестве фоточувствительного компонента в этих материалах часто используется серебро. Введение серебра в состав силикатных материалов осуществляется добавлением его соединений в состав стекольной шихты [9-11] или диффузией ионов Ag^+ в поверхностные слои стекол или стеклокристаллических материалов [1,4,12].

Известно [1, 3, 5, 6], что частицы Ag могут играть роль центров кристаллизации в процессе формирования стеклокристаллических материалов. Некоторые компоненты фоточувствительных стекол (такие как соединения Ce и Sb) или примеси (Fe, Sn) могут восстанавливать ионы Ag^+ и способствовать формированию металлических наночастиц серебра [1, 7, 13]. Так, в работе [13] было установлено, что концентрация соединений Ce и Sb оказывает сильное влияние на восстановление ионов Ag^+ и эффективность металлических частиц серебра как гетерогенных нуклеаторов кристаллизации стекла.

УФ облучение стимулирует восстановление ионов Ag^+ и последующее образование в стеклах наночастиц серебра. Фотохимические процессы, протекающие под действием УФ излучения в фоточувствительных стеклах, играют ключевую роль в изготовлении голографических элементов для лазерной техники [14-16].

Образование наночастиц серебра значительно ускоряет процессы кристаллизации в стеклах. В работе [11] было предположено, что небольшие молекулярные кластеры серебра также ускоряют кристаллизационные процессы в стеклах. Было установлено, что облучение УФ светом Ag-содержащего фоточувствительного стекла понижает температуру начала его кристаллизации на $\sim 50^\circ$ [2].

Механизмы изменения показателя преломления в процессе кристаллизации фоточувствительных Ag-содержащих стекол были обсуждены в [6-8, 17, 18]. Различные процессы, такие как кристаллизация фторидных кристаллов NaF [6], CaF_2 [11, 18] или формирование структурных напряжений рассматривались в качестве механизмов, определяющих изменения показателя преломления в процессе кристаллизации этих стекол.

Ионный обмен хорошо известен и широко используется в технологии стеклокристаллических материалов [1, 19-22]. В результате ионного обмена происходит изменение химического состава, кристаллической структуры и свойств поверхностных слоев стеклокрис-

таллических материалов. Обычно в процессе ионообменной обработки одновалентные ионы (K^+ ; Na^+ ; Ag^+) из расплавов солей замещают щелочные катионы (Li^+ , Na^+) исходно находящиеся в составе стекла или стеклокристаллического материала. Так, ионный обмен $Li^+_{\text{стекло}} + K^+_{\text{расп.}} \leftrightarrow Li^+_{\text{расп.}} + K^+_{\text{стекло}}$ используется для упрочнения ситаллов [20]. Диффузия Ag^+ ионов из расплава системы $NaNO_3/AgNO_3$ в фоточувствительное стекло была описана в [1]. Также, в литературе описано ионообменное упрочнение ситаллов при замещении ионов Mg^{2+} ионами Li^+ [20, 21]. Этот процесс существенно увеличивает микротвердость и модуль Юнга стеклокристаллического материала.

Известно, что ситаллы системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, содержащие различные нуклеаторы (TiO_2 , ZrO_2 , $ZrO_2+Y_2O_3$) [19, 22, 23, 24], широко используются во многих практических приложениях [24, 25]. Ионообменная обработка стекол системы $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ с использованием расплава $KNO_3/AgNO_3$ или специальных паст приводит к формированию в их поверхностных слоях небольших молекулярных кластеров серебра и существенно повышает механическую прочность материалов [19, 22]. Серебро, внедренное в стекло, понижает температуру его кристаллизации и играет роль нуклеатора, существенно ускоряя кристаллизацию стекла [22].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния УФ облучения на термическую эволюцию структуры и свойств стекла системы $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$, модифицированного диффузией серебра.

Материалы и методы

Синтез стекла был осуществлен традиционным методом плавления исходных компонентов в корундовом тигле в течение 3 ч при температуре $1560\text{ }^\circ\text{C}$ в воздушной атмосфере. Полученный однородный расплав был отлит на предварительно подогретую графитовую форму. Аналитический состав стекла был установлен энерго-дисперсионным методом, используя микроскоп TESCAN VEGA 3 SBH с приставкой Advanced Aztec Energy setup (Oxford Instruments). Определенный этим методом аналитический состав стекла составил, (мол.%): Al_2O_3 - 18.2; MgO - 18.2; TiO_2 - 9.0; и SiO_2 - 54.6. Температурный интервал стеклования стекла составляет $716\text{ }^\circ\text{C} \div 732\text{ }^\circ\text{C}$ [22].

Полированные образцы стекла размерами $30 \times 30 \times 2$ мм подвергались ионообменной обработке в солевом расплаве $99KNO_3/1AgNO_3$ при температурах $400\text{ }^\circ\text{C}$ или $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 или 3 часов.

Часть полученных образцов была подвергнута УФ облучению при использовании ртутной лампы высокого давления (ДРТ-250; Россия).

