

# 硼硅酸盐玻璃中金属纳米颗粒的合成方法及研究进展

陈慧<sup>1,2</sup>, 孙青<sup>1</sup>, 张俭<sup>1</sup>, 严俊<sup>2</sup>, 盛嘉伟<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>浙江工业大学, 材料科学与工程学院, 浙江 杭州

<sup>2</sup>浙江工业大学, 温州科学技术研究院, 浙江 温州

Email: ch15314872755@163.com, \*jw-sheng@zjut.edu.cn

收稿日期: 2020年12月14日; 录用日期: 2021年1月12日; 发布日期: 2021年1月19日

## 摘要

金属纳米颗粒玻璃复合材料具有优越的非线性光学特性和与光通讯器件有良好的相容性等特点, 在光电子技术、信息、催化、能源和生物等领域有广泛的应用前景。本文综述了在硼硅酸盐玻璃中合成金属纳米颗粒的方法及研究进展, 并对今后金属纳米颗粒硼硅酸盐玻璃复合材料的发展方向和突破点进行了展望。

## 关键词

硼硅酸盐玻璃, 金属纳米颗粒, 合成方法, 发展趋势

# Research Progress and Synthesis of Metal Nanoparticles in Borosilicate Glass

Hui Chen<sup>1,2</sup>, Qing Sun<sup>1</sup>, Jian Zhang<sup>1</sup>, Jun Yan<sup>2</sup>, Jiawei Sheng<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou Zhejiang

<sup>2</sup>Wenzhou Institute of Science and Technology, Zhejiang University of Technology, Wenzhou Zhejiang

Email: ch15314872755@163.com, \*jw-sheng@zjut.edu.cn

Received: Dec. 14<sup>th</sup>, 2020; accepted: Jan. 12<sup>th</sup>, 2021; published: Jan. 19<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

Metallic nanoparticle glass composites have excellent nonlinear optical properties and good com-

\*通讯作者。

文章引用: 陈慧, 孙青, 张俭, 严俊, 盛嘉伟. 硼硅酸盐玻璃中金属纳米颗粒的合成方法及研究进展[J]. 自然科学, 2021, 9(1): 72-78. DOI: 10.12677/ojns.2021.91010

patibility with optical communication devices. They have a wide range of applications in optoelectronic technology, information, catalysis, energy and biology. In this paper, the methods and research progress of synthesizing metal nanoparticles in borosilicate glass were reviewed, and the development direction and breakthrough point of metal nanoparticles borosilicate glass composites in the future were prospected.

## Keywords

Borosilicate Glass, Metal Nanoparticles, Formation, Development Trend

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

在玻璃基质中引入金属纳米颗粒，在一定频率入射光照射下可使其表面产生等离子体共振效应，表现出独特的非线性光学特性[1] [2]，在光学器件如全光开关、远距离光通信、光存储、光限幅等及玻璃局部着色领域有很好的应用前景[3] [4] [5] [6]。同时分散在透明玻璃材料中的金属纳米颗粒在一定条件下能有效地增强量子点荧光，提高基于量子点的生物检测体系的灵敏度，满足生物检测领域高精度的需要，有望取代传统价格昂贵的生物探针成为痕量分析领域的新宠[7] [8]。随着近些年来高速光通信、光信息处理和高端智能制造的高速发展，对非线性光学材料的研究起到了很大的推动作用，为含金属纳米颗粒玻璃复合材料研究发展提供了良好的机遇。

研究发现，除了金属纳米颗粒的浓度、尺寸、形状分布、微结构、界面机构等会对含金属纳米颗粒玻璃复合材料的非线性光学性能产生影响[9]，玻璃基体也对这类材料的非线性光学性能有着较大的影响[10]，表1为几种非线性玻璃基体的特点。为充分利用含金属纳米颗粒玻璃复合材料的光学性能，解决玻璃材料在光学器件和生物检测领域的应用发展限制，具有许多优良性能的硼硅酸盐玻璃进入科研工作者的研究视野，是理想的金属纳米颗粒基材。

