

На правах рукописи



Михайлов Юрий Владимирович

**Фемтосекундная лазерная запись
двулучепреломляющих и люминесцирующих
микроструктур в нанопористых стеклах**

Специальность 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель

Федотов Сергей Сергеевич

кандидат химических наук, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов

Официальные оппоненты

Сысоев Валентин Константинович

доктор технических наук, АО «НПО Лавочкина», ведущий научный сотрудник

Баранчиков Александр Евгеньевич

кандидат химических наук, ФГБУ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья

Ведущая организация

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

Защита состоится «26» июня 2026 года в ___ часов ___ минут на заседании диссертационного совета 99.2.159.02 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по адресу: 125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, конференц-зал (ауд. 344)..

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева» и на сайте <https://diss.muctr.ru/author/1163/> и на официальном сайте ВАК.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
99.2.159.02, д. х. н., профессор



О.Б. Петрова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время одним из перспективных направлений надежного хранения данных становятся исследования и разработки по созданию носителей информации на основе стекол благодаря их технологичности и возможности получать в виде изделий различной формы и размеров, невысокой стоимости и совокупности физико-химических свойств, определяющих высокую механическую и химическую стойкость, термостойкость. Наиболее проработанным объектом является кварцевое стекло – рекордсмен в классе оксидных стекол по прочностным свойствам, на котором продемонстрировано многоуровневое кодирование в параметрах двулучепреломления. Под действием фемтосекундных (ФС) лазерных импульсов в объеме кварцевого стекла формируются двулучепреломляющие анизотропные микроструктуры, называемые нанорешетками.

Благодаря своей периодической структуре нанорешетки обладают двулучепреломлением формы, а величина оптической разности хода лучей (ОРХ) и направление медленной оси двулучепреломления могут контролироваться параметрами лазерного излучения при записи. Однако для кварцевых стекол при кодировании более 3 бит на воксел (область с изменяемыми при записи информации свойствами, хранящая один или несколько бит информации), возникают трудности считывания и декодирования информации, связанные с чувствительностью устройств считывания, что требует разработки специальных подходов. Стабильное формирование нанорешетки в кварцевом стекле обеспечивается десятком или даже сотней ФС импульсов, и эту проблему приходится решать с помощью использования модулированных по энергии гребенок лазерных импульсов.

С другой стороны, альтернативной возможностью ускорения записи может стать использование нанопористых стекол (НПС), в развитие которых огромный вклад внесла д.х.н. Т.В. Антропова (Филиал НИЦ «Курчатовский институт»-ПИЯФ-ИХС). Уже при трех импульсах ФС лазера в НПС формируются субмикронные полости эллиптического сечения. Получаемые полости по величине ОРХ не уступают нанорешеткам в кварцевом стекле, сохраняя стабильность при нагреве вплоть до 700 °С. При этом пористые стекла можно импрегнировать различными легирующими добавками.

НПС имеют множество других перспективных применений. При импрегнировании соединениями серебра данный материал интересен для использования в сенсорике, биотехнологиях и фотонике. Допирование ионами висмута открывает возможности использования НПС в качестве материала с широкополосной люминесценцией в ближней ИК-области, при этом уникальная поровая структура стекла позволяет добиться увеличения объемной концентрации допанта при сниженной кластеризации, что важно для повышения интенсивности сигнала люминесценции без эффектов концентрационного тушения.

Степень разработанности тематики.

К настоящему времени установлено, что нелинейность взаимодействия ФС импульсов со стеклом позволяет формировать в объеме материала микро- или наноструктуры, оптические свойства которых дают возможность закодировать несколько бит информации в одном вокселе, многократно увеличивая плотность записи данных.

В работах групп П.Г. Казанского (University of Southampton), Й. Шимоцумы (Kyoto University), В.Н. Сигаева и других было показано, что ориентация медленной оси двулучепреломления и величина ОРХ могут быть использованы как независимые параметры для кодирования информации, что легло в основу концепции так называемой 5D-оптической памяти, однако скорость записи данных остается низкой. При этом материалы на основе стекла значительно более устойчивы к внешним воздействиям – термическим, химическим, радиационным по сравнению с традиционными носителями информации, используемыми в современных решениях архивной памяти (SSD, HDD, CD, DVD и т.д.). Поэтому использование стекол открывает путь к практически неограниченному по времени хранению данных, в течение тысячелетий.

Активные разработки в области многомерной лазерной записи и хранения информации в объеме стекла проводятся многими известными компаниями (Microsoft, SPhotonix, Huawei и др.), однако исследования НПС остаются пока на начальном уровне, хотя возможность повышения скорости записи данных в них уже доказана, а способность НПС к импрегнированию различными люминесцирующими допантами открывает пути к увеличению плотности записи информации за счет люминесценции, но данные об этом в литературе пока отсутствуют.

Целью диссертационной работы является разработка функциональных материалов на основе НПС, импрегнированных люминесцентными центрами, и их лазерное модифицирование для применений в технологии оптической памяти и фотонике.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие **основные задачи**:

1. Разработка режима синтеза НПС из промышленного стекла марки ДВ-1, позволяющего достигнуть максимального светопропускания стекла в видимом диапазоне;

2. Установление влияния параметров поровой структуры НПС на возможность формирования двулучепреломляющих структур (вокселов) в объеме стекла;

3. Разработка методики импрегнирования НПС люминесцирующими добавками с целью получения функциональных материалов, оптические свойства которых позволяют реализовать многоуровневое кодирование данных;

4. Повышение плотности записи информации ФС лазерными импульсами за счет параллельного кодирования информации в люминесцентных и двулучепреломляющих свойствах лазерно-индуцированных структур;

5. Демонстрация возможности надежного считывания информации, записанной в легированном НПС и исследование возможности перезаписи информации за счет повторного воздействия ФС лазерными импульсами.

Научная новизна работы состоит в следующем:

Впервые установлено, что с повышением числа записывающих импульсов структура вокселов в НПС трансформируется от эллиптической полости к анизотропной нанорешетке.

Продемонстрирована возможность перезаписи вокселов в НПС. Установлено, что перезапись вокселов в объеме НПС под действием всего четырех ФС лазерных импульсов позволяет достигнуть той же величины оптической разности хода лучей, что и у исходного воксела.

Установлено, что в НПС, полученных «наводкой» ликвации в стекле ДВ-1 при температурах 500-600 °С и спекании в интервале 700-750 °С, возможно кодирование информации в параметрах двулучепреломления.

Продemonстрирована возможность совместного формирования люминесцирующих и двулучепреломляющих вокселей под действием ФС лазерного излучения в объеме НПС и предложен подход к независимому кодированию данных в параметрах люминесценции (один бит) и двулучепреломления (до трех бит), что позволило увеличить плотность записи до 4 бит на воксел.

Установлена критическая роль удельного объема пор в формировании двулучепреломляющих структур ФС лазером. Показано, что уменьшение пористости при высокотемпературной обработке приводит к снижению величины наведенного двулучепреломления и сужению энергетического окна записи, что напрямую связывает оптический отклик с параметрами наномасштабной структуры исходной матрицы.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в следующем:

Оптимизирована технология синтеза НПС для применений в качестве носителя оптической информации из промышленного стекла марки ДВ-1. Разработанная технология позволяет получать крупногабаритные заготовки (диаметром от 100 мм).