Спектр эмиссии этой лампы был приведен ранее в [26]. При проведении экспериментов плотность мощности излучения составляла 0.3 Вт/см^2 .

После УФ облучения исходное стекло, а также образцы, полученные в результате ионного обмена, были подвергнуты дополнительной термообработке. Описания условий диффузионной обработки, УФ облучения и дополнительной термообработки приведены в табл. 1.

Таблица 1
Технологические условия обработки материалов

Образец	Температура диффузии, °C	Продолжительность диффузии, час.	Продолжительность УФ облучения, мин.	Температура термообработки, °C	Внешний вид образца
1	400	4	-		Прозрачный
2	400	4	3	-	Прозрачный
3	400	4	120	-	Прозрачный
4	400	4	-	900	Опалесцирующий
5	400	4	120	900	Опалесцирующий
6	500	2	-	-	Прозрачный
7	500	2	-	600	Прозрачный
8	500	2	30	-	Прозрачный
9	500	2	60	-	Прозрачный
10	500	2	60	600	Прозрачный

Спектры поглощения образцов были измерены в спектральном диапазоне $300\div 700 \text{ нм}$ на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 650. Спектры фотолюминесценции и спектры возбуждения люминесценции были исследованы на спектрофлюориметре Perkin Elmer LS-50 B.

Кристаллическая структура материалов изучалась методом рентгенофазового анализа, используя прибор Rigaku Ultima IV.

Измерения микротвердости по Виккерсу образцов проводилось на приборе ПМТ-3 (Россия) с погрешностью $\pm 5\%$. Рефрактометр ИРФ-454В2М (АО ЛОМО, Россия) был использован для измерений показателя преломления n_D стекол и стеклокристаллических материалов.

Результаты и обсуждение

В процессе ионного обмена ионы Ag^+ и K^+ диффундируют в поверхностные слои стекла. Часть ионов Ag^+ восстанавливается и формирует небольшие молекулярные кластеры Ag_n ($n < 5$) в диффузионном слое стекла [22]. Известно [1, 15, 16, 19, 22], что эти кластеры характеризуются наличием многочисленных полос люминесценции в видимой части спектра. Относительные интенсивности этих полос люминесценции зависят от концентрации и размеров кластеров серебра.

Рис. 1 демонстрирует спектры возбуждения люминесценции (а) и спектры эмиссии (б) образца №1 (табл. 1), подвергнутого ионообменной обработке. Наблюдаемые многочисленные полосы люминесценции в видимом спектральном диапазоне связаны с образованием в поверхностных слоях стекла молекулярных кластеров серебра Ag_n [1, 19, 22, 27]. Так, интенсивные полосы эмиссии с $\lambda_{\text{max}} = 560$ и ~ 605 нм могут быть приписаны эмиссии молекулярных кластеров Ag_3 [27]. Эксперименты показали, что изменения температуры (от 400°C до 500°C) и продолжительности ионообменной обработки влияют на относительные интенсивности пиков эмиссии и полос возбуждения люминесценции, но общий вид спектров сохранялся.

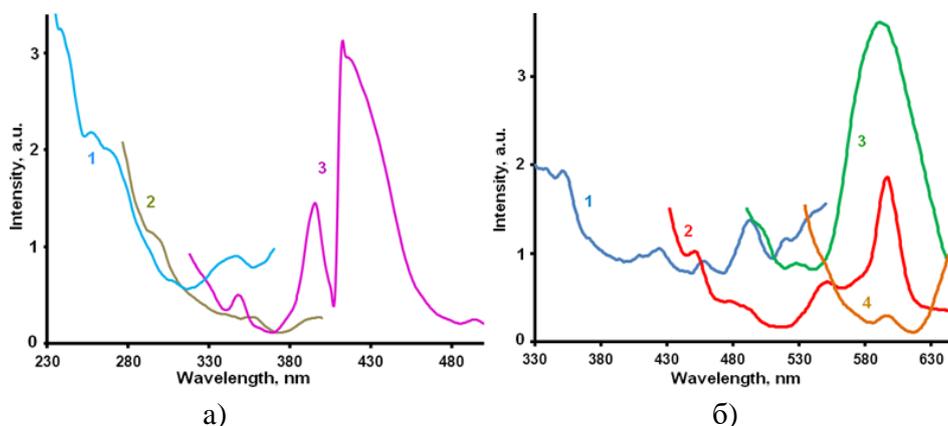


Рис. 1. а Спектры возбуждения люминесценции стекла, подвергнутого ионообменной обработке (образец 1). Длина волны эмиссии, нм: 400 (кривая 1); 490 (кривая 2); 590 (кривая 3).

Рис. 1. б Спектры фотолюминесценции стекла, подвергнутого ионообменной обработке (образец 1). Длина волны возбуждения люминесценции, нм: 300 (кривая 1); 400 (кривая 2); 420 (кривая 3); 500 (кривая 4).