**Table 1.** Characteristics of several nonlinear glass materials

**表 1.** 几种非线性玻璃基体的特点

Glass materials	Characteristic
碲酸盐玻璃	较宽红外透过范围(一直到 6 $\mu\text{m}$ )；高折射率(大于 2.0)、高线性折射率且高绝缘常数；优异的三阶非线性光学性能( $\sim 10^{-12}$ esu)和超快光学响应，化学稳定性一般；热膨胀系数高，热稳定性较差。
铋酸盐玻璃	高折射率(约 1.9)，高非线性折射率且高绝缘常数；化学稳定性较碲酸盐玻璃和氟化物玻璃好，高的非线性折射率系数和超快的光响应速度。
氯化物玻璃	较高的红外透过范围；较差的声子能量(约为 400 $\text{cm}^{-1}$ )；化学稳定性和成玻璃性能差，制备条件苛刻，原料成本高。
硫系玻璃	良好的可见/红外透过区域(1.2~12 $\mu\text{m}$ )；高折射率；低声子能量；成玻璃性能较好，原料成本昂贵。
硼硅酸盐玻璃	较好的透光性能，优良的热学性能(热膨胀系数一般小于 $60 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ )，机械性能好，化学稳定性强，原料成本低，非线性折射率系数高，光响应速度快。

本文综述了在硼硅酸盐玻璃中合成金属纳米颗粒的方法及研究进展，重点介绍了熔融热处理法、离子注入法、溶胶-凝胶法、光热诱导法，对比了各种合成方法的优点和缺点，并对今后含金属纳米颗粒

硼硅酸盐玻璃复合材料的发展方向和突破点进行了展望。

## 2. 熔融热处理法

熔融热处理是在玻璃中制备金属纳米颗粒最为常用的方法,是先将基础玻璃配料与掺杂剂混合干燥,然后经高温熔铸淬火得到基础玻璃,再进行热处理,可通过调控热处理温度和时间来控制析出纳米颗粒的尺寸及分布。

Dousti M. [11]采用熔融热处理法制备出了含有银纳米粒子的  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂钠硼硅玻璃,研究了不同时间间隔的热处理对其光学性能得影响,发现热处理时间从 6 小时延长到 20 小时,球形银纳米粒子的尺寸从 8 nm 增加到 14 nm,可使  $\text{Sm}^{3+}$  掺杂钠硼硅玻璃的转换发光性能增强到原来的 5~12 倍。Lin G.等人[12]也研究了热处理条件对在硼硅酸盐玻璃中合成铅纳米颗粒的影响,发现在 450℃ 经 6 小时热处理后可获得平均尺寸约为 3.5 nm 的球形铅纳米颗粒,在 480℃ 经 6 小时热处理后平均尺寸可达到约 30 nm,随着热处理时间的延长或热处理温度的升高,纳米铅颗粒的平均尺寸越来越大。同时还注意到还原剂对合成铅纳米颗粒的影响,在热处理过程中,含有氧化锌的玻璃样品没有观察到颜色变化,而含有锌、铝、石墨等其他还原剂的玻璃样品的颜色均发生变化。

Zhang J.等人[13]使用熔融热处理法在 5.7Na<sub>2</sub>O-12.8B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-78.8SiO<sub>2</sub> (mol%)硼硅酸盐玻璃中合成铜纳米颗粒时,亦发现了还原剂(SnO)在热处理诱导的铜纳米颗粒的形成中起着重要作用,当 SnO 含量为 0.5% 时,硼硅酸盐玻璃中就可热诱导形成铜纳米团簇;当 SnO 含量为 1.5%时,吸收带最大。在 1.5%还原剂(SnO)添加下,通过 600℃ 热处理 60 分钟后在硼硅酸盐玻璃中能形成约 1.7 nm 铜纳米颗粒。铜原子的聚集根据热处理的温度升高而加速,在普通硅酸盐玻璃中通常在 500℃ 加热 60 分钟会产生金属纳米团簇 [14]。与普通硅酸盐玻璃相比,硼硅酸盐玻璃需要更高的热处理温度。这种差异可能是由于硼硅酸盐玻璃比普通玻璃具有更好的网络完整性和高致密度。

而 Wang Q.等人[15]尝试了用熔融热处理制备一种含有银纳米棒的硼硅酸盐偏振玻璃,可合成出长径比为 2:1~4:1,直径约为 20 nm 的银纳米棒,并研究了其偏振吸收光谱,银纳米棒的横向和纵向吸收峰分别接近 460 nm 和 720 nm,当激光脉冲的偏振方向平行于银纳米棒的长轴时,非线性吸收和非线性折射均可达到最大值;当激光脉冲的偏振方向垂直于银纳米棒的长轴时,能得到合适的单光子和双光子品质因数(FOM),  $W = 1.6$ ,  $T = 0.16$ , 满足所有光开关应用的要求(单光子  $\text{FOM}(W) > 1$ , 双光子  $\text{FOM}(T) < 1$ )。