Разработана методика получения функционального материала на основе НПС за счет импрегнирования добавками, обладающими люминесцентными свойствами. При этом оптические свойства полученных прототипов носителей надежно гарантируют долговечность (более 1000 лет) и считывание информации, способствуя внедрению разработанных подходов в современные технологии оптической памяти.

Определены режимы лазерного воздействия для формирования вокселей, обладающих люминесцентными и двулучепреломляющими свойствами одновременно в объеме НПС и консолидированного кварцеидного стекла для практических применений в многоуровневом кодировании информации.

Разработана методика перезаписи двулучепреломляющих структур за счет повторного воздействия четырьмя ФС лазерными импульсами с измененной поляризацией лазерного пучка.

Основные защищаемые положения.

1. Методика получения НПС и функциональных материалов на его основе с высоким светопропусканием в видимой и ближней ИК области спектра.
2. Результаты исследования влияния температур наведения ликвации и спекания на параметры поровой структуры НПС.

3. Формирование структур под действием ФС лазерных импульсов, обладающих одновременно двулучепреломляющими и люминесцентными свойствами, и демонстрация их применения для кодирования и записи информации.

4. Результаты исследования процесса перезаписи двулучепреломляющих структур.

Степень достоверности результатов основана на применении известных физико-химических методов исследований, корректном использовании современного научного оборудования и обработки результатов, оценке воспроизводимости результатов.

Личный вклад автора заключается в постановке целей и задач исследования, проведении экспериментальной работы, анализе полученных результатов, а также написании текстов статей и докладов конференций.

Работа выполнена на базе Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева в рамках направления Стратегии НТР РФ № 71, при финансовой поддержке проекта РНФ №22-79-10231 «Новые подходы к созданию оптической памяти и элементов фотоники на основе лазерного микромодифицирования нанопористых стеклообразных сред».

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на шести международных и российских научных конференциях: XIII Всероссийской конференции с международным участием (Санкт-Петербург, Россия, 2024г.); Успехи в химии и химической технологии (Москва, Россия, 2024г.); XIX Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике (Иркутск, Россия, 2023г.); Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства. GlasSPSchool. (Санкт-Петербург, Россия, 2022г.); XVIII Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых (Санкт-Петербург, Россия, 2022г.); XIX Всероссийской конференции-конкурса студентов и аспирантов (Санкт-Петербург, Россия, 2021г.).

Публикации по теме диссертации. По теме диссертации автором опубликовано 10 научных работ: 3 статьи в журналах, индексируемых в международных базах цитирования Web of Science и Scopus, 1 статья в журнале перечня ВАК, тезисы 6 докладов на научных конференциях.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности. В соответствии с паспортом специальности 2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов в диссертационной работе рассмотрены проблемы и решены задачи, связанные с разработкой методики синтеза заготовок НПС, в том числе крупногабаритных. В частности, в диссертационной работе:

- разработана методика синтеза НПС для применений в качестве носителя оптической информации из промышленного стекла марки ДВ-1 (направление исследований п.2);

- синтезированы крупногабаритные заготовки НПС с диаметром от 100 мм и толщиной 6 мм (направление исследований п.2);

- разработана методика функционализации НПС за счет импрегнирования добавками, обладающими люминесцентными свойствами (направление исследований п.3).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, перечня сокращений, списка цитированной литературы и включающего 106 наименований. Работа изложена на 131 страницах текста, содержит 55 рисунков и 7 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели исследования и задачи диссертационной работы, изложена ее научная новизна, теоретическая значимость и практическая ценность, описаны объекты и методики исследований, указаны положения, выносимые на защиту, подтверждена достоверность результатов и предоставлена информация о личном вкладе автора, об апробации результатов, о публикациях по теме диссертации, о структуре и объеме диссертации.

В первой главе представлены данные о современных методах получения НПС и обобщены их свойства. Представлен обзор различных видов модификаций, которые могут возникать в объеме прозрачных диэлектриков под действием ФС лазерного излучения, в частности, в НПС. Приведены теоретические основы возникновения и механизмы образования лазерно-индуцируемых структур.

Рассмотрены вопросы импрегнирования НПС различными люминесцирующими допантами, придающими конечному функциональному материалу люминесцентные свойства и приведены сведения о возможных применениях таких материалов.

Во второй главе изложены методические основы синтеза НПС и функциональных материалов на их основе, методики импрегнирования и лазерного модифицирования полученных образцов, а также методы исследования, применяемые в данной работе.

Объектом исследования выбрано натриевоборосиликатное стекло марки ДВ-1, в котором была наведена ликвационная структура при температурах 500-600 °С в течение 72 ч, затем удалена нестойкая натриевооборотная фаза в растворе соляной кислоты при температуре 50 °С в течение 96 ч. Часть полученных образцов была исследована на возможности перезаписи, а также частичной и полной консолидации порового пространства. Другие образцы были импрегнированы различными люминесцирующими элементами. Для увеличения механической прочности конечного функционального материала было решено произвести спекание образцов, импрегнированных ионами самария. В дальнейшем полученные НПС и функциональные материалы на их основе были модифицированы ФС лазерным излучением.

В качестве источника ФС лазерных импульсов была использована лазерная установка производства компании Light Conversion Ltd. марки Pharos SP на основе кристалла KGW:Yb, синхронизированная с трехкоординатным столом производства компании Aerotech Inc. марки ABL1000.

Длина волны лазерного излучения составляла 1030 нм. Фокусировка ФС лазерного излучения в объем стекла осуществлялась при помощи объектива LCPLN50X IR с числовой апертурой 0,65. Энергия каждого импульса варьировалась от 20 до 300 нДж, при частоте следования импульсов 200 кГц, длительность импульсов при записи изменялась от 180 до 600 фс.

Исследования свойств полученных материалов и лазерно-индуцированных структур включают такие методы, как количественный анализ химического состава, оптическая и сканирующая электронная микроскопия, количественный анализ параметров двулучепреломления, определение характеристик пористой структуры, люминесцентная спектроскопия и определение уровня светопропускания. Данные

методы соответствуют современным подходам к изучению свойств материалов подобной природы и позволяют в полной мере и достоверно определить необходимые свойства.

В третьей главе приведены результаты исследований как свойств самих НПС и функциональных материалов на их основе, так и наноструктур, формирующихся в объеме образцов под действием ФС лазерного излучения, а также обсуждение полученных результатов.

В разделе 3.1 приведены данные о влиянии условий синтеза НПС на параметры его поровой структуры, светопропускание и формирование двулучепреломляющих структур. Анализ характера изотерм адсорбции азота (с применением уравнения БЭТ) позволил заключить, что поры в получаемом НПС обладают «бутылкообразной» формой. Данная форма может быть представлена в виде комбинации сферической и цилиндрической поры, соответствующих адсорбционной и десорбционной ветвям изотермы, соответственно. Увеличение температуры наведения ликвационной структуры в натриевоборосиликатном стекле с 500 до 580 °С приводит к увеличению размера пор и их удельного объема после травления (Рисунок 1 (б)).

