

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Липатьева Татьяна Олеговна

**Формирование под действием лазерного
излучения волноводных структур в стеклах
и исследование их оптических характеристик**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата

химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук, профессор
Сигаев Владимир Николаевич

Москва - 2016 год

Содержание

Введение.....	5
1 Обзор литературы.....	7
1.1 Особенности составов стекол для локальной лазерной кристаллизации.....	7
1.1.1. Система $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ как объект для лазерной кристаллизации.....	9
1.1.2 Система $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ как объект для лазерной кристаллизации.....	15
1.2 Формирование волноводных каналов и нелинейно-оптических кристаллических линий в стеклах.....	18
1.3 Влияние условий лазерного воздействия на характер получаемых структур.....	25
1.4 Описание процесса кристаллизации стекол под действием лазерного излучения.....	37
1.5 Возможности применения локального лазерного модифицирования стекла.....	42
Выводы из обзора литературы.....	45
2 Методическая часть.....	48
2.1 Обоснование выбора основных объектов и направлений исследований.....	48
2.2 Подготовка образцов.....	49
2.3 Использование лазера на парах меди КУЛОН-10Cu-M.....	52
2.4 Система подогрева образцов для работы с лазером на парах меди.....	54
2.5 Использование фемтосекундного лазера.....	54
2.6 Система подогрева образцов для работы с фемтосекундным лазером.....	58
2.7 Методы исследования.....	59
2.7.1 Дифференциально-термический анализ.....	60
2.7.2 Рентгенофазовый анализ.....	61

2.7.3	Оптическая спектроскопия	61
2.7.4	Оптическая микроскопия	62
2.7.5	Количественный микроанализ двулучепреломления	63
2.7.6	Спектроскопия комбинационного рассеяния света.....	64
2.7.7	Атомно-силовая микроскопия	65
2.7.8	ИК-спектроскопия.....	66
2.7.9	Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	66
2.7.10	Измерение теплопроводности стекол	66
2.7.11	Измерение оптических потерь.....	67
2.7.12	Исследование спектрального состава излучения на выходе из волновода.....	69
2.7.13	Методика регистрации интерференционной картины для анализа модового состава излучения на выходе из волновода	71
2.7.14	Сканирующая электронная микроскопия	72
2.7.15	Количественная фазовая микроскопия.....	73
3	Результаты исследований и их анализ	74
3.1	Исследование структуры и состава однородных стекол систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ (здесь ЯМР, РФА, ИК, КР)	74
3.2	Исследование кристаллизационных, теплофизических и оптических свойств исходных стекол систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$..	80
3.3	Кристаллизация литиевоборогерманатного стекла термообработкой в печи.....	86
3.4	Лазерная кристаллизация стекол систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$	90
3.4.1	Модифицирование литиевоборогерманатных стекол изучением лазера на парах меди на длинах волн видимого диапазона	90
3.4.2	Модифицирование стекол излучением лазера на парах меди на суммарной частоте в ультрафиолетовой области	98
3.4.3	Кристаллизация стекол фемтосекундным лазером.....	104
3.4.3.1	Поиск условий образования кристаллической затравки... ..	104

3.4.3.2 Условия образования кристаллических каналов	113
3.4.3.2.1 Влияние мощности лазерного пучка	113
3.4.3.2.2 Влияние частоты следования импульсов.....	118
3.4.3.2.3 Влияние поляризации лазерного пучка	122
3.4.3.2.4 Влияние длительности лазерного импульса.....	127
3.4.3.2.5 Влияние скорости и направления перемещения лазерного пучка.....	128
3.4.3.2.6 Влияние глубины фокусировки	131
3.4.3.2.7 Влияние температуры дополнительного нагрева образцов	133
3.4.3.2.8 Режимы, позволяющие формировать высокооднородные кристаллические каналы.....	135
3.4.3.2.9 Влияние геометрии лазерного пучка.....	138
3.4.4 Рекомендации к качеству стекол для формирования кристаллических волноводов пучком фемтосекундного лазера ...	152
Выводы	155
Список использованных источников	158

Введение

Развитие информационных технологий последних лет вызвало повышенный интерес к разработке устройств интегральной оптики и созданию нового поколения помехозащищенных энергоэффективных миниатюрных устройств обработки информации. Даже частичная замена существующих в настоящее время электрических компонентов, применяемых для передачи и обработки цифровой информации, позволит значительно увеличить быстродействие конечных изделий при снижении их габаритов и энергопотребления. Весьма актуальной задачей является разработка интегральных оптических схем и интегральных лазерных источников для миниатюризации, удешевления и повышения надежности широкого спектра волоконных датчиков температуры, механических напряжений, оптических систем мониторинга окружающей среды, биологических сред и т.д.

К ключевым элементам интегральной оптики, позволяющим передавать и преобразовывать световой сигнал и управлять его характеристиками, относятся активные и пассивные волноводы, волноводные оптические фильтры, переключатели, разветвители и коннекторы. В основе их работы лежит волноводный эффект, возникающий при увеличении показателя преломления в сердцевине волновода по сравнению с оболочкой. Одним из наиболее перспективных типов сред для формирования каналов с требуемым профилем показателя преломления являются оксидные стекла, к существенным преимуществам которых относится возможность синтеза в больших объемах и формования с последующей механической обработкой и получением деталей сложной формы и практически любых размеров. Для создания устройств интегральной оптики на основе стеклообразных материалов в современном производстве применяются методы ионного обмена, ионной имплантации, литографии. Перечисленные методы являются многостадийными и характеризуются жесткими требованиями к выдержке режимов на каждом из

этапов, высокой трудоемкостью, чрезвычайной сложностью получения трехмерных структур в объеме матрицы и невозможностью формирования кристаллических фрагментов в объеме стекол для обеспечения локального изменения нелинейно-оптических свойств.

Развивающийся в последние годы метод локального лазерного модифицирования материалов с использованием фемтосекундных лазеров открывает возможности сверхбыстрого формирования в объеме стекол трехмерных элементов интегральной оптики за счет эффекта нелинейного поглощения излучения материалом. На данный момент уже разработан ряд интегральных компонентов в стеклах и кристаллах. Получены активные и пассивные каналные волноводы, работающие в одномодовом и многомодовом режимах, волноводные разветвители, усилители. Стоит отметить, что формирование компонентов интегральной оптики в нелинейных кристаллах имеет как преимущества (высокое качество кристаллов, высокая скорость формирования оптических элементов), так и очевидные недостатки (высокая стоимость по сравнению со стеклом, невозможность управления направлением оптической оси). Эти недостатки можно преодолеть, используя стекла в качестве основного материала, в котором возможно формирование как пассивных, так и активных элементов, в том числе состоящих из микро- или нанокристаллов с нелинейно-оптическими свойствами. Кроме того, в большинстве случаев кристаллическая фаза обладает более высоким показателем преломления, чем стекло, в котором она выделяется, что определяет принципиальную возможность волноводного эффекта в кристаллическом канале, сформированном в объеме или на поверхности стекла. Однако, несмотря на перспективы использования устройств, состоящих из нелинейных кристаллов, сформированных в стеклах, задача управляемой лазерной кристаллизации и формирования достаточно протяженного однородного кристаллического канала, обладающего волноводными свойствами, не была решена в течение более чем десятилетия исследований. В большинстве

публикаций на эту тему в полученных в стекле кристаллических структурах не был продемонстрирован волноводный эффект, и тем более не были показаны возможности применения нелинейно-оптических свойств и других функциональных возможностей кристаллических фаз, формирующих эти структуры, например, для преобразования длины волны входящего излучения.

1 Обзор литературы

1.1 Особенности составов стекол для локальной лазерной кристаллизации

Первые попытки локально воздействовать на стекла, вызывая изменение их свойств в отдельных областях, стали предприниматься после появления лазеров и были связаны с локальным изменением показателя преломления стекла [1]. Получение субмикронных областей заданной конфигурации с увеличенным или уменьшенным относительно окружающего материала показателем преломления дает возможность создания волноводных элементов внутри стекла или на его поверхности. Для расширения функциональности и области применения подобных элементов на основе стекла было предложено не только модифицировать показатель преломления, но и изменять фазовый состав выбранной области, выделяя в заданных областях стекла кристаллическую фазу [2]. Стекла, в которых можно выделить кристаллические фазы с нелинейно-оптическими свойствами, представляют интерес для создания активных диэлектриков различного назначения, совмещающих преимущества стеклообразных и кристаллических материалов [3]. Среди них особое внимание исследователей привлекают стекла, химический состав которых близок к составу выделяющейся в нем кристаллической фазы. Это позволяет сохранять практически неизменным состав стекла вокруг формирующихся в нем кристаллических областей в процессе кристаллизации и дает

принципиальную возможность кристаллизации любой доли стекла вплоть до полного превращения его в кристалл. Степень отклонения состава стекла от состава кристалла-аналога определяется возможностью получения массивных образцов в стеклообразном состоянии, поскольку при полном совпадении составов кристаллизационная способность стекла, как правило, максимальна.

Возможность локальной кристаллизации лазерным пучком исследовалась на различных стеклообразных матрицах. Демонстрировалось формирование кристаллических точечных областей и каналов с помощью воздействия непрерывными лазерами во фторидных [4], силикатных [5, 6], алюмосиликатных [7], алюминатных [8], боратных [5, 9-11], борогерманатных [6, 11, 12] и фосфатных стеклах [14]. При этом для обеспечения поглощения стеклами энергии лазерных пучков с заданной длиной волны вводились различные добавки: ионы таких переходных металлов, как Fe^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{3+} или Ti^{3+} [4, 5, 7, 10], а также ионы редкоземельных материалов - это Sm^{3+} [5, 7, 8, 16], Nb^{3+} [9, 4], Nd^{3+} [10, 12], Er^{3+} [4], Eu^{2+} и Eu^{3+} [8]. С помощью фемтосекундных лазеров удалось получить кристаллические структуры с активными свойствами в объеме силикатных [17], боратных [19,20], борогерманатных [13] и других стеклообразующих систем.

С целью локального модифицирования нелинейно-оптических свойств стекол, содержащих ионы благородных металлов или формируемых в них структур, в ряде работ лазерным пучком локально выделяли металлические наночастицы или нанокластеры Cu [21, 22], Ag [8] и Au [8, 23]. Более того, на данный момент удалось выделить полупроводниковые наночастицы Ge [24]. Введение оксидов цинка, висмута, свинца и других тяжелых металлов позволяют значительно увеличивать значение нелинейного коэффициента преломления, что делает их перспективными материалами для нелинейной оптики. Так, в случае введения оксида висмута в боратное стекло удалось увеличить его нелинейный коэффициент преломления с 1,46 до 2,29 [18].

Помимо введения дополнительных ионов для улучшения взаимодействия образца и излучения некоторые исследователи предлагают вводить дополнительно ионы-активаторы Ce^{3+} [25], однако высказывалось мнение, что это не всегда оправдано, так как присутствие дополнительных ионов может сказаться на валентном состоянии фоточувствительных элементов [26].

В работе [12] был сделан вывод о перспективности использования стекла состава $\text{Nd}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{VGeO}_5$ для выращивания монокристаллов внутри стекла и формирования сегнетоэлектрических микроструктур. Перспективность использования Nd^{3+} упоминается неоднократно [12, 15], что объясняется повышенной скоростью роста кристаллов в материалах, где присутствует этот ион и возможностью его использования в качестве активатора люминесценции. Изменение концентрации ионов неодима, в частности, влияет на размеры получаемых кристаллов. Также был сделан вывод, что оптимальное содержание Nd^{3+} , например, для лантанборгерманатного стекла составляет около 1 мол. %, так как при меньших значениях кристаллизация незначительна, а увеличение приводит к существенному изменению свойств исходного стекла [12, 15].

Для получения волноводов с низкими оптическими потерями представляется перспективным использование стекол, в состав которых входят тяжелые элементы. Теоретически из таких стекол возможно получение волокон с окнами прозрачности в длинноволновом диапазоне с расчетными потерями ниже, чем у кварцевых стекол.

1.1.1. Система $\text{La}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ как объект для лазерной кристаллизации

Главным достоинством стеклообразующей системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ как объекта для лазерной кристаллизации является то, что в области вблизи состава, который соответствует стехиометрии сегнетоэлектрика LaVGeO_5 и легко кристаллизуется как с поверхности, так и в объеме [27-32], возможно

конгруэнтное выделение единственной кристаллической фазы - сегнетоэлектрика LaBGeO_5 . Вплоть до точки плавления борогерманат лантана сохраняет полярную структуру. Как и любой сегнетоэлектрик, борогерманат лантана обладает нелинейно-оптическими свойствами.

Монокристалл LaBGeO_5 - положительный кристалл полярной пространственной группы $P3_1$ [36] с параметрами ячейки $a = 7.020 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $c = 6.879 \pm 0.004 \text{ \AA}$, температурой плавления 1473 К и пропусканием в интервале 190 - 4 500 нм (для монокристалла длиной 0,1 см) [33, 34]. Кристаллы LaBGeO_5 изоструктурны стилвеллиту [35], допускают частичное замещение ионов лантана на люминесцирующие редкоземельные ионы с близким радиусом (Nd^{3+} , Sm^{3+} , Pr^{3+}) с сохранением структуры стилвеллита, что делает возможным его использование в качестве активной среды для лазеров с самоудвоением частоты [33]. Структура кристалла представлена на рисунке 1.

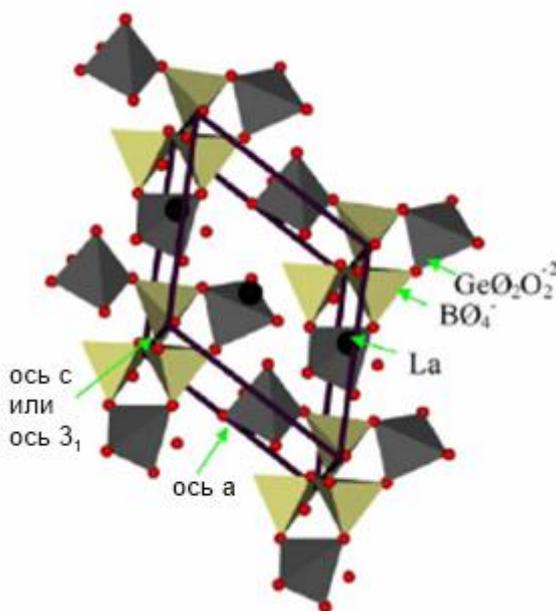


Рисунок 1 - Структура стилвеллитоподобного кристалла LaBGeO_5 при комнатной температуре [3]

В структуре кристалла LaBGeO_5 атомы Ge находятся в слегка искаженных тетраэдрах (связь $\text{Ge—O} = 1,719\text{-}1,789 \text{ \AA}$) [35]. Атомы бора также находятся в тетраэдрах (связь $\text{B—O} = 1,454\text{-}1,502 \text{ \AA}$), образующих винтовые цепочки вдоль полярной оси, атомы лантана находятся в девятивершинниках под и над тетраэдрами GeO_4 [35]. La-полиэдры, ребра

которых наиболее короткие, имеют по два общих ребра с тетраэдрами GeO_4 VO_4 , и соседними LaO_9 [36]. В работах [33, 37] была обнаружена полидоменная структура кристаллов LaVGeO_5 , наличием которой отчасти можно объяснить его нелинейно-оптические свойства. При этом стоит отметить, что стекло, соответствующее по составу стехиометрии кристалла, состоит из атомов бора как в четырехкоординированном, так и трехкоординированном состоянии. При этом их соотношение составляет примерно 1:1 по данным ядерного магнитного резонанса, полученным для полностью закристаллизованного, частично закристаллизованного и для полностью аморфного образцов [3].

Отсутствие центра симметрии у кристаллов со структурой стилвеллита обуславливает наличие в них ненулевой квадратичной оптической восприимчивости, подтвержденной анализом генерации второй гармоники (ГВГ). При комнатной температуре сигнал ГВГ, полученный в монокристалле, обладает интенсивностью $I_{2\omega} = 12$ ед. порошкового эталона α -кварца, что по порядку величины сравнимо с такими эффективными нелинейно-оптическими кристаллами как β - BaV_2O_4 и LiV_3O_5 [37]. Исследования температурной зависимости ГВГ и тангенса угла диэлектрических потерь, измеренного в режиме нагрева и охлаждения на частоте 1 МГц, показывают наличие фазовых переходов первого и второго рода - при 516 и 520°C соответственно, первый из них является сегнетоэлектрическим, а второй подчиняется закону Кюри-Вейсса (константа $(2,7 \pm 0,1)10^3$ К) [37, 39]. Избыточная энергия и энтропия фазового перехода в монокристалле борогерманата лантана составляют 736 Дж/моль и 0,95 Дж/моль·К соответственно [37]. Как утверждается в работе [40], значение константы Кюри-Вейсса порядка 10^3 К характерно для фазовых переходов типа порядок-беспорядок, тогда как сравнительно низкое значение избыточной энтропии фазового перехода обычно связывается с переходами типа смещения.

Последующее изучение эффективности преобразования первой гармоники во вторую данным кристаллом показали, что коэффициент преобразования излучения накачки составил около 5% на длине волны 1,3141 мкм канала ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ [41]. При этом эффект самоудвоения частоты лазерного возбуждающего излучения на длине волны 800 нм был продемонстрирован гораздо позже на кристалле, легированном ионами Nd^{3+} длиной 0,4 см [42, 43]. В качестве источника излучения был выбран непрерывный титан-сапфировый лазер, при этом выход конвертированного излучения на длине волны 524 нм составил 0,1 Вт при мощности излучения накачки 0,6 Вт. В другом эксперименте этой группы [43] самоудвоение частоты было продемонстрировано для перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, при этом около 0,8 мВт конвертированного красного излучения (длина волны 657 нм) было сгенерировано при мощности излучения накачки 1,6 Вт и для монокристалла длиной 0,2 см [44]. Угол фазового синхронизма монокристалла $LaBGeO_5$ как без допирования, так и с содержанием 1,4 ат.% Nd^{3+} равен $\sim 54^\circ$ для перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1048 \rightarrow 524 нм) [33, 45, 46]. Нелинейные коэффициенты для кристаллов без допантов, измеренные на длине волны 1064 нм: $d_{11} = 0.46 \pm 0.07$ пм/В, $d_{22} = 0.23 \pm 0.04$ пм/В, $d_{31} = 0.41 \pm 0.06$ пм/В, $d_{33} = 0.35 \pm 0.05$ пм/В [44, 47].

Наличие пироэффекта в $LaBGeO_5$ впервые показано в работе [37], где было подтверждено, что пироэлектрическая постоянная этого кристалла лежит в интервале от 10 до 14 нКл/см² для температур 20 - 400°C. Сквозная электропроводность и релаксационные процессы в кристаллах выражены слабо, и в широких интервалах температур его проводимость на частоте 1 МГц не превышает 10^{-7} Ом⁻¹см⁻¹, что в сочетании со значительной константой пироэффекта говорит о перспективном использовании данного кристалла в качестве пироэлектрика [37]. Известны работы, в которых были получены другие значения для константы пироэффекта, и все они несколько отличались друг от друга в силу использования авторами различных методов измерения. Так, пироэлектрические измерения дали константу 4,2 мкКл/см² при комнатной температуре [48], калориметрические 2,7 мкКл/см² [49], а

измерения генерации второй гармоники - 12 мкКл/см^2 [50]. Кроме того, константа пироэффекта была рассчитана с помощью методов численного моделирования с использованием современной теории поляризации, значение константы оказалось равным $4,9 \text{ мкКл/см}^2$, что в целом согласуется с экспериментальными данными [38].

Кристаллы LaBGeO_5 при соответствующей термообработке легко выделяются как на поверхности, так и в объеме лантаноборогерманатного стекла, в том числе в виде микрослоев и нанокристаллов, позволяющих сохранить прозрачность материала [3, 52, 53]. Одним из основных преимуществ использования лантаноборогерманатного стекла вблизи состава кристалла LaBGeO_5 является возможность конгруэнтного получения единственной кристаллической фазы.

В ряде работ [55-57] на поверхности стекла удалось создать слои, состоящие из ориентированных кристаллов LaBGeO_5 с помощью термообработки в поле температурного градиента. Квадратичная оптическая нелинейность, оцененная для полученных кристаллических слоев, составила $d_{33} \approx 0,13 \text{ пм/В}$ при толщине слоя 30-50 мкм [57], что несколько ниже результата для монокристаллов [44, 47]. Снижение величины оптической нелинейности связано, прежде всего, с тем, что в выращенных таким образом кристаллах угол между полярной осью и направлением роста кристаллов отличался от оптимального ($\sim 60^\circ$ вместо 0°) [55]. В поле температурного градиента в работах [54, 58] получены пластины в виде текстур LaBGeO_5 толщиной до 1 мм, обнаруживающих высокую пироэлектрическую добротность.

В последние годы был получен ряд интересных результатов по локальной кристаллизации лантаноборогерманатного стекла различными типами лазерных пучков с целью получения на поверхности [11, 13] или в объеме [27-29] стекла кристаллических областей, обладающих нелинейно-оптическими свойствами и перспективных для разработки новых типов элементов интегральной оптики. Порог разрушения кристалла под действием

излучения импульсного лазерного источника (частота следования импульсов 10 кГц, длительность импульса 10 нс, длина волны 1064 нм) составляет >0.2 ГВт/см² [45]. Так как замещение части атомов лантана ионами редкоземельных элементов, например, неодима, перспективно для получения люминесцентных и лазерных сред, были предприняты попытки по кристаллизации стекол, содержащих ионы неодима. В результате воздействия лазерного пучка непрерывного титан-сапфирового лазера, действующего на длине волны 800 нм, на поверхности стекла $5\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2$ были получены кристаллические структуры, состоящие из разориентированных отдельных кристаллов $\text{Nd}_{0,2}\text{La}_{0,8}\text{BGeO}_5$, химический состав которых был подтвержден методом рентгенофлуоресцентного анализа [12], однако формирование монокристаллического канала в объеме стекол с добавкой неодима до сих пор не демонстрировалось.

Возможность создания двулучепреломления, наведенного полингом в лантаноборогерманатных стеклах, была продемонстрирована в работе [63], где для определения наличия структурной модификации были использованы методы спектроскопии комбинационного рассеяния. При этом наведенное двулучепреломление распространялось на весь объем исследуемого образца в отличие от нескольких микрон на поверхности для случая с кварцевым стеклом.

Успешное проведение экспериментов по выделению наночастиц серебра в лантаноборогерманатном стекле, допированном ионами серебра, которое было продемонстрировано в работе [62] для стекла $99[25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2] + 1\text{Ag}_2\text{O}$ (мол.%), показало перспективность использования выбранной стекломатрицы не только для получения кристаллических структур в объеме и на поверхности стекол, но и для формирования массивов из плазмонных наночастиц. В представленной работе авторам удалось получить наночастицы серебра как термообработкой синтезированного стекла, так и воздействием пучка титан-сапфирового

лазера (длина волны излучения 800 нм, длительность импульса 80 фс, частота следования импульсов 250 кГц) [62]. Всё это делает лантаноборогерманатные стекла универсальным объектом для исследования различных процессов локального лазерного модифицирования, а также для синтеза новых материалов для оптики, нелинейной оптики и фотоники.

1.1.2. Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ как объект для лазерной кристаллизации

Значительно меньше внимания до сих пор уделялось исследованию литиевоборогерманатных стекол, которые вблизи состава $25\text{Li}_2\text{O}\cdot 25\text{B}_2\text{O}_3\cdot 50\text{GeO}_2$ имеют ряд общих черт с лантаноборогерманатными стеклами по кристаллизационным свойствам. В них в качестве единственной кристаллической фазы могут быть выделены полярные кристаллы борогерманата лития LiBGeO_4 [64, 70], соответствующие исходному стеклу по химическому составу. В экспериментах по кристаллизации стекла состава $25\text{Li}_2\text{O}\cdot 25\text{B}_2\text{O}_3\cdot 50\text{GeO}_2$ эта фаза выделялась в виде ориентированных или разориентированных поверхностных поликристаллических слоев [57, 65]. Анализ ГВГ таких образцов показал, что кристаллическая текстура LiBGeO_4 обладает существенно большей квадратичной оптической восприимчивостью, чем кристаллическая текстура LaBGeO_5 , сформированная также в процессе кристаллизации ($d_{33}(\text{LiBGeO}_4) = 0,7$ пм/В; $d_{33}(\text{LaBGeO}_5) = 0,13$ пм/В) [57], но в отличие от последней не позволяет достичь фазового синхронизма [59], что, вероятно, и обусловило меньшее внимание исследователей к этому кристаллу. Тем не менее, для кристаллических структур в стекле этот недостаток не является существенным, поскольку, как правило, они представлены либо массивами микро- или нанокристаллов в объеме стекла, планарными структурами или непрерывными кристаллическими каналами, в которых в ряде случаев кристаллическая решетка может иметь стабильную ориентацию и служить

средой для распространения светового пучка. Однако плавно варьировать ориентацию кристаллов не представляется возможным, то есть условие фазового синхронизма в таких структурах заведомо недостижимо, а эффективная генерация второй гармоники, как ожидается, может быть достигнута с помощью оптимизации размеров микрокристаллов или периодического полинга непрерывных кристаллических структур, который позволил бы получить так называемый фазовый квазисинхронизм [60, 61].

Стекла системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ имеют более низкие температуры варки и кристаллизации по сравнению с лантаноборогерманатными стеклами, что может облегчить получение однородных образцов. Исследования структуры, физико-химических свойств и кристаллизации стекол этой системы ограничены небольшим числом работ [64-69], а возможность их кристаллизации под действием лазерного излучения до сих пор не исследовалась. Однако уже сейчас можно с уверенностью говорить о том, что эта система представляет интерес благодаря высокой прозрачности в ультрафиолетовом диапазоне (рисунок 2), большой квадратичной нелинейности и высокой склонности к кристаллизации нецентросимметричных кристаллов [59, 65].

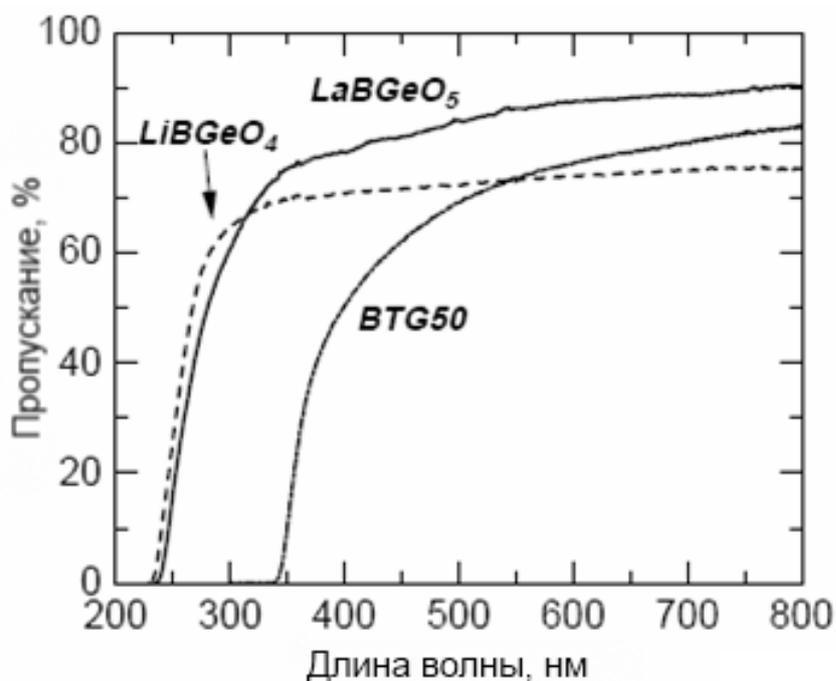


Рисунок 2 - Спектр пропускания прозрачных закристаллизованных стекол [65]

Так как кристалл LiBGeO_4 принадлежит к группе пьезоэлектриков (пироэлектрические и пьезоэлектрические эффекты обнаружены ещё в 1989 году [70]), то использование этого компонента теоретически возможно в большинстве пироэлектрических и пьезоэлектрических материалах.

Впервые подтверждение потенциально высоких нелинейно-оптических свойств кристаллических слоев LiBGeO_4 было получено в лаборатории Т. Комацу, в которой исследовали поверхностную кристаллизацию стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ и продемонстрировали, что LiBGeO_4 является эффективным нелинейно-оптическим кристаллом [71]. Его квадратичная оптическая нелинейность была оценена с помощью метода полос Мейкера в работе [65]. По данным этой работы максимальная интенсивность сигнала ГВГ в полученной кристаллической фазе в 10 раз выше, чем у α -кварца, откуда автор сделал вывод о высокой перспективности использования гибридных материалов с кристаллами LiBGeO_4 для перестраиваемых оптических волноводов. Также было установлено, что при повышении температуры термообработки стекла от 540 до 560°C интенсивность сигнала ГВГ возрастает на порядок, а при увеличении времени термообработки с 1 до 6 часов - на три порядка [65].

Выделяя в стекле кристаллы LiBGeO_4 , возможно достичь относительно высоких значений квадратичной оптической восприимчивости $\sim 0,7$ пм/В при сохранении прозрачности материала [59]. Сравнительные данные по компоненте оптической нелинейности второго порядка d_{33} , для прозрачных закристаллизованных стекол различных систем приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Значения оптической нелинейности второго порядка, d_{33} , для прозрачных закристаллизованных стекол [59]

Состав (кристаллическая фаза)	d_{33} , пм·В ⁻¹	$d_{ij,\text{cryst}}$, пм·В ⁻¹
30Li ₂ O-35Nb ₂ O ₅ -35SiO ₂ (LiNbO ₃)	6,9	-35 (d_{33})
15BaO-15TiO ₂ -70TeO ₂ (BaTiO ₃)	3,65	17 (d_{15})
33,3Li ₂ O-66,6SiO ₂ (Li ₂ Si ₂ O ₇)	0,063	-
30BaO-15TiO ₂ -55GeO ₂ (Ba ₂ TiGe ₂ O ₈)	10	-

Состав (кристаллическая фаза)	d_{33} , пм·В ⁻¹	$d_{ij,cryst}$, пм·В ⁻¹
33,3BaO-16,7TiO ₂ -50GeO ₂ (Ba ₂ TiGe ₂ O ₈)	7	-
25La ₂ O ₃ -25B ₂ O ₃ -50GeO ₂ (LaBGeO ₅)	0,13	0,68 (d_{31})
25Li ₂ O-25B ₂ O ₃ -50GeO ₂ (LiBGeO ₄)	0,7	

Кристалл LiBGeO₄ относится к тетрагональной пространственной группе $S_4^2 - I\bar{4}$, как это предполагалось в [64, 72] и позднее было проверено в [70] на примере монокристалла. Его структура соответствует типу кристобалита. Отсутствие центра симметрии подтверждено с помощью эффекта ГВГ [70]. Элементарная ячейка кристалла борогерманата лития имеет следующие параметры: $a = 4.5016(3)$, $c = 6.901(3)$ Å. Атомы лития находятся в тетраэдрической координации и образуют искаженные тетраэдры [70]. Атомы Ge и В также находятся в четверной координации и образуют соответственно тетраэдры [GeO₄] и тетраэдры [BO₄] (рисунок 3) [59].