虽然熔融热处理法能够制备大尺寸和各种形状的含金属纳米颗粒硼硅酸盐玻璃复合材料,制备过程比较简单,成本低廉,但前期基础玻璃熔铸需要在 1200℃~1500℃ 的高温下进行,高熔融温度及热处理下,硼硅酸盐玻璃易分相,导致金属纳米粒子的团聚,均匀性差、可控性及可靠性都不好,同时还还原剂的大量引入,会对玻璃基体的光学性造成较大的影响。

## 3. 离子注入法

离子注入法是采用高能离子束轰击玻璃,部分离子会射入玻璃表面层,并最终停留在玻璃中,通过控制离子种类、剂量和后续热处理等参数来使注入离子以纳米晶形式在玻璃表面和近表面层析出。

Malinský A.等人[16]就利用离子注入法在三种硅酸盐玻璃( $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ )中进行高能离子注入,研究了不同热处理温度和注入量的影响。发现在低和中等离子流注入的玻璃样品在长时间退火后表现出类似的行为,金纳米颗粒会玻璃衬底中进行无明显最大值的恒定浓度的重新分布。当以高离子注量注入时,在玻璃能观察到完全不同的金纳米颗粒深度分布,出现最大浓度值。用紫外-可见分光光度计测定金纳米颗粒的吸收峰,钠钙玻璃和铝硅玻璃的峰值强度相似,位于 532 nm,而硼硅酸盐玻璃与前两者不同,存在较低的峰值转移到 550 nm。

Husinsky W.等人[10]就利用离子注入法在四种不同结构的硅酸盐玻璃(GIL49、Glass B、BK7、Silica glass)中制备金纳米颗粒,并研究其非线性光学性能。发现玻璃的组成和结构会对金纳米颗粒的成核及其参数(如尺寸、形状和在玻璃基体中的分布)产生影响,进而对材料的非线性光学性能造成影响。其中BK7硼硅酸盐玻璃的双光子吸收系数最高,合成最大(6~25 nm)的非球形纳米颗粒。Blanka S.等人[17]也通过离子注入法探究了GIL49、Glass B、BK7、Silica glass四种硅酸盐玻璃合成金纳米颗粒,在相同的条件(600℃退火5 h)下退火,采用紫外-可见分光计和透射电镜对退火样品检测,发现Silica glass没有金纳米颗粒产生,另外三种玻璃中合成纳米颗粒的尺寸、形状以及浓度深度分布范围均不同,退火温度与玻璃的转变温度的差异越大,形成的纳米颗粒越小。证明金属纳米颗粒的形状、尺寸和分布受到玻璃的密度和退火温度的强烈影响。

虽然离子注入法过程比较简单,同时几乎可实现所有金属元素的注入,但易引起玻璃分相和产生杂相问题,其所用设备复杂、昂贵,目前有关离子注入在玻璃中析出纳米颗粒的研究也仅在日本、欧盟等少数几个著名实验室开展。

#### 4. 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是将半导体纳米颗粒原料或金属盐引入溶胶,制成干胶后进行热处理析出纳米颗粒,可通过热处理、包覆以及微孔掺杂来控制合成纳米颗粒大小。溶胶-凝胶法是上世纪年代发展起来的一种材料制备新方法,近年来在制备纳米复合材料发展较为成熟。为此许多科研工作者采用溶胶-凝胶法在硼硅酸盐玻璃中尝试各种金属纳米颗粒的制备。

Gao H.等人[18]利用溶胶-凝胶法结合气氛控制热处理在(5Na<sub>2</sub>O-20B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-75SiO<sub>2</sub>)钠硼硅玻璃中制备了直径范围为2.82~9.97 nm的球形金纳米颗粒。用Z扫描技术测定了玻璃的非线性光学性质,掺金纳米颗粒钠硼硅玻璃在单脉冲能量为1 μJ时可表现出饱和吸收和非线性折射,非线性吸收系数β为6.5 × 10<sup>-14</sup> m/w和非线性折射率γ为3.0 × 10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup>/w,其三阶非线性极化率为χ(3) = 1.7 × 10<sup>-14</sup> esu。