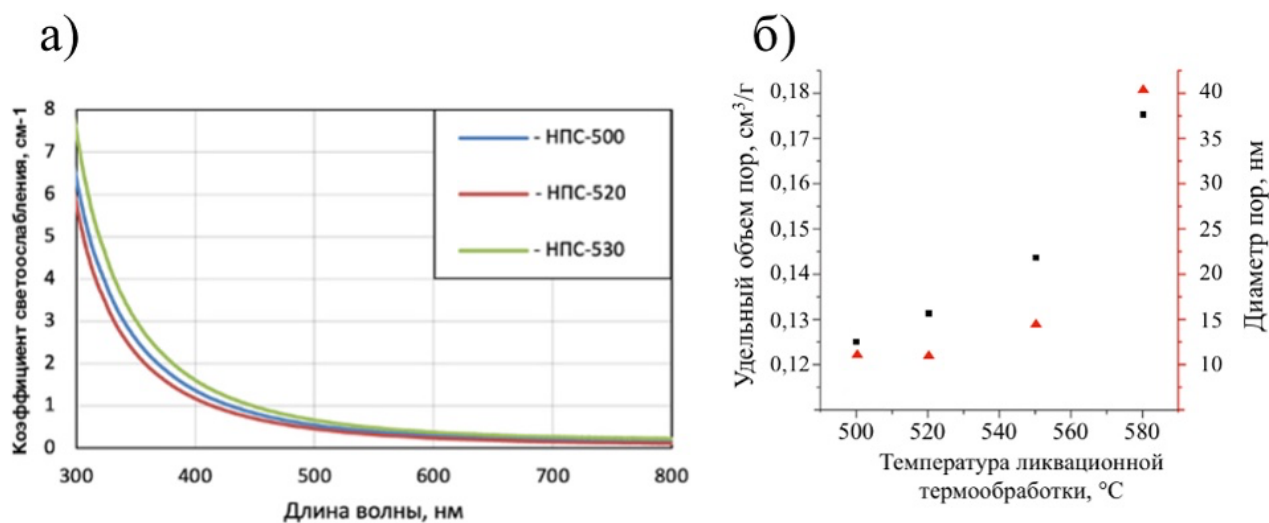


Рисунок 1 – а) Коэффициент светоослабления для образцов НПС, протравленных после наведения ликвации при температурах 500, 520 и 530 °С. б) Диаметр пор и удельный объем образцов нанопористых стекол, полученных при различной ликвационной термообработке

Найдена оптимальная температура ликвационной термообработки, составившая 520 °С, при которой наблюдается наибольшее светопропускание (не менее 95%) в видимой области спектра (Рисунок 1 (а)). Высокий уровень пропускания сохраняется

вплоть до 1300 нм, в связи с чем в дальнейшем для получения люминесцирующих функциональных материалов были выбраны элементы, обладающие люминесценцией в видимой и ближней ИК-области спектра. Разработанный режим синтеза НПС позволил изготовить крупногабаритные заготовки НПС, выполненные в формате дисков диаметром 100 мм и толщиной 6 мм. Выход годной продукции составил 100%, однако в силу малого объема выборки (получено 4 диска из 4 заготовок) можно лишь сделать осторожный вывод об улучшении процента выхода годных пластин большого размера в сравнении с данными, представленными в ОСТ 3-5692-84. Дальнейшая работа по синтезу крупногабаритных образцов НПС позволит точно установить диапазон процентов выхода изделий.

Проведение последующих термообработок дает дополнительную степень свободы для управления параметрами поровой структуры. В ходе эксперимента образцы пористого стекла подвергались термообработке в диапазоне температур от 700 до 775 °С в течение одного часа. В результате выдержки при 775 °С наблюдалась полная консолидация пор, а образец не обладал опалесценцией, характерной для пористых стекол, а также не пропитывался водой. Термообработка же в интервале 700-750 °С позволяет добиться изменения диаметра пор (Таблица 1).

Таблица 1 – Параметры пористости, полученные методом БЭТ, для образцов НПС при различной термообработке для консолидации

Температура консолидации, °С	Удельный объем пор, см ³ /г		Диаметр пор, нм	
	По кривой адсорбции	По кривой десорбции	По кривой адсорбции	По кривой десорбции
20	0,138	0,15	14,7	11,1
700	0,126	0,134	16,5	10,6
730	0,091	0,096	16,8	10,1
740	0,046	0,048	16,8	7,9

Для образцов, подвергнутых термообработке при 750 °С, измерение параметров поровой структуры оказалось невозможным в силу отсутствия проникновения азота в объем образца. Из характера зависимости, представленной в Таблице 1, в которой уменьшение диаметра горловины пор происходит быстрее, можно заключить, что при

температуре $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит переход от сквозной пористости к изолированной за счет схлопывания горловин пор. Данное свойство позволит получать образцы НПС, защищенных от взаимодействия пористого пространства с окружающей средой.

Далее было исследовано формирование двулучепреломляющих структур в объеме НПС. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии сформированных структур показало, что процессы, протекающие в НПС при модифицировании ФС лазерными импульсами, аналогичны процессам, происходящим в оксидных стеклах. Однако ввиду особой морфологии стекла, связанной с наличием высокоразвитой пористой структуры, данный материал минует процесс создания нанонеоднородностей, характерный для кварцевого стекла, и под действием первых нескольких импульсов формируется субмикронная полость, большая ось эллиптического сечения которой перпендикулярна плоскости поляризации лазерного излучения (Рисунок 2) вследствие эффекта ближнеполюсного усиления света.

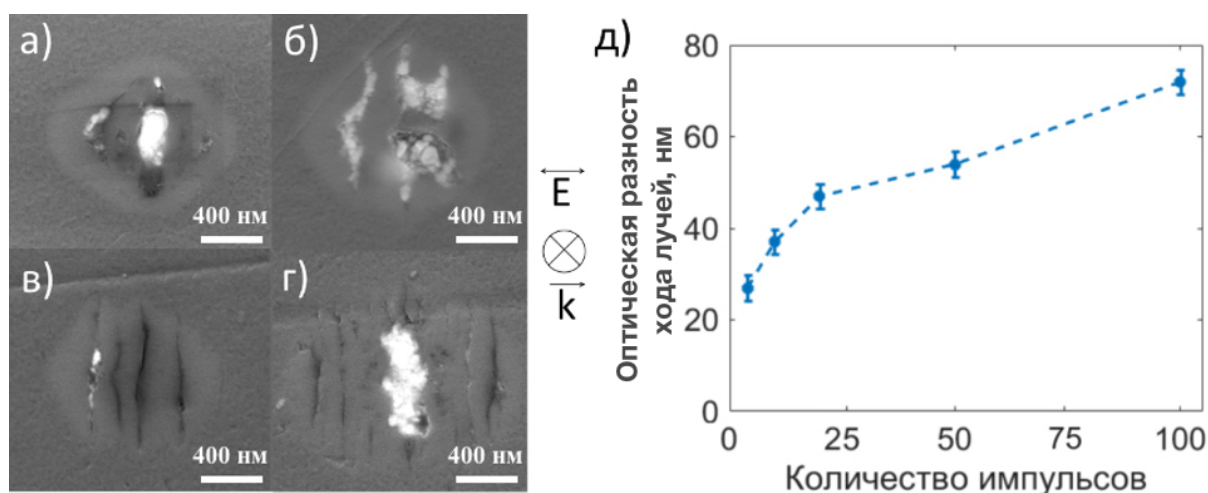


Рисунок 2 – Электронные микрофотографии записанных вокселей при энергии импульса

50 нДж и количестве импульсов: а) 4, б) 10, в) 50 и г) 100;

д) Зависимость оптической разности хода лучей от количества импульсов

Дальнейшее увеличение количества импульсов приводит к развитию полости в нанопериодическую структуру – нанорешетку, структура которой аналогична нанорешеткам, сформированным в непористом кварцевом стекле. Это позволяет значительно ускорить запись информации при использовании носителей из НПС.