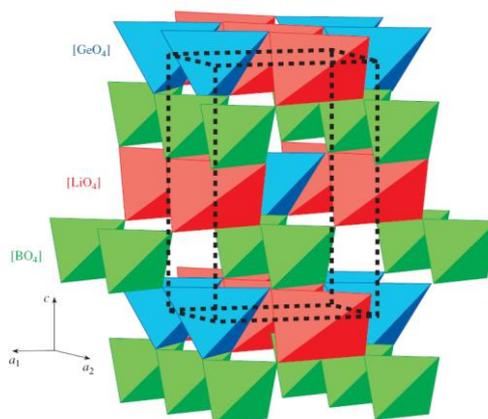


Рисунок 3 - Структура кристалла состава LiBGeO₄ [59]

Изучение зависимости ИК-спектров стекол 25Li₂O-25B₂O₃-50GeO₂ от различных режимов термообработок было проведено в работах [66, 68].

1.2 Формирование волноводных каналов и нелинейно-оптических кристаллических каналов в стеклах

Существует ряд методов, применяемых для создания волноводов для интегральной оптики и подразделяющихся на две основные группы: это, с

одной стороны, физические или химические методы, позволяющие избирательно наносить тонкие пленки различных материалов (например, методы осаждения из газовой фазы (CVD), электронного, магнетронного и ионного напыления, золь-гель методы), и, с другой стороны, методы, позволяющие изменять локально оптические свойства стекол (показатель преломления) [73]. Данная глава посвящена краткому обзору методов второй группы, к которым принадлежат методы ионного обмена, ионной имплантации, а также методы обработки материала лазерами, генерирующими излучение в УФ диапазоне (эффективность именно этого диапазона для модифицирования показателя преломления стекол обусловлена наличием полос поглощения в УФ диапазоне для всех оксидных стекол) или фемтосекундными лазерами.

Методы ионного обмена основаны на замещении ионов, присутствующих в синтезированном стекле (чаще всего это ионы Na^+), на ионы, имеющие другой ионный радиус и поляризуемость (например, Ag^+ , K^+ , Li^+ и др.) [74], и являются самыми распространенными и одними из старейших методов модифицирования свойств стекол. Ещё в шестом веке эти методы использовались для окраски стекол бытового назначения. Сейчас они широко используются в промышленном производстве для упрочнения стекол, применяемых в машиностроении, авиации, строительстве. В начале 1970-х годов ионный обмен был предложен в качестве инструмента для создания оптических волноводов в стеклах, после того как появились первые работы, в которых демонстрировалась возможность градиентного увеличения показателя преломления путем замещения ионов натрия на ионы, обладающие повышенной электронной поляризуемостью (Ag^+). Для создания планарных и канальных волноводов использовались ионы различных химических элементов - Ag , K , Cs , Rb , Tl . Подробная информация о механизмах замещения различных ионов и моделировании устройств интегральной оптики и волноводов представлена в обзорах [75-77]. В общем случае процесс ионного обмена происходит при погружении исходного

стекла с нанесенным на него резистивным слоем в расплав соли необходимого иона, после выдержки в котором стекло вынимается, и с его поверхности удаляются непрореагировавшие продукты и резист. Итоговое изменение показателя преломления будет зависеть от длительности и температуры обработки.

К недостаткам создания волноводов методами ионного обмена можно отнести необходимость точного контроля температуры солевого расплава, от которой зависит показатель преломления получаемого волновода. Преимуществами методов ионного обмена для создания планарных волноводов является низкая стоимость производства и возможность производить необходимую продукцию в промышленных масштабах.

На данный момент методами ионного обмена получены миниатюрные лазеры [78], решетки на основе волноводов (arrayed waveguide grating - AWG) [79], add-drop фильтры [80], разветвители, сумматоры, усилители [81, 82] и даже распределенные брэгговские отражатели на основе волноводов [83, 84]. Миниатюрные каналные лазеры, работающие в непрерывном режиме, были изготовлены в кристаллах и стеклах, допированных редкоземельными элементами. Например, в кристалле YAG:Yb³⁺/Nd³⁺ был получен лазер с эффективностью генерации 38,7%, излучающий на длине волны 1,03 мкм, при этом пороговая интенсивность накачки составила 250 мВт, а потери при прохождении 1,8 дБ/см [85]. В фосфатном стекле, допированных Er³⁺/Yb³⁺ был получен лазер, работающий в непрерывном режиме в диапазоне волн 1,525-1,564 мкм, при этом пороговая интенсивность накачки составила 23 мВт, эффективность 28% и потери при прохождении 0,1-0,2 дБ/см [86].

Ионная имплантация представляет собой высокоэнергетический процесс, при котором пучок атомов ионизируют, накапливая высокую кинетическую энергию до нескольких МэВ, и направляют на мишень из выбранного материала. При взаимодействии этого пучка с мишенью образуется эпитаксиальная пленка. Данный метод широко используется для введения атомов в поверхностный слой материала с целью создания

полупроводниковых планарных приборов, а также для изменения их физических и химических свойств. Если в качестве мишени был выбран диэлектрик, то имплантация ионов вызывает изменение его показателя преломления, причем в зависимости от происходящего процесса и материала, это изменение может быть как положительным, так и отрицательным [73]. Оптические волноводы с использованием методов ионной имплантации были получены в различных материалах: кристаллах, стеклах, полимерах [87, 88], а также в таких средах, для которых применение других методик создания оптических волноводов затруднено (например, теллуридные стекла [89]). Особенное внимание привлекают ионы эрбия [90, 91] и неодима [92], на основе которых могут быть созданы среды с эффектом оптического усиления. На основе среды с ионами эрбия, имплантированными в пленку из оксида алюминия, был создан первый миниатюрный волоконный усилитель [91]. Кроме того, показана возможность формирования наночастиц металлов в стеклах, что может быть использовано для создания нелинейно-оптических устройств [93].

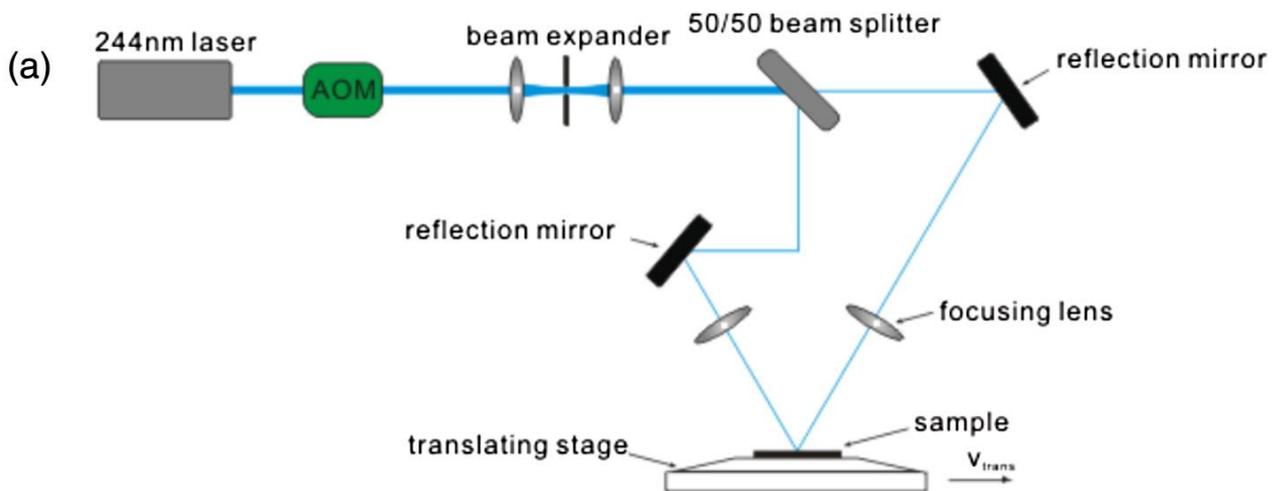
Преимуществом данного метода является возможность имплантации любого количества практически любого элемента на заданную глубину приповерхностного слоя любого твердого материала мишени. При этом избыточная энергия атома-бомбардировщика теряется в процессе электронного или ядерного разрушения [94, 95], поэтому ионная имплантация широко используется при создании больших интегральных схем, позволяя создавать слои с субмикронными размерами с высокой точностью и воспроизводимостью.

Основным недостатком методов ионной имплантации является сложность изготовления канальных волноводов в объеме стекол.

Воздействие излучения УФ лазеров на материалы основывается на поглощении монохроматического (чаще всего используется пучки с длиной волны ~ 240 нм) лазерного пучка средой с последующим локальным изменением показателя преломления. Стоит отметить, что большинство

стекло, полимеров и кристаллов поглощает в УФ диапазоне, поэтому данные методики широко применяются для создания устройств на основе этих материалов [96-98]. Использование данной методики ещё в 90-х годах позволило получить не только каналные волноводы на поверхности стекла с увеличенным показателем преломления на 10^{-3} по сравнению с немодифицированным стеклом [99], но и такие устройства как делители мощности и направленные разветвители [100]. Дальнейшее развитие методов УФ лазерного модифицирования свойств привело к созданию оптических волноводов с низкими потерями [101-105], дифракционных решеток [106-108] и фотонных кристаллов [109]. Формирование волноводов под воздействием УФ лазеров осуществляют перемещением образца относительно сфокусированного пучка лазера по заданной траектории.

В качестве лазерных источников применяют как непрерывные лазеры (чаще аргоновые, генерирующие излучение на длине волны 244 нм) [102], так и импульсные (чаще всего KrF эксимерные лазерные источники, длина волны 248 нм), используя для уменьшения диаметра перетяжки пучка амплитудные маски, состоящие из слоя оксида титана, или применяя два УФ-пучка равной мощности, которые, интерферируя, создают пучок для одностороннего формирования брэгговских решеток в стеклах (рисунок 4) [108, 110].



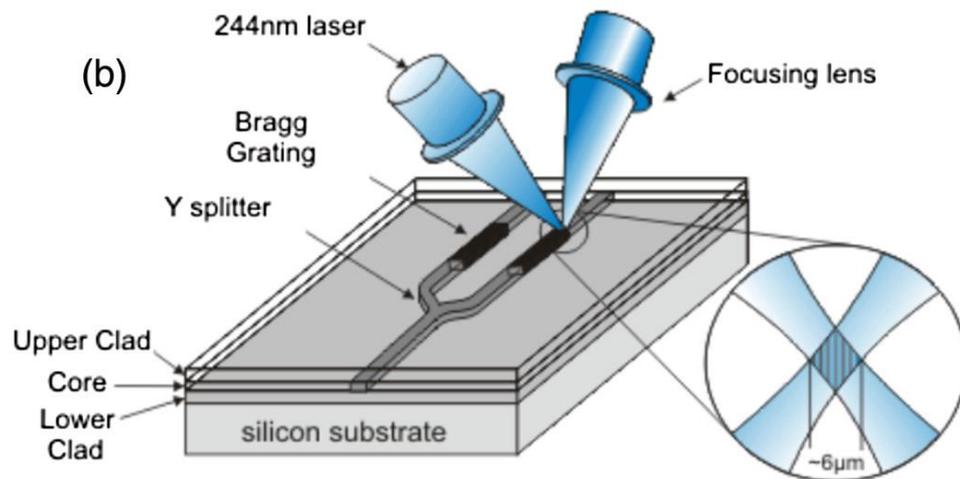


Рисунок 4 - Схема эксперимента по формированию брэгговских решеток в полностью оптическом чипе с помощью интерферирующего пучка [108]

Применение интерферирующих пучков позволяет не только получать структуры высокого разрешения в объеме материалов, но и быстро создавать различные дифракционные решетки для массового производства оптических элементов.

Обычно плотность энергии импульса лазера не выше 36 мДж/см^2 при частоте следования 10 Гц , так как с повышением энергии возможно разрушение оксидной маски [104]. В случае применения непрерывных аргоновых лазеров используют мощность около 100 мВт , скорость перемещения образца при этом составляет от 10 до 120 мм/мин и плотность потока энергии около нескольких кДж/см^2 [73]. В настоящее время методы воздействия УФ лазеров широко применяются в производстве устройств интегральной фотоники, в так называемых lab-on-chip системах, которые имеют широчайшие области применений вплоть до сложных биосенсорных сетей [111].

Формирование оптических волноводов воздействием фемтосекундных лазерных пучков в настоящее время является одним из наиболее эффективных методов получения фотонных устройств и приборов для микрофлюидики [112]. Основным преимуществом использования этих лазеров является возможность достижения в фокальном пятне высоких

плотностей мощности излучения на уровне $\sim 10^{14}$ Вт/см², при которых возникают эффекты нелинейного поглощения и многофотонной ионизации, позволяющие передавать энергию лазерного излучения любому стеклу независимо от наличия поглощения на длине волны лазерного излучения. Поэтому применение фемтосекундных лазеров позволяет формировать трехмерные оптические волноводы с высоким разрешением в одну стадию и без использования масок. Данный метод применим для широкого спектра материалов - стекол, кристаллов, полимеров, органических веществ, что также является существенным плюсом. Более того, в работах [113-115] продемонстрирована возможность получения в одном чипе комбинации устройств микрофлюидики и интегральной оптики и получение так называемых устройств «lab-on-a-chip», которые способны выполнять множество различных функций - от одностадийного смешивания микрообъемов реагентов до полного цикла синтеза органических соединений в одном миниатюрном устройстве [116], их использование также возможно и в качестве активных и пассивных сред в фотонике. Механизмы воздействия излучения фемтосекундного лазера на материалы рассмотрены в пункте 1.4 настоящей работы.

С момента появления первой работы по получению волноводов воздействием пучков фемтосекундных лазеров [1], продемонстрировавшей возможность изменения показателя преломления в объеме оксидных стекол, появилось множество работ по получению оптических волноводов и устройств в объеме различных прозрачных материалов - стекол, кристаллов [117] и полимеров. Фемтосекундные лазеры используют для получения волноводов в стеклах, где другие методики практически неприменимы, например, для модифицирования показателя преломления в теллуридных стеклах [118].

Использование фемтосекундных лазеров позволяет получать волноводы с низкими потерями, что показано во множестве работ различных групп. Наименьшие потери при распространении, полученные на данный

момент, составляют около 0,12 Дб/см на длине волны 1550 нм и для одномодового волновода с квадратным профилем 7,4 мкмX8,2 мкм и изменением показателя преломления по сравнению с исходным стеклом $\sim 4 \times 10^{-3}$ [119]. Данное значение получено для волновода, сформированного в объеме кварцевого стекла многопроходным методом (20 проходов, интервал между ними 0,4 мкм) при скорости перемещения образца 10 мкм/с, при облучении титан-сапфировым лазером с длительностью импульса 150 фс и энергией 182 нДж на частоте следования импульсов 1 кГц [119]. В халькогенидных стеклянных пленках As_2S_3 с помощью фемтосекундного лазера сформированы одномодовые волноводы с потерями ниже 0,15 Дб/см [120]. В фосфатных стеклах, допированных ионами эрбия и иттербия, сформирован волноводный лазер, в котором в качестве отражателей были использованы брэгговские решетки [121]. В работе [122] были получены волноводы на глубине 100 мкм от поверхности стекла состава $75GeS_2$ $15Ga_2S_3$ $10CsI$ (GGSI), легированного ионами Tm^{3+} . Эти волноводы показали относительно низкие потери при распространении (0,86 дБ/см) и могут использоваться в ИК области в качестве пассивных оптических компонентов.

Из изложенного выше следует, что метод модифицирования показателя преломления в стеклах с помощью пучка фемтосекундного лазера является перспективным для создания эффективных миниатюрных устройств для широкого спектра применений.

1.3 Влияние условий лазерного воздействия на характер получаемых структур

Использование локального лазерного модифицирования свойств стекол предоставляет большие возможности по варьированию свойств получаемых структур за счет изменения режима лазерного воздействия - длины волны лазера, мощности, времени воздействия и скорости перемещения пучка, диаметра и длины перетяжки. В связи с этим основным подходом является

исследование характера воздействия на выбранный материал лазеров различных типов. В данной работе основное внимание направлено на изучение особенностей воздействия сфокусированного пучка фемтосекундного лазера на стекла.

При сфокусированном вглубь стекла пучке фемтосекундного лазера, модифицирование материала происходит благодаря эффекту локальной нелинейной фотоионизации [123]. Из-за большого количества световой энергии, поглощённой электронами, и энергии, переданной решетке материала, температура фотовозбуждённой области резко возрастает до нескольких тысяч градусов. Однако при воздействии одиночного импульса сфокусированного излучения изменение температуры в локальной облучаемой области настолько незначительно, что не может приводить к структурным изменениям. Логично предположить, что при повышенных частотах следования импульсов материал должен разогреваться сильнее и, соответственно, облучаемая область будет подвергаться более ощутимому структурному изменению. Основные параметры, влияющие на возможность получения волноводов с различными характеристиками, по мнению авторов [73], - это энергия пучка и частота следования импульсов.

Энергия импульса лазера является наиболее значимым параметром в процессе воздействия пучка лазера. Её изменением можно добиться совершенно различных результатов - как неконтролируемого разрушения образца, так и отсутствия детектируемого изменения свойств сред, подвергающихся воздействию. Эти граничные значения энергии импульса лазера зависят от используемой частоты следования импульса и от типа материала. Например, для кварцевого стекла, фосфатных стекол и для стекол с тяжелыми металлами, значение энергии импульса, при котором получают волноводы с наиболее низкими потерями при распространении, колеблется около нескольких микроджоулей при низких частотах следования импульсов (до 250 кГц) и снижается в несколько раз, достигая сотен наноджоулей (мегагерцовый режим) [124]. Повышая энергию импульса, можно добиваться

образования двулучепреломляющих структур [125] и волноводов II типа, образование которых было продемонстрировано для кварцевого стекла при повышении энергии импульса с 3,3 мкДж до 16,3 мкДж на частоте следования импульсов 100 кГц [126]. Структуры такого типа благодаря своим анизотропным свойствам могут использоваться в интегрированных в материал фазовых пластинах, двулучепреломляющих фильтрах и отражателях. Дальнейшее повышение энергии при воздействии лазерного пучка на составы стекол, обладающие склонностью к кристаллизации при повышении температуры в точке фокусировки, до значений, близких к кристаллизационному пику, может привести к локальной кристаллизации. Так, в работе было показано влияние энергии лазера на размер получаемых кристаллических точек при воздействии непрерывного лазера - с увеличением энергии размер кристаллических областей увеличивается [12]. В той же работе продемонстрировано увеличение размеров кристаллической области при увеличении времени воздействия лазерного пучка на стекла. Стоит отметить, что в некоторых случаях варьированием параметров лазерного пучка непрерывного лазера невозможно достичь локальной кристаллизации даже в стеклах с высокой кристаллизационной способностью. Это происходит из-за того, что большинство оксидных стекол прозрачны в диапазоне работы непрерывных лазеров, поэтому поглощения энергии не происходит. В работах [127-129] был предложен метод, позволяющий увеличивать линейное поглощение стекол на выбранных длинах волн с помощью введения в стекла поглощающих добавок, чаще всего - оксидов переходных металлов - NiO, Fe₂O₃ и V₂O₅. При этом происходит формирование кристаллических каналов и точек на поверхности стекла, что показано в работах [7, 127-129], в которых использовался импульсный Nd³⁺:YAG лазер с длиной волны 1064 нм. Этот же метод был предложен в патенте [130], где на поверхности стекла с поглощающими добавками удалось получить структуры, состоящие из различных кристаллов. Однако, как известно, любые допанты, введенные в кристалл,

изменяют его структуру, и следовательно свойства, особенно если такие элементы вводились в относительно большом количестве - 8-10 мол.%, как в работах [127, 128].

Недостатком такого метода является и появление дополнительных полос в спектре поглощения стекла с добавками по сравнению со спектром исходного стекла без добавок, часто перекрывающих значительную часть видимого и ближнего ИК диапазона, который является функциональным в применениях таких стекол. Кроме того, в этом случае невозможно осуществить пространственно-селективную кристаллизацию в объеме стекла, так как интенсивное поглощение излучения начинается с поверхности стекла. При этом использование импульсных фемтосекундных лазеров обеспечивает интенсивное поглощение в точке фокусировки стекла без добавок благодаря нелинейному механизму поглощения энергии.

Ещё большее повышение энергии вызывают микровзрывы и последующее образование микропор или микропузырей в случае воздействия импульсных фемтосекундных лазеров и выбивание частиц с поверхности стекол для случая воздействия непрерывных лазеров. Для подобных материалов также были обнаружены неожиданные области применений - высокоплотное хранение информации (основано на наличии люминесценции получаемых микронеоднородностей [131, 132]) и в качестве оптических волноводов, формируемых цепочкой микропузырей при высокой частоте следования импульсов 10 МГц, длительности импульсов 27 фс и энергии 26 нДж [133]. В работах, посвященных исследованию влияния частоты следования импульсов на возможности локального модифицирования и, в частности, на характер получаемых структур, этот эффект объяснен термической аккумуляцией энергии в решетках материалов [134, 135]. Исследование зависимостей диаметра точечных структур от условий облучения показало, что с увеличением мощности импульсов, их количества, частоты повторения - диаметр точечных структур увеличивается (рисунок 5).

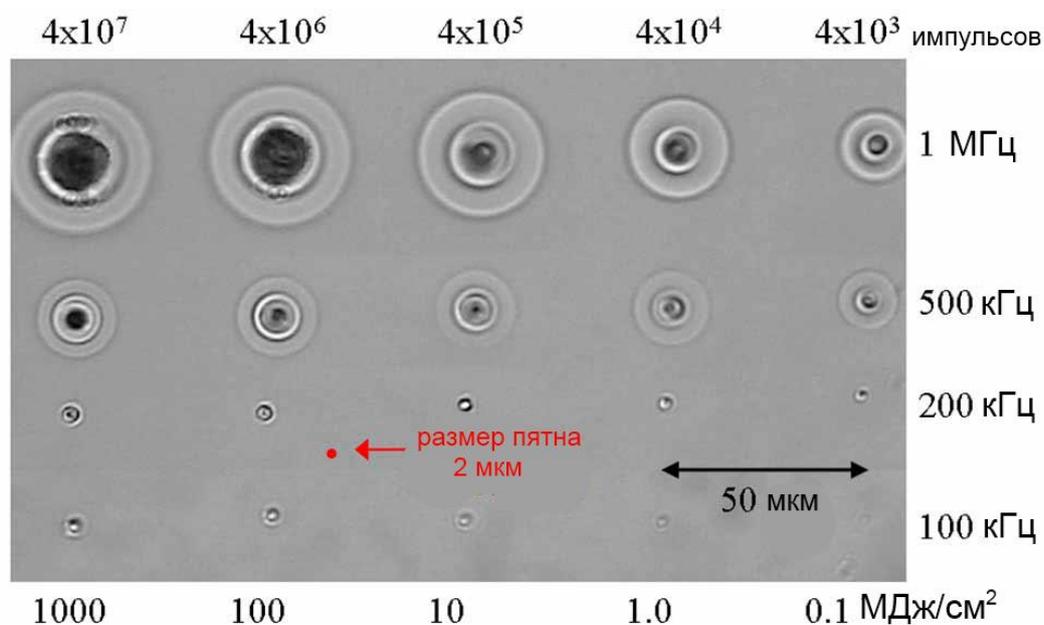


Рисунок 5 - Зависимость вида области боросиликатного стекла, модифицированной фемтосекундным лазером, излучающим 450 нДж импульсы на длине волны 1045 нм [136]

Увеличивая мощность импульсов, мы всегда добиваемся укрупнения структур, однако, начиная с определенных значений (для разных составов они различны), происходит разрушение стекла и его испарение с поверхности [134, 136, 137].

Частота следования импульсов является одним из основных параметров для создания оптических устройств. Чаще всего применяют частоты порядка кГц, однако существуют работы, авторам которых удалось сформировать волноводы и на гораздо более высоких частотах следования импульсов - выше 1 МГц. Благодаря тому, что стекло обладает низкой теплопроводностью, можно создавать волноводные структуры в стеклах при помощи фемтосекундных лазеров с низкой частотой следования импульсов, как это было показано для фтороборатных стекол с помощью фемтосекундного лазера с частотой следования импульсов 100 кГц [138].

Основное отличие использования лазерных пучков с повышенной частотой следования импульсов состоит в увеличенном диаметре получаемых структур и повышенной разнице в показателях преломления

волновода (жилы) и исходного материала (оболочки). Это объясняется тем, что в случае высоких частот следования импульсов, энергия лазерного импульса не успевает рассеяться из фокальной зоны и процесс аккумуляции энергии в фокальной зоне происходит более интенсивно [139]. Также было показано, что волноводы, сформированные с использованием лазеров с высокими частотами следования импульсов, имеют более высокое качество в одних стеклах по сравнению с волноводами, полученными под действием лазеров на килогерцовых частотах, а в других стеклах ситуация изменяется на диаметрально противоположную, однако до сих пор неясно по какой причине [73].

В работе [140] было показано преимущество использования лазерных импульсов с высокой частотой следования импульсов для формирования аморфных волноводов с низкими потерями при распространении.

Изучение поглощательной способности для различных частот и энергий единичного импульса показало, что в среднем поглощение возрастает с увеличением частоты и энергии, однако эта зависимость сильно трансформируется с изменением состава облучаемых стекол [141]. С увеличением мощности единичного импульса радиус точек, полученных облучением лазера на фиксированной частоте, возрастает [135].

На сегодняшний день показано, что аккумуляция тепла может достигать критических значений при частоте более 100 кГц, что объясняется быстрым остыванием облученной области (при энергии единичного импульса 0,1 мДж температура центра лазерного пучка снижается с 3000°C до 300°C за 10 мс) [135]. Поэтому для получения кристаллических каналов в структуре стекла считается целесообразным использовать фемтосекундные лазеры с частотой не ниже 100 кГц. Практически все известные работы по кристаллизации фемтосекундным лазером стекол различных составов, в которых удавалось получить кристаллические каналы, были выполнены с помощью лазеров с частотой следования импульсов не менее 100 кГц [136].

Облучение плавленого кварца, боросиликатного и кальциевосиликатного стекол показали, что при низкой энергии импульса (1-2 мДж) и низкой частоте облучения (10-100кГц) изменение показателя преломления практически отсутствует на высоких скоростях и слабо выражено при скоростях ниже 400 мкм/с [135, 137]. Кроме того, экспериментально доказано, что с увеличением частоты облучения, показатели преломления волноводных структур увеличиваются [134], что связано с повышением температуры в центре перетяжки лазерного пучка (рисунок 6). А это означает, что теоретически, меняя частоту следования импульсов, возможно не только изменять диаметр волновода, но и менять его оптические свойства.

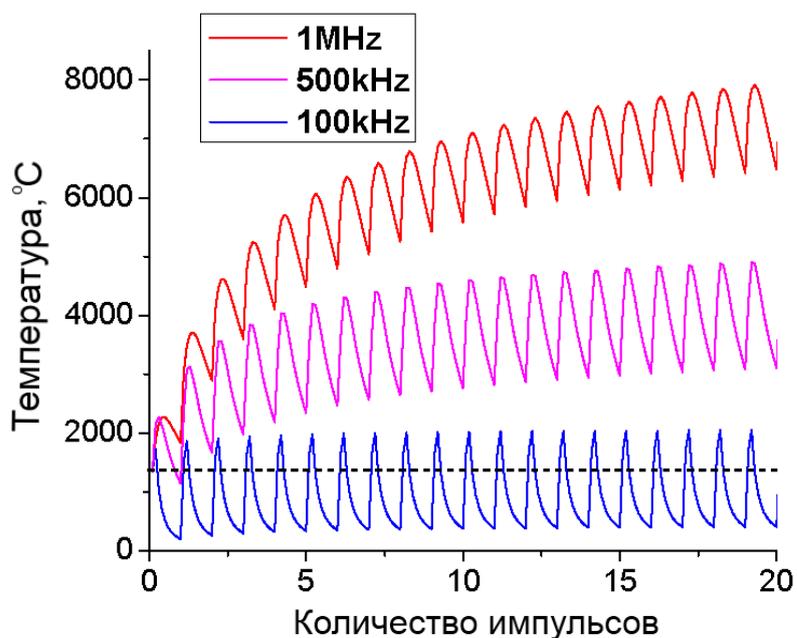


Рисунок 6 - Разностная модель распределения температуры на расстоянии 2 мкм относительно центра лазерного луча [141]

С возрастанием температуры образца область, в которой происходят структурные изменения увеличивается, так как к энергии лазерного облучения добавляется энергия, полученная от источника нагрева стекла (рисунок 7).

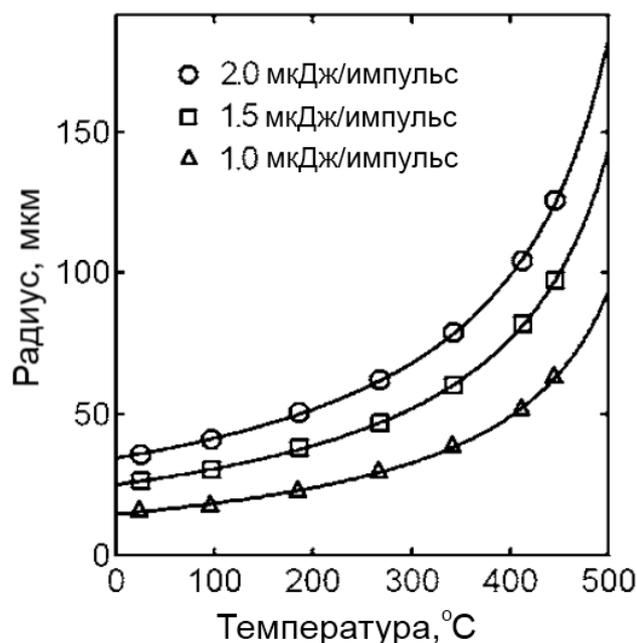


Рисунок 7 - Зависимость радиуса модифицированной области от температуры предварительного нагрева при различных энергиях импульса лазерного излучения [142]

Вид кристаллических каналов зависит также от скорости прохождения лазерного пучка. Для получения непрерывных кристаллических структур важным условием является подбор скорости перемещения лазерного пучка относительно образца. Чаще всего для формирования однородных кристаллических каналов без видимых границ раздела фаз непрерывными лазерами применяют скорости сканирования не более 10 мкм/с, а при использовании фемтосекундных лазеров - не более 42 мкм/с, эта разница объясняется различным профилем распределения температур при воздействии пучков разных типов лазеров [143].

Например, в работе [5] сформированы кристаллические каналы при перемещении пучка непрерывного Nd:YAG лазера (длина волны 1064 нм) со скоростью 10 мкм/с, 7 мкм/с, 4 мкм/с на поверхности стекол составов $10\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-}35\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}55\text{B}_2\text{O}_3$, $0,5\text{CuO}\text{-}0,3\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}40\text{Li}_2\text{O}\text{-}32\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}28\text{SiO}_2$, $5\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-}35\text{Li}_2\text{O}\text{-}30\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}20\text{SiO}_2\text{-}15\text{B}_2\text{O}_3$ соответственно.

Влияние поляризации пучка фемтосекундного лазера на формирование плазмонных структур было продемонстрировано в работе 2016 года [62], где

представлены результаты измерения спектров поглощения областей с полученными с помощью воздействия сфокусированного пучка фемтосекундного титан-сапфирового лазера (длина волны излучения 800 нм, длительность импульса 80 фс, частота следования импульсов 250 кГц) на лантаноборогерманатное стекло, допированное ионами серебра (рисунок 8).