Сопоставление рис. 1.а и рис. 1.б показывает, что в спектральном диапазоне $\lambda = 380 \div 430$ нм наблюдается перекрытие полосы эмиссии (кривая 1 ($\lambda_{\text{возб.}} = 300$ нм), рис. 1.б) и полосы возбуждения люминесценции (кривая 3 ($\lambda_{\text{эм.}} = 590$ нм, рис. 1.а)). Это позволяет предположить возможность передачи энергии возбуждения между молекулярными

кластерами серебра различного размера или процесса реабсорбции излучения. Маленькие молекулярные кластеры серебра Ag_n ($n < 5$), имеющие полосы поглощения в УФ диапазоне поглощают коротковолновое излучение (300 нм) и могут передать энергию большим по размеру кластерам серебра, которые излучают свет в желто-красной области спектра (590 нм).

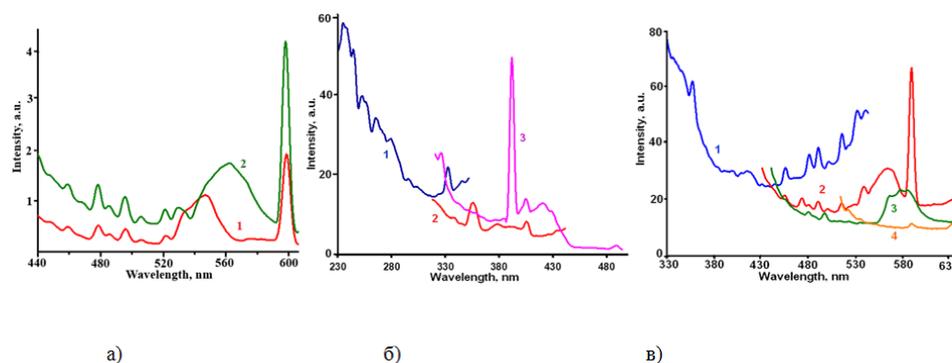


Рис.2.а.Спектры фотолюминесценции образцов 1 (кривая 1) и 2 (кривая 2). Длина волны возбуждения люминесценции 400 нм.

Рис.2.б. Спектры возбуждения люминесценции стекла, подвергнутого ионному обмену и последующему УФ облучению в течение 30 минут (образец 7). Длины волн эмиссии, нм: 400 (кривая 1); 490 (кривая 2); 590 (кривая 3).

Рис.2.в. Спектры эмиссии стекла, подвергнутого ионообменной обработке и УФ облучению в течение 30 минут (образец 7). Длина волны возбуждения люми-несценции, нм: 300 (кривая 1); 400 (кривая 2); 420 (кривая 3); 500 (кривая 4).

Рис. 2.а показывает влияние кратковременного УФ облучения на спектр эмиссии стекла, предварительно подвергнутого ионному обмену. Значительное увеличение интенсивности полос люминесценции (почти в 2 раза) наблюдалось в спектре стекла, подвергнутого ионному обмену, уже после УФ облучения в течение 3 мин (рис. 2.а). Этот факт позволяет предположить, что ионы Ag^+ расположены в ионообменном слое стекла близко друг от друга.

Рис. 2.а,б,в демонстрирует спектры возбуждения люминесценции (а) и эмиссии (б) подвергнутого ионному обмену образца №7 (табл. 1) после его УФ облучения. Сопоставление рис. 1 и рис. 2 показывает, что интенсивности всех пиков как в спектре возбуждения люминесценции, так и в спектре эмиссии сильно (более чем на порядок величины) выросли. Также, пики стали более резкими и их разрешение значительно увеличилось. Таким образом, УФ облучение стекла, модифицированного диффузией серебра, значительно увеличивает интенсивность его люминесценции за счет восстановления дополнительных количеств ионов Ag^+ с последующим образованием люминесцирующих молекулярных кластеров серебра.

Рис. 3 иллюстрирует влияние длительности УФ облучения на спектры люминесценции стекла, предварительно подвергнутого ионообменной обработке при 500 °С в течение 2 ч. Более длительное облучение уменьшает люминесценцию стекла в синем спектральном диапазоне (рис. 3.а) и увеличивает интенсивность люминесценции в красной области спектра (рис. 3.б).

Известно [27], что общей тенденцией является сдвиг полос люминесценции молекулярных кластеров серебра в длинноволновую часть спектра при увеличении их размеров. Таким образом, наблюдаемые изменения в спектрах люминесценции (сдвиг полос люминесценции в красную область спектра) может отражать увеличение размеров молекулярных кластеров серебра при увеличении длительности УФ облучения.