Xiang W.等人[19]采用溶胶-凝胶法结合气氛控制热处理尝试了在Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>玻璃进行非贵金属纳米铜的制备,通过XRD和TEM分析,在玻璃基体中发现了铜纳米颗粒,粒子平均尺寸约为18.8 nm。此外,用Z扫描法测定玻璃的非线性光学性质,χ(3)为6.4 × 10<sup>-14</sup> esu,具有良好的三阶非线性光学性质。同样Liu M.等[20]也利用溶胶-凝胶技术结合气氛控制热处理成功制备了纳米镍掺杂硼硅酸钠玻璃,发现随镍浓度的增加和H<sub>2</sub>还原时间的延长,纳米颗粒的平均粒径增大,在镍纳米粒子平均尺寸约为11.85 nm时,玻璃的三阶光学非线性极化率χ(3)高达5.51 × 10<sup>-12</sup> esu。

为探究双金属纳米颗粒对光学非线性的影响,Huang Y.等[21]使用溶胶-凝胶合成方法在5Na<sub>2</sub>O-20B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-75SiO<sub>2</sub>钠硼硅酸盐玻璃中制备出金-镍双金属纳米颗粒,对比在相同条件下制备的单金属纳米颗粒玻璃,发现金-镍双金属纳米颗粒玻璃的非线性光学吸收性有显著改善。Zhang Y.等人[22]也研究了嵌在硼硅酸盐玻璃中的金-铜双金属纳米颗粒的光学性质,发现金-铜双金属纳米颗粒是以固溶体的形式掺杂在玻璃中,复合材料的非线性光学性质对纳米颗粒尺寸依赖性显著增强,在一定范围内,随着双金属纳米粒子尺寸的增大,非线性极化率也随之增大。Xiang W.等[23]同样通过溶胶-凝胶法制备嵌有铜-镍双金属纳米颗粒结构的钠硼硅酸盐玻璃,利用Z扫描法测试发现合成的玻璃也表现出非线性行为。

溶胶-凝胶法工艺简单,过程可控,合成纳米粒子所需温度低,能在硼硅酸盐玻璃基体中合成纯度高和均匀性好的纳米颗粒,但制备多组分玻璃较难,有时还会产生其它产物,且制备周期比较长。

#### 5. 光热诱导法

熔融热处理法、溶胶-凝胶法等制备方法只能使纳米金属颗粒在整块玻璃或玻璃的表面/界面附近析



出,不具有空间选择性和有序性。近年来,在感光玻璃基础上发展起来的“光热诱导法”,在控制纳米颗粒的空间分布上有比较独特的优势[24][25][26]。光热诱导法是先熔制出掺杂了金属离子的基础玻璃,然后利用 X-射线、飞秒激光、紫外线等光辐照使金属离子还原,再在一定的温度下进行热处理,金属原子扩散聚集成金属纳米颗粒并激光聚焦处产生,进而得到纳米颗粒掺杂玻璃。图 1 是光辐射诱导玻璃内部微结构示意图。