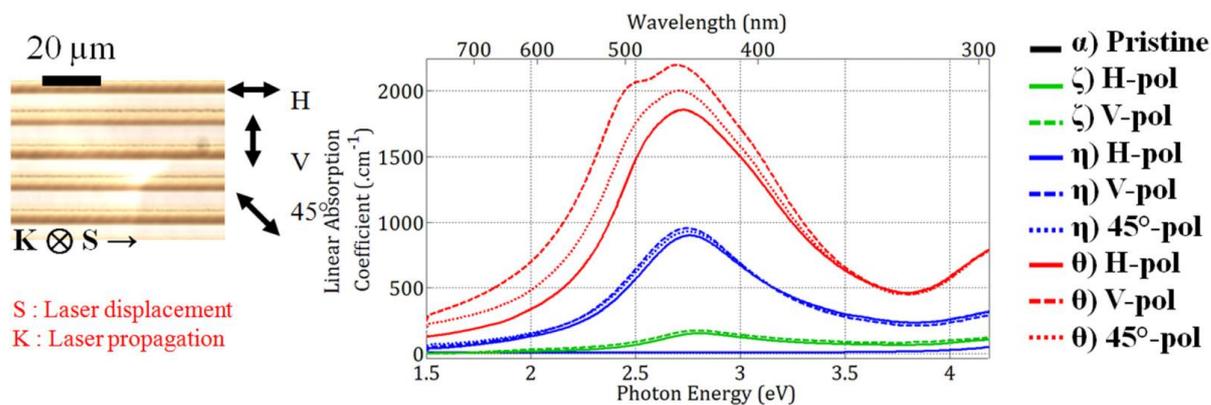


Рисунок 8 - Спектр поглощения лантаноборогерманатного стекла, допированного Ag^+ в поляризованном свете для исходного стекла (α), а также для участков стекла, полученных для различных условий облучения: (ζ) для плотности энергии $F=79$ Дж/см² и количества импульсов $N=112$; (η) для $F=79$ Дж/см² и $N=450$; (θ) для $F=102$ Дж/см² и $N=450$ для различного направления поляризации пучка лазера: H - по направлению сканирования лазерным пучком, V- перпендикулярно направлению сканирования, 45 °- под углом 45 ° к направлению сканирования [62].

Анализ полученных в работе результатов позволил сделать вывод о том, что поляризация не оказывает значительного влияния на формируемые структуры, как и увеличение количества импульсов [62]. Однако повышение энергии импульса и количества импульсов привело к появлению двух дополнительных полос. Авторы [62] предполагают, что источником выявленной оптической анизотропии могут быть созданные в процессе лазерного воздействия одновременно со сферическими, ориентированные несферические, сплюснутые наночастицы серебра, о появлении которых может свидетельствовать вторая полоса поглощения при 488 нм [144]. Также

такая анизотропия может быть объяснена дифракционными эффектами, так как спектры поглощения были получены с площадок, состоящих из треков с наночастицами [62].

В работе [145] показана возможность формирования оптических волноводов как в направлении распространения сфокусированного пучка лазера, так и в поперечном направлении. При воздействии пучка лазера по направлению распространения возможно получить волновод круглого сечения, в то время как при перемещении образца в направлении, перпендикулярном распространению лазерного пучка, формируется волновод с эллиптическим сечением, которое при последующем соединении с волоконными световодами создает высокие потери на соединение из-за разницы геометрии сечений. Однако для осуществления первой схемы эксперимента необходим объектив или система линз с большим рабочим расстоянием - именно величиной рабочего расстояния в этом случае будет определяться возможная длина волновода. Так, для стандартного объектива с числовой апертурой $NA=0,4$, рабочее расстояние составляет около 5 мм. Известен патент [146], в котором с помощью конической линзы - аксикона (оптического элемента, формирующего вытянутый в направлении распространения Бесселевский пучок), удалось сформировать протяженный волновод круглого сечения при воздействии одного или нескольких импульсов лазера. Стоит отметить, что использование различных оптических элементов для управления геометрией пучка фемтосекундного лазера позволяет формировать в один проход лазера как брэгговские решетки, так и серии волноводов. Использование пучка с эллиптическим сечением перетяжки позволяет управлять диаметром волновода и, соответственно, изменять его модовые характеристики [147].

В то же время использование схемы эксперимента, при которой образец перемещается в плоскости, перпендикулярной направлению распространения лазерного пучка, имеет существенное преимущество из-за возможности формирования протяженных структур сложной трехмерной геометрии. При

этом недостатки, связанные с отклонением сечения волноводов от круглого, в данной схеме можно преодолеть двумя путями: используя пространственный модулятор света [148], который позволяет управлять распределением энергии лазера и таким образом компенсировать вытягивание профиля волновода (рисунок 9), либо, используя оптические элементы, которые также способны перераспределять энергию лазерного пучка, формируя астигматический пучок с помощью системы цилиндрических линз [147, 149], щели для коррекции пучка [150], адаптивных оптических систем с деформируемыми зеркалами [151].

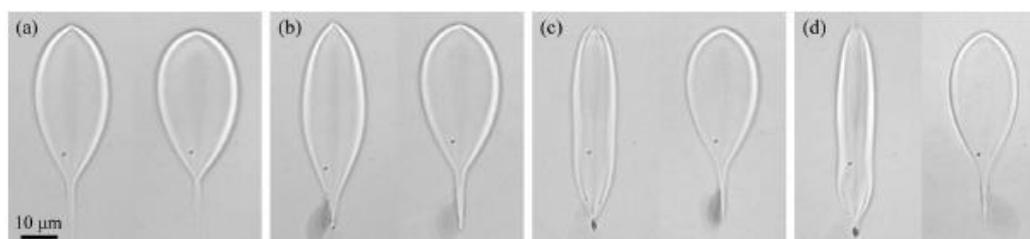


Рисунок 9 - Вид поперечных сечений треков с измененным показателем преломления до и после коррекции aberrаций с помощью пространственного модулятора света [148].

На рисунке 10 приведен пример коррекции профиля волновода с использованием щели, показан вид волновода сверху и его сечение до коррекции и после.

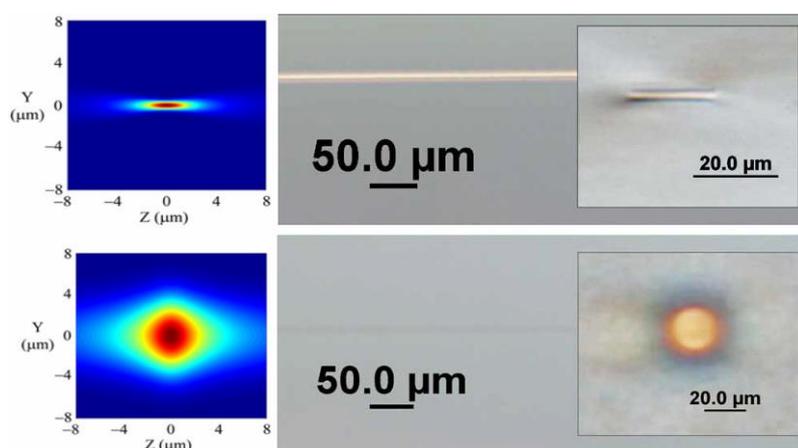


Рисунок 10 - Вид перетяжки лазерного пучка до коррекции с помощью прохождения через щель и после (слева); вид сверху волновода, сформированного соответственно исходным и компенсированным пучками (справа); на вкладке показан профиль формируемого волновода [150]

Также перспективным может стать метод многопроходного формирования волноводов, который заключается в формировании волноводов округлого сечения из нескольких волноводов с эллиптическим сечением, располагаемых так, чтобы между ними не существовало зазора или он был минимален [119].

Более того, существуют методики получения волноводов в объеме стекол, которые предполагают не модифицирование показателя преломления некоторой области, которая потом будет служить средой для распространения света - жилы волновода, а модифицирование показателя преломления области, которая служит оболочкой волновода. Суть данного метода состоит в создании серии треков с показателем преломления ниже показателя преломления среды, эти треки располагают в объеме стекла, образуя оболочку волновода. Самой волноводной средой в этом случае служит немодифицированный материал с исходным показателем преломления [152-154]. Схема формирования и профиль ближнепольной моды подобного волновода представлен на рисунке 11.

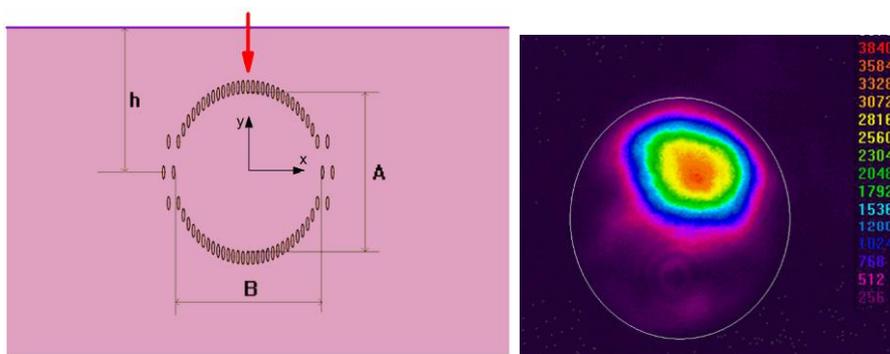


Рисунок 11 - Схема профиля волновода, формируемого модифицированием оболочки в объеме кристалла $\text{YAG:Nd}(0,3 \text{ ат.}\%)$ (слева), профиль ближнепольной моды (справа) [152].

Несомненным преимуществом такого подхода является возможность получения волноводов любого размера и любой геометрии сечения с заранее заданными характеристиками. Кроме того, волноводы, получаемые с применением такого способа, показали высокое качество, потери при

распространении излучения на длине волны 1064 нм составили 0,12 дБ/см. Основная сложность в этом процессе заключается в том, чтобы осуществить точное воздействие по рассчитанным траекториям.

1.4 Описание процесса кристаллизации стекол под действием лазерного излучения

В связи с развитием и широким распространением лазерной техники многочисленные исследования проводятся в области лазерного модифицирования материалов. В общем случае процесс модифицирования материалов при облучении лазерным пучком зависит как от характеристик излучения, так и от свойств материала и условно может быть представлен в виде реакции структуры и свойств на фотоны лазерных импульсов определенной энергии и длительности. При этом результат реакции может в широкой степени различаться и приводить, в частности для стеклообразных материалов, к появлению дефектов, изменению показателя преломления, фазовым превращения и т.д. В данной главе основное внимание будет ограничено обзором формирующейся в настоящее время картины процесса кристаллизации стекла под действием лазерного излучения.

Процесс кристаллизации стекла независимо от типа лазерного излучения можно представить в виде двух стадий: 1) стекло поглощает энергию лазерного пучка, 2) за счет этой сообщенной энергии происходит нагрев структурной сетки стекла, происходит фазовый переход из аморфного состояния в кристаллическое.

В первую очередь при рассмотрении взаимодействия лазерного излучения со стеклом необходимо различать два типа облучения лазером: непрерывное и импульсное для случая фемтосекундных лазерных импульсов. Облучение стеклообразных материалов длинноимпульсным излучением (10^{-12} - 10^{-9} с) относится к одному из вышеперечисленных случаев с учетом достигаемой интенсивности сфокусированного лазерного пучка.

В случае непрерывного лазерного излучения, наиболее важный параметр падающего света в контексте поглощения стеклом - частота ω (с^{-1}) или длина волны излучения $\lambda_{\text{изл}}$ (нм). Поглощение излучения непрерывного лазера сеткой стекла является однофотонным процессом, для которого применимо следующее граничное равенство:

$E_g = h\omega = hc/\lambda_{\text{изл}}$, где h - постоянная Планка, c - скорость света, E_g - ширина запрещенной зоны стекла.

При энергии, большей, чем E_g , т.е. $\lambda_{\text{изл}} < hc/E_g$, одиночные фотоны поглощаются сеткой путем перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости. Если энергия лазерного пучка меньше, чем E_g , т.е. $\lambda_{\text{изл}} > hc/E_g$, тогда для поглощения лазерного излучения в стекломатрицу вводят окрашивающие добавки - d- или f-элементы. В этом случае нагрев стекла происходит за счет переходов электронов, находящихся на d- или f-орбиталях введенных переходных или редкоземельных ионов, и процессов безызлучательной релаксации. Например, японские ученые для кристаллизации боратного стекла вводили в него ионы Sm^{3+} [129] и применяли YAG:Nd лазер, генерирующий непрерывное излучение на длине волны 1064 нм. Поглощение лазерного излучения на длине волны 1064 нм ионами самария происходит за счет возбуждения f-f перехода ($6F_{9/2} \leftarrow 6H_{5/2}$). Последующий процесс безызлучательной релаксации ионов Sm^{3+} из возбужденного в основное состояние приводит к нагреву стекла через фотон-фононное взаимодействие. Также при облучении длинноволновым излучением, например, CO_2 -лазером, можно использовать фононный край поглощения стекла, т.е. непосредственное превращение квантов света в энергию структурной сетки [155]. Однако стоит отметить поверхностный характер кристаллизации стекол в большинстве случаев однофотонного поглощения, т.к. основная часть энергии лазерного пучка поглощается в поверхностном слое стеклообразного материала толщиной в микроны. Так, интенсивное поглощение силикатными стеклами излучения CO_2 -лазера,

генерирующего на длине волны 10,6 мкм, не позволяет модифицировать стекло на глубине более 10 мкм [156].

В отличие от непрерывного излучения лазера, при воздействии на стекло сфокусированных в пятно диаметром несколько микрон лазерных импульсов длительностью десятков-сотен фемтосекунд, т.е. лазерного пучка интенсивностью $\sim 10^{13}$ Вт/см², процесс поглощения энергии лазерного излучения стеклом носит нелинейный характер. При этом достигаемая плотность мощности лазерного пучка в точке фокусировки является его одной из основных характеристик. Особую важность для процесса кристаллизации стекол представляет понимание происходящих под действием фемтосекундных лазерных импульсов физико-химических процессов и характерной для них временной шкалы [157-161]. Как правило, выделяют следующие закономерности при воздействии на стекло фемтосекундного лазерного излучения с высокой плотностью мощности (рисунок 12) [162]: образование плазмы за счет многофотонной/туннельной, лавинной ионизации, термализация электронов, передача кинетической энергии термализованных электронов сетке стекла, тепловая диффузия и модифицирование структуры стекла, в частности его кристаллизация.

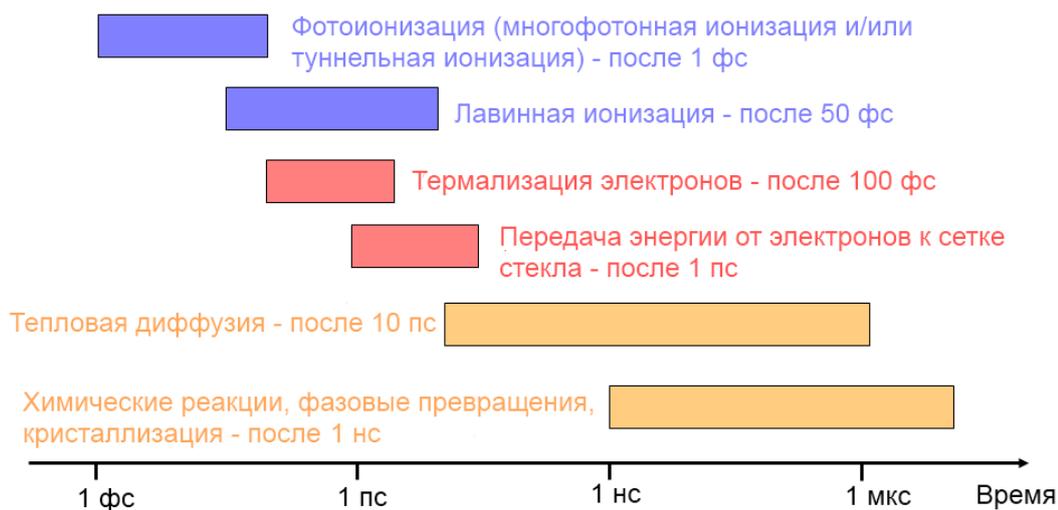


Рисунок 12 - Временной масштаб физико-химических процессов, происходящих в стеклах при облучении фемтосекундным лазерным пучком

[162]

На первых стадиях поглощения энергии лазерного пучка и образования электронной плазмы, свободные электроны появляются вследствие многофотонной или туннельной ионизации [163]. Многофотонную ионизацию можно определить как процесс перехода электрона в квантовой системе (в атоме или молекуле) из начального связанного состояния в конечное связанное состояние за счет поглощения нескольких фотонов излучения лазера [164, 165]. Многофотонное возбуждение, таким образом, противопоставлено каскадному возбуждению, при котором предполагаются электронные переходы на промежуточные связанные состояния, расположенные между начальным и конечным состояниями. Туннельная ионизация, как правило, из-за эффекта ограничения интенсивности излучения при образовании плазмы и насыщении плотности мощности играет значительную роль только в поверхностном слое материала [166] и представляет собой случай, когда искажается потенциальный барьер электрона в результате воздействия электромагнитного поля высокой напряженности [167]. Вследствие эффекта туннелирования электрон может переходить из основного состояния в возбужденное. Присутствие многофотонной и туннельной ионизации и взаимосвязь между ними в общем случае определяется параметром Келдыша γ [168]:

$$\gamma = \sqrt{\frac{m_e c \epsilon_0 n_0 E_g \omega^2}{e^2 I}}, \text{ где } \omega - \text{ частота лазерных импульсов, } m_e - \text{ масса}$$

электрона, e - заряд электрона, c - скорость света в вакууме, n_0 - показатель преломления стекла, E_g - ширина запрещенной зоны стекла, ϵ_0 - диэлектрическая постоянная, I - интенсивность лазерного. При $\gamma \ll 1$ преимущественно протекает туннельная ионизация, в то время как при $\gamma \gg 1$ преобладает многофотонная многофотонный механизм ионизации. Образованные свободные электроны могут активно поглощать лазерные импульсы и ускоряться. Ускоренные электроны могут также ионизировать нейтральные атомы, приводя к увеличению числа свободных электронов, образованию плазмы и протеканию лавинной ионизации [164]. Процессы

многофотонной, туннельной и лавинной ионизации схематически представлены на рисунке 13.

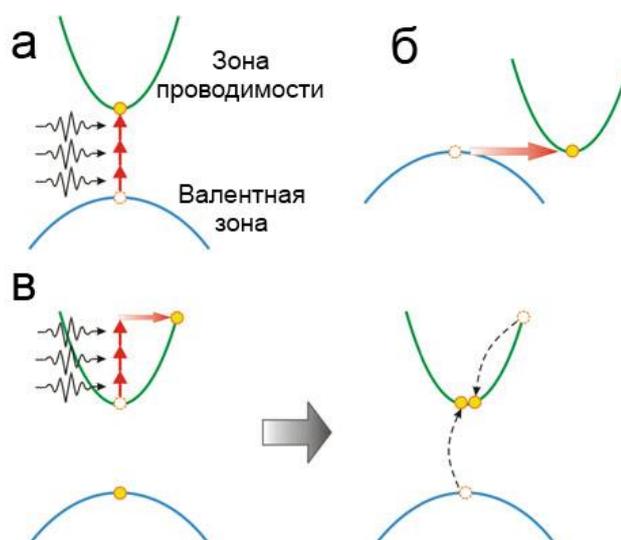


Рисунок 13 - Схема процессов многофотонной (а), туннельной (б) и лавинной (в) ионизации [158]

После термализации электронов и передачи их кинетической энергии структурной сетке стекла проходят процессы тепловой диффузии. Нужно отметить, что одиночное воздействие фемтосекундного лазерного импульса не может инициировать протекание процесса кристаллизации, а может привести лишь к изменению показателя преломления или образованию дефектов в стекломарице [169, 170]. Такие длительные (порядка мкс) по времени процессы, как кристаллизация стекла возможны только под действием последовательности импульсов в течение периода времени, когда проявляется эффект аккумуляции тепла, возникает градиент температур, способный вызвать диффузию химических элементов.

В общем виде процесс кристаллизации стекла, происходящий в результате нагрева при термообработке и состоящий из стадий зародышеобразования и роста кристаллов, изучен подробно в работах [171, 172]. Тем не менее, при лазерном облучении кристаллизация стекла имеет свои особенности. Среди них можно выделить локальность зоны зародышеобразования, определяемая используемой оптикой для фокусировки лазерного пучка, и резкий градиент температуры, создаваемый

в зоне лазерного воздействия [173]. К сожалению, пока не существует практических способов прямого измерения температуры в области фокусировки лазерного пучка, хотя предпринимаются попытки оценить значения температуры, например, по соотношению стоксовой и антистоксовой компоненты излучения комбинационного рассеяния [174]. Ситуация в случае импульсного излучения осложняется динамичным характером изменения температуры и давления внутри области фокусировки при воздействии последовательности импульсов [175, 176]. Учесть все тонкости явлений в области физики плазмы, термодинамики, теории упругости разработанные упрощенные температурные модели не могут, т.к. они уже представляют сложности для компьютерных вычислительных систем. Поэтому исследователям в области лазерной кристаллизации стекла в основном приходится опираться на накопленный экспериментальный опыт.

1.5 Возможности применения локального лазерного модифицирования стекла

На настоящий момент методом лазерного модифицирования свойств стекла созданы работающие приборы и оптические компоненты, а также ведутся работы по поиску состава стекол, в которых осуществимо получение волноводных структур с наилучшими характеристиками - нелинейными, люминесцентными и другими активными свойствами, оптическими потерями, модовым распределением. Актуальность лазерного подхода иллюстрируется широким спектром применений полученных структур.

Получены активные и пассивные, планарные и каналные волноводы, работающие в одномодовом [1, 177-179] и многомодовом [177, 179] режимах, волноводные разветвители [180-182,], усилители [183, 184]. Волноводы, применяемые в качестве активных лазерных сред в волноводных лазерах, и лазеры на их основе, полученные напылением диэлектрических зеркал на

выходные торцы волноводов, или с использованием брэгговских решеток [121], были получены как на поверхности, так и в объеме материалов.

Кроме применений в интегральной оптике, волноводы, полученные в объеме стекла, могут использоваться в качестве датчиков. Так, волноводные структуры сложной формы, сформированные в объеме покровных стекол смартфонов с помощью фемтосекундных лазеров, можно использовать в качестве датчиков температуры, что было предложено в работах [185, 186], где удалось получить в упрочненном стекле волноводы с самыми низкими оптическими потерями по сравнению с волноводами, полученными аналогичным способом. Для многомодовых волноводов оптические потери при прохождении света составили 0,027 Дб/см, а для одномодовых 0,053 Дб/см. При этом формирование таких волноводов происходило с очень высокой для подобного процесса скоростью - около 300 мм/с, что в тысячу раз выше средней скорости, используемой ранее для написания волноводных структур (например, 200 мкм/с [187]).

Использование лазерного формирования волноводных структур оправдано для получения кольцевых резонаторов, которые применяются в оптических фильтрах [188], устройствах нелинейной оптики [189], оптических разветвителях [190], сенсоров поворота угла - гироскопах [191].

Возможность применения лазерной кристаллизации стекол для получения активных волноводов проиллюстрирована в работе [192], авторам которой удалось впервые показать волноводный эффект квазимонокристаллического волновода и измерить оптические потери, которые ожидаемо оказались на порядок выше, чем в аморфных волноводах, полученных по той же методике. В то же время значительное количество работ, посвященных локальной нанокристаллизации стекол на поверхности и в объеме [193], может привести к развитию направления по формированию активных волноводов, состоящих из нанокристаллов, обладающих различными нелинейно-оптическими и люминесцентными свойствами и при

этом демонстрирующими гораздо более низкие потери при прохождении излучения.

Отдельно стоит отметить попытки формирования люминесцирующих нанокластеров в объеме стекол, допированных ионами благородных металлов. Такие структуры могут иметь потенциально низкие оптические потери и выступать в роли активных сред.

Новейшим направлением в изменении свойств стекол с помощью лазера явилось направленное образование нанорешеток в кварцевом стекле, которое было впервые обнаружено в 2003 году [194]. Ключевой особенностью получения нанорешеток является прямое влияние поляризации лазерного пучка, формирующего нанорешетку, на направление ориентации медленной оси двулучепреломления. Более того, параметры лазерного пучка также влияют на значение фазового сдвига между обыкновенной и необыкновенной компонентами излучения, прошедшего через нанорешетку. Несмотря на то, что механизм образования подобных структур на данный момент не выяснен [194-196], очевидно их практическое применение для сверхплотных носителей информации на основе кварцевых стекол, которые устойчивы к агрессивному воздействию окружающей среды и обладают повышенной химстойкостью, устойчивостью к тепловым, магнитным и электрическим полям [197].

Другое широкое направление применения материалов и приборов, получаемых под воздействием сфокусированных лазерных пучков, - микрофлюидика. Создание каналов микронных размеров или даже нанометровых размеров [200] нашло широкое применение в биологических и химических исследованиях, где используют миниатюрные устройства для смешивания компонентов и синтеза. Кроме того, полые каналы, заполненные жидкими люминофорами, могут выступать в качестве активных сред для генерации и преобразования световых потоков для использования в микроэлектронике и фотонике [200]. На данный момент все устройства микрофлюидики, производящиеся в коммерческих целях, изготавливаются

методами фотолитографии или ионного травления, которые имеют серию недостатков - это многостадийность, необходимость использования масок. Применение фемтосекундных лазеров для создания приборов с аналогичным функционалом позволит ускорить данный процесс. Уже в настоящий момент были продемонстрированы прототипы устройств микрофлюидики, полученные лазерным модифицированием как стекол [200], так и полимерных материалов [201].

Выводы из литобзора:

1. Модифицирование свойств стекол с помощью лазера имеет существенные преимущества по сравнению с традиционными методами: отсутствие масок, одностадийность процесса, возможность получения сложных трехмерных структур, в том числе монокристаллических. В связи с этим, представляется перспективным направление по созданию миниатюрных устройств, состоящих как из кристаллических частей, выполняющих роль активных волноводов, способных преобразовывать входящий сигнал, так и из аморфных волноводов, выполняющих функцию среды для распространения сигнала без его изменения. Для достижения этой цели необходимым условием является выбор соответствующей матрицы и подбор условий лазерного воздействия, при которых возможно достижение минимальных потерь полезного сигнала и его эффективное преобразование.

2. С точки зрения оптического материаловедения наибольший интерес представляют активные структуры с нелинейно-оптическими или люминесцентными свойствами, которые, во-первых, позволили бы реализовать волноводный эффект за счет увеличения показателя преломления в модифицированной области, и, во-вторых, не вызывали бы заметного рассеяния проходящего по волноводу светового пучка, чтобы обеспечить приемлемые оптические потери. Очевидные пути решения последней задачи состоят либо в формировании аморфных или

нанокристаллических структур с увеличенным показателем преломления и с минимальным рассеянием света, либо в выращивании монокристаллической структуры, которая не содержала бы границ раздела кристаллических зерен, что также обеспечило бы минимальные потери при пропускании света.

3. Несмотря на наличие значительного числа работ, посвященных формулировке основных механизмов локальной лазерно-индуцированной кристаллизации стекол, и накопленного экспериментального материала по модифицированию свойств стекол лазерным пучком, для каждой выбранной пары стеклообразующая система - источник излучения необходимо подбирать и оптимизировать условия лазерного воздействия, при которых формируются кристаллические или аморфные каналы заданного сечения.

4. Стеклообразующая система $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ является универсальной матрицей для получения различных типов активных диэлектриков, в том числе для лазерного локального модифицирования свойств с целью дальнейшего применения в качестве активных волноводов, плазмонных структур и других элементов интегральной оптики и фотоники. Кристаллы LaBGeO_5 обладают заметной квадратичной оптической восприимчивостью, позволяют достичь фазового синхронизма, а также допускают частичное замещение ионов лантана на люминесцирующие редкоземельные ионы с близким радиусом (Nd^{3+} , Sm^{3+} , Pr^{3+}) с сохранением структуры стилвеллита, что делает возможным их использование в качестве активной среды для лазеров с самоудвоением частоты [33]. Однако до настоящего момента не опубликована работа, демонстрирующая возможность удвоения частоты в сформированном в объеме стекла кристаллическом канале, что в перспективе позволит создавать миниатюрные лазеры в матрице из стекла. Также до сих пор не было проведено сравнение оптических характеристик аморфных и кристаллических каналов для данной модельной системы.

5. Малоизученная система $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ представляется также перспективной для локальной кристаллизации с целью получения нелинейно-оптических кристаллов LiBGeO_4 с более высокой квадратичной нелинейностью по сравнению с кристаллами LaBGeO_5 .

6. Требования к качеству полировки и однородности стекол для лазерного модифицирования, несмотря на интенсивное развитие работ в этой области, до сих пор не были сформулированы. Эти требования являются неотъемлемой частью технологии изготовления волноводных каналов. Разработка устройств интегральной оптики на основе стеклообразных элементов обеспечит быстродействие, которое недостижимо для обычных полупроводниковых приборов, и возможность передачи и обработки больших объемов информации.

2 Методическая часть

2.1 Обоснование цели работы и направлений исследований

Эксперименты показывают, что характер кристаллизации (высокая скорость процесса, форма, размеры, концентрация и ориентация кристаллов) при термообработке в печи и при лазерном нагреве может быть различен, то есть кристаллизация лазерным пучком не может описываться теми же закономерностями, что при обычной термообработке, и характеризуется более сложным механизмом. Однако, несмотря на очевидную необходимость работ по исследованию механизмов кристаллизации, на данный момент они немногочисленны. Только зная тонкости процессов кристаллизации, можно научиться в полной мере управлять процессами модификации материалов, а это умение открывает невероятные перспективы создания микроразмерных структур, на основе которых будут созданы интегрированные непосредственно в объем стекла волноводы и устройства управления световыми потоками (сверхбыстрое оптическое переключение, модуляция). Это позволит создавать полностью оптические устройства передачи, обработки и управления информацией, что является важным шагом на пути развития и миниатюризации оптических схем и компьютеров.

В связи с этим в данной работе была поставлена цель - формирование на поверхности и в объеме стекол волноводов, состоящих из нелинейно-оптических кристаллов, и установление связи свойств полученных структур с параметрами лазерной обработки и характеристиками исходного стекла.

Для достижения заявленной цели поставлены задачи:

1. Исследование влияния параметров лазерного излучения (энергия, частота следования, длительность и поляризация импульсов, геометрия пучка), внешних условий (температура образца, скорость перемещения лазерного пучка), а также химического состава, кристаллизационных свойств, однородности и качества поверхности стекол

лантаноборогерманатных (ЛабГ) и литиевоборогерманатных (ЛибГ) систем на характер протекания процессов кристаллизации и на характеристики сформированных структур;

2. Определение условий образования однородных кристаллических каналов в объеме стекла ЛабГ, исследование их структуры и оптических свойств, возможности реализации в них волноводного эффекта;

3. Разработка методик формирования кристаллических волноводов LaBGeO_5 с помощью лазерной обработки в стеклах.

2.2 Подготовка образцов

Для синтеза стекол использовали реагенты: Nd_2O_3 , NiO , Li_2CO_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, H_3BO_3 и GeO_2 категории ХЧ. Все сырьевые материалы взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,001 г. и перемешивали в керамической ступке. Для компенсации потерь компонентов шихты был проведен анализ потерь при прокаливании всех реагентов, использовавшихся в экспериментах. Данный анализ был проведен по методике, описанной в [198]. Навеску в 1 г исходного вещества помещали в предварительно прокаленный до постоянной массы и взвешенный корундовый тигель и нагревали в течение получаса до температуры ниже той, при которой происходит изменение состава вещества (например, разложение) или фазовый переход. При этом минимальная температура прокаливания была выбрана, исходя из температуры удаления химически несвязанной воды из реактива. Выдержка навески при температуре прокаливания составляла 1 час. За это время масса навески уменьшалась до неизменяемой величины, эта масса принималась за массу навески без летучих компонентов. По истечении времени выдержки образцы вынимали из горячей печи, охлаждали до комнатной температуры и взвешивали. Соблюдение вышеперечисленных мер позволило уменьшить отклонение состава синтезируемого стекла от номинального учетом улетучивания компонентов. В этом случае содержание

бора в полученных стеклах отличалось от теоретического не более чем на 2%.