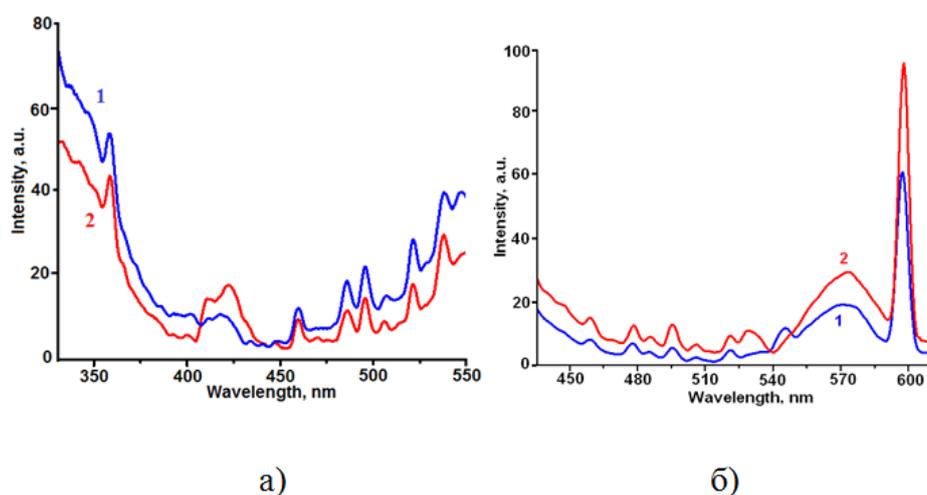


Рис. 3. Влияние продолжительности УФ облучения на спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{ex.}} = 300 \text{ нм}$ (а) и 400 нм (б)) стекла после ионообменной обработки при 500 °С в течение 2 ч. Длительность УФ облучения: 30 мин. (кривая 1), 60 мин (кривая 2).

Разница между интенсивностями фотолюминесценции облученных образцов №8 и №9 относительно мала по сравнению с различием между высокими интенсивности фотолюминесценции этих образцов и малой интенсивностью эмиссии необлученного образца №6. Дополнительное УФ облучение в течение 30 мин образца №7 слабо влияет на концентрацию молекулярных кластеров серебра, но несколько изменяет их распределение по размерам. Это позволяет предположить, что после УФ облучения в течение 30 мин восстановление ионов Ag^+ и образование кластеров Ag_n в облученных образцах практически завершено.

Процессы кристаллизации

После термообработки при 500 °C образцы сохраняют визуальную прозрачность. Однако, на рентгенограмме облученного образца №10 наблюдаются небольшие пики, которые могут быть приписаны петалито-подобной кристаллической фазе [25, 28] (петалит – $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) (рис. 4.а). Эта кристаллическая фаза часто проявляется в стеклокристаллических материалах системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [25, 28, 29]. Также, рис. 4.а показывает отсутствие каких-либо пиков на рентгенограмме необлученного образца №7. Наблюдаемое различие в рентгенограммах связано с более эффективным ускорением кристаллизации стекла соединениями серебра в облученном образце.

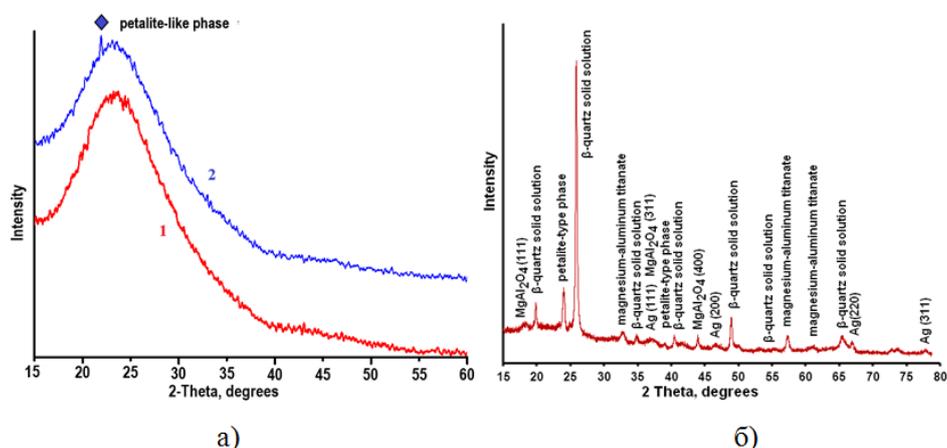


Рис. 4.а. Рентгенограммы образцов 7 (кривая 1) и 10 (кривая 2)

Рис. 4.б. Рентгенограмма образца 5

Кристаллизация стекла при 900 °C протекает быстро и образцы становятся опалесцирующими после термообработки при этой температуре. Рис. 4.б показывает рентгенограмму образца №5, на которой видны пики различных кристаллических фаз (шпинель MgAl_2O_4 ; твердый раствор со структурой β -кварца; магниево-алюминиевый титанат). Формирование этих кристаллических фаз в стеклокристаллических материалах системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в процессе кристаллизации материала соответствует ранее опубликованным данным, описанным в [25]. Также, следует отметить присутствие на рентгенограмме пиков металлических Ag наночастиц.