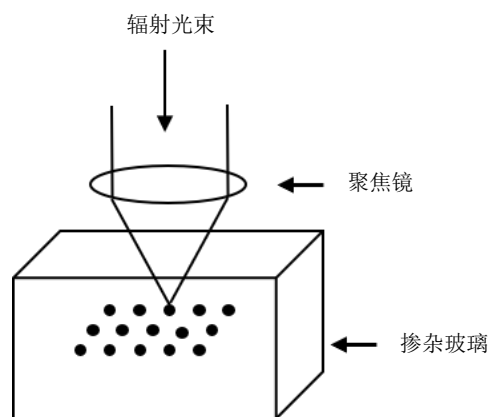


Figure 1. Schematic of radiation beam-induced microstructure inside glass

图 1. 光辐射诱导玻璃内部微结构示意图

Almeida J.等人[27]通过飞秒激光辐照与热处理相结合的方法,在硼硅酸盐玻璃体中合成铜金属纳米颗粒,通过 TEM 分析,在玻璃基体中发现平均尺寸约为 9 nm 铜纳米颗粒。并在研究扫描速度、脉冲能量和加热温度等不同实验条件对铜纳米颗粒形成影响的过程中,观察到铜纳米颗粒在微结构区域的底部优先生长,这是因为光束通过玻璃时产生的自聚焦效应[28]。Teng Y.等人[29]在研究飞秒激光照射下铜纳米粒子在硼硅酸盐玻璃内的三维可控沉淀时,也发现沉淀的铜纳米颗粒集中在激光影响区域的底部优先析出。而通过第二次飞秒激光照射,原先聚集铜纳米颗粒呈现红色的区域消失了,颜色的变化是由于铜纳米颗粒和超短激光脉冲之间的强相互作用而被分解成小尺寸的粒子或原子[21]。

Lin G.等[12]在热处理成功制备铅金属纳米颗粒玻璃复合材料的前提下,尝试通过飞秒激光辐照在硼硅酸盐玻璃内空间选择性析出铅纳米颗粒。所制备出的纳米复合材料具有良好的三阶非线性光学特性和超快响应时间,适用于制备超快光开关。

由于辐射光束的能量向晶格耗散所产生的热影响很小,可实现精细加工,并通过诱导多光子吸收等非线性光学反应实现对玻璃内部有空间选择性的修饰。通过改变辐射光束扫描功率密度和热处理温度控制纳米金属粒子的尺寸,可实现在一块玻璃样品上多色显示。

## 6. 发展

玻璃作为纳米结构体系的基材具有显著的非线性光学特性优势,近年来引起了研究者的广泛关注。与许多晶体或聚合物相比,玻璃作为基材更具优势,尤其是硼硅酸盐玻璃,具有较好网络完整性、高致密度和机械强度等诸多优良性能,是理想的纳米颗粒基材[30][31][32]。

目前已有众多研究者通过熔融热处理、离子注入、溶胶-凝胶、光热诱导等方法在硼硅酸盐玻璃中制备出金属纳米颗粒,但依旧存在纳米颗粒大小、分布不均匀,可控制备困难,以及生产工艺比较复杂且不成熟等问题,并且研究工作也主要集中于 Au、Ag、Cu 金属纳米颗粒的研究。在金属纳米颗粒硼硅

酸盐玻璃复合材料现有研究基础上, 可以考虑在以下方面突破:

1) 在硼硅酸盐玻璃中进行多形貌纳米金属的合成, 如纳米颗粒、纳米线、纳米板等形状的纳米金属, 探究纳米金属形貌维度上与非线性光学性能的关系, 获得具有更优良的三阶非线性光学性能复合材料。