Полученную шихту порционно загружали в платиновый тигель и уплотняли керамическим пестиком. Варку стекол проводили в электрической печи с карбидокремниевыми нагревателями из расчета на 30 г стекла. Тигель помещался в печь и закрывался платиновой крышкой (условия варки для стекла каждого состава приведены в таблице 2). Отжиг стекол проводили в электрических печах в течение 10 часов при температурах 650 и 450°C для стекол ЛаБГ и ЛиБГ соответственно.

Таблица 2. Температура стеклования (T_g), температура пика кристаллизации (T_p) и условия варки для синтезированных стекол (здесь и далее мол.%)

Состав стекла	$T_{\text{варки}}, ^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{варки}}, \text{МИН}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_p, ^\circ\text{C}$
$25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2$	1200	30	670	886
$23\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2$	1200	30		
$25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 45\text{GeO}_2$	1200	30		
$1\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2$	1200	30	668	898
$0,3\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 24,7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2$	1200	30	674	906
$3\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2$	1200	30	664	902
$25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2 - 2\text{Al}_2\text{O}_3$	1300	50		
$25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2 - 7\text{Al}_2\text{O}_3$	1300	50		
$25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2 - 2\text{Al}_2\text{O}_3$	1500	50		
$25\text{Li}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2$	900	20	491	716
$25\text{Li}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2 \cdot 0,5\text{Ni}$	900	20	503	721
$25\text{Li}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2 \cdot 3\text{Nd}_2\text{O}_3$	900	20		

Выработка стекол производилась отливом расплава на стальную плиту и последующим прессованием второй стальной плитой. При этом использовались металлические ограничители, которые позволили получить

отливку стекла толщиной до 3 мм. Отжиг стекла проводился при температурах, близких к T_g с медленным (около 4°C/мин) охлаждением до комнатной температуры. Точность поддержания температуры составляла $\pm 2^\circ\text{C}$. Отожженное стекло, полученное из одной отливки, распиливали, шлифовали и полировали на шлифовально-полировальной машине Hitech Europe. Поверхность полированных образцов для лазерного воздействия соответствовала III классу чистоты [199], для изучения влияния качества поверхности стекол на возможность устойчивой кристаллизации стекла были получены образцы с чистотой поверхности, соответствовавшей IV и VII классам. Качество отжига и полировки образцов проверяли с помощью оптического микроскопа с поляризатором (погрешность 0,001 мм). Строгое соблюдение классов чистоты поверхности заготовок стекла для лазерной кристаллизации позволяет исключить рассеивание лазерного пучка на дефектах поверхности.

В ходе работ были предприняты попытки синтеза стекол систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, однако частичное замещение половины и более (мол.%) диоксида германия диоксидом кремния не дало положительных результатов в случае синтеза стекол составов, соответствующих составу кристаллической фазы $\text{LaBGe}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_5$. Температура варки была увеличена более чем на 300 °C, но добавка SiO_2 увеличила вязкость расплава, и возникшие проблемы с осветлением стекломассы не были решены с помощью перемешивания стекломассы и повышения температуры. В результате варок стекол этих систем были получены образцы стекла с большим количеством свилей, пузырей и кристаллических включений, что сделало полученные стекла с добавками диоксида кремния, непригодными для исследований кристаллизационных свойств.

В связи с высокой кристаллизационной способностью провести варки стехиометрических составов стекол в тиглях заметно большего объема с умеренно высокой скоростью охлаждения и выработкой в формы не представлялось возможным, поэтому были проведены эксперименты по

синтезу стекол с составом, смещенным от состава кристалла, а также с введенными в состав стекла дополнительными компонентами, препятствующими быстрой кристаллизации при выработке стекол. Целью предпринятого исследования было обнаружение такого состава стекла, который было бы возможно выработать в блок не менее 20x20x10 мм, который отличался бы более высокой оптической однородностью и в то же время обладал способностью кристаллизоваться под действием лазерного облучения. Для снижения кристаллизационной способности стекол было изменено содержание оксидов-стеклообразователей в стекле. Синтезированные составы стекол $23\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2$ и $25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 45\text{GeO}_2$ были исследованы методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА), проведенного на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510LV с приставкой для рентгенофлуоресцентного анализа (оборудование центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева), который подтвердил соответствие полученного состава номинальному.

2.3 Использование лазера на парах меди КУЛОН-10Cu-M

Опыты по поверхностной кристаллизации стекол были выполнены на импульсном промышленном лазере на парах меди «КУЛОН-10Cu-M» [58, 59], генерирующем излучение на длинах волн 510,6 нм (~ 55% мощности) и 578,2 нм (~ 45% мощности) со средней мощностью излучения 6,5 Вт, длительностью импульса 15 нс и максимальной частотой следования импульсов до 12,8 кГц.

При введении нелинейного преобразователя частоты на кристалле $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ в оптическую схему лазера генерируется суммарная частота в среднем УФ диапазоне (271 нм). Средняя мощность излучения на 271 нм составляет 250 мВт.

Преимуществом лазера «КУЛОН-10Cu-M» является наличие канала высокоскоростной импульсной модуляции [61], позволяющего менять частоту следования импульса в широких пределах - от 1 до 12,8 кГц и осуществлять высокоскоростную импульсную модуляцию доз лазерного излучения с точностью до одного импульса, работу в прицельном режиме и т.д.

Для проведения локальной кристаллизации образец стекла помещали в миниатюрную печь и через окно печи воздействовали на него сфокусированным пучком лазера на парах меди (рисунок 13).

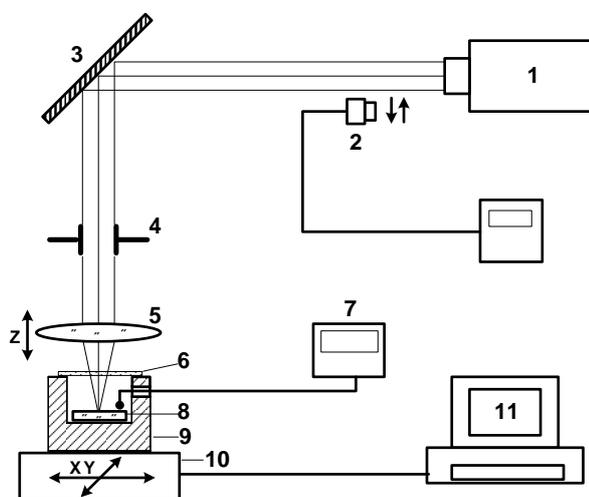


Рисунок 14 - Схема эксперимента: 1 - лазер, 2 - измеритель оптической мощности, 3 - зеркало, 4 - диафрагма, 5 - собирающая линза, 6 - стеклянная крышка, 7 - блок управления печью с ручным контролем температуры, 8 - образец, 9 - печь, 10 - двухкоординатный моторизованный столик, 11 - компьютер с программой управления столиком

Пучок лазера фокусировали через линзу с фокусным расстоянием $f=50$ мм, перемещая её с помощью шагового мотора. В плоскости, перпендикулярной лазерному пучку, образец перемещался с помощью двухкоординатного моторизованного столика, на котором была установлена печь с образцом.

Также был проведен ряд экспериментов с использованием суммарной частоты зеленой и желтой линий лазера на длине волны 271 нм за счёт

установки в оптическую схему нелинейного преобразователя частоты на кристалле ВВО. Средняя мощность излучения составляла 250 мВт, длительность импульса - 15 нс, а максимальная частота следования импульсов - до 12,8 кГц.

2.4 Система подогрева образцов для работы с лазером на парах меди

С целью предотвращения растрескивания образцов во время облучения лазером на парах меди вследствие высоких температурных градиентов и замедления процесса рассеивания тепла от точки облучения образцы помещались в печь (рис. 11), в которой поддерживалась температура $\approx (T_g - [50\text{ }^\circ\text{C} \div 100\text{ }^\circ\text{C}])$.

Система подогрева представляет собой компактную печь на основе двух кварцевых трубок различных диаметров (1,5 см и 8 см), помещенных одна в другую. На внутренней трубке намотана проволока из нихрома (X20H80), которая является нагревательным элементом. Температура в печи измерялась электронным термометром с подсоединенной термопарой типа хромель-алюмель. Напряжение подавалось через лабораторный трансформатор с ручной регулировкой выходного тока. Для снижения температурного градиента по высоте печи, а также для уменьшения теплового воздействия на линзу, печь закрывалась крышкой из кварцевого стекла. Образцы стекла помещались на подложку из кварцевого стекла и фиксировались стальными зажимами.

2.5 Использование фемтосекундного лазера

Использование фемтосекундных лазерных импульсов дает возможность достижения в фокальном пятне высочайших плотностей мощности излучения на уровне $\sim 10^{14}$ Вт/см², при которых возникают

эффекты нелинейного поглощения и последующей лавинной фотоионизации [19]. Эти эффекты позволяют передавать энергию лазерного излучения любому стеклу независимо от наличия в нем линейного поглощения, а также обеспечивают лучшую локализацию нагреваемой излучением области, ограничивая её исключительно точкой фокусировки пучка.

В данной работе применялся иттербиевый волоконный регенеративный усилитель ТЕТА-100 (производитель: ООО «Авеста-Проект», г. Троицк, Россия) с длиной волны излучения 1030 ± 5 нм, длительностью импульса 300 фс, максимальной средней мощностью 6 Вт, максимальной частотой следования импульсов 100 кГц, энергией импульсов до 120 мкДж (при частоте следования импульсов 25 кГц) и фемтосекундная лазерная система Pharos SP с длиной волны 1030 ± 5 нм, длительностью импульса от 180 фс, максимальной средней мощностью 6 Вт, энергией импульса до 800 мкДж (при частоте следования импульсов 1 кГц) и максимальной частотой следования импульсов 1000 кГц. Схема и внешний вид установки для облучения стекол фс лазером приведены на рисунке 15 и 16 соответственно.

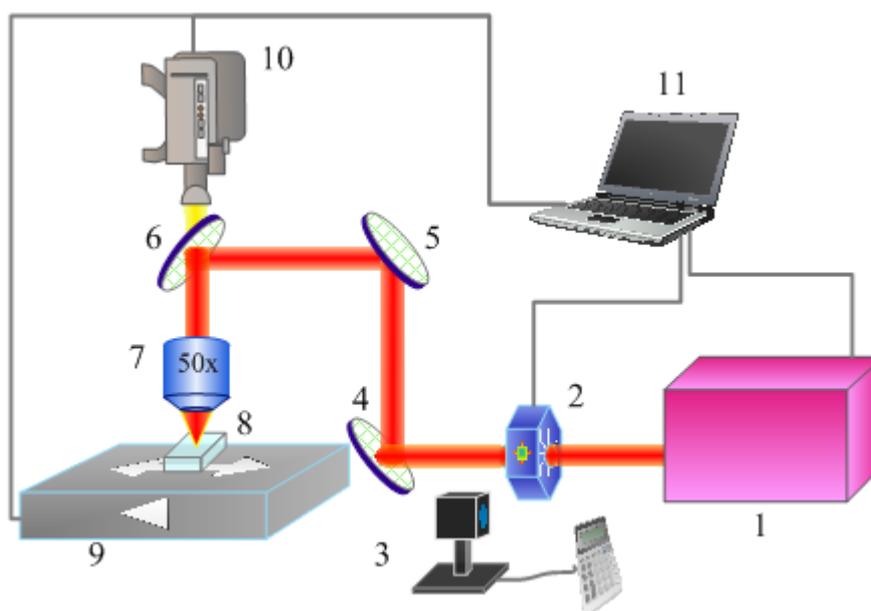


Рисунок 15 - Схема эксперимента: 1 - лазер, 2 - ослабитель мощности, 3 - измеритель оптической мощности, 4,5,6 - система зеркал, 7- собирающая линза или объектив, 9 -моторизованный столик, 10 - система регистрации изображения, 11 - компьютер с программой управления и вывода

изображения.

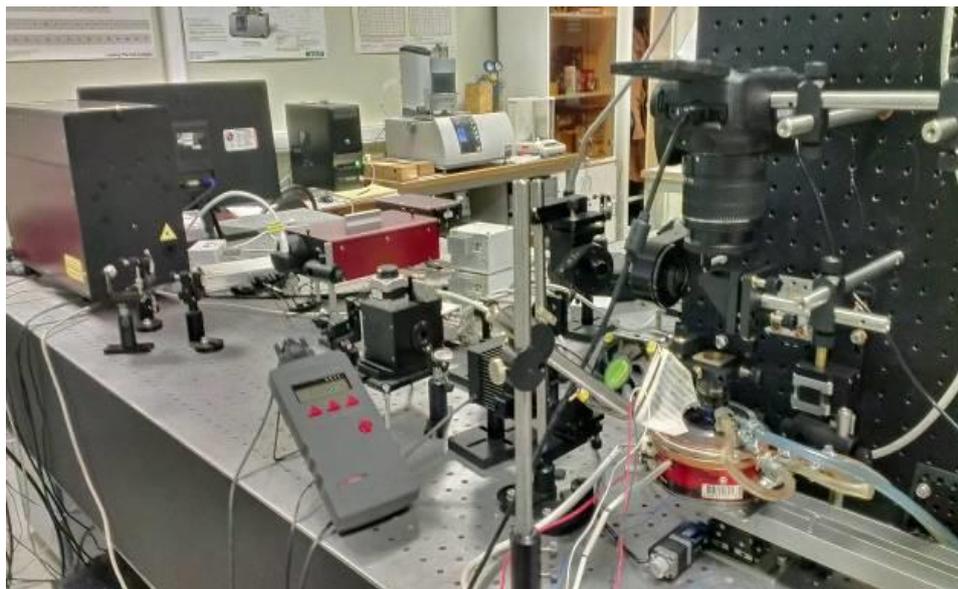


Рисунок 16 - Внешний вид установки для воздействия на стекла фемтосекундным лазером.

Выходящий из оптического блока лазера (1) лазерный пучок проходил через ослабитель мощности (2), систему зеркал (4, 5, 6) и фокусировался с помощью объектива 50X Olympus LCPLN-IR с числовой апертурой 0,65 (7) в объем образца. Образец стекла, на который фокусировался пучок, перемещался с помощью двухкоординатного столика на шаговых моторах Standa 8MT184-13 (в случае использования TETA-100) и платформ на воздушных подшипниках Aerotech ABL1000 (для установки с Pharos SP). Поляризация пучка изменялась вращением полуволновой пластинки из кварца, установленной в моторизованный вращатель Standa с компьютерным управлением. Установка также включает в себя автокоррелятор и спектрометр ASP-150 ("Авеста-Проект"), а также измеритель мощности OPHIR NOVA с измерительной головкой Ophir 12A-R, используемые, соответственно, для измерения длительности импульсов, спектра и средней мощности излучения.

С помощью камеры (10) стало возможным фиксировать моменты зарождения кристаллических структур. Использование светодиодной подсветки, расположенной под образцом, позволяло следить за процессами,

происходящими в стекле в течение лазерной модификации в проходящем свете. Однако так как формируемые кристаллические каналы были прозрачными, возникала сложность в фиксации их появления и морфологии. Поэтому нами было предложено ввести поляризатор и анализатор в систему визуализации, которые фиксировались соответственно на объектив камеры системы визуализации и источник излучения подсветки, позволяя формировать изображение получаемых кристаллов в скрещенных поляризаторах. Частоту следования лазерных импульсов изменяли с помощью внешнего генератора импульсов Atten ATF20B. Для изменения энергии импульса использовали ослабитель мощности пучка, позволяющий изменять её в пределах от долей процента до 92% энергии входного импульса. Потери мощности излучения, вносимые всеми компонентами используемой схемы, были измерены и составили около 42% и 14% от заданной мощности в системах с лазерами TETA-100 и Pharos SP, соответственно.

Благодаря использованию дополнительных оптических элементов - отрицательных цилиндрических линз с различными фокусными расстояниями ($f = -250$ мм, -400 мм и -1000 мм), решетки Даммана и призматического телескопа изменяли геометрию перетяжки пучка лазера. Цилиндрические линзы в оптической схеме располагались на объективе 20X Olympus LCPLN-IR с числовой апертурой 0,45 (7) вогнутой стороной по направлению к источнику лазерного излучения. Решетку Даммана (рабочая входная апертура 25 мм, расстояние между пучками лазера 22,5 мкм при фокусировке объективом 50X с числовой апертурой 0,65, разброс средней мощности от пучка к пучку $\pm 10\%$) также располагали на фокусирующем объективе (7), в этом случае использовали объектив 50X Olympus LCPLN-IR с числовой апертурой 0,65. Призматический телескоп располагали между зеркалами (5) и (6) для того, чтобы иметь возможность фиксации процесса кристаллизации в неискаженном виде.

Юстировка угла поворота линз, решетки и призматического телескопа проводилась по обратному отражению после объектива от поверхности образца стекла с помощью анализатора профиля лазерного пучка Spiricon sr620u. Угол поворота выбирали так, чтобы большая ось формируемого эллипса двигалась ровно по направлению перемещения одной из координат столика, перемещающего образец стекла.

С целью регистрации спектрального состава лазерного излучения, проходящего через образец стекла в процессе лазерного модифицирования свойств стекол, вместо диодной подсветки помещался волоконный выход спектрометра ASP-150 ("Авеста-Проект").

2.6 Система нагрева образцов для работы с фемтосекундным лазером

Для нагрева образцов до температур, которые позволили бы уменьшить или полностью подавить растрескивание образцов стёкол во время облучения фемтосекундным лазером, были сконструированы миниатюрные печи двух типов - с отверстием для подсветки и без него (рисунок 17).



Рисунок 17 - Печь для нагрева образцов при воздействии фемтосекундным лазером с отверстием для подсветки (слева) и без него (справа)

Обе они состоят из металлического корпуса со стальным сердечником, на который намотан специальный высокотемпературный нагревательный кабель. Нагревательный кабель с температурой эксплуатации до 800°C

представляет собой стеклонить, на которую намотана нихромовая проволока, обернутая стекловолокном. Металлический корпус закрывается охлаждаемой водой крышкой с окном из кварцевого стекла марки КУ. Также стало необходимым применение дополнительного внешнего водяного охлаждения ввиду использования на установке по облучению фемтосекундным лазером чувствительных к тепловому потоку от печи объективов с малым фокусным расстоянием, излишнее нагревание которых неизбежно привело бы к изменению оптических свойств линз. Система водяного охлаждения печи подсоединялась к общему водопроводу. Кроме водяного охлаждения использовались вентиляторы для обдува объектива и сдувания горячего воздуха между объективом и крышкой печи. Благодаря такой системе охлаждения удалось добиться относительно низкой температуры у кварцевого выходного окна на крышке печи (около 70°C) и допустимого нагрева непосредственно линзы объектива (около 30-40°C) за счёт ИК-излучения от нагретой печи.

Стоит отметить, что большинство экспериментов по лазерной кристаллизации проводили с подсветкой образца, что позволило наблюдать процесс роста кристаллов и предварительно оценивать их размер, и отслеживать появление трещин и пузырей непосредственно в процессе воздействия лазерным пучком.

2.7 Методы исследования

Для исследования структуры и свойств стекол и сформированных в них локальных областей использовался комплекс методов, включавший дифференциальную сканирующую калориметрию ("STA 449 F3 Jupiter" Netzsch), рентгенофазовый анализ ("D2 Bruker PHASER"), оптическую спектроскопию ("Cintra 303" и "MS3504i"), оптическую поляризационную микроскопию ("Olympus BX51"), микроспектроскопию комбинационного рассеяния, атомную силовую микроскопию (ЗНЛ "Интегра-Спектра"), ИК-

спектроскопию ("Эпсилон", "Bruker IFS-113v"), спектроскопию ядерного магнитного резонанса ("Varian Infinity Plus"), методику фазосдвигающей интерферометрии (интерферометр Маха-Цендера), сканирующую электронную микроскопию ("JEOL JSM-6510LV"), рентгенофлуоресцентный анализ химического состава (германиево-кремниевый детектор X-Max), методику измерения локального изменения показателя преломления ("Quantitative Phase Microscopy" на базе оптического микроскопа "Olympus BX61"), количественный микроанализ двулучепреломления (приставка "CRi Abrio Microbirefringence" на базе оптического микроскопа "Olympus BX61"), методики измерения оптических потерь, регистрации спектров выходящего излучения интерференционной картины для анализа модового состава излучения на выходе из волновода.

2.7.1 Дифференциально-термический анализ

Образцы для ДТА изготавливали в виде порошка и монолитных образцов - тонких пластин (масса образцов 10-15 мг). Помол стекол проводился в агатовой ступке. Для изготовления монолитных образцов получали сошлифовыванием поверхности до толщины около 0,5 мм и вырезали из них диски с диаметром немного меньше внутреннего диаметра тигля. Такая подготовка монолитных образцов практически исключала изменение их формы и площади контакта с поверхностью тигля при размягчении в ходе эксперимента, которое могло бы вызвать нежелательные эффекты на измеренной дериватограмме.

Исследования кристаллизационных свойств стекол проводились на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 (дифференциальный сканирующий калориметр - ДСК) в режиме равномерного подъема температуры 1200°C со скоростью 10 град/мин.

Прибор ДСК позволяет регистрировать кривые дифференциального термического анализа и термогравиметрии, а также значения энтальпии экзо- и эндоэффектов.

Использование образцов в виде порошков и монолитных кусочков стекла позволяло выявлять соотношения между объемной и поверхностной кристаллизацией и тип кристаллизации, более характерный для изучаемого стекла.

2.7.2 Рентгенофазовый анализ

Рентгенограммы стекол записывались на рентгеновском дифрактометре D2 Bruker PHASER с использованием линии $\text{CuK}\alpha$ и никелевого фильтра. Измерения проводились при комнатной температуре в интервале углов $2\theta = 10-60^\circ$. Образцами служили монолитные пластины и порошки дисперсностью до 40 мкм.

Идентификация кристаллических фаз проводились путем сравнения относительных интенсивностей пиков кристаллических отражений на дифракционной кривой и соответствующих им межплоскостных расстояний данными электронного каталога дифрактограмм JCDFS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

2.7.3 Оптическая спектроскопия

Спектры оптического пропускания измерялись с помощью УФ-ВИД спектрометра Cintra 303, а также монохроматора/спектрографа MS3504i. Измерения поглощения проводились в видимой и ультрафиолетовой, а также в ближней ИК областях спектра. Общий спектральный диапазон измерений составил 190-1100 нм.

Основу спектрометра составляют источник излучения (дейтериевая лампа для УФ области спектра и галогенная лампа для видимой области спектра), система монохроматоров, обеспечивающая выделение из непрерывного спектра источника монохроматического излучения; фотометрическая система, позволяющая с помощью вращающегося зеркала направлять излучение попеременно на исследуемый образец и на канал сравнения; приемник излучения (фотоумножитель) и усилитель; микро-ЭВМ, управляющая программой прибора.

Вычисления линейного коэффициента поглощения проводились из закона Бугера — Ламберта — Бера:

$$I(l) = I_0 e^{-\alpha l}, \quad (6)$$

где I_0 - интенсивность входящего пучка, l - толщина образца, через который проходит свет, α - линейный коэффициент поглощения,

$$\alpha = \frac{2.3 \cdot OD}{l}, \quad (7)$$

где OD - оптическая плотность.

Если допустить, что потери в стекле обусловлены только френелевским отражением, то можно пренебречь поглощением. В этом случае доля отраженного света от одной поверхности образца:

$$\frac{I_{R1}}{I_0} = \frac{10^{OD} - 1}{2} \quad (6)$$

Оптическая плотность с учетом френелевского отражения:

$$OD^* = \lg((10^{OD} - 10^{OD} \cdot \frac{I_{R1}}{I_0}) / (1 + \frac{I_{R1}}{I_0})) \quad (7)$$

Линейный коэффициент поглощения с учетом френелевского отражения:

$$\alpha^* = \frac{2.3 \cdot OD^*}{l} \quad (8)$$

2.7.4 Оптическая микроскопия

Оптическая микроскопия проводилась при помощи микроскопа исследовательского класса Olympus VX 51 (технические характеристики микроскопа: увеличение 50-1000 крат, источник света - галогенная лампа 12 В, 100 Вт), оснащенного цветной камерой, позволяющего изучать объекты в отраженном свете в светлом поле и методом поляризации, а также в проходящем свете и при смешанном освещении при исследовании полупрозрачных и прозрачных объектов.

При наблюдении в отраженном свете в светлом поле лучи от источника света через коллектор, теплофильтр, осветительную линзу, диафрагмы, отражаются от плоскопараллельной полупрозрачной пластины и

направляются через объектив на объект. Лучи, отраженные от поверхности объекта, снова проходят через объектив, который совместно с дополнительной тубусной линзой проецирует изображение объекта в фокальную плоскость окуляров.

При наблюдении в проходящем свете в светлом поле лучи от источника света через коллектор, теплофильтр, осветительную линзу, диафрагмы, отражаются от зеркала и отправляются через конденсор на объект попадают в объектив, который совместно с дополнительной тубусной линзой проецирует изображение объекта в фокальную плоскость окуляров. С помощью системы призм изменяется направление оптической оси микроскопа. Призмный блок насадки разделяет пучок лучей и обеспечивает возможность бинокулярного наблюдения объекта. Сменные светофильтры повышают контрастность исследуемого объекта.

При визуальном наблюдении в поляризованном свете в ход лучей вводятся поляризатор и анализатор. Исследование в режиме скрещенных поляризаторов проводится при повороте поляризатора относительно анализатора на прямой угол.

2.7.5 Количественный микроанализ двулучепреломления

Метод количественного микроанализа двулучепреломления был использован для исследования кристаллических структур и осуществлялся с помощью приставки CRi Abrio Microbirefringence, работающей на базе микроскопа Olympus BX 61. Принцип работы системы подробно описан в работе [202]. Неполяризованный свет, идущий от галогеновой лампы, проходит через круговой поляризатор, состоящий из линейного поляризатора и четвертьволновой пластины, совмещенный с интерференционным фильтром (546 нм). Далее монохроматичный свет с круговой поляризацией фокусируется с помощью конденсора в образец. После образца свет проецируется объективом через универсальный компенсатор, состоящий из двух жидкокристаллических пластин, которые расположены под 45° по

отношению друг к другу, и линейный поляризатор на ПЗС-камеру. Отклик ПЗС-камеры линеен по отношению к интенсивности света. Каждая из жидкокристаллических пластин универсального компенсатора вносит однородную фазовую задержку, зависящую от приложенного напряжения. Напряжение регулируется контроллером, подключенным к компьютеру. После получения изображения на ПЗС-камере специальное программное обеспечение вычисляет величину фазовой задержки и азимута медленной оси для каждого пикселя изображения. Использование режимов регистрации фазового сдвига и медленной оси дает информацию об анизотропии оптических и поляризационных свойств образца - его двулучепреломлении и дихроизме (рисунок 18).

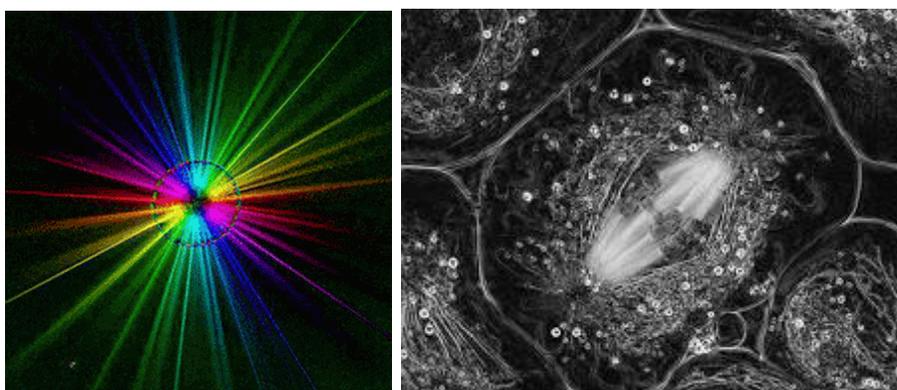


Рисунок 18 - Изображение ориентации медленной оси(слева) и фазовой задержки (справа), полученное на микроскопе LC-PolScope [203]

Система микроанализа двулучепреломления гарантирует достоверность значений фазового сдвига и ориентации медленной оси в случае, если значение фазового сдвига исследуемой структуры не превышает величину $\lambda/2$, т.е. 273 нм. Это связано с особенностью алгоритмов обсчета, заложенных в программное обеспечение системы.

2.7.6 Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Спектры КР записывались с помощью комплекса ИНТЕГРА СПЕКТРА, совмещающего атомно-силовой микроскоп и конфокальный микроспектрометр КР. Возбуждение КР осуществляли с помощью аргонового лазера на длине

волны излучения 488 или 514 нм. Пучок лазера фокусировался на исследуемую область объективом Mitutoyo 100X (числовая апертура 0,9). Использование объективов, фокусирующих пучок лазера в пятно максимально малого размера, позволило получать информацию с микроразмерных участков образца.

В случае съемки поляризованных спектров поляризация возбуждающего излучения вращалась с помощью полуволновой пластинки, а регистрируемое излучение проходило поляризатор. Используемые дифракционные решетки обеспечивали диапазон съемки от 100 до 2400 см⁻¹.

Для картирования спектров КР применялось пьезооснование, которое позволяло с высокой точностью позиционировать исследуемый образец. Количество точек в карте КР спектров было равным 20x20, шаг между точками 1-2 мкм, время экспозиции одной точки в карте КР составляло 30 с.

2.7.7 Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) относится к методам зондовой микроскопии и основана на взаимодействии зондового датчика с поверхностью исследуемого образца. С помощью АСМ возможно получить данные о рельефе поверхности в наномасштабе.

Исследования АСМ проводили с помощью атомно-силовой микроскопа, входящего в состав комплекса ИНТЕГРА СПЕКТРА. Сканирующий зонд расположен на плоской консоли, называемой кантилевером. Отклонения кантилевера отслеживает сфокусированный на него лазерный пучок, который, отражаясь от поверхности кантилевера, попадает на четырехсекционный фотодиод. С помощью обратной связи и пьезокерамического основания, на котором закрепляется образец, осуществляется сканирование и анализ рельефа поверхности образца. Сканирование образца проводилось в полуконтактном режиме. Радиус острия применяемого зонда был не более 10 нм.

2.7.8 ИК-спектроскопия

Для построения спектров мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ'' использовались взаимодополняющие измерения методом прецизионной монохроматической ЛОВ-спектроскопии (спектроскопии на лампе обратной волны) и отражательной ИК-спектроскопии. Измерялись спектры комплексного пропускания в диапазоне частот 3 - 30 см^{-1} (субмиллиметровый спектрометр «Эпсилон») и отражения в диапазоне 20 - 1000 см^{-1} (ИК фурье-спектрометр «Bruker IFS-113v»). Полученные спектры были совместно обработаны методом дисперсионного анализа. Диапазон частот 3-1000 см^{-1} был перекрыт с помощью субмиллиметрового спектрометра «Эпсилон» (3-33 см^{-1}) и ИК фурье-спектрометра Bruker IFS-113v (~30-1000 см^{-1}). Образцы для измерения пропускания представляли собой плоскопараллельные полированные пластины с параллельностью не хуже 10 мкм и диаметром не менее 10 мм. Для измерения спектров отражения использовались образцы, одна из поверхностей которых была полированной.