Была исследована возможность перезаписи информации в объеме НПС. Процесс перезаписи информации в НПС требует идентичного количества импульсов, которое необходимо для создания исходного вокселя, причем для записи и перезаписи 4

импульсов достаточно для достижения уровня ОРХ, позволяющего надежно считывать информацию. Полученные результаты аналогичны для процесса формирования нанорешеток в кварцевом стекле, однако последнее требует на один-два порядка больше лазерных импульсов. Поэтому использование носителей из НПС позволяет значительно ускорить перезапись информации.

На образцах, ранее подвергнутых термообработкам при температурах от 700 до 775 °С, было изучено влияние параметров поровой структуры на формирование двулучепреломляющих вокселей (Рисунок 3).

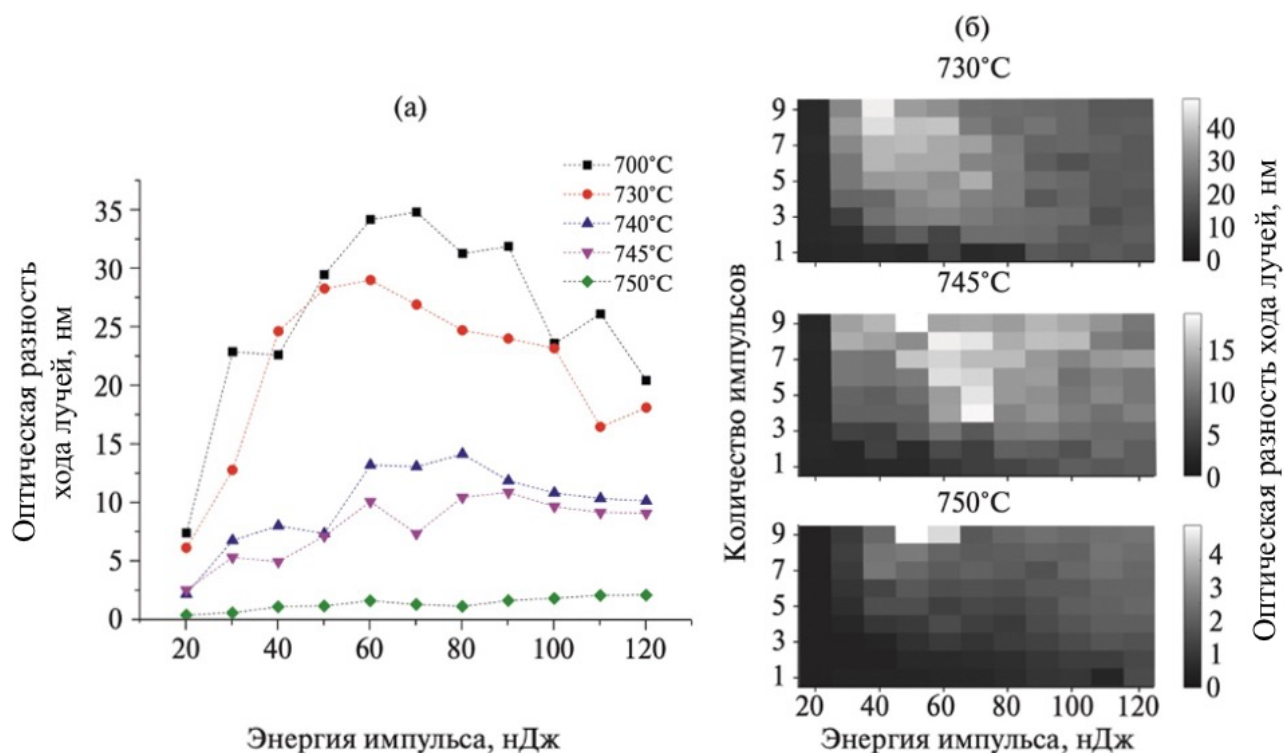


Рисунок 3 – Количественный анализ уровня оптической разности хода лучей вокселей, записанных на одинаковой глубине в образцах НПС после консолидации порового пространства при температурах 700-750 °С: а) график зависимости уровня оптической разности хода лучей от энергии при записи 3 импульсами; б) псевдоцветовые карты оптической разности хода лучей

Выявлено, что наиболее важным фактором, влияющим на возможность формирования двулучепреломляющих вокселей, является удельный объем, который изменяется со значительно большей скоростью в сравнении с диаметром пор при процессе консолидации порового пространства под действием температурной обработки. Данный вывод основан на наблюдении, что для НПС, термообработанных

при температурах 700 и 730 °С, диаметр пор практически одинаков, а ОРХ отличается на 20-30%, в то время как удельная поверхность отличается примерно на 30%.

В разделе 3.2 приведены результаты лазерного модифицирования функциональных материалов, полученных из НПС, пропитанных различными люминесцирующими допантами.

НПС, допированные ионами висмута, обладают оранжевой полосой люминесценции при возбуждении на 488 нм, которая усиливается в сформированных лазерным пучком треках. На рисунке 4 (а) приведены спектры излучения на выходе из волноводов, записанных в консолидированном при температуре 800°С в течение 1 часа в потоке аргона образце при накачке на длине волны 808 нм. Была детектирована широкая полоса люминесценции (ширина на полувысоте около 150 нм) в интервале 1200 – 1500 нм, характерная для висмутовых активных центров, ассоциированных с кремнием. Люминесценция висмута в инфракрасной области спектра связана с переходом $^3P_1 \rightarrow ^3P_0$ в ионах Bi^{3+} . Показано, что энергия лазерных импульсов 200 нДж позволяет увеличить изменение фазы у треков, записанных в НПС с висмутом, по сравнению с треками, записанными в нем до импрегнирования (Рисунок 4 (б)).