Рис. 5 демонстрирует спектры светоослабления исходного стекла (кривая 1) и образцов 7 (кривая 2) и 10 (кривая 3), подвергнутых термообработке при 600 °C. Оба образца сохраняют визуальную прозрач-

ность после термообработки. Однако уровень светоослабления, который определяется как поглощением света, так и его рассеянием увеличивается ($k \sim 0.3 \text{ см}^{-1}$) в обоих термообработанных образцах (кривые 2 и 3) по сравнению с исходным стеклом (кривая 1). Следовательно, основной вклад в увеличение светоослабления вносит рост рассеяния света, связанный с начавшимся протеканием в термообработанных образцах процессов кристаллизации.

Небольшие полосы поглощения света наночастицами Ag наблюдаются в спектре облученного образца 10 (рис. 5, кривая 3). Наличие двух небольших максимумов может быть связано с несферической формой сформировавшихся наночастиц серебра [30,31].

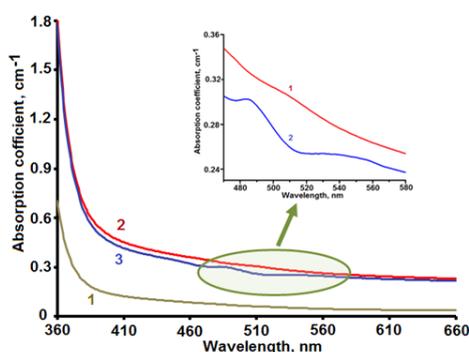


Рис.5. Спектры светоослабления исходного стекла (кривая 1) и образцов №7 (кривая 2) и №10 (кривая 3), подвергнутых термообработке при 600 °C.

Рис.5 показывает, что потери света в образце №7, не подвергнутому облучению, (кривая 2) значительно выше, чем потери света в исходном стекле (кривая 1). Это явление проявляется эффектом предкристаллизационных процессов, протекающих во внутренних слоях стекла, не содержащих серебра. В статье приведены результаты исследований фотостимулированных процессов кристаллизации в стеклах и стеклокристаллических материалах системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, модифицированных диффузией серебра. Стекло модифицировали ионообменной обработкой в солевом расплаве $\text{AgNO}_3/\text{KNO}_3$ при различных температурах, УФ-облучением и дополнительной одноступенчатой термической обработкой. Полученные материалы были исследованы методами оптической и люминесцентной спектроскопии, рефрактометрии, рентгенофазового анализа и измерениями микротвердости. Облучение стекол, подвергнутых ионообменной обработке, приводит к образованию и росту молекулярных кластеров и наночастиц серебра, которые играют роль центров кристаллизации и ускоряют кристаллизацию стекла в процессе его дополнительной термообработки. Экспериментально установлено влияние УФ облучения на показатель преломления и микротвердость прозрачных и опалесцирующих стекол

и стеклокристаллических материалов, полученных при дополнительной термообработке стекол, подвергнутых ионному обмену.

Спектры фотолюминесценции опалесцирующих образцов № 4 и № 5, подвергнутых термообработке при 900 °С приведены на рис. 6. Наблюдаемые интенсивности пиков эмиссии молекулярных кластеров серебра малы по сравнению с интенсивностью пиков, наблюдаемых в спектрах стекла до его кристаллизации (рис. 1-3). Рис. 6 показывает, что интенсивности пиков эмиссии немного выше в облученном УФ светом образце № 5, по сравнению и интенсивностью пиков в образце № 4, не подвергнутому облучению. Присутствие маленьких люминесцирующих молекулярных кластеров серебра в материалах, прокаленных при относительно высокой температуре (900 °С) может объясняться как высокой вязкостью стекла, так и формированием «диффузионного барьера», окружающего кластеры серебра и препятствующего их агрегации и росту [11].

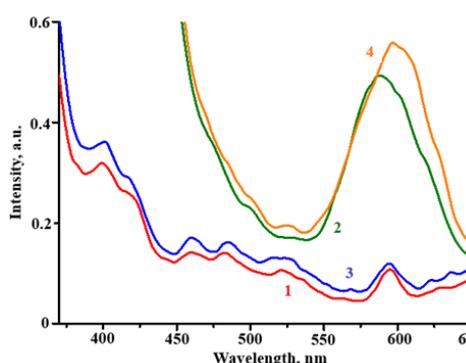


Рис. 6 Спектры фотолюминесценции образцов № 4 (кривые 1,2) и № 5 (кривые 3, 4). Длина волны возбуждения люминесценции, *нм*: 350 (кривые 1, 3); 420 (кривые 2, 4).