2.7.9 Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Все измерения ядерного магнитного резонанса проводились при комнатной температуре ($T = 23^\circ\text{C}$) с помощью импульсного спектрометра высокого поля (14.1 Т) Varian Infinity Plus. В ЯМР при вращении под магическим углом спектры были измерены на 192,4 МГц с использованием 5 мм держателя образца с 8 кГц скоростью вращения, соответствующей 41,6 ppm. Спад свободной индукции наблюдался при применении импульса низкой мощности с задержкой рециркуляции 60 с.

2.7.10 Измерение теплопроводности стекол

Для измерения теплопроводности стекол была использована методика фазосдвигающей интерферометрии, подробно описанная в работе [204]. Образцы для данного метода имели вид дисков толщиной 1 мм и диаметром 7 мм, торцы

их были отполированы и соответствовали III классу чистоты поверхности [199]. Искомый образец помещали между двух образцов с известной теплопроводностью, получившуюся конструкцию ставили на водоохлаждаемый столик и нагревали, создавая температурный градиент. В качестве образцов-стандартов были взяты образцы кварцевого стекла марки КУ-1. Теплопроводность исследуемого образца находили измерением мощности тепла, протекающего через образец, а распределение температуры внутри стандартных элементов измеряли методом фазового сдвига с помощью интерферометра Маха-Цендера (рисунок 19 справа).

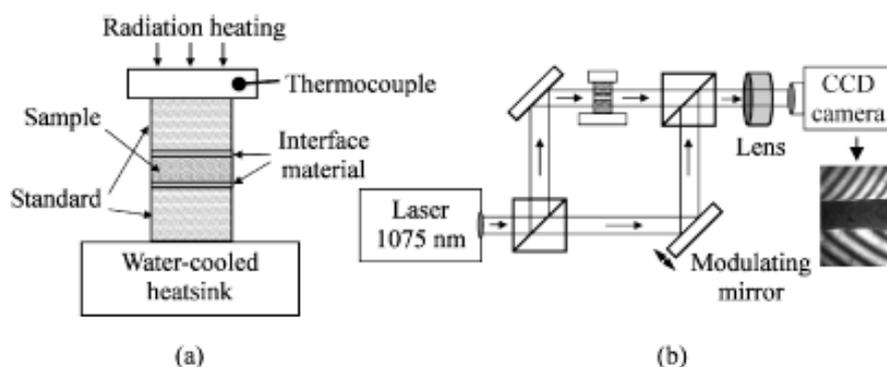


Рисунок 19 - Схема расположения образцов (слева) Схема эксперимента по определению теплопроводности стекол (справа) [204]

Теплопроводность образца вычисляли по формуле:

$$K = \frac{P_{\text{heat}} H_{\text{sample}}}{S(\Delta T - 2\Delta T_{\text{interface}})} \quad (6)$$

где H_{sample} - это толщина образца для измерения, P_{heat} - мощность нагрева, S - поверхность торца диска, ΔT - скачок температур, наблюдаемый на искомом образце, $\Delta T_{\text{interface}}$ - скачок температур между поверхностями образцов стекла с известной теплоемкостью и образца с измеряемой теплопроводностью.

2.7.11 Измерение оптических потерь

Измерения потерь при прохождении проводились прямым методом - сравнением мощности входного сигнала с мощностью сигнала, выходящего из волновода с учетом потерь на ввод излучения и потерь на отражение.

Исследуемый каналный волновод выходил обоими концами на полированную поверхность образца.

Входной сигнал от источника излучения (1) распространялся по воздуху и фокусировался непосредственно на торец волновода (8) длиннофокусной линзой, а выходной сигнал с помощью объектива с коррективкой на бесконечность (9) передавался на детектор (11) (рисунок 20).

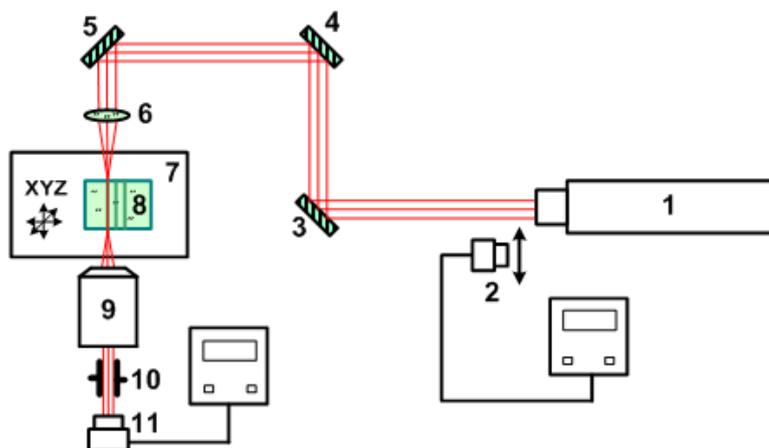


Рисунок 20 - Схема измерения оптических потерь: 1 -лазер, 2 - измеритель мощности излучения, 3,4,5 - поворотные зеркала, 6 - фокусирующая линза, 7 - трехкоординатный столик, 8 - образец, 9 - объектив, 10 - ирисовая диафрагма, 11 - измеритель мощности излучения.

В качестве источника излучения (1) использовали гелий-неоновый лазер 25-LHP-991 со средней мощностью 10 мВт или фс лазер ТЕТА-100 при частоте следования импульса не более 10 кГц и длительности импульса не менее 600 фс. Фокусирующую линзу и расстояние от линзы до входного торца волновода подбирали таким образом, чтобы диаметр перетяжки сфокусированного пятна оказался меньше диаметра волновода, но имел один порядок величины с ним. Это дало возможность снизить потери на ввод сигнала.

Прецизионная настройка положения пучка относительно волновода производится по максимальному уровню мощности излучения после объектива. При этом ирисовую диафрагму (10) перед детектором измерителя

мощности располагали так, чтобы рассеянное излучение, выходящее из волновода, отсекалось.

Рекомендуется производить измерения на нескольких волноводах, сформированных по одному и тому же режиму в одном образце стекла, поскольку в зависимости от степени однородности стекла и режима облучения при записи волновода, может иметь место заметный разброс результатов.

2.7.12 Исследование спектрального состава излучения на выходе из волновода

Для исследования спектрального состава излучения на выходе из волновода проводили регистрацию спектра излучения, выходящего из волновода (рисунок 21).

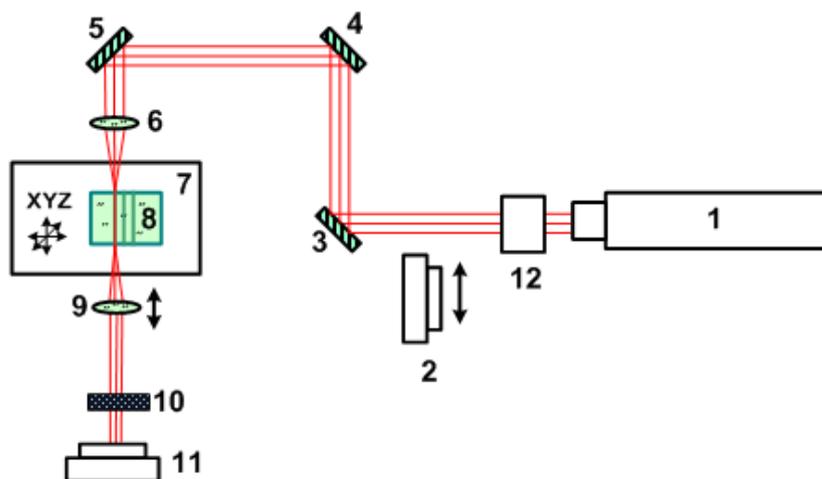


Рисунок 21 - Установка по исследованию спектрального состава излучения, выходящего из волновода: 1 - фемтосекундный лазер, 2 - спектрометр для регистрации основного излучения, 3,4,5 - поворотные зеркала, 6 - фокусирующая линза, 7 - трехкоординатный столик, 8 - образец, 9 - собирающая линза, 10 - фильтр, 11 - спектрометр для регистрации выходного излучения, 12 - аттенюатор.

В качестве источника излучения (1) использовали фемтосекундную лазерную систему ТЕТА -100, генерирующую излучение на длине волны

1030 нм, при частоте следования импульсов не более 10 кГц. Для регистрации спектра основного излучения, пучок лазера направляли на входную щель спектрометра (11) ASP-150Т производства ООО «Авеста-Проект».

Лазерный пучок заводили в волновод по тому же принципу, что и в случае измерения потерь при пропускании (описано в пункте 2.7.11). Собирающая линза (9), перемещаясь в одном направлении, фокусировала излучение, выходящее из волновода и проходящее через отсекающий основное излучения лазера GRB-фильтр (10), на спектрометр (11). Для ослабления лазерного пучка в схему дополнительно включался аттенюатор (12), состоящий из полуволновой пластины и призмы Глана.

В результате стало возможным детектирование и регистрация длины волны сигнала, выходящего из волновода. Данный метод применим для изучения спектральных характеристик активных волноводов - конвертеров частоты излучения. Для проверки был получен спектр излучения, выходящего из волновода, который состоял из нелинейно-оптической монокристаллической линии. При использовании в качестве источника излучения лазера, генерирующего на длине волны 1030 нм, был зафиксирован сигнал второй гармоники (на длине волны 515 нм), спектр которого представлен на рисунке 22.

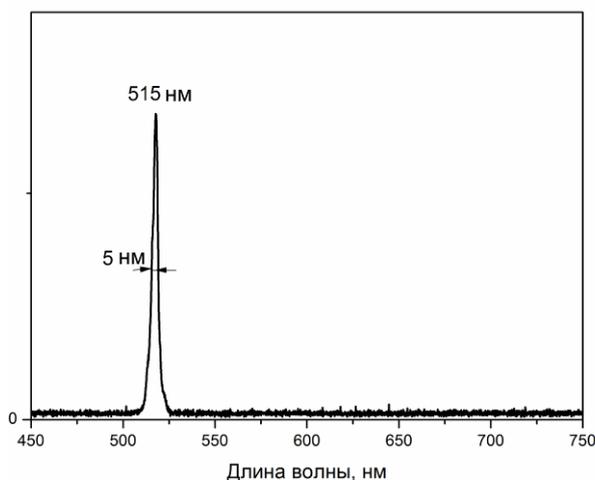


Рисунок 22. Спектр сигнала второй гармоники на выходе из активного волновода.

2.7.13 Методика регистрации интерференционной картины для анализа модового состава излучения на выходе из волновода

Для проведения подобных экспериментов могут подходить различные непрерывные и импульсные лазеры, генерирующие излучение на разных длинах волн. В качестве источника излучения в данной работе использовали фемтосекундную лазерную систему ТЕТА (длина волны 1030 нм) при частоте следования импульсов не более 10 кГц. Лазерный пучок заводили в волновод по тому же принципу, что и в случае измерения потерь при пропускании (описано в пункте 2.7.11).

Для регистрации интерференционной картины мод, распространяющихся в волноводе, выходящее из волновода излучение коллимировали с помощью линзы (9) и направляли на анализатор профиля пучка Spiricon SP (10), что показано на схеме (рисунок 23). Для ослабления лазерного излучения был использован аттенюатор (2), состоящий из полуволновой пластины и призмы Глана.

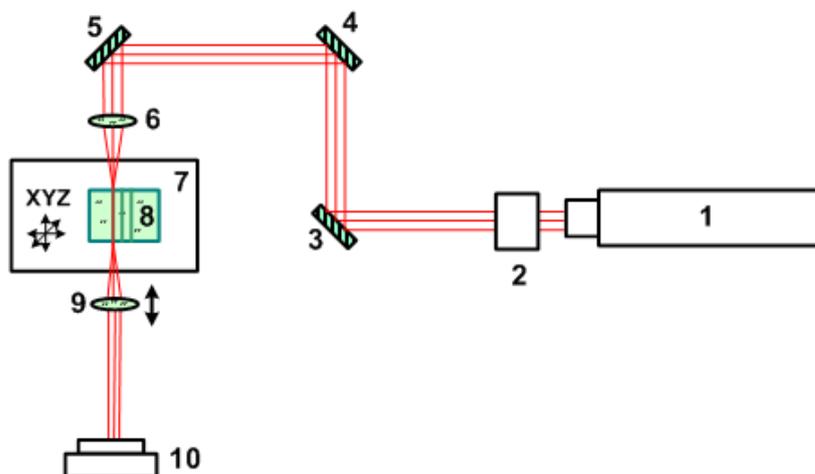


Рисунок 23 - Установка по исследованию спектрального состава излучения, выходящего из волновода: 1 - фемтосекундный лазер, 2 - аттенюатор, 3,4,5 - поворотные зеркала, 6 - фокусирующая линза, 7 - трехкоординатный столик, 8 - образец, 9 - собирающая линза, 10 - фильтр, 10 - анализатор профиля пучка

На рисунке 24 представлено изображение интерференции мод, распространяющихся в монокристаллическом волноводе, сформированном в объеме стекла.

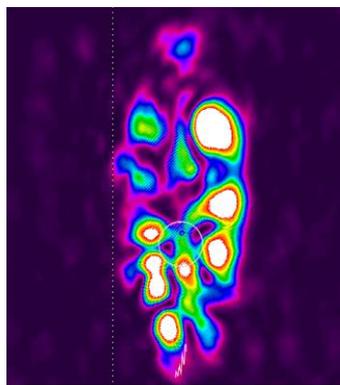


Рисунок 24 - Интерференционная картина мод, распространяющихся в монокристаллическом волноводе, сформированном в объеме стекла. Основной действующий элемент данного анализатора - CCD камера (с разрешением 1600x1200 пикселей, при размере пикселя 4,4 мкм), способная регистрировать излучение длин волн от 190 до 1100 нм и позволяющая визуализировать распределение интенсивности излучения со средней мощностью от единиц мкВт до нескольких Вт, в частности, производить анализ поперечного сечения пучка как непрерывного, так и импульсного лазера.

2.7.14 Сканирующая электронная микроскопия

Изучение поверхности подготовленных соответствующим образом образцов стекол проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6510LV (разрешение до 5 нм) на детекторе вторичных электронов. Данный прибор, укомплектованный приставкой для рентгенофлуоресцентного анализа, позволяет получить информацию об элементном составе и провести пространственный элементный анализ или, иными словами, построить карты распределения элементов. Рентгенофлуоресцентный анализ основан на фиксации спектров электронов, отраженных от оболочки атома. По интенсивности данных спектров можно судить о количественном присутствии элементов в материале. Недостатками данного метода анализа являются высокая погрешность при определении

содержания легких элементов - Li, Be, B, которая составляет 5-10%, невозможность исследования элементов легче Li и наложение спектров элементов с одинаковыми уровнями возбуждения.

Подготовка поверхности образцов стекол перед исследованиями на сканирующем электронном микроскопе проводится в несколько этапов: это предварительное травление в плавиковой кислоте в течение 10 минут, очистка поверхности промывкой спиртом и нанесение токопроводящего металлического слоя толщиной около 10-15 нм (установка магнетронного напыления JFC-1600) с организацией стоков заряда.

2.7.15 Количественная фазовая микроскопия

Применение количественной фазовой микроскопии (Quantitative phase microscopy, QPm) позволяет локально измерить разницу в показателе преломления областей выбранного участка.

Получение z-стека изображений волноводов (то есть набора из 15-21 фотографий с шагом по глубине 1 мкм, полученных при различном положении волновода относительно фокуса объектива) производилось на микроскопе Olympus BX-61, оснащенный моторизованным по координате Z столиком и монохромной 14-битной камерой Retiga 3000 (размер пикселя – 4,54 мкм) в режиме светлого поля на длине волны 650 нм. С помощью специализированного программного обеспечения QPm 2.02.01.1069 (Iatia) полученные изображения обрабатывались для восстановления пространственного профиля показателя преломления n , взятого по траектории L.

Принцип обработки изображений изложен в работах [205, 206]. За изменение показателя преломления принималась разница в показателях преломления в центре волновода и вдали от него (на расстоянии около 3 мкм). Для получения надежных результатов для каждого волновода было сделано усреднение по 5 профилям, взятых в различных местах по длине волновода.

3 Результаты исследований и их анализ

В данном разделе приведены результаты исследования структуры, оптических и кристаллизационных свойств однородных стекол систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$. Описаны эксперименты по кристаллизации литиевоборогерманатного стекла состава $25\text{Li}_2\text{O}\cdot 25\text{B}_2\text{O}_3\cdot 50\text{GeO}_2$, соответствующего составу кристалла LiBGeO_4 , как под действием термообработки, так и излучения импульсного лазера на парах меди, действующего в видимом и ультрафиолетовом диапазонах. Исследованы возможности формирования кристаллических волноводов, обладающих нелинейно-оптическими свойствами, в объеме стекол $\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ и описаны свойства сформированных волноводов.

3.1 Исследование структуры однородных стекол систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$

В данном разделе проведен анализ структуры исследуемых в работе борогерманатных стекол в сравнении со структурой поликристаллических порошков соответствующих составов методами ЯМР, КР и ИК спектроскопии.

Согласно принципу кристаллохимического подобия [207], нашедшему экспериментальное подтверждение в случае однокомпонентных стекол (кварцевого SiO_2 , боратного B_2O_3 , фосфатного P_2O_5) и множества силикатных стекол, ближний порядок стекла должен в точности повторять таковой в кристалле идентичного состава при отсутствии побочных кристаллических фаз. В многокомпонентных стеклах других систем данный принцип также остается основополагающим при теоретической оценке их структуры ближнего порядка. Естественно предположить, что структура ближнего порядка стекол, точно соответствующих по составу своим

кристаллическим аналогам, будет максимально близка к структуре кристаллов.

Однако исследование посредством спектроскопии ЯМР [208] показало, что количество 3- и 4-х координированных атомов бора в стекле состава $25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{GeO}_2$ примерно одинаково, тогда как в кристаллах LaBGeO_5 все атомы бора находятся в тетраэдрах $[\text{BO}_4]$ (рисунок 25).

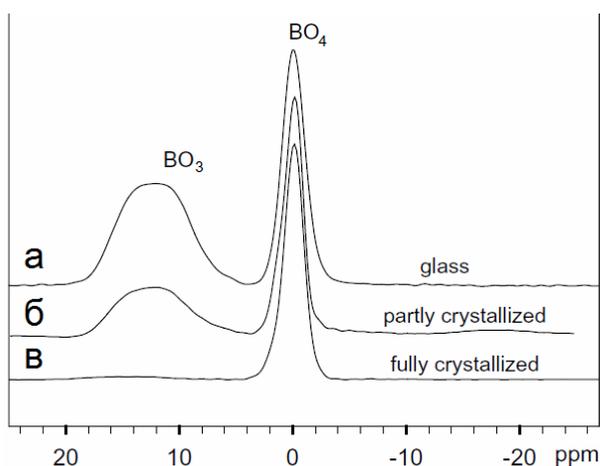


Рисунок 25 - Влияние фазового состава вещества на наличие трехкоординированного бора по данным спектроскопии ЯМР. а - стекло $25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{GeO}_2$, б - частично закристаллизованное стекло, в - полностью закристаллизованное стекло, кристалл LaBGeO_5 [208]

В настоящей работе исследование методом спектроскопии ЯМР подтвердило эти данные (рисунок 26).

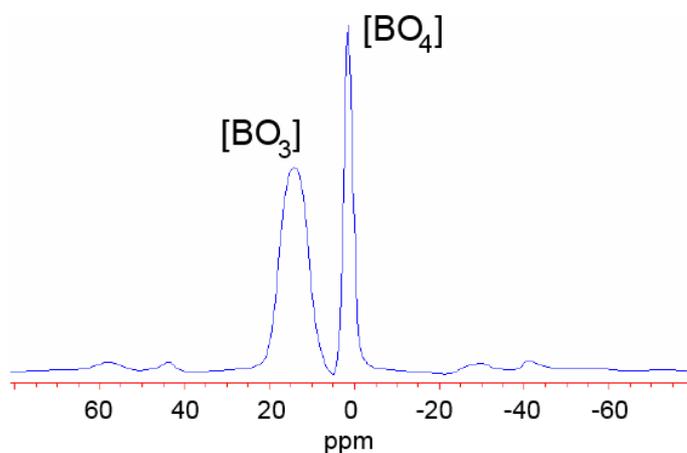


Рисунок 26 - Спектр ЯМР для стекла ЛаБГ, синтезированного при температуре $1500\text{ }^\circ\text{C}$

Аналогичное различие соотношения 3- и 4-х координированных атомов бора в стекле и кристалле того же химического состава было получено и для состава LiBGeO_4 (рисунок 27).

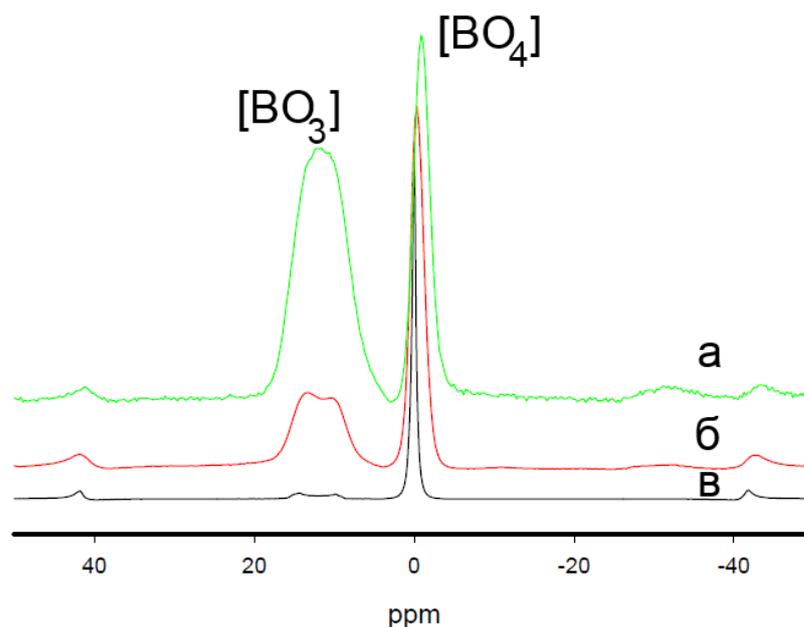


Рисунок 27 - Влияние фазового состава вещества и тепловой истории на наличие трехкоординированного бора по данным спектроскопии ЯМР: а - стекло LiBGeO_4 , полученное переплавлением стекла (б) при температуре 1220°C , б - стекло LiBGeO_4 , синтезированное из кристаллического порошка при температуре 1250°C , в - поликристаллический порошок LiBGeO_4

В данном случае доля трехкоординированного бора возрастает с ~ 8 для кристаллического порошка (наличие трехкоординированного бора в кристаллическом порошке объясняется присутствием других кристаллических фаз в данном порошке) до 40 и 60% в случае стекла, синтезированного из кристаллического порошка и повторным переплавлением этого стекла соответственно. Эти результаты показывают невозможность применения теории кристаллохимического подобия для ЛиБГ и ЛаБГ стекол.

Для подтверждения данных ЯМР и выявления возможностей управления структурой стекол ЛиБГ и ЛаБГ стекла были исследованы методом широкодиапазонной ИК диэлектрической спектроскопии. Образцы

стекло синтезировали при различных температурах варки - 1300 °С и 1500 °С из шихты и оплавлением поликристаллического порошка соответствующего состава (рисунок 28).

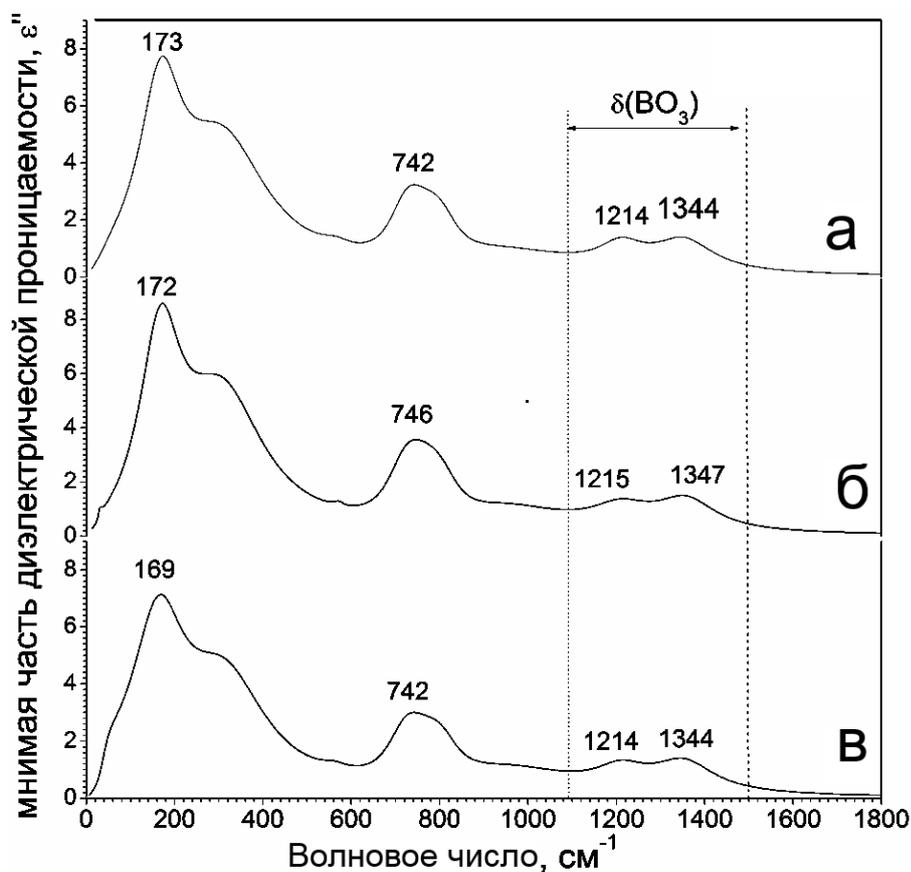


Рисунок 28 - Влияние теплового прошлого стекла состава $25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{GeO}_2$ на его структуру в масштабе ближнего порядка по данным ИК диэлектрической спектроскопии: а - синтез стекла из шихты $T_{\text{вар}} = 1300^\circ\text{C}$, б - синтез стекла из шихты $T_{\text{вар}} = 1500^\circ\text{C}$, в - переплавка поликристаллического порошка LaBGeO_5 $T_{\text{вар}} = 1220^\circ\text{C}$

Согласно опубликованным данным [209], полосы в области $700\text{-}850\text{ см}^{-1}$ в ИК спектрах и спектрах КР кристаллических борогерманатов лантаноидов (в том числе лантана) с различными лантаноидами обусловлены валентными колебаниям тетраэдров $[\text{GeO}_4]$ с незначительным вкладом валентных колебаний тетраэдров $[\text{BO}_4]$, тогда как полосы в высокочастотной области $1100\text{ - }1500\text{ см}^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями треугольников $[\text{BO}_3]$.

Сходство спектров ЛаБГ и ЛиБГ стекол (рисунок 29) позволяет идентифицировать колебания как тетраэдров германия (область 700 - 900 см^{-1}), так и колебания трехкоординированного бора (область 1200 - 1400 см^{-1}).

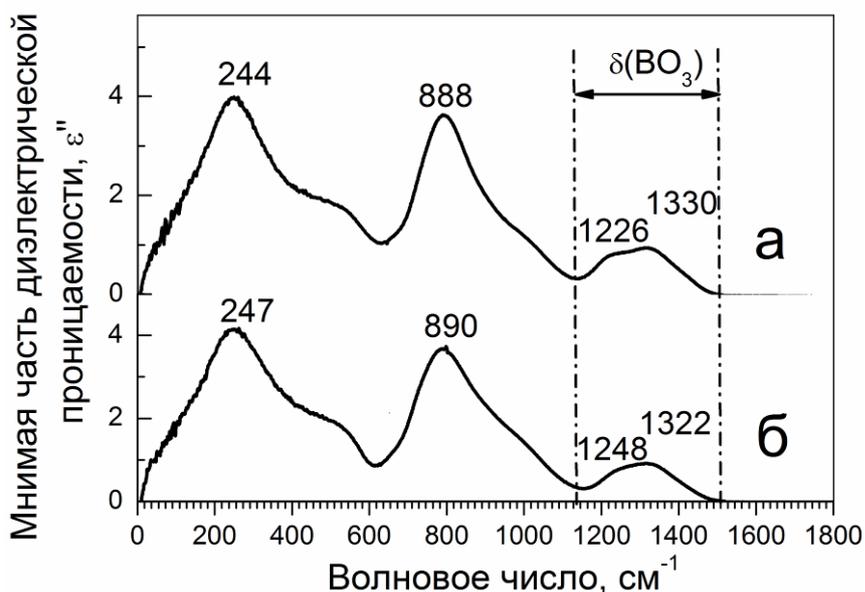


Рисунок 29 - Влияние теплового прошлого стекла состава

$25\text{Li}_2\text{O}\cdot 25\text{B}_2\text{O}_3\cdot 25\text{GeO}_2$ на его структуру в масштабе ближнего порядка по данным ИК диэлектрической спектроскопии: а - синтез стекла из шихты $T_{\text{вар}} = 900^\circ\text{C}$, б - переплавка поликристаллического порошка LiBGeO_4 $T_{\text{вар}} = 900^\circ\text{C}$

Сходство приведенных ИК спектров стекол с различным тепловым прошлым свидетельствует о том, что в обоих случаях имеет место формирование практически одинаковой структуры в масштабе ближнего порядка.

Высокочастотные пики на ИК спектрах в области 1150-1450 см^{-1} практически не изменяются от образца к образцу. С учетом данных ЯМР, позволяющих количественно оценить долю бора в различных координациях, можно предположить, что во всех исследованных образцах ЛиБГ стекол как сваренных из шихты при 900°C , так и полученных переплавкой поликристаллического порошка LiBGeO_4 , доля группировок BO_3 составляет порядка 60-70%.

Неполяризованные спектры КР (рисунок 30) дополняют данные ИК-спектроскопии и согласуются с литературными данными [67].

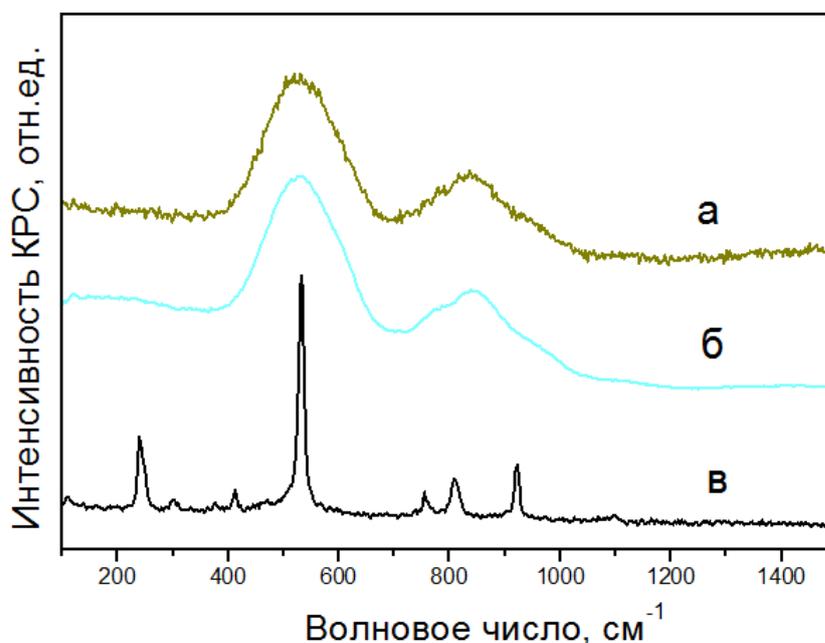


Рисунок 30 - Влияние фазового состава материала на его структуру в масштабе ближнего порядка по данным спектроскопии КР: а - ЛиБГ стекло с 0,5% NiO, б - ЛиБГ стекло, в - поликристаллический порошок LiBGeO₄

На спектре КР для кристаллического борогерманата лития отчетливо наблюдается пик, соответствующий трансляционным колебаниям лития, с максимумом около 300 см⁻¹, полосы, обусловленные валентными колебаниями атомов кислорода между неподвижными атомами бора, с максимумом на 922 см⁻¹, и пик на 532 см⁻¹, соответствующий деформационным колебаниям тетраэдров GeO₄. Все пики, находящиеся ниже 600 см⁻¹, связаны с деформационными колебаниями (пики 220, 240 см⁻¹), однако неясно, какие именно тетраэдры ответственны за них. На низких частотах (412, 248 см⁻¹) также наблюдаются валентные растягивающие колебания связи Ge-O [67]. Для ЛиБГ стекол пики на спектрах КР имеют характерную размытую форму.