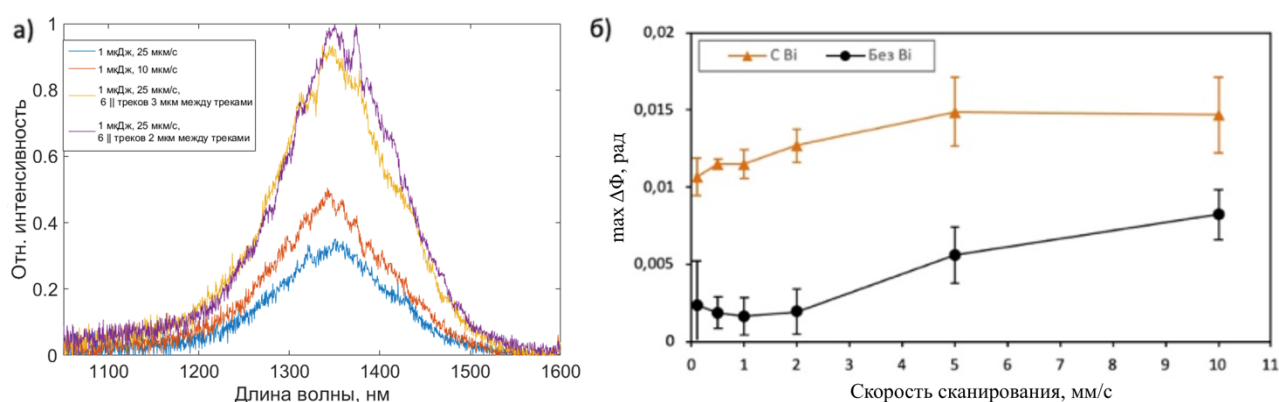


Рисунок 4 – а) Спектр излучения на выходе из волновода; б) зависимость максимального изменения фазы в треках от скорости сканирования

В ходе экспериментов по лазерному модифицированию НПС, импрегнированного ионами серебра, было выявлено, что одиночного лазерного импульса достаточно для формирования люминесцентного воксела, в котором выделяются нанокластеры серебра. При увеличении количества импульсов возникают условия для формирования двулучепреломляющих структур. Таким образом, информация может быть закодирована как в люминесценции (1 бит), так и в двулучепреломлении вокселов (до 3 бит) субмикронного размера со 100% и 99,86% точностью считывания,

соответственно (Рисунок 5). Этот новый метод кодирования информации позволяет надежно шифровать данные и открывает путь к развитию передовых оптических систем хранения данных.

Данный подход к записи информации не позволяет кодировать информацию в люминесценции и двулучепреломлении независимо. Дополнительно записанная при помощи данного метода информация в люминесцентных вокселях обладает низкой термостабильностью (не более 300 °С), а пористая матрица обладает меньшей механической прочностью в сравнении с носителями из кварцевого стекла.

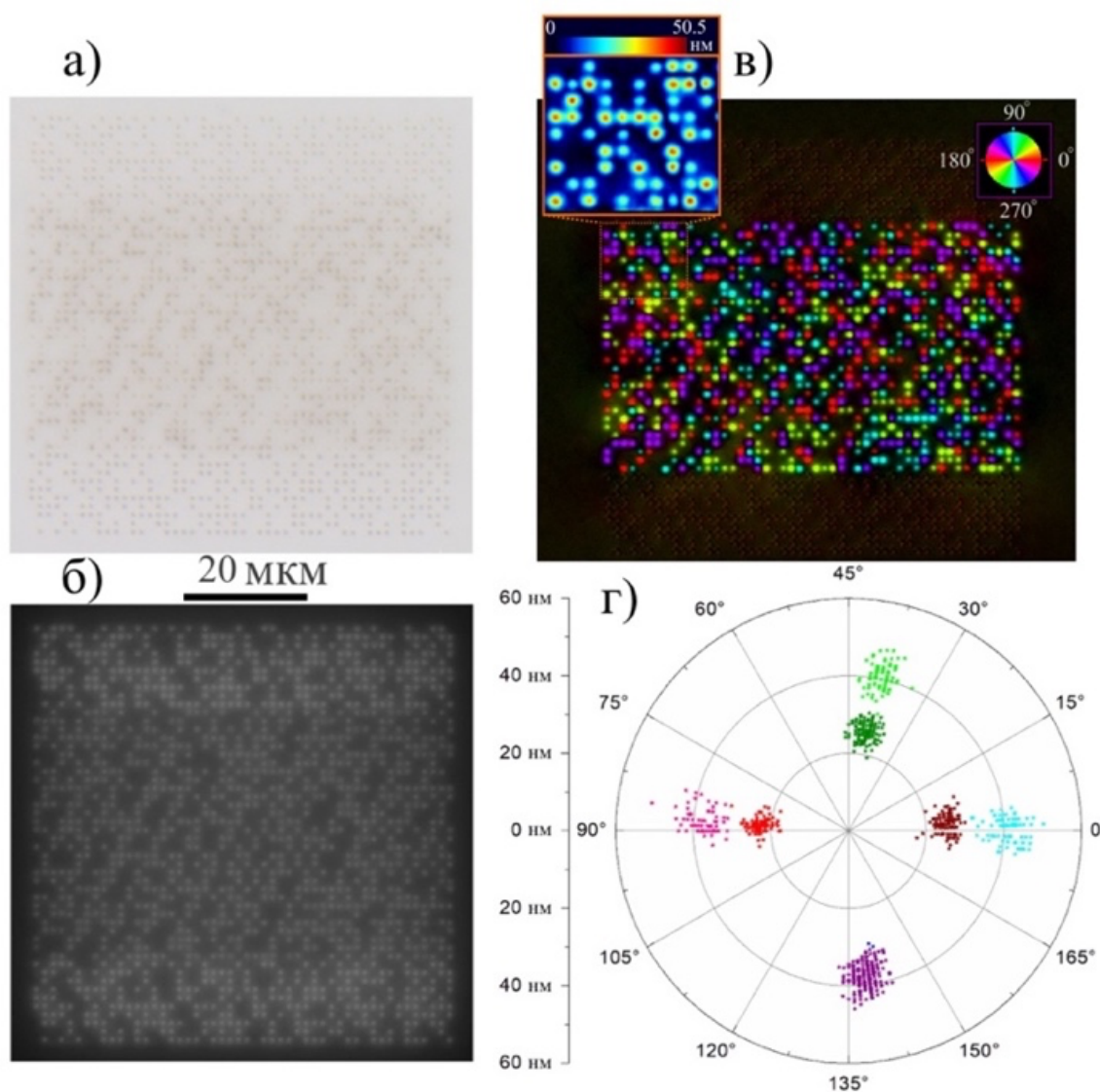


Рисунок 5 – Оптические микрофотографии вокселей, записанных в НПС, импрегнированном ионами серебра, полученные в режиме а) светлого поля; б) регистрации сигнала люминесценции; в) псевдоцветовые карты ориентации медленной оси и ОРХ (на вставках); г) полярная диаграмма ориентации медленной оси и ОРХ считанных вокселей

Для преодоления обозначенных недостатков было решено использовать в качестве активатора люминесценции ионы самария и ввести дополнительную стадию спекания. Далее проводились эксперименты по лазерному модифицированию консолидированного НПС, импрегнированного соединениями самария. Особенностью стекол, допированных самарием, является возможность изменять валентность ионов самария под действием лазерного излучения с Sm^{3+} на Sm^{2+} , что можно уверенно фиксировать на спектрах люминесценции. Одновременно в данных стеклах можно сформировать и двулучепреломляющие структуры, которые, однако, требуют большего количества лазерных импульсов по сравнению с НПС, не подвергшемся спеканию. Установлено, что уровень ОРХ вокселей зависит от длительности импульсов: чем больше длительность, тем меньше ОРХ. В то же время длительность импульса практически не влияет на возможность восстановления ионов самария. Это обеспечивает разделение при записи 2 битов информации, закодированных в ОРХ и люминесценцию.