2) 探寻多金属纳米团簇的合成, 金属纳米颗粒可由单一组分往多组分发展。

3) 优化现有制备纳米金属技术, 可针对具体金属纳米颗粒硼硅酸盐玻璃复合材料的特点来设计制备方法和进行制备方法的优化组合, 同时还应该努力探寻新的制备方法。

通过在硼硅酸盐玻璃中合成金属纳米颗粒的突破研究, 更能总结出具有意义的研究结果和规律, 从而应用到更多不同的玻璃基材中。

## 基金项目

浙江省自然科学基金(LY18E020014, LY18E020015); 温州市科技计划项目(G20180003, N20190008)。

## 参考文献

- [1] Shustova, O.V., Zhurikhina, V.V., Lipovskii, A.A. and Svirko, Y.P. (2016) Control of Glass-Metal Composite Optical Nonlinearity via Nanostructuring. *Plasmonics*, **11**, 581-585. <https://doi.org/10.1007/s11468-015-0084-2>
- [2] Han, L.Y., Yin, D.W., Xu, Q., Yang, X.Y., Gao, X.L., Lu, X., *et al.* (2016) Study on the Highly Transmitted Ag-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Glass Nanocomposite Material: Fabrication, Microstructure and Nonlinear Absorption Effects. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **49**, Article ID: 445307. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/44/445307>
- [3] Zhang, B., Sato, R., Oyoshi, K., Mamiya, H., Ohnuma, M. and Takeda, Y. (2019) Dispersion of Third-Order Susceptibility of Au Nanoparticles Fabricated by Ion Implantation. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section B, Beam Interactions with Materials and Atoms*, **447**, 38-42. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.03.049>
- [4] Mota-Santiago, P., Crespo-Sosa, A., Jiménez-Hernández, J., Silva-Pereyra, H.-G., Reyes-Esqueda, J.-A. and Oliver, A. (2012) Size Characterisation of Noble-Metal Nano-Crystals Formed in Sapphire by Ion Irradiation and Subsequent Thermal Annealing. *Applied Surface Science*, **259**, 574-581. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.06.114>
- [5] Won-in, K. and Dararutana P. (2012) Soda-Based Glass Fabricated from Thailand Quartz Sands Doped with Silver Compound. *Optical Materials*, **34**, 2108-2111. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.05.035>
- [6] Zhang, J. and Xiang, W. (2017) Sol-Gel Synthesis and Third-Order Nonlinear Optical Properties of Cu<sub>3.8</sub>Ni Nanoparticles Doped Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **462**, 17-22. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.02.005>
- [7] Viswambari, D.R., Doble, M. and Verma, R.S. (2015) Nanomaterials for Early Detection of Cancer Biomarker with Special Emphasis on Gold Nanoparticles in Immunoassays/Sensors. *Biosensors and Bioelectronics*, **68**, 688-698. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.01.066>
- [8] Bai, S., Li, Q., Zhang, H., Chen, X.X., Luo, S., Gong, H.M., *et al.* (2015) Large Third-Order Nonlinear Refractive Index Coefficient Based on Gold Nanoparticle Aggregate Films. *Applied Physics Letters*, **107**, Article ID: 141111. <https://doi.org/10.1063/1.4931759>
- [9] Lakshminarayana, P., Venkatram, N., Ji, W. and Xu, Q.-H. (2009) Optical-Limiting Properties of Oleylamine-Capped Gold Nanoparticles for both Femtosecond and Nanosecond Laser Pulses. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 2298-2303. <https://doi.org/10.1021/am900442u>
- [10] Husinsky, W., Ajami, A., Nekvindova, P., Svecova, B., Pesicka, J. and Janecek, M. (2012) Z-Scan Study of Nonlinear Absorption of Gold Nano-Particles Prepared by Ion Implantation in Various Types of Silicate Glasses. *Optics Communications*, **285**, 2729-2733. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2012.01.044>
- [11] Dousti, M.R. (2014) Plasmonic Effect of Silver Nanoparticles on the Upconversion Emissions of Sm<sup>3+</sup>-Doped Sodium-Borosilicate Glass. *Measurement*, **56**, 117-120. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2014.06.024>
- [12] Lin, G., Pan, H., Qiu, J. and Zhao, Q.Z. (2011) Nonlinear Optical Properties of Lead Nanocrystals Embedding Glass Induced by Thermal Treatment and Femtosecond Laser Irradiation. *Chemical Physics Letters*, **516**, 186-191. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.09.069>
- [13] Zhang, J. and Sheng, J.W. (2015) Copper Quantum Dots Formation in a Borosilicate Glass. *Journal of Nano Research*, **32**, 66-70. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.32.66>
- [14] Zhang, J. and Sheng, J.W. (2009) Formation and Optical Properties of Copper Nanoclusters in a Silicate Glass. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**, 3531-3534. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.02.032>