Спектр КР для стекла ЛиБГ с добавкой никеля имеет подъем, начиная с 1200 см⁻¹, что могло свидетельствовать о наличии люминесценции от ионов Ni²⁺, однако на полученных стекол с помощью монохроматора/спектрографа MS3504i спектрах поглощения обнаружить люминесценцию данного стекла не удалось.

Суммируя данные о структуре стекол, полученные методами ЯМР, КР и ИК спектроскопии, можно сделать вывод о том, что как в ЛиБГ, так и в ЛаБГ системе структура кристалла борогерманата и соответствующего ему по химическому составу стекла в масштабе ближнего порядка различна. Это обстоятельство может оказать существенное влияние на кристаллизационные процессы стекла, которые неизбежно будут протекать с перестройкой полиэдров бора в сторону увеличения координационного числа по кислороду.

3.2 Исследование кристаллизационных, теплофизических и оптических свойств исходных стекол систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$

Для понимания характера воздействия лазерного излучения на стекла ЛаБГ и ЛиБГ необходимо знание кристаллизационных свойств исходного стекла. Для получения данных об этих свойствах образцы синтезированных стекол были исследованы методами РФА и ДСК.

Рентгенофазовый анализ исходных стекол был проведен для проверки степени их аморфности, что актуально для стекол $25\text{La}_2\text{O}_3\cdot 25\text{B}_2\text{O}_3\cdot 25\text{GeO}_2$ и $25\text{LiO}_3\cdot 25\text{B}_2\text{O}_3\cdot 25\text{GeO}_2$, совпадающих по составу с кристаллами LaBGeO_5 и LiBGeO_4 и потому обладающих повышенной склонностью к кристаллизации, которая может проявиться в наличии кристаллических зерен в синтезированных образцах. На полученных рентгенограммах пики, характерные для кристаллической фазы, полностью отсутствовали, что позволило сделать вывод о полной рентгеноаморфности исходных стекол. Аналогичный результат был продемонстрирован для прочих составов стекол, исследуемых в данной работе.

Данные ДСК для ЛаБГ стекол (таблица 3, рисунок 31) показывают, что с повышением содержания неодима от 0 до 3 мол % у ЛаБГ стекол снижается T_g (от 670 до 664°C) и повышается температура максимума экзотермического

пика, соответствующего выпадению стилвеллитоподобных кристаллов LaBGeO_5 , от 886 до 902°C. Это может говорить о том, что добавка неодима приводит к некоторому снижению склонности стекол этих составов к кристаллизации.

Таблица 3. Влияние поглощающих добавок на температуру стеклования и температуру пика кристаллизации

Номинальный состав (мол.%)	Краткое обозначение	T _g , °C	T _{кр} , °C
$25\text{Li}_2\text{O} \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2$	ЛиБГ	491	716
$25\text{Li}_2\text{O} \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2 \cdot 0,5\text{NiO}$	ЛиБГ-Ni	503	721
$25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2$	ЛаБГ	670	886
$24\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2 \cdot 1\text{Nd}_2\text{O}_3$	ЛаБГ-1Nd	668	898
$22\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2 \cdot 3\text{Nd}_2\text{O}_3$	ЛаБГ-3Nd	664	902

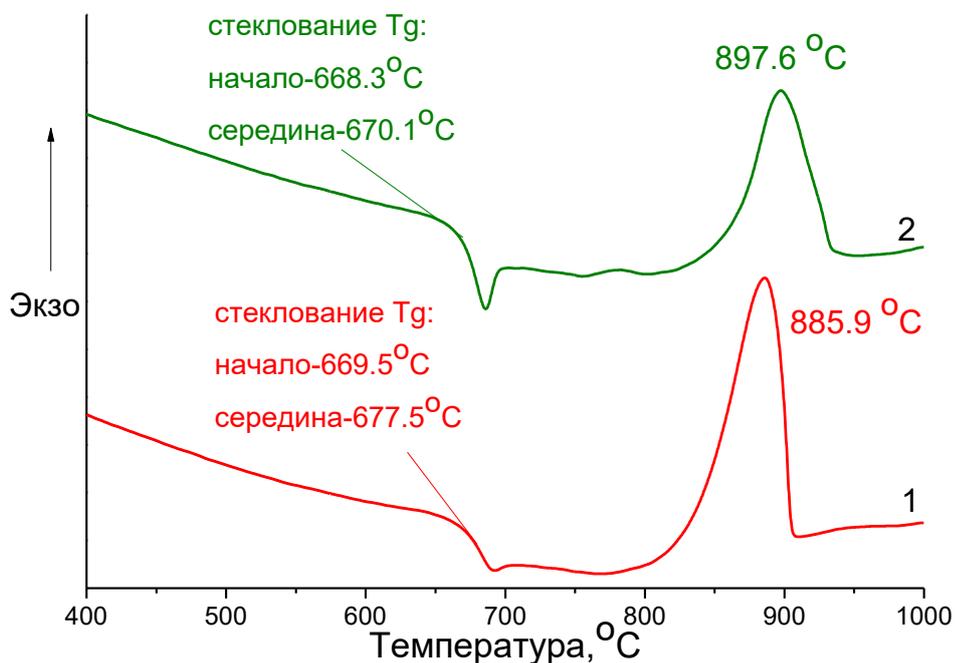


Рисунок 31 - Влияние добавки неодима на кристаллизационные свойства стекол ЛаБГ по данным ДСК: 1 -ЛаБГ стекло, 2 - ЛаБГ-1Nd

Анализ дериватограмм ЛиБГ (рисунок 32) стекла позволил установить температуры стеклования (T_g), кристаллизации (T_{кр}) и плавления

кристаллических фаз ($T_{пл}$) исследуемых стекол, представленные в таблице 4 в сравнении с литературными данными [65].

Таблица 4. Характеристические температуры ЛиБГ стекол

Стекло	Номинальный состав (мол.%)	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$
ЛиБГ	$25\text{Li}_2\text{O}\cdot 25\text{B}_2\text{O}_3\cdot 50\text{GeO}_2$	491	716	892
ЛиБГ-Ni	$25\text{Li}_2\text{O}\cdot 25\text{B}_2\text{O}_3\cdot 50\text{GeO}_2\cdot 0,5\text{NiO}$	503	721	886
LiBGeO_4 [14]	$25\text{Li}_2\text{O}\cdot 25\text{B}_2\text{O}_3\cdot 50\text{GeO}_2$	495	721	879

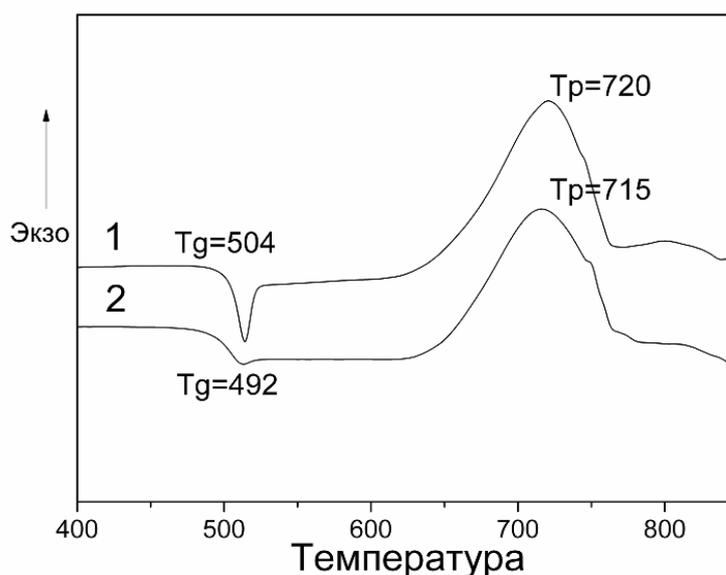


Рисунок 32 - Влияние добавки никеля на кристаллизационные свойства стекол ЛиБГ по данным ДСК: 1 - $\text{LiBGeO}_4 + 0,5\% \text{NiO}$, 2 - LiBGeO_4 ¹

Ход дериватограммы ЛиБГ стекла согласуется с литературными данными для стекла того же состава [65], а некоторый сдвиг характеристических температур может быть связан с отклонением от стехиометрического состава, сравнить которое не представляется возможным, поскольку в работе [65] не приводятся данные об уровне улетучивания компонентов расплава в ходе варки стекла и компенсации улетучившегося вещества. Кроме того, отличия в характеристических температурах могут быть связаны с различиями измерительных приборов и

¹ Результаты опубликованы в работе: Липатьева Т.О., Лотарев С.В., Липатьев А.С., Попова В.В., Забелин Д.А., Сигаев В.Н., Присеко Ю.С., Лепёхин Н.М. Локальная кристаллизация стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ под действием лазера на парах меди // Стекло и керамика. 2015. №5. С. 9-15. (ВАК)

условий измерения, а также с условиями варки стекол. В работе [63] синтез стекол проводили при более высоких температурах (1200°C вместо 900°C), что, вероятно, сказалось на конечном составе стекла. При увеличении температуры варки существенно возрастает улетучивание оксида лития, что приводит к повышению вязкости стекла и доли стеклообразователя в ее составе, и, как следствие, увеличению температур T_g и T_p .

С введением поглощающей добавки NiO экзотермический пик, соответствующий выделению кристаллической фазы LiBGeO₄, сдвигается в высокотемпературную область, что говорит об изменении кристаллизационных свойств стекла.

По методике фазосдвигающей интерферометрии, описанной в пункте 2.7.10, нами проведены измерения теплопроводности ЛибГ стекол. Для стекол состава 25La₂O₃-25B₂O₃-50GeO₂ и 24La₂O₃-25B₂O₃-50GeO₂-1Nd₂O₃. значения теплопроводности оказались примерно одинаковыми и составили 0,98 и 0,95 Вт/м/К.

Спектры оптического поглощения (рисунок 33-35), записанные с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3600, позволили установить, что стекло ЛибГ поглощает излучение среднего УФ диапазона спектра (коэффициент поглощения на уровне 3-4 см⁻¹ на 271 нм), однако очень слабо поглощает свет в видимом диапазоне. Введение в стекло оксида никеля (ЛибГ-Ni) существенно повышает поглощение в УФ диапазоне, а в видимом диапазоне приводит к появлению широкого интенсивного пика поглощения с максимумом около 440 нм, длинноволновое плечо которого захватывает зеленую и желтую линии ЛЛМ. Коэффициент поглощения составляет около 4 см⁻¹ и 1,5 см⁻¹ на 511 и 778 нм, соответственно, что позволяет использовать эти линии для лазерного нагрева стекла ЛибГ-Ni.

Очевидно, что добавка неодима вызывает появление пиков поглощения. Максимальное поглощение света происходит при длинах волн 500-600, 720-760 и 820-880 нм. Спектр поглощения оксидного стекла с введенным оксидом неодима на примере ЛибГ стекла, содержащего 3 мол.%

Nd_2O_3 (рисунок 33), показывает, что наиболее сильные полосы поглощения находятся при 512, 525, 583, 741, 747, 804, 876 нм.

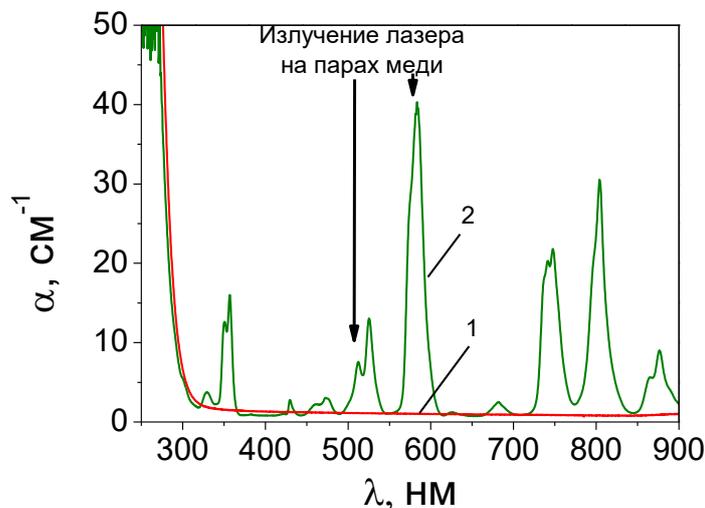


Рисунок 33 - УФ-В спектры поглощения для стекол составов:
1- LiBGeO_4 , 2 - $\text{LiBGeO}_4 + 3\% \text{Nd}_2\text{O}_3$

Таким образом, линия поглощения лазера на парах меди попадает на наиболее интенсивную полосу в спектре поглощения стекла с добавкой неодима. Поглощение желтой линии лазера на парах меди ЛабГ стеклом, содержащим 3 мол.% Nd_2O_3 , достигает 95% на 1 мм толщины. Следовательно, использование лазера на парах меди, действующего на длинах волн 510,6 и 578,2 нм, для кристаллизации стекла данных составов целесообразно.

Необходимо отметить, что для всех стекол независимо от наличия поглощающей добавки, линейное поглощение на рабочей длине использовавшегося в работе фемтосекундного лазера (1030 нм) невелико. Это позволяет избежать однофотонного поглощения излучения на этой длине волны стеклом во всей области прохождения лазерного пучка и задействовать только нелинейный механизм многофотонного поглощения в зоне высокой интенсивности излучения, таким образом ограничивая область поглощения практически только перетяжкой сфокусированного пучка.

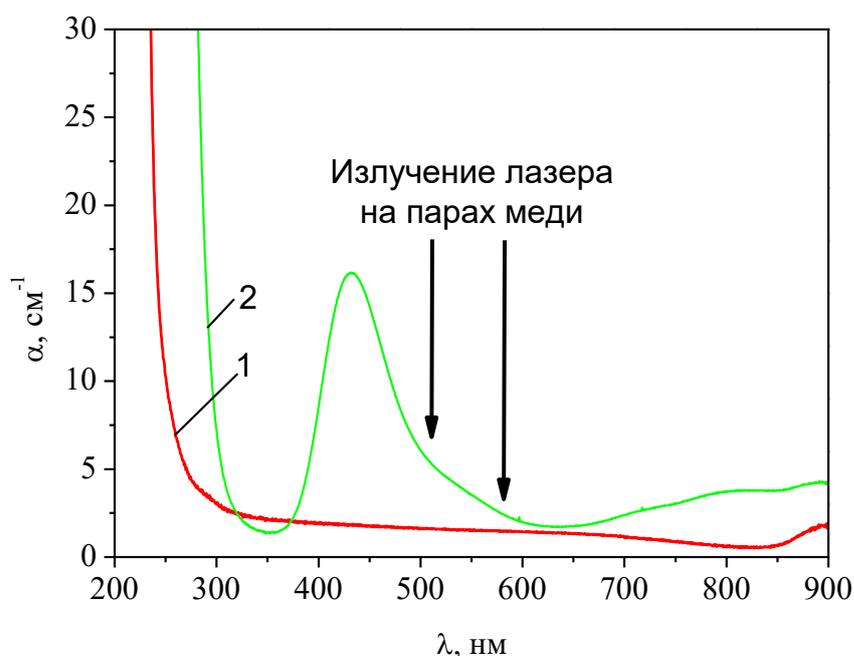


Рисунок 34 - УФ-В спектры поглощения для стекол составов: 1- LiBGeO_4 стекло, 2 - LiBGeO_4 стекло с $0,5\% \text{NiO}^2$

Для измерения спектров поглощения на длинах волн ИК диапазона был использован спектрометр MS3504i, позволивший расширить диапазон съемки (рисунок 35).

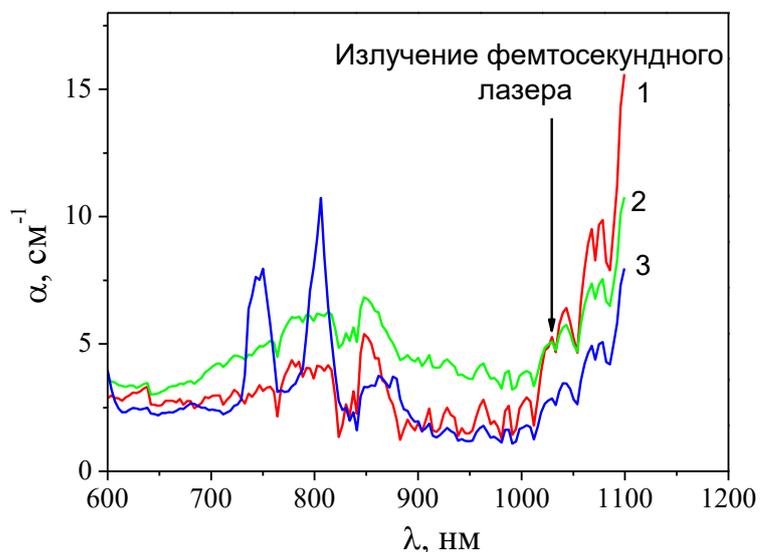


Рисунок 35 - Спектры поглощения в области 600-1100 нм для стекол составов: 1- $\text{LiBGeO}_4 + 0,5\% \text{NiO}$, 2 - LiBGeO_4 , 3 - $\text{LaBGeO}_5:1 \text{Nd}_2\text{O}_3$

² Результаты опубликованы в работе Липатъева Т.О., Лотарев С.В., Липатъев А.С., Попова В.В., Забелин Д.А., Сигаев В.Н., Присеко Ю.С., Лепёхин Н.М. Локальная кристаллизация стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ под действием лазера на парах меди // Стекло и керамика. 2015. №5. С. 9-15. (ВАК)

Для ЛиБГ стекла, допированного 0,5% оксида никеля, и ЛиБГ стекол с добавками оксида неодима был произведен расчет линейных коэффициентов поглощения. Результаты расчетов представлены в таблице 5.

Таблица 5 - Коэффициенты линейного поглощения, см⁻¹, рассчитанные с учетом френелевского отражения³

Длина волны, нм	510	578	1029
Образец			
LiBGeO ₄ + 0,5%NiO	4,45	1,66	1,46 (1,56*)
LiBGeO ₄ + 3% Nd ₂ O ₃	6,23 (4,55*)	32,73 (30,03*)	

Значение, полученное из спектров в области 600-1100 нм для образцов ЛиБГ стекла с ионами никеля разной толщины по формуле: $\alpha^ = (A_1 - A_2)/(l_1 - l_2)$

3.3 Кристаллизация литиевоборогерманатного стекла термообработкой в печи

Кристаллизация стекла состава 25Li₂O₃·25B₂O₃·50GeO₂ проводилась в муфельной печи с автоматическим контроллером. Полированные образцы площадью от 0,3 до 1 см² термообрабатывались при различных режимах при температурах выше температуры стеклования на 40 - 120°C (530 - 610°C) с шагом в 10°C и выдержке 3 ч (рисунок 36). После выдержки образцы быстро охлаждали на воздухе для предотвращения дальнейшего роста кристаллов при медленном остывании печи.

Кристаллы, наличие которых можно было обнаружить с помощью оптического микроскопа, начинали выпадать уже при 560 °С с выдержкой в 3 ч. При обработках с меньшими температурами видимые кристаллы не

³ Результаты опубликованы в работе Липатьева Т.О., Лотарев С.В., Липатьев А.С., Попова В.В., Забелин Д.А., Сигаев В.Н., Присеко Ю.С., Лепёхин Н.М. Локальная кристаллизация стекол системы Li₂O-B₂O₃-GeO₂ под действием лазера на парах меди // Стекло и керамика. 2015. №5. С. 9-15. (ВАК)

образовывались, а рентгенофазовый анализ показал отсутствие кристаллических фаз, что говорит также и об отсутствии нанокристаллизации.

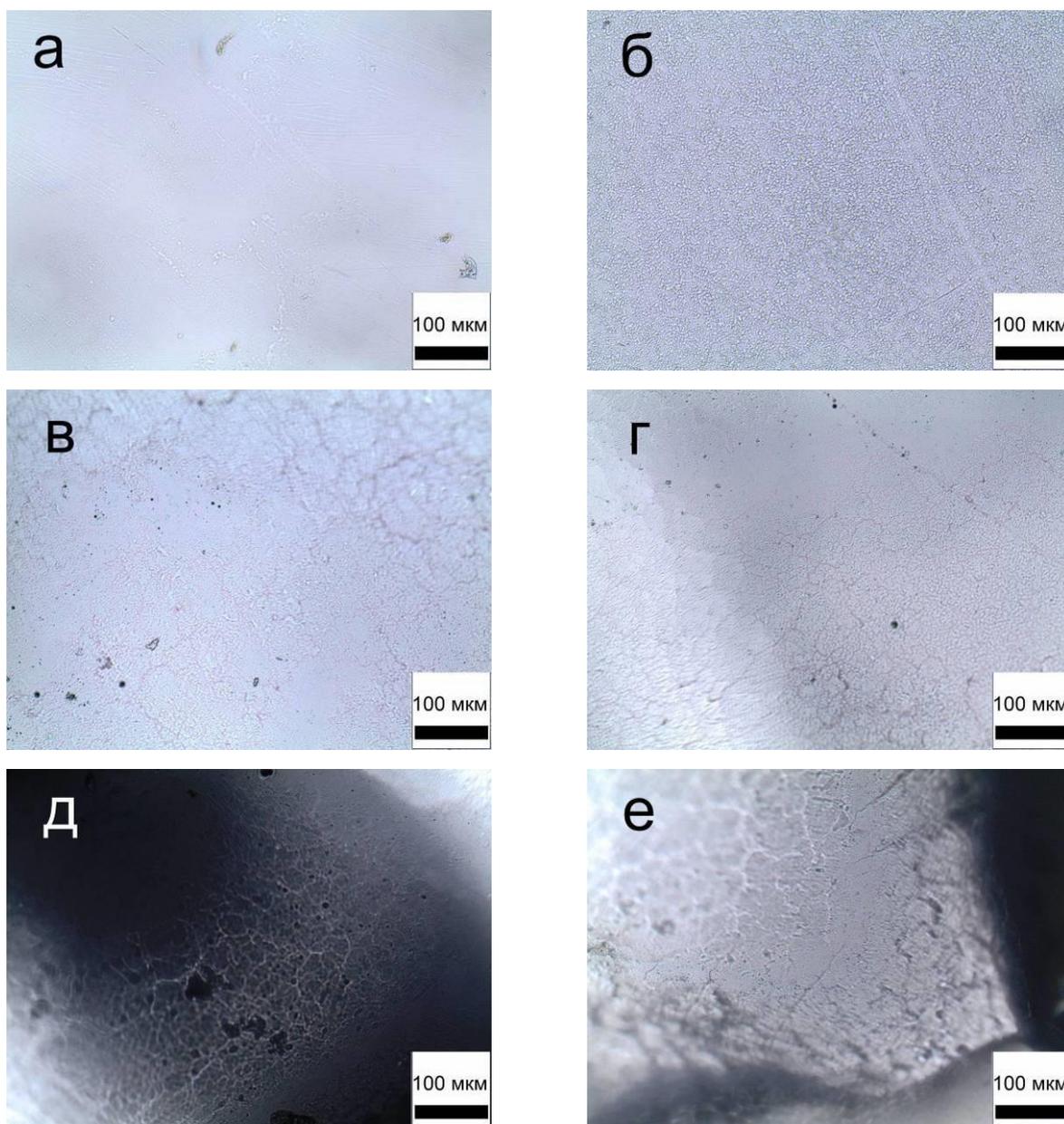


Рисунок 36 - Влияние температуры термообработки на кристаллизацию ЛиБГ стекол. Поверхность стекол, термообработанных при температуре: а - 550 °С, б - 560 °С, в - 570 °С, г - 580 °С, д, е - 590 °С.

Микрофотографии получены в режиме отражения

Однако, начиная уже с температуры выдержки 560 °С микрокристаллы отчетливо различимы на оптических микрофотографиях поверхности термообработанных стекол (рисунок 36 б), при этом кристаллическая фаза идентифицируется рентгенографически (рисунок 37).

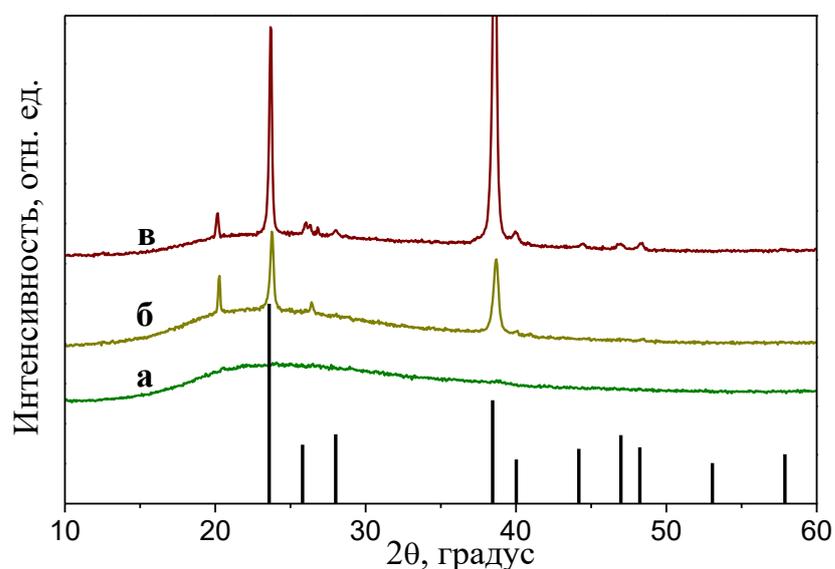


Рисунок 37 - Штрих-рентгенограмма кристалла LiBGeO_4 и рентгенограммы образцов ЛиБГ стекла, термообработанных при: а - 550°C , б- 560°C , в - 570°C

При температурах выше температуры стеклования более чем на 90°C , поверхность образцов сильно искривлялась ввиду размягчения стекла и воздействия внутренних напряжений при формировании крупных игольчатых кристаллов. Начиная с температур $590\text{-}600^\circ\text{C}$, стекла теряли прозрачность (рисунок 38). При увеличении времени термообработки до 5 часов был получен полностью закристаллизованный образец стекла, для которого был проведен тест на наличие эффекта ГВГ при возбуждении пучком фемтосекундного иттербиевого лазера. Эксперимент подтвердил наличие ГВГ в полученных кристаллах.

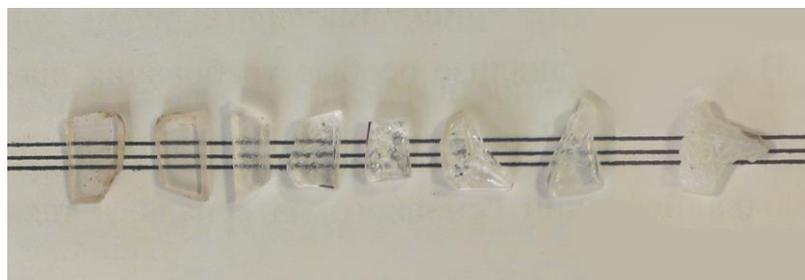


Рисунок 38 - Внешний вид образцов ЛиБГ стекол, термообработанных в течение 3 часов при температуре (слева направо): 550°C , 560°C , 570°C , 580°C , 590°C , 600°C , 610°C и полностью закристаллизованного (620°C в течение 5 ч)

Стоит отметить, что поскольку для данного стекла преобладает поверхностная кристаллизация, то при длительной термообработке кристаллы растут со всех поверхностей образца с примерно одинаковой скоростью. Этот процесс приводит к образованию в центре полностью закристаллизованного образца полости, что существенно снижает механические характеристики образца.

Проведение попыток объемной кристаллизации стекол ЛиБГ в два этапа с предварительной нуклеацией стекол при температурах на 0 - 50 °С выше температуры стеклования и последующим разрачиванием кристаллов при температурах на 80 °С выше температуры стеклования не привели к объемной кристаллизации стекол. Однако ЛаБГ стекла ранее демонстрировали способность к объемной кристаллизации (рисунок 39) [208].

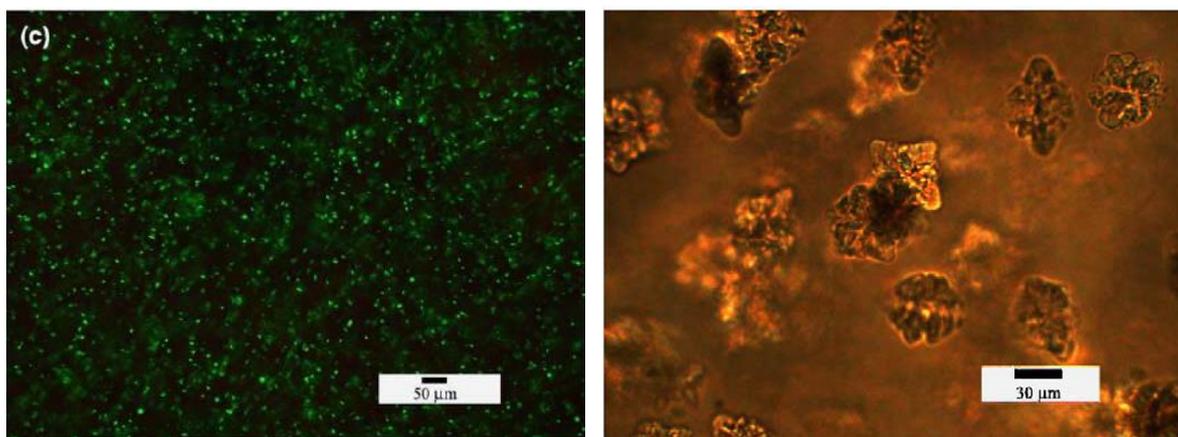


Рисунок 39- Демонстрация объемной кристаллизации ЛаБГ стекол после термообработки при температуре нуклеации 670 °С 18 часов (справа) и после дальнейшего разрачивания кристаллов 755 °С 6 часов [208]

3.4 Лазерная кристаллизация стекол систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$

В качестве источников излучения для лазерной кристаллизации исследуемых стекол применялись лазеры двух типов: 1) газовый ЛПМ, генерирующий наносекундные импульсы на длинах волн (510,6 и 578,2 нм) в видимой области, а также линию на суммарной частоте основных линий в ультрафиолетовой (271 нм) области спектра при введении в схему генерации нелинейно-оптического кристалла β -ВВО; 2) твердотельный иттербиевый лазер, излучающий фемтосекундные импульсы на длине волны 1030 нм.