С целью демонстрации возможности записи информации в сигнале люминесценции и параметрах двулучепреломления в стекле, допированном самарием, сформирован массив из 16 на 16 вокселей (Рисунок 6 (а)). Для записи массива использовался оптимизированный режим лазерной экспозиции, где энергия импульсов составляла 120 нДж, количество и длительность лазерных импульсов были выбраны в ряду соответственно: 70 и 180 фс, 2000 и 180 фс, 6000 и 600 фс, 20000 и 180 фс.

На рисунке 6 (в, г) продемонстрированы результаты считывания информации, которые подтверждают хорошую различимость вокселей с четырьмя различными ориентациями медленной оси и тремя уровнями ОРХ, что позволяет надежно считывать информацию и в перспективе позволит увеличить плотность записываемой информации в параметрах ориентации медленной оси и уровня ОРХ.

В ходе декодировки информации из карт сигнала люминесценции (Рисунок 7) для присвоения вокселу значения 0 или 1, в каждом вокселе было проанализировано максимальное значение интенсивности люминесценции для пиков, соответствующих ионам Sm^{3+} и Sm^{2+} . Для Sm^{3+} брали пик, лежащий в интервале $645\text{-}655\text{ см}^{-1}$, а для Sm^{2+} брали пик $675\text{-}685\text{ см}^{-1}$ (Рисунок 8 (б)).

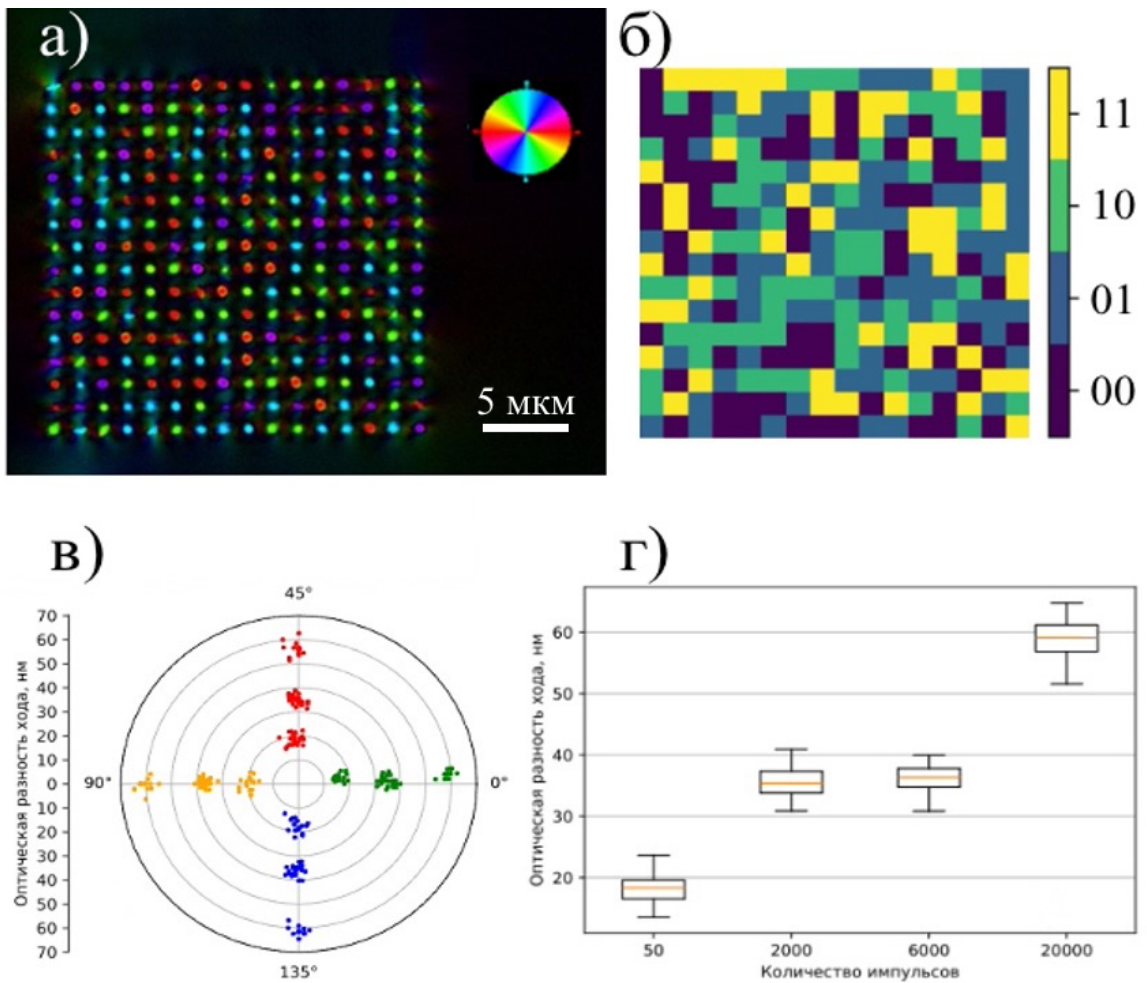


Рисунок 6 – а) Псевдоцветовые карты ориентации медленной оси двулучепреломления записанного кластера, расстояние между вокселями 1,5 мкм; б) Карта исходного кодирования информации в двулучепреломлении; в) Полярная диаграмма ориентации медленной оси и ОРХ; г) Диаграмма размаха максимальной ОРХ в вокселе в зависимости от режима записи

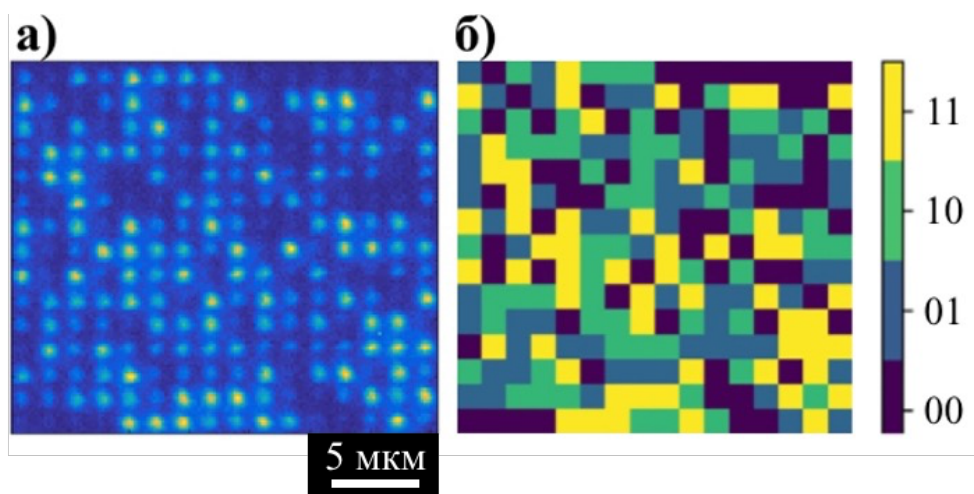


Рисунок 7 – а) Псевдоцветовые карты максимального сигнала люминесценции массива 16 на 16 вокселов с различной интенсивностью в зависимости от количества импульсов; б) Карта исходного кодирования информации

После нахождения максимального значения интенсивности люминесценции находили отношение максимумов Sm^{2+} и Sm^{3+} . В результате было построено распределение найденного отношения по всем вокселям (Рисунок 8 (а)), из которого видно, что по отношению пиков Sm^{3+} и Sm^{2+} все воксели уверенно можно разделить на две группы и присвоить каждому значение 0 или 1. Таким образом, продемонстрирована 6D-запись, где задействуется объем образца (3D), параметры двулучепреломления (ОРХ, ориентация медленной оси – 2D) и интенсивность полос люминесценции, соответствующих ионам Sm^{2+} и Sm^{3+} (1D).