Выполненные эксперименты показали, что процесс кристаллизации заметно изменяет оптические и механические свойства стекол системы MgO-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂, модифицированных диффузией серебра. Результаты измерений микротвердости и показателя преломления образцов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Показатель преломления и микротвердость образцов стекла и ситаллов

Образец	Микротвердость, <i>МПа</i>	Показатель преломления <i>n_D</i>
4	832	1.6072
5	1038	1.6064
7	861	1.5786
10	977	1.5816
Исходное стекло	836	1.5908

Величины микротвердости всех образцов, подвергнутых ионному обмену с последующей термообработкой, выше, чем значение микротвердости исходного стекла. Это явление наблюдалось в [22] и могло быть связано как с изменением химического состава и кристаллической структуры материала в поверхностном слое материала, модифицированным ионным обменом, так и действием сформированных при этом внутренних напряжений.

Измерения показателя преломления и микротвердости показали значительное влияние УФ облучения на свойства образцов, предварительно подвергнутых ионному обмену. Предварительное УФ облучение образцов № 5 и № 10 существенно увеличивает их микротвердость по сравнению с необлученными образцами № 4 и № 7. Наблюдаемое явление может объясняться некоторым различием в кристаллической структуре облученных и необлученных образцов.

Показатель преломления предварительно облученного прозрачного образца 10 выше, чем показатель преломления необлученного прозрачного образца № 7, и разница в показателях преломления образцов достигает $3 \cdot 10^{-3}$. Маленькие кристаллы, имеющие петалито-подобную структуру, наблюдались на рентгенограмме образца № 10. Однако, их химический состав и показатель преломления неизвестны.

В отличие от прозрачных образцов, показатель преломления облученного опалесцирующего образца № 5 ниже, чем у необлученного образца № 4. В этих образцах разница в показателях преломления существенно меньше ($8 \cdot 10^{-4}$).

Физико-химические механизмы, определяющие наблюдаемые изменения показателя преломления требуют дополнительного детального исследования. Тем не менее, полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что стекло системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, модифицированное диффузией серебра, демонстрирует фоточувствительные свойства и может быть перспективно для различных оптических приложений.

Заключение

Исследования показали, что УФ облучение стимулирует рост молекулярных кластеров Ag_n ($n < 5$) и образование металлических Ag наночастиц в поверхностных слоях стекол и стеклокристаллических материалов системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, модифицированных диффузией серебра. Это существенно ускоряет кристаллизационные процессы в стекле при его дополнительной термообработке. УФ облучение существенно изменяет кристаллическую структуру, показатель пре-

ломления и микротвердость стеклокристаллических материалов системы $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$, модифицированных диффузией серебра.

Благодарность

Авторы признательны РФФИ за поддержку настоящего исследования согласно проекту № 20-53-05013 РФФИ и МОНКС КВОН РА.

ՖՈՏՈՍԻՄՈՒԼԱՑՎԱԾ ՊՐՈՑԵՄՆԵՐ $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐՈՒՄ ԵՎ ԱՊԱԿԵԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐՈՒՄ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ԱՐՄԱԹԻ ԴԻՖՈՒԶԻԱՅՈՎ

**Ս.Կ. ԵՎԱՏՐՈՊԵՎ, Դ.Վ. ԲՈՒԼԻԳԱ, Ա.Վ. ՇԱՇԿԻՆ, Կ.Վ. ԴՈՒԿԵԼՍԿԻ,
Վ.Լ. ՍՏՈՂՅԱՐՈՎԱ, Գ.Գ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ն.Բ. ԿՆՅԱԶՅԱՆ**

Հոդվածում ներկայացված են $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ համակարգի՝ արծաթի դիֆուզիայի միջոցով մոդիֆիկացված, ապակիների և ապակեբյուրեղային նյութերի ֆոտոստիմուլացված բյուրեղացման պրոցեսների ուսումնասիրության արդյունքները: Ապակիները մոդիֆիկացվել են իոնափոխանակային մշակմամբ $AgNO_3/KNO_3$ աղերի հալույթում տարբեր ջերմաստիճաններում, ՈՒՄ ճառագայթմամբ և լրացուցիչ մեկաստիճանային ջերմային մշակմամբ: Ստացված նյութերն ուսումնասիրվել են օպտիկական և լյումինեսցենտային սպեկտրասկոպիայի, ռեֆրակտոմետրիայի, ռենտգենաֆազային վերլուծության եղանակներով և միկրոկարծրության չափումներով: Իոնափոխանակման ենթարկված ապակիների ճառագայթումը հանգեցնում է մոլեկուլային կլաստերների և արծաթի նանոմասնիկների ձևավորման ու աճի, որոնք հանդես են գալիս որպես բյուրեղացման կենտրոններ և արագացնում են ապակու բյուրեղացումը նրա լրացուցիչ ջերմային մշակման ժամանակ: Փորձնականորեն հաստատվել է ՈՒՄ ճառագայթման ազդեցությունը թափանցիկ և օպալեսցենտային ապակիների և ապակեբյուրեղային նյութերի բեկման ցուցիչի և միկրոկարծրության վրա, որոնք ստացվել են իոնափոխանակության ենթարկված ապակիների լրացուցիչ ջերմային մշակմամբ:

PHOTOSTIMULATED PROCESSES IN GLASSES AND GLASS-CRYSTALLINE MATERIALS OF THE MgO-Al₂O₃-SiO₂ SYSTEM MODIFIED BY SILVER DIFFUSION

EVSTROPIEV S.K.^{1,2,3}, BULYGA D.V.^{1,3}, SHASHKIN A.V.³, DUKELSKY K.V.^{1,3},
STOLYAROVA V.L.^{4,5}, MANUKYAN G.G.⁶, KNYAZYAN N.B.⁶,

¹ITMO University, Saint Petersburg, Russia

²St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, Russia

³JSC "Research and Production Corporation S.I. Vavilova", Saint Petersburg, Russia

⁴St. Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

⁵Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia

⁶Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Armenia

The article presents the results of studies of photostimulated crystallization processes in glasses and glass-crystalline materials of the MgO-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ system modified by silver diffusion. The glass was modified by ion-exchange processing in AgNO₃/KNO₃ salt melt at different temperatures, UV irradiation and an additional one-step thermal treatment. Received materials were studied using optical and luminescent spectroscopy, refractometry, X-ray phase analysis and microhardness measurements. Irradiation of glasses subjected to ion-exchange treatment leads to the formation and growth of molecular clusters and silver nanoparticles, which play the role of crystallization centers and accelerate the crystallization of glass during its additional heat treatment. The effect of UV irradiation on the refractive index and microhardness of transparent and opalescent glasses and glass-crystalline materials obtained by additional heat treatment of glasses subjected to ion exchange has been experimentally established.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Sgibnev Y.M., Nikonorov N.V., Ignatiev A.I.* - High efficient luminescence of silver clusters in ion-exchanged antimony-doped photo-thermo-refractive glasses: influence of antimony content and heat treatment parameters // *J. Lumin.* 188, 2017, pp. 172-179.
- [2] *Glebov L.B.* - Photosensitive holographic glass – new approach to creation of high-power lasers // *Phys. Chem. Glasses-B*, 2007, v. 48, pp. 123-128.
- [3] *Berezhnoi A.I.* - Glass ceramics and photo-sitalls. 1970. Plenum Press. New York.
- [4] *Borelli N.F.* - Photosensitive glasses and glass ceramics. In: *Photosensitive glass and glass ceramics*. Ed. N.F. Borelli, CRC Press, 2016.
- [5] *Stokey S.D.* - Photosensitive Glass – a new photographic medium// *Int. Eng. Chem.*, 1949, v. 41, №4, pp. 856-861.
- [6] *Ivanov S.I., V. Dubrovin, Nikonorov N., Stolyarchuk M., Ignatiev A.* - Origin of refractive index change in photo-thermo-refractive glass // *J. Non-Cryst. Solids*, 2019, v. 521, p. 119496. <https://doi.org/10.1016/j.noncrysol.2019.119496>.
- [7] *Lumeau J., Zanotto E.D.* - A review of the photo-thermal mechanism and crystallization of photo-thermo-refractive (PTR) glass. *International Materials Reviews*. ASM International, 2017, v. 62, №6, pp. 348-366. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1264132>. hal-01528362.