3.4.1 Модифицирование литиевоборогерманатных стекол изучением лазера на парах меди на длинах волн видимого диапазона

В процессе модифицирования сфокусированным пучком ЛПМ образцы стекла помещались в миниатюрную печь, которая обеспечивала поддержание температуры 400 - 440 °С. Предварительный нагрев стекла осуществлялся с целью снижения температурных градиентов при лазерном облучении и уменьшения вероятности растрескивания вследствие возникающих термических напряжений. Подложка электрической печи, на которую помещался образец, была изготовлена из кварцевого стекла толщиной $d = 2$ мм, при этом сверху печь закрывалась покровным стеклом толщиной около 200 мкм. Средняя мощность излучения лазера во всех экспериментах составляла $\approx 6,5$ Вт. Для фокусировки лазерного пучка на верхнюю поверхность образца или чуть ниже ее использовалась линза с $f=50$ мм. Были облучены ЛиБГ стекла с поглощающими лазерное излучение добавками оксида никеля и оксида неодима. Эксперименты по кристаллизации ЛиБГ стекла без поглощающих добавок не проводились, так как это стекло не поглощает свет на длинах волн основных линий ЛПМ, о чем свидетельствуют его спектры поглощения (рисунок 33).

На микрофотографиях модифицированных областей стекла, полученных с помощью поляризационной оптической микроскопии (рисунок 40),

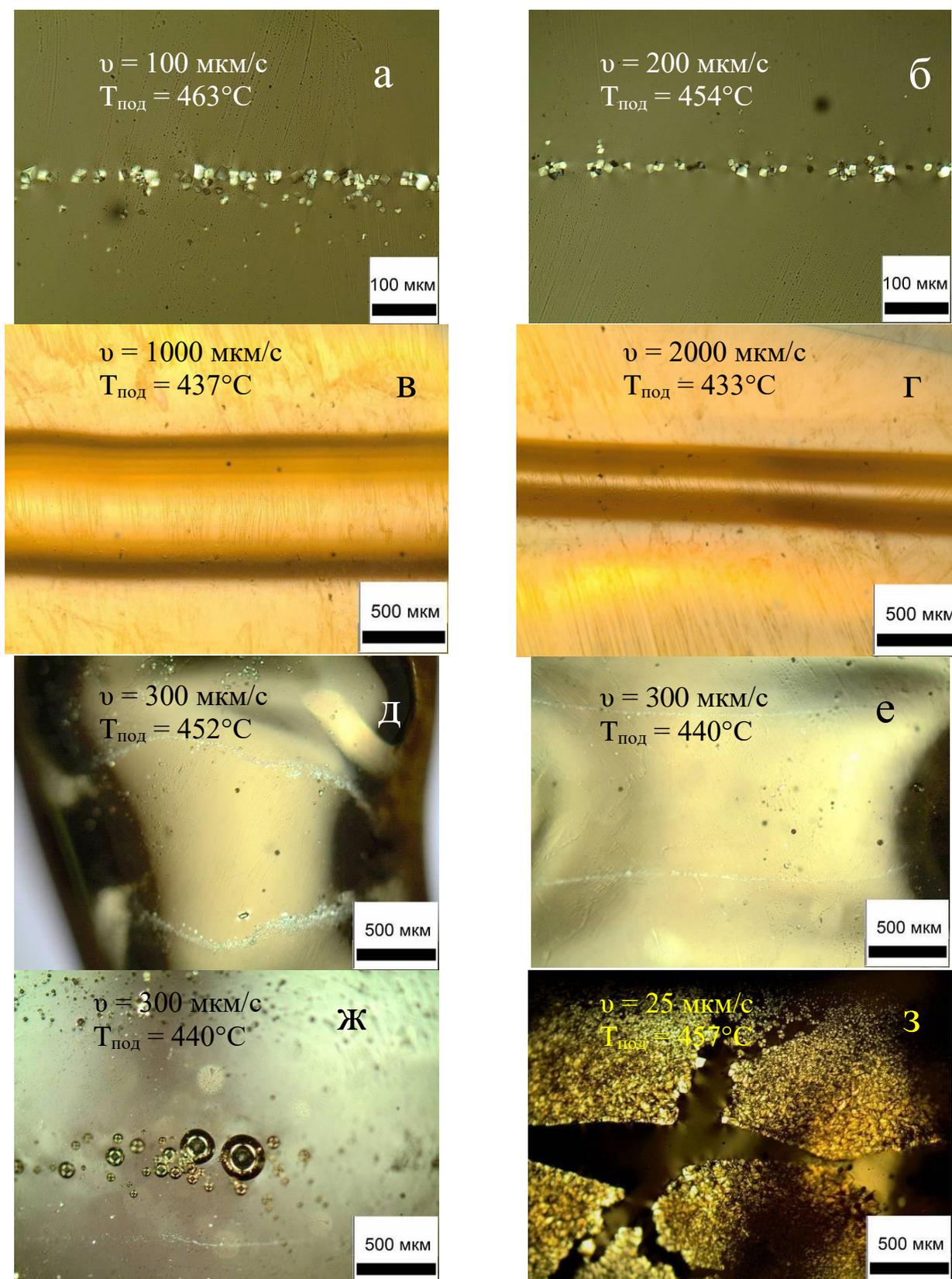


Рисунок 40 - Микрофотографии в скрещенных поляризаторах структур, сформированных ЛПМ на поверхности стекла $\text{LiBGeO}_4 + 0,5\% \text{NiO}^4$

⁴ Результаты опубликованы в работе Липатъева Т.О., Лотарев С.В., Липатъев А.С., Попова В.В., Забелин Д.А., Сигаев В.Н., Присеко Ю.С., Лепёхин Н.М. Локальная кристаллизация стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ под действием лазера на парах меди // Стекло и керамика. 2015. №5. С. 9-15. (ВАК)

не обнаружено кристаллизации при скоростях сканирования лазерным пучком более 1 мм/с (рисунок 40 а,б).

В данном случае было зафиксировано лишь локальное изменение показателя преломления стекла. При этом при двукратном уменьшении энергии, поглощаемой единицей поверхности стекла, за счет повышения скорости сканирования с 1 до 2 мм/с ширина области модифицирования уменьшалась примерно в два раза с 0,9 мм до 0,5 мм. Вследствие интенсивной теплопередачи ширина модифицированной области даже при точном совмещении перетяжки лазерного пучка с поверхностью образца значительно превышала диаметр перетяжки пучка, который был экспериментально оценен сверху по диаметру прожигаемого в помещенном в фокусе пучка листе алюминиевой фольги отверстия (менее 60 мкм). Ширина области модифицирования изменялась в пределах от 0,3 до 1,5 мм в зависимости от скорости сканирования, которая была исследована в диапазоне от 2 до 0,025 мм/с.

Таким образом, модифицирование стекла в первую очередь происходит за счет тепла, распространяющегося при теплопередаче из области непосредственного поглощения энергии в перетяжке лазерного пучка, причем теплопередача протекает с достаточной эффективностью, а изменения в зоне непосредственного поглощения энергии лазерного излучения принципиально не отличаются от изменений в периферийной зоне, происходящих из-за распространения тепла. Каналы с измененным показателем преломления на поверхности стекла имеют выпуклый профиль, связанный с увеличением свободного объема стекла в зоне модифицирования (рисунок 41).

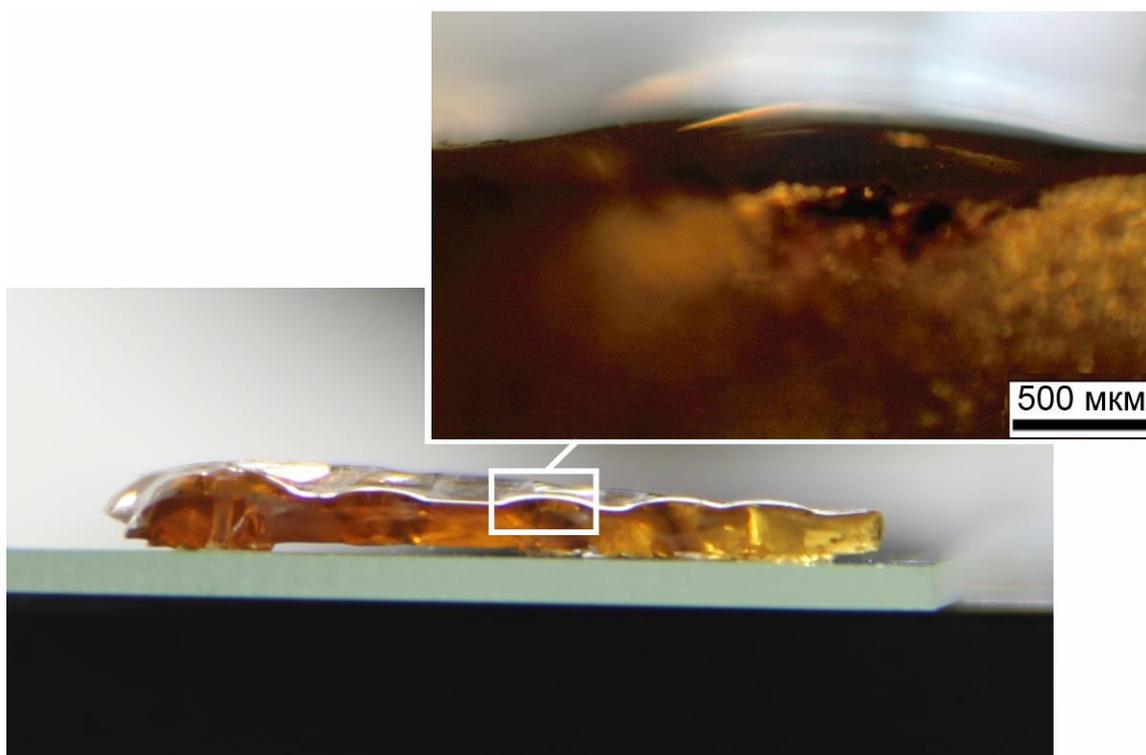


Рисунок 41 - Вид сбоку образца стекла, подвергнутого воздействию ЛПМ с образованием кристаллических и областей с измененным показателем преломления на поверхности стекла

При скоростях сканирования лазерным пучком менее 1 мм/с проявляется небольшая деформация образца, возникающая за счет размягчения стекла, образования градиентов температур и напряжений внутри стекла. Таким образом, нужно учитывать, что небольшой объем стеклянного образца при достаточно высокой поглощаемой мощности обуславливает значительный общий разогрев за счет тепла, рассеивающегося по всему образцу из зоны непосредственного взаимодействия с лазерным излучением.

При скоростях сканирования лазерным пучком от 300 мкм/с и ниже, вплоть до 100 мкм/с, на краях модифицированного канала образовывались цепочки из отдельных хорошо ограненных микрокристаллов, размер которых находился в пределах 2-15 мкм (рисунок 40). Исходя из выявленного характера протекающей кристаллизации, можно сделать предположение о том, что основная часть облученной области в ходе лазерного нагрева подвергается

расплавлению, а скорость охлаждения образованного расплава стекла оказывается слишком высокой для формирования зародышей кристаллизации, которые могли бы разрастись до микрокристаллов при прохождении остывающим стеклом соответствующей температурной зоны роста кристаллов. Напротив, на краях расплавленной зоны создаются благоприятные температурные условия для образования зародышей и их роста до микрокристаллов. Можно предположить, что температура узкой зоны формирования микрокристаллов в процессе облучения в течение всего времени лазерной обработки не превышает температуру плавления зародышей, но достаточно долго держится в диапазоне роста кристаллов. Также, вероятно, наличие границы расплава на поверхности стекла способствует появлению на ней кристаллических зародышей по механизму гетерогенного зародышеобразования. При уменьшении скорости сканирования лазерным пучком до 0,025 мм/с характер кристаллизации менялся. В этом режиме имела место практически сплошная поверхностная кристаллизация облученной области стекла (рисунок 40 з). По всей вероятности, за счет медленного перемещения пучка относительно образца скорость остывания расплава позади пучка оказывается достаточно низкой для того, чтобы на поверхности успели сформироваться зародыши, растущие затем до микрокристаллов⁵.

РФА поверхности стекла с модифицированными областями подтвердил, что микрокристаллы, сформированные при лазерной обработке, соответствуют полярной фазе LiBGeO_4 (карточка №79-2279 базы JCPDS) (рисунок 42).

⁵ Результаты опубликованы в работе Липатъева Т.О., Лотарев С.В., Липатъев А.С., Попова В.В., Забелин Д.А., Сигаев В.Н., Присеко Ю.С., Лепёхин Н.М. Локальная кристаллизация стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ под действием лазера на парах меди // Стекло и керамика. 2015. №5. С. 9-15. (ВАК)

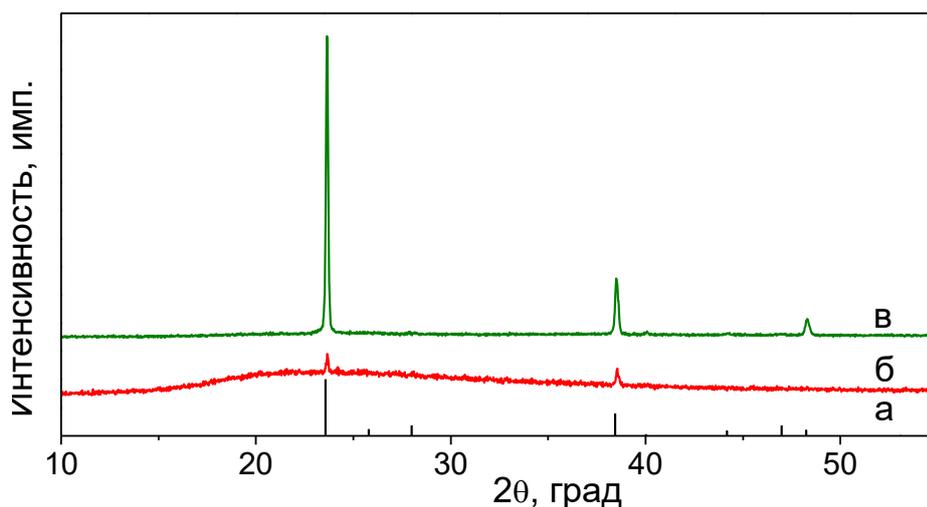


Рисунок 42 - а - штрих-рентгенограмма для кристалла LiBGeO_4 (карта JCPDS №79-2279), б - рентгенограмма участка стекла $\text{LiBGeO}_4 + 0,5\% \text{NiO}$, облученного ЛПМ при температуре 463°C со скоростью перемещения пучка 100 мкм/с (рисунок 40 а), в - рентгенограмма участка стекла $\text{LiBGeO}_4 + 0,5\% \text{NiO}$, облученного ЛПМ при температуре 457°C со скоростью перемещения пучка 25 мкм/с (рисунок 40 з)⁶

Распределение интенсивностей пиков в рентгенограммах, полученных для структур при скоростях сканирования 100 и 25 мкм/с , может свидетельствовать о наличии направления преимущественной ориентации микрокристаллов. Например, как и в случае кристаллизации лазерным пучком ЛабГ стекла с ионами неодима [74], полярные оси микрокристаллов LiBGeO_4 , вероятно, могут находиться в плоскости поверхности образца. Также различия в интенсивностях пиков могут быть обусловлены разными условиями съемки при РФА: в случае роста кристаллов в узкой области. Локально закристаллизованная область оказывается существенно меньше площади рентгеновского пучка.

⁶ Результаты опубликованы в работе Липатьева Т.О., Лотарев С.В., Липатьев А.С., Попова В.В., Забелин Д.А., Сигаев В.Н., Присеко Ю.С., Лепёхин Н.М. Локальная кристаллизация стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ под действием лазера на парах меди // Стекло и керамика. 2015. №5. С. 9-15. (ВАК)

В неполяризованном спектре КР (рисунок 43) области закристаллизованной поверхности ЛиБГ стекла с 0,5% NiO проявляются узкие пики, характерные для кристаллической фазы LiBGeO_4 .

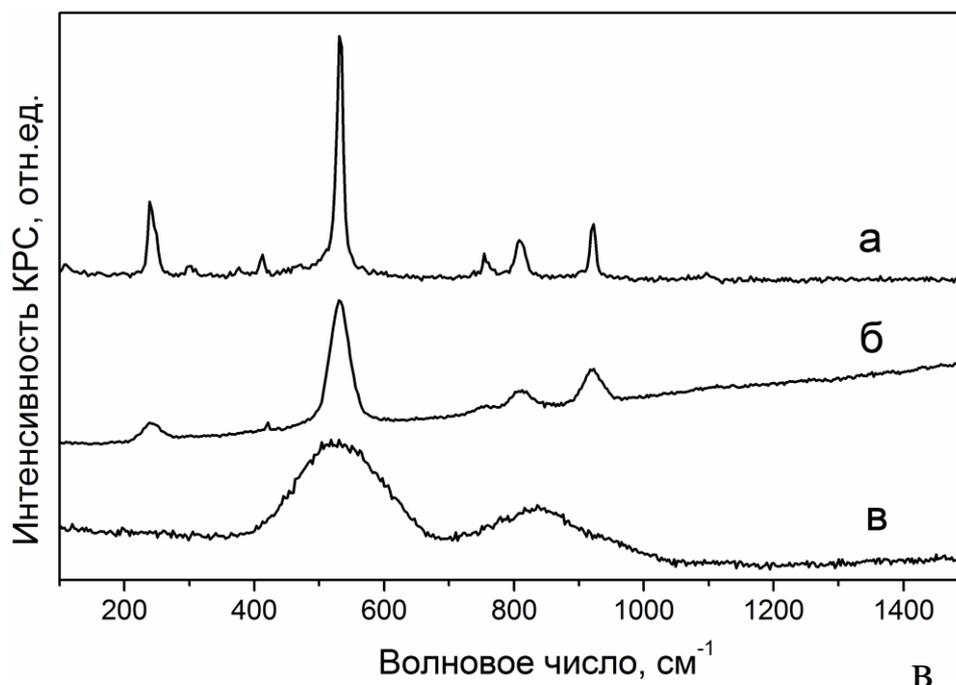


Рисунок 44 - Спектры КР кристаллического порошка LiBGeO_4 , полученного твердофазным синтезом (а), участка ЛиБГ стекла, закристаллизованного лазерным излучением со скоростью сканирования 25 мкм/с при 457°C (б), и исходного ЛиБГ стекла с 0,5% NiO (в)

Облучение стекла состава $22\text{Li}_2\text{O}_3\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}50\text{GeO}_2\text{-}3\text{Nd}_2\text{O}_3$ пучком ЛПМ обеспечивало лишь неустойчивую кристаллизацию, причем распределение сформированных в этом стекле кристаллов имело случайный характер.

Хорошо ограненные кристаллы формировались в периферийной части модифицированной области только в начале модифицированной полосы при скоростях сканирования лазерным пучком около 25 мкм/с (рисунок 45 б), а далее, после прохождения лазерным пучком 50-100 мкм образовывались пузыри (рисунок 45 в). Лазерное воздействие на стекло ЛиБГ с добавкой оксида неодима при скоростях сканирования ниже 25 мкм/с не приводило к кристаллизации в отличие от стекла, в котором роль поглощающей добавки

играл оксид никеля. Это можно объяснить высоким поглощением энергии лазерного излучения ионами неодима, приводящему к значительному расплавлению и даже «закипанию» расплава стекла. При скорости сканирования лазерным пучком 0,025 мм/с и уменьшенной с 12,5 до 5 кГц частоте следования импульсов удалось сформировать хорошо ограниченные микрокристаллы по краям канала с измененным показателем преломления (рисунок 45 б).

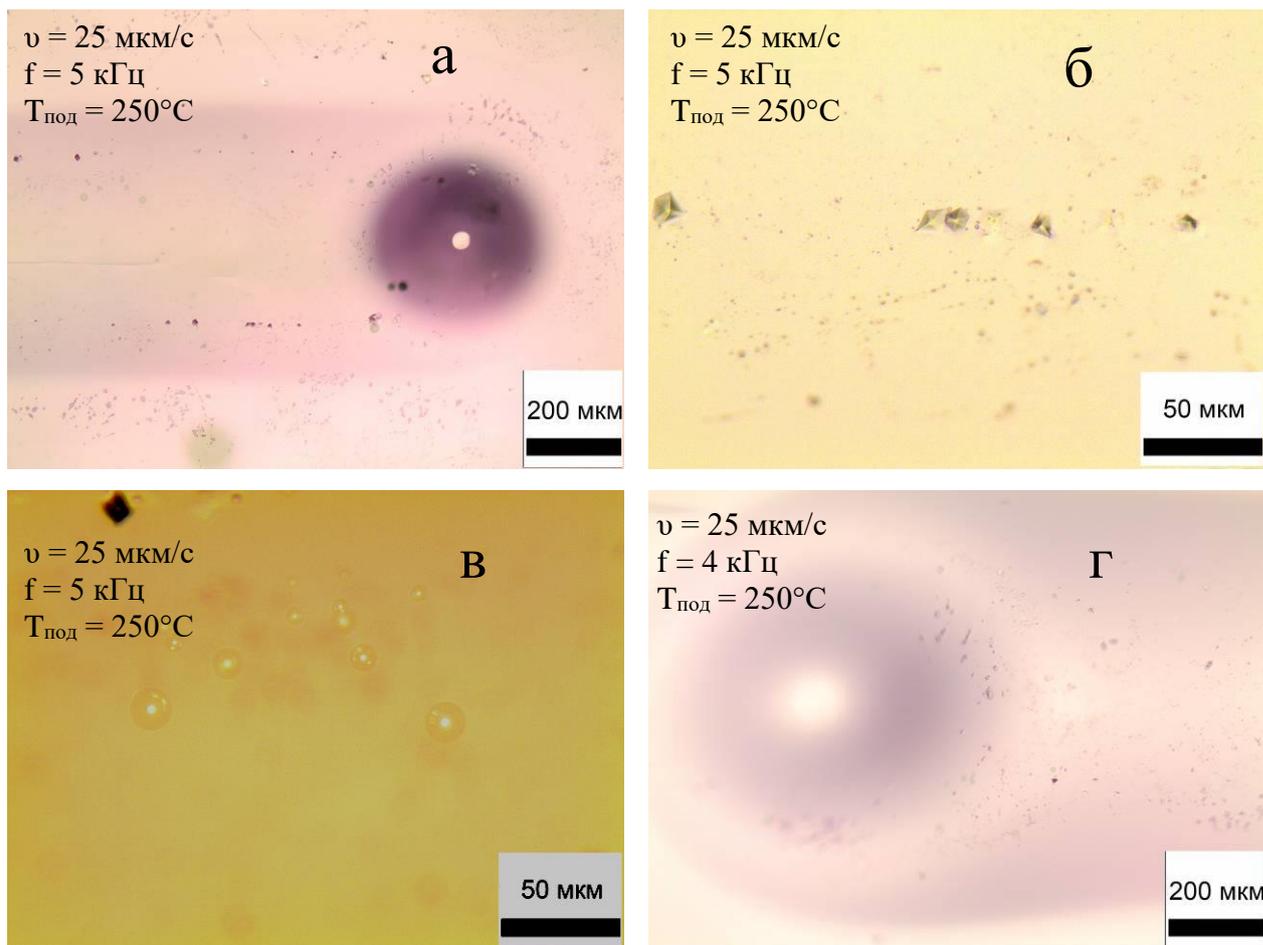


Рисунок 45 - Микрофотографии в режиме отражения различных областей поверхности LiBGeO_4 стекла с $1\% \text{Nd}_2\text{O}_3$, модифицированных ЛПМ

Повышение скорости сканирования или дальнейшее уменьшение частоты излучения приводило к локальному изменению показателя преломления, причем ширина полученных каналов уменьшалась с повышением скорости сканирования и увеличивалась с ростом частоты следования импульсов.

В отличие от ЛиБГ, ЛаБГ стекла, кристаллизация которых лазером на парах меди, действующим в видимой области, была проведена ранее [11], демонстрировали устойчивую кристаллизацию с образованием полос, состоящих из ориентированных ограненных кристаллов (рисунок 46).

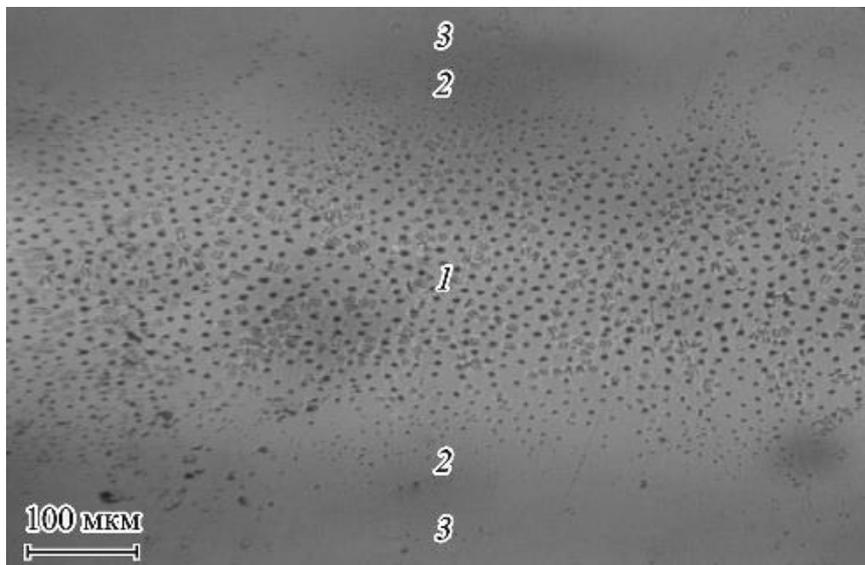


Рисунок 46 - Микрофотография кристаллической структуры, сформированной в стекле ЛаБГ под действием ЛПМ [11]

3.4.2 Модифицирование стекол излучением лазера на парах меди на суммарной частоте в ультрафиолетовой области⁷

ЛиБГ и ЛаБГ стекла без окрашивающих добавок обладают значительным поглощением на длинах волн ниже 300 нм (рисунок 46). Исходя из этого, были проведены эксперименты по кристаллизации образцов бесцветных стекол, не содержащих окрашивающих добавок, пучком ЛПМ, генерирующим излучение на суммарной частоте основных линий (длина волны 271 нм) со средней мощностью 0,25 Вт при введении в схему лазера нелинейно-оптического кристалла β -BaV₂O₄. При использовании суммарной частоты пучка генерируемая лазером мощность оказывается более чем на порядок меньше, чем в случае экспериментов по модифицированию стекол

⁷ Результаты, представленные в разделе опубликованы в работах Липатьева Т.О., Лотарев С.В., Липатьев А.С., Попова В.В., Забелин Д.А., Сигаев В.Н., Присеко Ю.С., Лепёхин Н.М. Локальная кристаллизация стекол системы Li₂O-B₂O₃-GeO₂ под действием лазера на парах меди // Стекло и керамика. 2015. №5. С. 9-15. (ВАК) и Способ локальной микрокристаллизации оксидных стекол: пат.№2579077 Рос. Федерация. заявл. 29.12.2014; опубл. 27.03.2016

желтой и зеленой линиями ЛПМ (п.3.4.1.), и не приводит к размягчению и деформации всего образца.

Лазерное модифицирование ЛиБГ стекла состава $25\text{Li}_2\text{O}\cdot 25\text{B}_2\text{O}_3\cdot 50\text{GeO}_2$ при скоростях сканирования пучком 50, 100 и 200 мкм/с привело к формированию на поверхности стекла полос шириной около 0,4 мм (рисунок 47 а), состоящих из массивов микрокристаллов. Температура предварительного нагрева образца в печи составляла $490\pm 5^\circ\text{C}$. В этих экспериментах камера печи, в которой находилось ЛиБГ стекло, не закрывалась покровным стеклом, и таким образом, микрокристаллы были образованы при повышенном градиенте температур (приблизительно 80°C) по направлению фокусировки лазерного излучения в образец. При проведении экспериментов в закрытой крышке из кварцевого стекла марки КУ-1 печи, где градиент температуры был существенно ниже (около $5\text{-}10^\circ\text{C}$), обнаруживаемые с помощью оптической микроскопии кристаллы сформировать не удалось.

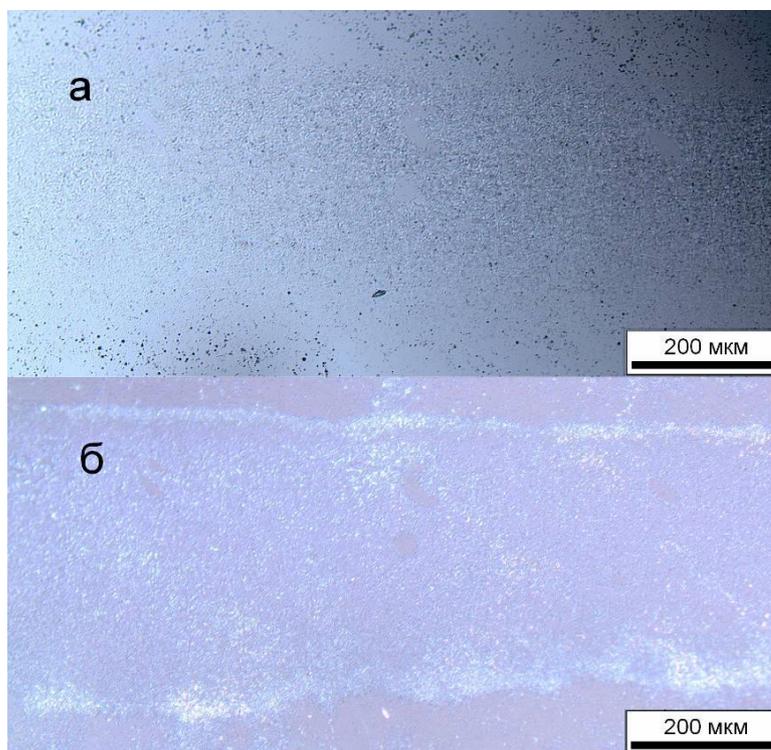


Рисунок 47 - Микрофотография в скрещенных поляризаторах закристаллизованной ЛПМ полосы в ЛиБГ стекле полученной при $U = 200$ мкм/с, $T_{\text{под}} = 488^\circ\text{C}$, а - до термообработки, б - после термообработки в печи

Образец ЛиБГ стекла с закристаллизованной полосой на поверхности был термообработан в муфельной печи при 550 °С в течение 2 ч. При этом кристаллы, сформированные под действием лазерного пучка, после термообработки увеличились в размерах и стали более различимыми на микрофотографии (рисунок 47 б). Установлено, что кристаллы LiBGeO_4 практически равномерно выпадают в большей части области, модифицированной лазерным пучком, но их количество существенно увеличивается на краях полосы. Если учесть равномерную поверхностную кристаллизацию, характерную для стекла данного состава, при термообработке, то здесь, как и в случае облучения зеленой и желтой линиями ЛПМ, кристаллизация запускается в результате лазерного нагрева, и ее характер не отличается в непосредственно подвергшейся облучению центральной части модифицированной полосы и в ее периферийной части, нагретой в результате теплопереноса. Однако, стоит отметить, что и для лазерного облучения ЛиБГ стекла суммарной частотой также более благоприятные условия зародышеобразования и роста кристаллов достигаются в узкой полосе на краю модифицированной области. Кристаллы, сформированные на поверхности ЛиБГ стекла с помощью суммарной частоты ЛПМ, были идентифицированы как полярная фаза LiBGeO_4 методом РФА (рисунок 48).