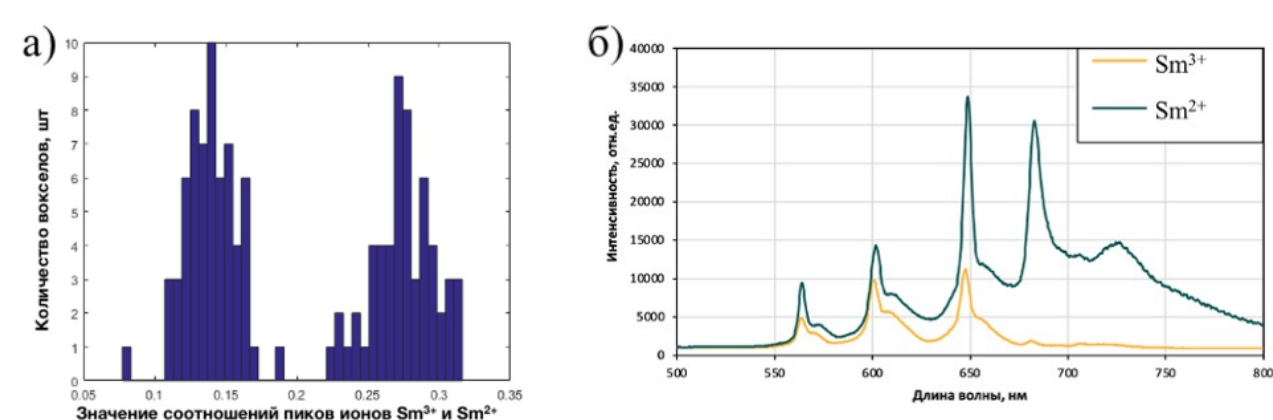


Рисунок 8 – а) Распределение соотношения интенсивностей полос люминесценции, соответствующих ионам Sm^{3+} и Sm^{2+} ($I_{\text{Sm}^{3+}}/I_{\text{Sm}^{2+}}$), по всем вокселям; б) Люминесценция вокселей, записанных 70 импульсами (Sm^{3+}) и 20000 импульсами (Sm^{2+})

Таким образом, была подтверждена надежность кодирования и записи как в параметрах двулучепреломления (Рисунок 6 (а)), так и в люминесценции (Рисунок 7 (а)), при этом термостабильность люминесцентных вокселей составляет не менее 400 °С в течение 1 ч, что обеспечивает оценочный срок хранения оптического носителя не менее 1000 лет. Точность декодирования информации в 100% можно визуально наблюдать при сравнении изображений фактически записанных вокселей на рисунках 6 (а) и 7 (а) с исходной кодировкой, представленной на рисунках 6 (б) и 7 (б), соответственно. Полученные результаты формируют основы для высокоскоростной 6D-записи информации и создания активных волноводных структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования. Были оптимизированы технология синтеза НПС из стекла ДВ-1, в том числе крупногабаритных, и методы импрегнирования НПС люминесцирующими добавками. Установлена возможность перезаписи двулучепреломляющих структур и динамика их развития с увеличением количества

лазерных импульсов. Показана перспективность импрегнирования НПС ионами серебра и самария для увеличения емкости оптических носителей за счет увеличения количества бит информации, записываемых в один воксел.

Выводы

1. Установлены оптимальные с точки зрения прозрачности в видимом диапазоне длин волн условия синтеза образцов НПС из промышленного стекла марки ДВ-1: наведение ликвационной структуры при температуре 520 °С в течение 72 ч с последующим травлением при температуре 50 °С в течение 96 ч в 3М растворе соляной кислоты. Неотъемлемой частью увеличения прозрачности является процесс механического удаления поверхностного слоя образца, который содержит в себе более крупные нанопоры и заметно влияет на равномерность распределения допанта в результате дальнейшего импрегнирования. Разработанная технология синтеза позволяет получать крупногабаритные образцы НПС диаметром от 100 мм и толщиной 6 мм с высоким процентом выхода продукции.

2. Методом адсорбции азота установлено, что полученное по оптимизированному режиму синтеза НПС имеет «бутылкообразные» поры со средним диаметром пор 10 нм. Объемная пористость составила порядка 25%, а удельная поверхность по кривой адсорбции 0.131 см³/г и по кривой десорбции 0.144 см³/г.

3. Наиболее важным фактором, влияющим на возможность формирования двулучепреломляющих вокселей, является удельный объем пор, который изменяется со значительно большей скоростью в сравнении с диаметром пор при консолидации порового пространства под действием температурной обработки. Уменьшение удельного объема пор приводит к снижению значений оптической разности хода лучей и сужению диапазона энергий ФС лазерных импульсов, в котором возможно формирование двулучепреломляющих вокселей.

4. Под действием первых двух ФС импульсов в НПС формируется субмикронная полость эллиптического сечения, большая ось которой перпендикулярна плоскости поляризации лазерного излучения вследствие эффекта ближнепольного усиления света. Дальнейшее увеличение количества импульсов до 5 приводит к развитию полости в нанопериодическую анизотропную структуру – нанорешетку. Это позволяет значительно ускорить запись информации при использовании носителей из НПС.

5. Процесс перезаписи информации в НПС требует столько же лазерных импульсов, сколько необходимо для создания исходного воксела, причем четырех импульсов достаточно для записи и перезаписи воксела, обладающего уровнем оптической разности хода лучей, позволяющим надежно считывать информацию.

6. В объеме нанопористого стекла, импрегнированного ионами серебра, информация может быть закодирована как в сигнале люминесценции, так и в двулучепреломлении вокселов субмикронного размера со 100% и 99,86% точностью считывания, соответственно. Данный метод кодирования информации позволяет реализовать дополнительное шифрование данных в параметрах двулучепреломления и открывает путь к развитию передовых оптических систем хранения данных.

7. В НПС, допированном ионами висмута, продемонстрирована возможность формирования люминесцирующих в оранжевой области спектра треков при накачке на 488 нм, причем для консолидированного образца впервые продемонстрирована лазерная запись волновода с люминесценцией в ближней ИК-области спектра при накачке на 808 нм. Это указывает на возможность создания активных волноводных усилителей оптического сигнала.

8. Установлена возможность сверхбыстрой одноимпульсной записи люминесцирующего воксела. Это показано на примере кварцеидного стекла, допированного ионами самария, при низком пороге энергии модифицирования – около 100 нДж, что открывает путь к высоким скоростям записи информации более 1 Мбит/с. Установлено, что информация может быть закодирована независимо как в сигнале люминесценции, так и в параметрах двулучепреломления вокселов субмикронного размера со 100% точностью считывания для обоих подходов к кодированию, что позволяет повысить плотность записи данных.

Перспективы дальнейшего исследования. Полученные результаты открывают новые направления в области хранения данных – это касается как дальнейшего увеличения плотности записи, так и увеличения скорости записи информации. Помимо этого, актуальными становятся вопросы герметизации поверхности НПС, увеличение эффективности формируемых волноводных структур для ИК-области спектра, исследование возможностей создания фазовых элементов на основе лазерно-индуцированного двулучепреломления.