- [8] *Krug P.A., Rogoian R.M., Albert J.* - Directly photoinscribed refractive index change and Bragg grating in Ohara WMS-15 glass ceramic// *Appl. Opt.*, 2009, v. 48, №18, pp. 3429-3437.
- [9] *Kim H., Choi S.* - Effect of Sb_2O_3 and raw materials on the crystallization of silver containing glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 2000, v. 41, №2, pp. 55-58.
- [10] *Thieme C., Vladislavova L., Thieme K., Patzig C., Höche T., Rüssel C.* - Noble metals Pt, Au, and Ag as nucleating agents in BaO/SrO/ZnO/SiO₂ glasses: formation of alloys and core-shell structures. *J. Mater. Sci.*, 2022, v. 57, pp. 6607-6618.
- [11] *Stoica M., G.N.B.M. de Macrdo, Rüssel C.* - Photo induced crystallization of CaF₂ from a Na₂O/K₂O/CaO/CaF₂/Al₂O₃/SiO₂ glass. *Opt. Mater. Express*, 2014, v. 4 (8), pp. 1574-1585. <https://doi.org/10.1364/OME.4.001574>.
- [12] *Enrichi F., Cattaruzza E., Finotto T., Riello P., Righini G., Trave E., Vorniero A.* - Ag-sensitized NIR-emitting Yb³⁺-doped glass ceramics // *Appl. Sci.*, 2020, v. 10, № 6, pp. 2184. <https://doi.org/10.330/app10062184>.
- [13] *Kim H., Choi S.* - Effect of Sb_2O_3 and raw materials on the crystallization of silver containing glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 2000, v. 41, № 2, pp. 55-58.
- [14] *Zanotto E.D.* - A bright future for glass ceramics. *Amer. Ceram. Soc. Bulletin*, 2010, v. 89, №8, pp. 19-27.
- [15] *Fedrico S., Harbich W., Buttet J.* - Optical response of Ag₂, Ag₃, Au₂, and Au₃ in argon matrices// *J. Chem. Phys.*, 1993, v. 99, pp. 5712-1717.
- [16] *Harbuch W., Fedrico S., Meyer F., Lindsay D.M., Lignieres J., Rivoal J.C., Kreisle D.* - Deposition of mass selected silver clusters in rare gas matrices// *J. Chem. Phys.*, 1990, v. 93, № 12, pp. 8535-8543.
- [17] *Berthier T., Fokin V.M., Zanotto E.D.* - New large grain, highly crystalline, transparent glass-ceramics// *J. Non-Cryst. Solids.*, 2008, v. 354, pp. 1721-1730. <https://doi.org/10.1016/j.noncrsol.2007.08.052>.
- [18] *Rüssel C., Bocker C., Stoica M., Thieme K., Keshavarzi A.* - News from glass crystallization// *J. Chem. Technol. Metallurgy*, 2015, v. 50, № 4, pp. 357-366.
- [19] *Yurchenko D.A., Evstropiev S.K., Shashkin A.V., Knyazyan N.B., Manukyan G.G., Stolyarova V.L.* - Modification of the MgO-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ glass by silver diffusion for the formation of luminescent molecular clusters // *Doklady Chem.*, 2021, v. 499, № 2, pp. 159-162. <https://doi.org/10.1134/S0012500821080048>.
- [20] *Beall G.H., Karstetter B.R., Ritter H.L.* - Crystallization and chemical strengthening of stuffed β -quartz glass-ceramics // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1967, v. 50, № 4, pp. 181-10. <https://doi.org/10.1111/j/1151-2916.1967.tb15077.x>
- [21] *G.H. Beall, M. Comte, M.J. Dejneka, P. Marques, P. Pradeau, C. Smith,* Ion-exchange in glass-ceramics// *Frontiers in Mater.*, 2016., v. 3, art. 41. <https://doi.org/10.3389/fmats.2016.00041>
- [22] *Evstropiev S.K., Yurchenko Y.A., Stolyarova V.L., Knyazyan N.B., Manukyan G.G., Shashkin A.V.* - Some features of the surface modification of MgO-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ glass and glass ceramics by Ag diffusion// *Ceram. Int.*, 2020 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.090>.
- [23] *Wange P., Höche T., Rüssel C., Schnapp J.-D.* -Microstructure-property relationship in high-strength MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ glass-ceramics. *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, v.298, pp. 137–145.
- [24] *Seidel S., Patzig C., Wisniewski W., Gawronski A., Hu Y., Höche T., Rüssel C.* - Characterizing the residual glass in a MgO/Al₂O₃/SiO₂/ZrO₂/Y₂O₃ glass ceramic// *Sci. Rep.*, 2016, v. 6, p. 34965. DOI: 10.1038/srep34965.
- [25] *Bortkevich A.V., Dymshits O.S., Zhilin A.A., Polushkin A.Yu., Tsenter M.Ya., Shashkin A.V., Golubkov V.V., B'en Vu-Bong, Li Keng-Khi, Pak Eng-Be* - Study of phase

- transformations in titanium-containing magnesium-aluminum silicate glasses and glass-ceramics for diffuse reflectors// *J. Opt. Technol.*, 2002, v. 69, №8, pp. 558-594.
- [26] *Evstropiev S.K., Vasilyev V.N., Nikonorov N.V., Kolobkova E.V., Volkova N.A., Boltenkov I.A.* - Photoactive ZnO nanosuspension for intensification organics contaminations decomposition// *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2018, v. 134, pp. 45-50. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.10.020>.
- [27] *Stolyarchuk M.V., Sidorov A.I.* - Electronic absorption spectra of neutral and charged silver molecular clusters//*Opt. Spectr.*, 2018, v. 125, № 3, 305-310.
- [28] *Feng G.-F., Zhou S.-F., Zhang S.-M., Yang H.-C., Qiu J.-R.* - Broadband infrared luminescence of Ni²⁺ in petalite-type transparent glass ceramics// *Chin. Phys. Lett.*, 2007, v. 24, №4, pp. 968-970.
- [29] *Buch A., Ish-Shalom M., Reisfeld R., Kiselev A., Greenberg E.* -Transparent glass ceramics: preparation, characterization and properties// *Mater. Sci. Eng.*, 1985, v. 71, pp. 383-389.
- [30] *Amendola V., Bakr O.M., Stellacci F.* - A study of the surface plasmon resonance of silver nanoparticles by the discrete dipole approximation method: effect of shape, size, structure, and assembly// *Plasmonics*, 2010, v. 5, pp. 85-97. <https://doi.org/10.1007/s11468-009-9120-4>.
- [31] *Krajczewski J., Kolaťaj K., Kudelski A.* - Plasmonic nanoparticles in chemical analysis// *RSC Adv.*, 2017, №7, pp. 17559-17576.