- [15] Wang, Q.Q., Han, J.B., Gong, H.M., Chen, D.-J., Zhao, X.-J., Feng, J.-Y. and Ren, J.-J. (2006) Linear and Nonlinear Optical Properties of Ag Nanowire Polarizing Glass. *Advanced Functional Materials*, **16**, 2405-2408. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600096>
- [16] Malinský, P., Macková, A., Bočan, J., Švecová, B. and Nekvindová, P. (2009) Au Implantation into Various Types of Silicate Glasses. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **267**, 1575-1578. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.01.161>
- [17] Svecova, B., Pavla, N., Stanislav, S., Vytýkacova, S., Mackova, A., Malinsky, P., et al. (2016) The Effect of Various Silicate-Glass Matrixes on Gold-Nanoparticle Formation. *Ceramics-Silikáty*, **61**, 52-58. <https://doi.org/10.13168/cs.2016.0060>
- [18] Gao, H., Xiang, W., Ma, X., Ma, L., Huang, Y., Ni, H., et al. (2015) Sol-Gel Synthesis and Third-Order Optical Nonlinearity of Au Nanoparticles Doped Monolithic Glass. *Gold Bulletin*, **48**, 153-159. <https://doi.org/10.1007/s13404-015-0173-1>
- [19] Xiang, W., Gao, H., Ma, L., Ma, X., Huang, Y., Pei, L., et al. (2015) Valence State Control and Third-Order Nonlinear Optical Properties of Copper Embedded in Sodium Borosilicate Glass. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 10162-10168. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00218>
- [20] Liu, M., Zhong, J., Ma, X., Huang, Y. and Xiang, W. (2019) Sodium Borosilicate Glass Doped with Ni Nanoparticles: Structure, Formation Mechanism and Nonlinear Optical Properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **522**, Article ID: 119560. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2019.119560>
- [21] Huang, Y., Xiang, W., Lin, S., Cao, R., Zhang, Y., Zhong, J., et al. (2017) The Synthesis of Bimetallic Gold Plus Nickel Nanoparticles Dispersed in a Glass Host and Behavior-Enhanced Optical Nonlinearities. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **459**, 142-149. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2017.01.007>
- [22] Zhang, Y., Jin, Y., He, M., Zhou, L., Xu, T., Yuan, R., et al. (2018) Optical Properties of Bimetallic Au-Cu Nanocrystals Embedded in Glass. *Materials Research Bulletin*, **98**, 94-102. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.10.009>
- [23] Huang, Y., Xiang, W., Yang, R., Yan, L. and Liang, X. (2017) Sol-Gel Derived Glass Nanocomposites Embedded with Phase-Controlled Cu-Ni Nanostructures and Their Optical Nonlinearities. *Materials Letters*, **189**, 184-187. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.12.014>
- [24] Teng, Y., Zhou, J., Luo, F., Lin, G. and Qiu, J. (2011) Controllable Space Selective Precipitation of Copper Nanoparticles in Borosilicate Glasses Using Ultrafast Laser Irradiation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **357**, 2380-2383. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2010.12.014>
- [25] Sheng, J.W., Chen, S., Zhang, J., Li, J. and Yu, J. (2009) UV-Light Irradiation Induced Copper Nanoclusters in a Silicate Glass. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**, 1119-1122. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.10.063>
- [26] 洪俊, 聂秋华, 王公平, 等. 金银纳米颗粒的制备和表征及其掺杂玻璃三阶非线性研究进展[J]. 武汉理工大学学报, 2007, 29(E01): 61-67.
- [27] Almeida, J.M.P., De Boni, L., Avansi, W., Ribeiro, C., Longo, E., Hernandez, A.C. and Mendonca, C.R. (2012) Generation of Copper Nanoparticles Induced by fs-Laser Irradiation in Borosilicate Glass. *Optics Express*, **20**, 15106-15113. <https://doi.org/10.1364/OE.20.015106>
- [28] Dai, Y., Yu, G., He, M., Yan, X. and Ma, G. (2011) High Repetition Rate Femtosecond Laser Irradiation-Induced Elements Redistribution in Ag-Doped Glass. *Applied Physics B*, **103**, 663-667. <https://doi.org/10.1007/s00340-010-4330-1>
- [29] Teng, Y., Qian, B., Jiang, N., Liu, Y., Luo, F., Ye, S., et al. (2010) Light and Heat Driven Precipitation of Copper Nanoparticles Inside Cu<sup>2+</sup>-Doped Borate Glasses. *Chemical Physics Letters*, **485**, 91-94. <https://doi.org/10.1016/j.cpllett.2009.12.010>
- [30] Abdel Wahab, E., Koubisy, M., Sayyed, M., Mahmoud, K.A., Zatsopin, A.F., Makhlof, S.A., et al. (2020) Novel Borosilicate Glass System: Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-SiO<sub>2</sub>-MnO<sub>2</sub>: Synthesis, Average Electronics Polarizability, Optical Basicity, and Gamma-Ray Shielding Features. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Article ID: 120509. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2020.120509>
- [31] Mhareb, M.H.A., Alajerami, Y.S.M., Sayyed, M.I., Dwaikat, N., Alqahtani, M., Alshahri, F., et al. (2020) Radiation Shielding, Structural, Physical, and Optical Properties for a Series of Borosilicate Glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **550**, Article ID: 120360. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2020.120360>
- [32] 陈慧, 孙青, 张俭, 等. 高硼硅玻璃材料结构及性能研究进展[J]. 自然科学, 2020, 8(6): 603-610. <https://doi.org/10.12677/OJNS.2020.86070>