БЛАГОДАРНОСТЬ АВТОРА

Автор выражает благодарность сотрудникам кафедры ХТСиС за готовность оказать содействие на каждом этапе подготовки диссертации, в особенности Липатьеву А.С. и Сигаеву В.Н. за неоценимую помощь в работе над диссертацией, а также Стопкину С.И., Липатьевой Т.О. и Зиятдиновой М.З. за помощь при выполнении экспериментов. Автор выражает благодарность ведущему инженеру ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева Иванову П.И. за выполнение исследований по определению пористости и химического состава образцов. Особую благодарность и искреннюю признательность автор выражает своему научному руководителю к.х.н. Федотову С.С.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, и в рецензируемых научных изданиях, включенных в международные базы цитирования Web of Science и Scopus

1. Lipatiev A.S. Silver-doped porous glass for advanced optical data storage based on ultrafast laser nanostructuring / Lipatiev A.S., Fedotov S.S., Lipatieva T.O., **Mikhailov Yu.V.**, Stopkin S.I., Lotarev S.V., Ivanov P.I., Sigaev V.N. // Microporous and Mesoporous Materials. – 2024. – Т. 369. – С. 113036. DOI: [10.1016/j.micromeso.2024.113036](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113036) (Q1 WoS, Scopus, V1 Белого списка)

2. Fedotov S.S. Effect of the pore structure of glass on the formation of birefringent regions under the effect of femtosecond laser pulses / Fedotov S.S., **Mikhailov Yu.V.**, Lipatiev A.S., Saifutyarov R.R., Lipatieva T.O., Ivanov P.I., Glebov I.S., Sigaev V.N. // Inorganic Materials. – 2024. – Т. 60. – № 11. – С. 1356-1361. DOI: [10.1134/S0020168525700104](https://doi.org/10.1134/S0020168525700104) [Федотов С.С. Влияние пористой структуры стекла на формирование двулучепреломляющих областей фемтосекундными лазерными импульсами / Федотов С.С., **Михайлов Ю.В.**, Липатьев А.С., Сайфутяров Р.Р., Липатьева Т.О., Иванов П.И., Глебов И.С., Сигаев В.Н. // Неорганические материалы. – 2024. – Т. 60. – № 7. – С. 869-875. DOI: [10.31857/S0002337X24070109](https://doi.org/10.31857/S0002337X24070109)] (Q4 WoS, Scopus, V1 Белого списка)

3. **Mikhailov Yu.V.** Laser formation of luminescent tracks in the bulk of bismuth-doped nanoporous glass / **Mikhailov Yu.V.**, Lipatiev A.S., Lipatieva T.O., Fedotov S.S.,

Ziyatdinova M.Z., Ivanov P.I., Sigaev V.N. // Glass and Ceramics. – 2023. – Т. 80. – № 5-6. – С. 223-226. DOI: [10.1007/s10717-023-00588-4](https://doi.org/10.1007/s10717-023-00588-4) [**Михайлов Ю.В.** Лазерное формирование люминесцирующих треков в объеме нанопористого стекла, допированного висмутом / **Михайлов Ю.В.**, Липатьев А.С., Липатьева Т.О., Федотов С.С., Зиятдинова М.З., Иванов П.И., Сигаев В.Н. // Стекло и керамика. – 2023. – Т. 96. – № 6 (1146). – С. 15-21. DOI: [10.14489/glc.2023.06.pp.015-021](https://doi.org/10.14489/glc.2023.06.pp.015-021)] (*Q4 WoS, Scopus, VI Белого списка*)

4. Fedotov S.S. Fabrication of nanogratings and rewriting of birefringent structures in nanoporous glass / Fedotov S.S., Lipatiev A.S., Lipatieva T.O., **Mikhailov Yu.V.**, Lotarev S.V., Glebov I.S., Sigaev V.N. // Inorganic Materials. 2023. Т. 59. № 6. С. 649-653. DOI: [10.1134/s0020168523060067](https://doi.org/10.1134/s0020168523060067) [Федотов С.С. Формирование нанорешеток и перезапись двулучепреломляющих структур в нанопористом стекле / Федотов С.С., Липатьев А.С., Липатьева Т.О., **Михайлов Ю.В.**, Лотарев С.В., Глебов И.С., Сигаев В.Н. // Неорганические материалы. – 2023. – Т. 59. – № 6. – С. 677-681. DOI: [10.31857/S0002337X23060155](https://doi.org/10.31857/S0002337X23060155)] (*Q4 WoS, Scopus, VI Белого списка*)

Избранные публикации в сборниках материалов конференций

1. **Михайлов Ю.В.** Лазерная запись люминесцирующих и двулучепреломляющих структур в кварцoidных стеклах, легированных самарием / **Михайлов Ю.В.**, Липатьев А.С., Зиятдинова М.З., Стопкин С.И., Федотов С.С., Липатьева Т.О., Глебов И.С., Сигаев В.Н. // В книге: Химия твёрдого тела и функциональные материалы 2024. Тезисы докладов XIII Всероссийской конференции с международным участием. Санкт-Петербург. – 2024. – С. 473. (РИНЦ)

2. **Михайлов Ю.В.** Фемтосекундная лазерная запись в спеченных пористых стеклах, допированных ионами самария / **Михайлов Ю.В.**, Липатьев А.С., Зиятдинова М.З., Стопкин С.И., Федотов С.С., Липатьева Т.О., Глебов И.С., Сигаев В.Н. // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38. – № 7 (286). – С. 113-115. (РИНЦ)

3. **Михайлов Ю.В.** Лазерное формирование люминесцирующих центров в объеме нанопористого стекла, допированного висмутом / **Михайлов Ю.В.**, Липатьева Т.О., Федотов С.С., Зиятдинова М.З., Глебов И.С., Сигаев В.Н., Липатьев А.С. // В книге: Материалы XIX Международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике. Иркутск. – 2023. – С. 144. (РИНЦ)

4. Стопкин С.И. Исследование структуры модификаций, записанных в нанопористых силикатных стеклах фемтосекундным лазером / Стопкин С.И., Федотов

С.С., Липатьев А.С., **Михайлов Ю.В.**, Михайлов А.А., Липатьева Т.О., Лотарев С.В., Сигаев В.Н., Сайфутяров Р.Р. // В книге: Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства. Glasspschool. Сборник тезисов Научной школы-конференции с международным участием для молодых учёных. Санкт-Петербург. – 2022. – С. 139-140. (РИНЦ)

5. **Михайлов Ю.В.** Структурные особенности нанопористых стекол после высокотемпературного спекания / **Михайлов Ю.В.** // В книге: актуальные проблемы недропользования. Тезисы докладов XVIII Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых. Санкт-Петербург. – 2022. – С. 258-261. (РИНЦ)

6. **Михайлов Ю.В.** Химическая постобработка нанопористого стекла для минимизации содержания остаточного бора / **Михайлов Ю.В.** // В книге: Актуальные проблемы недропользования. Тезисы докладов XIX Всероссийской конференции-конкурса студентов и аспирантов. Санкт-Петербург. – 2021. – С. 126-129. (РИНЦ)