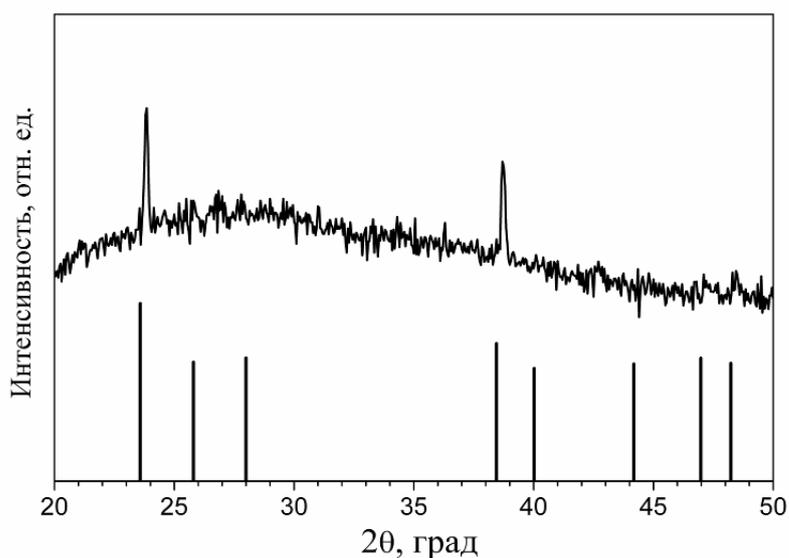


Рисунок 48- Штрих-рентгенограмма кристалла LiBGeO_4 (карточка JCPDS №79-2279) и рентгенограмма области поверхности стекла LBG, закристаллизованной пучком ЛПМ на суммарной частоте

Модифицированные ЛПМ полосы были исследованы с помощью микроспектроскопии КР. На рисунке 49 для более наглядного сравнения совмещены спектры КР ЛиБГ стекол исходных и облученных как основными линиями генерации, так и суммарной частотой ЛПМ. Установлено, что спектр КР исходного ЛиБГ стекла полностью совпадает со спектром КР ЛиБГ с ионами никеля ЛиБГ-0.5NiO (рисунок 49 а), которые хорошо согласуются с литературными данными [64, 210]. Узкие пики, регистрируемые в областях стекол ЛиБГ (рисунок 49 б) и ЛиБГ-0.5NiO (рисунок 49 г) и усилившиеся вследствие дополнительной термообработки (рисунок 49 в), соответствуют пикам на спектре поликристаллического порошка LiBGeO_4 за исключением одной неидентифицированной полосы с максимумом на 152 см^{-1} , которая проявилась в спектре КР облученного ЛПМ ЛиБГ образца после термообработки (рисунок 49 в).

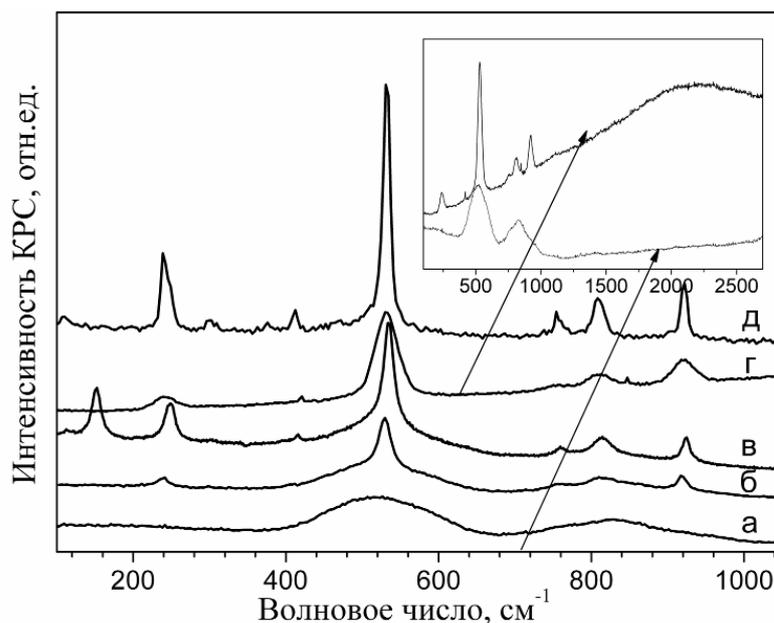


Рисунок 49 - Спектры КР следующих образцов: а) стекло ЛиБГ-0.5NiO до лазерной кристаллизации (спектр КР ЛиБГ стекла имеет аналогичный вид в данном диапазоне); б) закристаллизованная область стекла ЛиБГ, обработанного УФ линией ЛПМ при $\nu = 200\text{ мкм/с}$, $P = 0,25\text{ Вт}$, $T = 480^\circ\text{С}$; в) та же область после термообработки при 550°С в течение 2 ч; г) участка закристаллизованной области стекла ЛиБГ-0.5NiO, на которую воздействовали основными линиях генерации ЛПМ при $\nu = 25\text{ мкм/с}$, $P = 6.5\text{ Вт}$, $T = 455^\circ\text{С}$; д) поликристаллический

порошок LiBGeO_4 , полученный твердофазным синтезом. На вставке спектры а) и г) представлены в расширенном диапазоне

Для ЛабГ стекла состава $25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2$ при скоростях сканирования лазерным пучком от 100 до 500 мкм/с и температуре предварительного нагрева $T_{\text{под}} = 569\text{-}572$ °С были получены полосы из кристаллов LaBGeO_5 , которые, по сравнению с кристаллами LiBGeO_4 , были крупнее и практически все имели отчетливую огранку (рисунок 50). Судя по свечению только части микрокристаллов в скрещенных поляризаторах и их форме, отличной от формы кристаллов, полученных в работе [74], можно говорить о частичной ориентации вглубь стекла, при которой фазовый сдвиг между компонентами пучка с разными поляризациями, распространяющимися вдоль полярной оси кристалла, не возникает, и в скрещенных поляризаторах он остается темным. Такая ориентация может быть связана с тем, что УФ излучение ЛПМ практически полностью поглощается в поверхностном слое, создавая градиент температур по толщине образца, который перекрывает температурный градиент, возникающий при сканировании лазерным пучком.

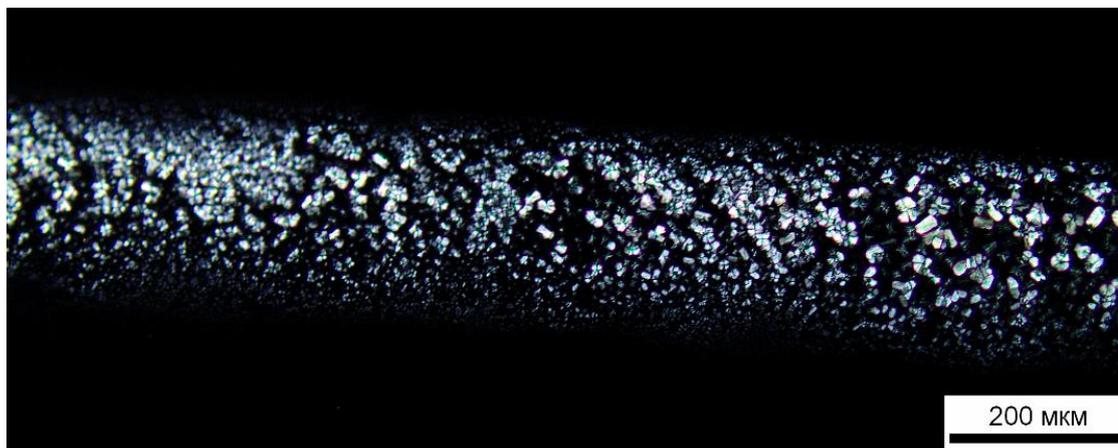


Рисунок 50 - Микрофотография в скрещенных поляризаторах закристаллизованной полосы в ЛабГ стекле, полученной при скорости сканирования 100 мкм/с и $T_{\text{под}} = 569$ °С

В целом, кристаллизация ЛабГ стекол под действием пучка ЛПМ протекает более выражено - кристаллы в формирующихся структурах

оказываются более крупными и образуются в больших количествах, чем в ЛиБГ стекле, и при меньшей необходимой дозе поглощенной энергии, которая, в отличие от экспериментов с ЛиБГ стеклами, ни в каких случаях не приводила к общему размягчению и деформации образца. Возможно, это связано с более высокой способностью ЛаБГ, в отличие от ЛиБГ стекол, кристаллизоваться в объеме стекла под действием термообработки, что подтверждается данными ДСК (пункт 3.2).

3.4.3 Кристаллизация стекол фемтосекундным лазером

Необходимым начальным этапом выращивания сплошных квазиоднокристаллических каналов под действием фемтосекундного лазерного излучения является формирование неподвижным лазерным пучком исходного кристаллического зерна, из которого потом выращивается кристаллический канал при перемещении лазерного пучка [13, 148]. Сфокусированный в стекле пучок в течение долей секунды вызывает расплавление области с поперечными размерами в несколько микрон в зависимости от мощности пучка. В этой области в течение нескольких секунд или минут формируется микрокристалл. В случае лантаноборогерманатных стекол и пучка иттербиевого фемтосекундного лазера с длиной волны 1030 нм выделяющаяся нелинейно-оптическая фаза LaBGeO_5 фаза идентифицируется по зеленому свечению, обусловленному эффектом генерации второй гармоники. Этот этап имеет большое значение для процесса формирования в стекле кристаллических каналов фемтосекундным пучком, поскольку может занимать значительное время, носящее в определенной степени случайный характер.

3.4.3.1 Условия образования кристаллической затравки

Нецентросимметричные кристаллы, в том числе и стилвеллитоподобный борогерманат лантана LaBGeO_5 , демонстрируют нелинейный отклик второго порядка на электрическую составляющую световой волны. Эта квадратичная нелинейность, в частности, обуславливает эффект генерации второй гармоники, иными словами - удвоение частоты лазерного излучения, сфокусированного в объем стекла. В нашем случае это генерация зеленого излучения с длиной волны 515 нм при возбуждении фемтосекундным пучком ближнего ИК диапазона с длиной волны 1030 нм. Внезапное появление интенсивного излучения на 515 нм, которое изменяет совокупное регистрируемое свечение, возникающее в фокальной области, где образуется плазма, свидетельствует о том, что оптически активный кристалл

сформирован. Появление эффекта ГВГ в данной работе использовалось для определения момента возникновения кристаллической фазы, так как видеочамера видеонаблюдения или спектрометра (или их комбинации) позволяет зафиксировать изменение в спектре излучения, отраженного от образца (рисунок 51).



Рисунок 51 - Эффект ГВГ, обусловленный формированием в стекле кристалла LaBGeO_5 . Вид облучаемой области стекла: а - до формирования кристалла, б - в момент зарождения кристалла, в - при продолжительном воздействии лазерного пучка после зарождения кристалла

В качестве лазерного источника использовался фемтосекундный лазер ТЕТА-100 (параметры указаны в пункте 2.6), во всех экспериментах, если не указано иное, пучок лазера фокусировали на глубину 180 мкм объективом Olympus 50x LCPLN-IR с числовой апертурой 0,65. В результате воздействия на стекла составов $25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2$ и $24\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2 \cdot 1\text{Nd}_2\text{O}_3$ различным количеством лазерных импульсов с заданной энергией, с целью поиска условий возникновения кристаллической затравки, были получены серии «точечных» областей, содержащих кристаллы LaBGeO_5 . Эти области исследовались методом локальной спектроскопии КР, показавшей, что они содержат кристаллическую фазу LaBGeO_5 ⁸. Обнаружено, что с уменьшением частоты следования импульсов требуется существенно большее время для формирования микрокристаллов, причем зависимость времени от частоты следования импульсов имеет четко выраженный экспоненциальный характер. Так, при средней мощности пучка 1 Вт, время зарождения кристаллов при

⁸ Результаты опубликованы в работе Lotarev S.V., **Gelmanova T.O.**, Priseko Yu.S., Paleari A., Sigaev V.N. Local laser-induced crystallization of lanthanum boron germanate glass near LaBGeO_5 composition // Proc. SPIE, 2011. Vol. 8306. P. 830619.

частоте следования импульсов 100 кГц в десятки раз меньше, чем при той же средней мощности на частоте 30 кГц (рисунок 53).

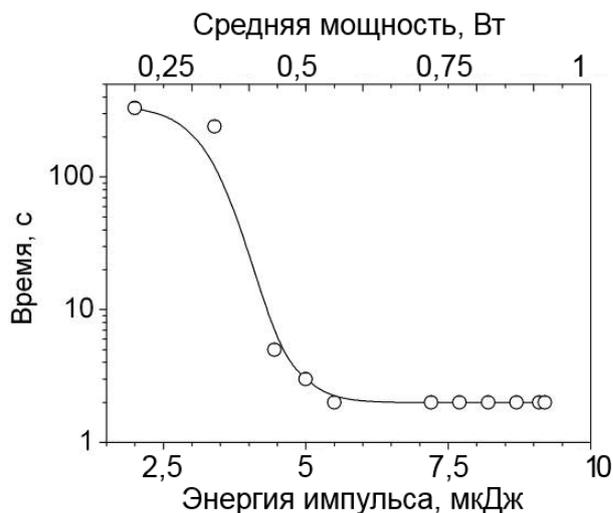


Рисунок 52 - Влияние средней мощности лазерного излучения на скорость формирования кристалла при воздействии неподвижным пучком фс лазера с частотой следования импульсов 100 кГц и длиной импульса 300 фс⁹

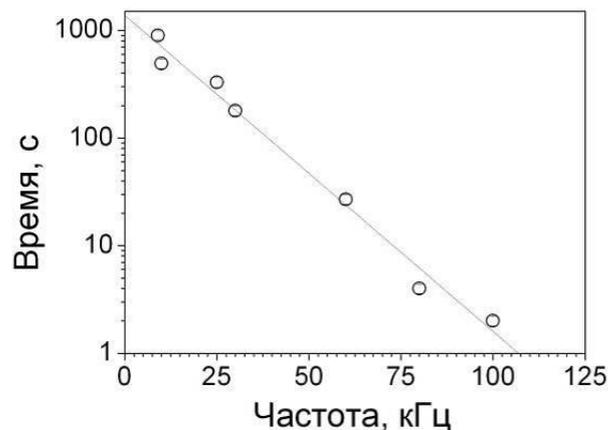


Рисунок 53 - Влияние частоты следования импульсов на скорость формирования кристалла при воздействии неподвижным пучком фс лазера со средней мощностью 0,5 Вт и длиной импульса 300 фс⁹

С увеличением частоты следования импульсов всё меньше поглощенного тепла при воздействии каждого импульса успеваает рассеяться из облучаемой области в объеме образца до прихода следующего импульса. Таким образом, усиливается эффект аккумуляирования тепла в точке фокусировки, и окрестности зоны, поглощающей лазерное излучение, нагреваются до более высокой температуры. При этом стекло нагревается до температуры интервала кристаллизации и возникает температурный градиент⁹.

Из рисунка 52 видно, что интервалу энергий импульсов с 5 до 9 мкДж соответствует минимальное время, требуемое для возникновения микрокристалла - за 2-4 с.

⁹ Результаты опубликованы в работе Lipateva T.O., Lotarev S.V., Lipatiev A.S., Kazansky P.G., Sigaev V.N. Formation of crystalline dots and lines in lanthanum borogermanate glass by the low pulse repetition rate femtosecond laser // International Society for Optics and Photonics. 2015. P. 945018-945018-8

При снижении энергии импульса время до появления кристалла в выбранном участке стекла существенно увеличивается и в диапазоне 2-4 мкДж выходит на уровень с мало меняющимся средним значением - около 15 минут. При энергии импульса ниже 2 мкДж кристаллизация не наблюдается. При повышении энергии импульса до 9 мкДж и более, происходит растрескивание стекла. Вопреки ожиданиям, дополнительный нагрев стекла в печи приводит к значительному замедлению образования кристаллов. Так, при частоте следования импульсов 100 кГц и температуре нагрева 400°C, интервал энергии импульса лазерного излучения, при котором время появления кристаллов было минимальным (в этом случае оно увеличилось до 30-40 с) сузился до 5 - 5,5 мкДж, а время появления кристаллов увеличилось до 30-40 с. Скорее всего, это связано с aberrациями, которые вносит крышка печи, через которую происходит фокусировка пучка лазера в объем образца.

Очевидно, что даже незначительное снижение энергии импульса может вызвать увеличение времени возникновения кристаллической затравки в десятки раз, поэтому нами был предложен способ формирования точечных микрокристаллов, обеспечивающий устойчивый рост кристаллов при использовании широкого интервала энергий импульсов. Данный способ основан на предположении о том, что рост кристаллов происходит на границе раздела фаз и направлен по направлению движения данной границы, это предположение не противоречит соображениям, которые ранее были высказаны группой Комацу и описаны в пункте 1.2. данной работы. Предложенный нами способ состоит в повышении энергии импульса лазера с постоянной скоростью в процессе облучения стекла сфокусированным пучком до момента появления кристалла. В случае со стеклом состава $25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2$ повышение энергии импульса лазера проводили со скоростью $\sim 0,1$ мкДж/с с 0,1 мкДж до 0,7 мкДж с использованием объектива Olympus 50x LCPLN-IR с числовой апертурой 0,65.

Использование данного метода позволило значительно снизить энергию импульса, необходимую для кристаллизации стекла.

Преимуществом данного метода является его универсальность для применения на стеклах, требующих предварительного получения затравочного кристалла и стабильный результат, получаемый, в том числе при воздействии пучка с эллиптическим сечением перетяжки.

Принципиальная стабилизация времени возникновения кристалла при использовании метода нарастающей мощности была наглядно проиллюстрирована с помощью введения в схему эксперимента дополнительного оптического элемента - дифракционной решетки Даммана, которая в нашем случае позволяла разделить лазерный пучок на 11 пучков практически равной мощности.

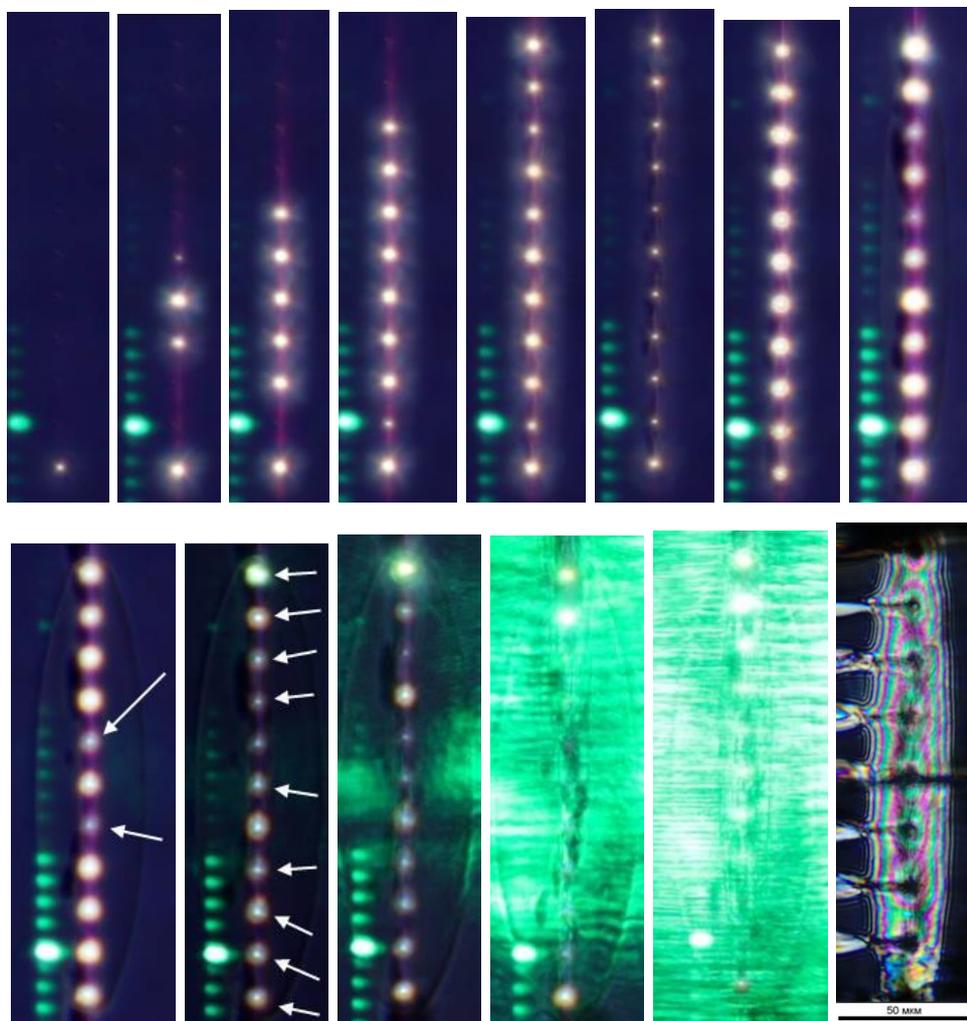


Рисунок 54 - Этапы зарождения кристаллов, происходящего под воздействием одиннадцати пучков лазера, стрелками показаны точки, в которых происходит зарождение кристалла.

При этом удалось реализовать качественно новый подход к формированию кристаллических затравок, сформировав их одновременно одиннадцатью неподвижными пучками. На рисунке 54 показаны фотографии, полученные в процессе лазерного воздействия на стекло состава $25\text{La}_2\text{O}_3\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}45\text{GeO}_2$.

Зарождение кристалла детектируется по появлению зеленого свечения в точках фокусировки пучков. При этом зеленые отсветы - оптические блики в объективе камеры визуализации, которые видны на протяжении всего облучения в стороне от точек фокусировки, не являются маркерами появления кристаллов, так как их происхождение носит иной характер, возможно, связанный с применением дифракционной оптики. Применение других оптических элементов для изменения сечения перетяжки пучка (призматический телескоп, цилиндрические линзы) также подтвердило универсальность предложенной методики формирования кристаллов, так как с повышением энергии импульса пучка лазера в процессе локальной кристаллизации были успешно получены кристаллические затравки в случае использования различных оптических элементов (призматический телескоп, цилиндрические линзы с фокусным расстоянием 250, 400 мм). Однако стоит отметить, что при применении бесселевского лазерного пучка кристалл сформировать не удалось.

Получение одиночных микрокристаллов в качестве затравочных кристаллов для большого количества кристаллических каналов - трудоемкий и длительный процесс, поэтому в наших экспериментах мы использовали так называемый "затравочный" кристаллический канал, выращенный из точечной затравки перемещением лазерного пучка с постоянной скоростью не выше 40 мкм/с. Любая из точек этого канала могла использоваться в качестве стартовой для формирования канала под некоторым углом к нему (рисунок 55).

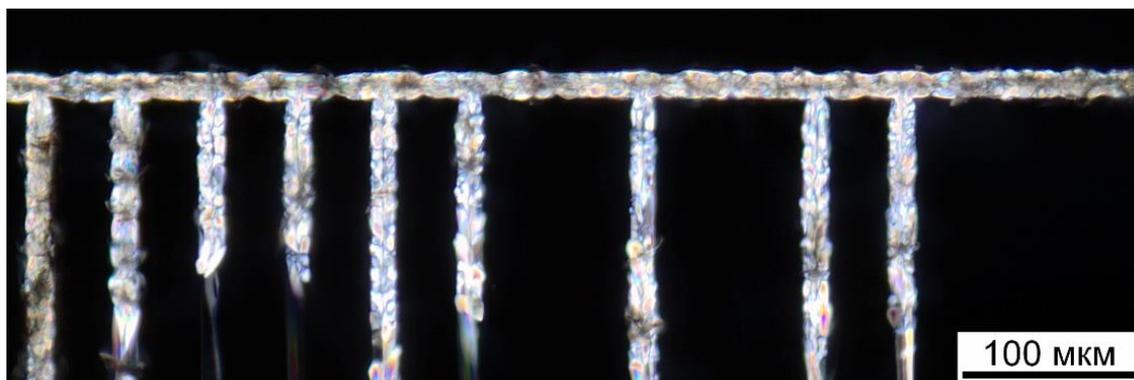


Рисунок 55 - Применение "затравочного" канала для выращивания большого числа протяженных кристаллических каналов

Поиск граничных условий образования микрокристаллов в объеме ЛАБГ стекла с применением фокусирующего объектива Olympus 50x LCPLN-IR с числовой апертурой 0,65 показал, что наименьшим пороговым значением плотности энергии, необходимой для обеспечения кристаллизации в выбранной области при частоте следования импульсов не менее 100 кГц, является $14,4 \text{ Дж/мм}^2$, а минимальным количеством импульсов - $\sim 7 \cdot 10^3$ имп.

Для фиксации момента зарождения кристаллов была использована установка, описанная в пункте 2.7.13 и включавшая в себя спектрометр Andor Shamrock SR-303i, на волоконный выход которого линзой фокусировалось прошедшее через образец излучение. Данный эксперимент был проведен с целью анализа спектрального состава излучения и выделения основных гармоник, генерируемых в направлении падающего пучка.

В результате экспериментов по регистрации спектра лазерного пучка, прошедшего через образец, и сопутствующего ему излучения, было установлено, что для определения момента зарождения кристалла данный метод также может быть использован, однако с некоторыми ограничениями. Так, уже сформированное кристаллическое скопление давало значительный и легко детектируемый сигнал (рисунок 56), в то время как в процессе кристаллизации этот сигнал, перекрываясь с другими сигналами и белым свечением (эти сигналы наблюдаются при воздействии лазерного пучка без

кристаллизации (рисунок 57)) был плохо различим, оставаясь видимым для камеры (рисунок 58).

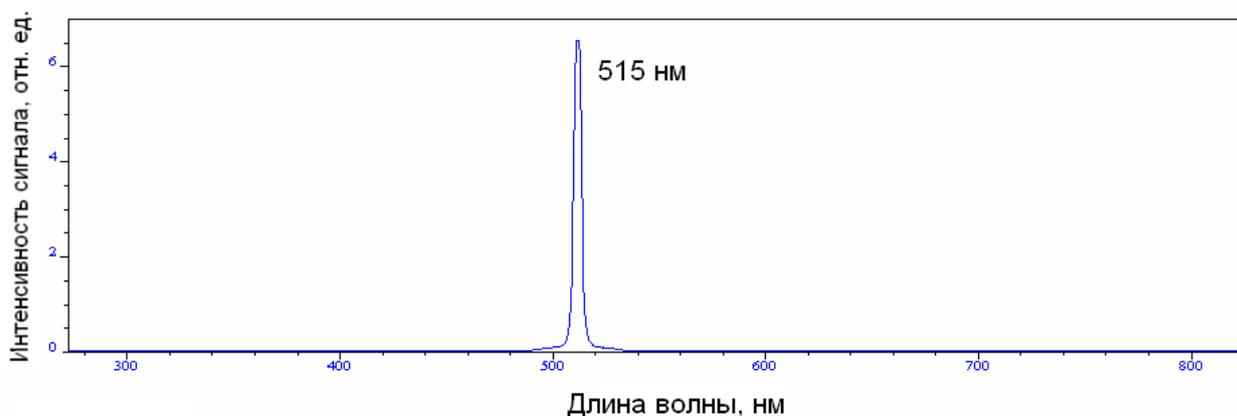


Рисунок 56 - Спектр излучения, детектируемого после прохождения лазерного пучка через образец стекла, при повторном воздействии пучка на уже сформированное кристаллическое образование.

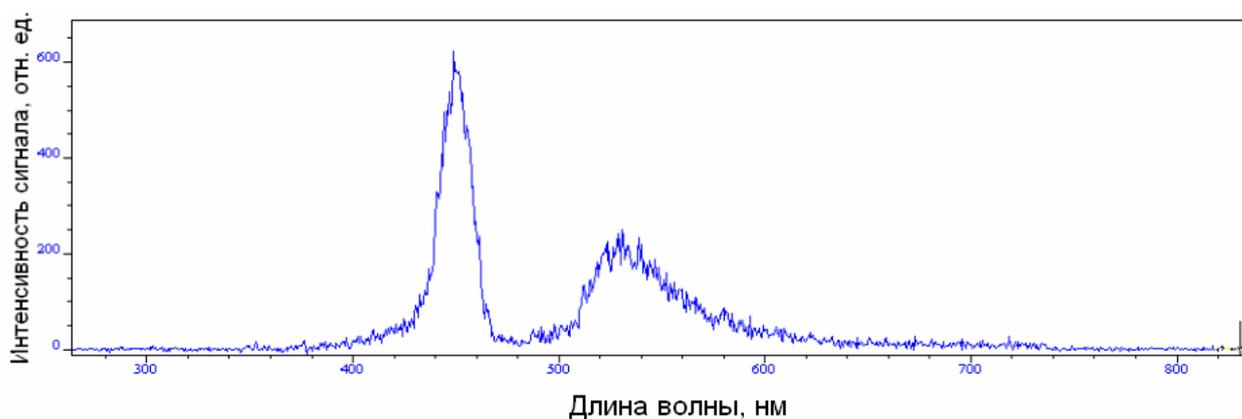


Рисунок 57 - Спектр излучения, детектируемого после прохождения лазерного пучка через образец при модифицировании без кристаллизации сфокусированным в объем стекла пучком

Обнаружение широких пиков на длинах волн 450 и 525 нм (рисунок 57,58), может говорить о возникновении электронного пробоя и излучения суперконтинуума, которые сопровождают явление филаментации [211, 212]. Однако этот вопрос требует дальнейшего тщательного исследования, которое должно включать в себя получение частотно-временной развертки и её анализ.

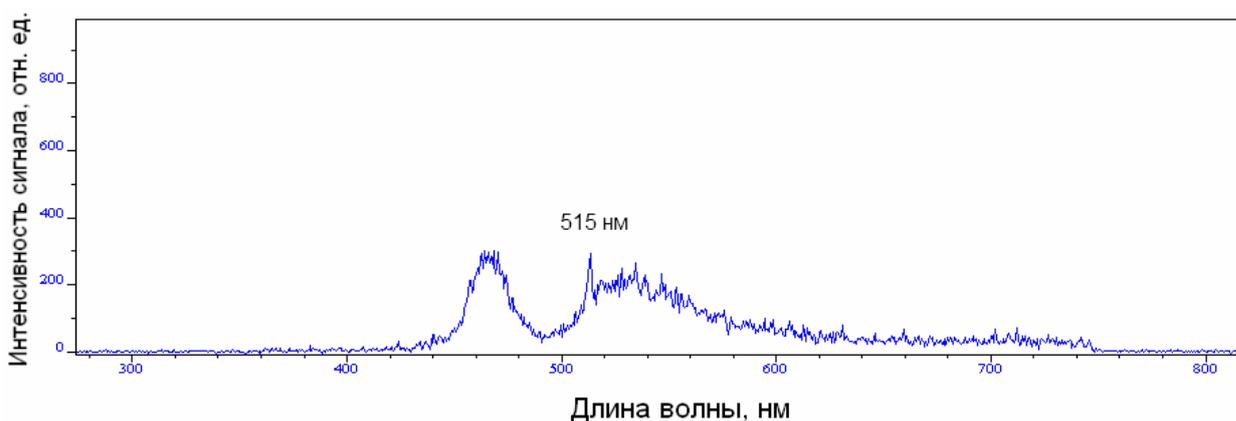


Рисунок 58 - Спектр излучения, детектируемого после прохождения через образец стекла лазерного пучка, при непосредственном воздействии лазерного пучка на аморфные области стекла, повлекшим за собой образование кристаллического скопления.

В зависимости от состава стекла, его однородности, температуры образцов и мощности лазерного излучения, время, требуемое для зарождения кристаллов, может заметно различаться. Так, по сравнению с ЛБГ стеклом без добавок, стекло с добавкой оксида неодима в количестве 0,3 мол.% не кристаллизуется, в то время как с увеличением содержания оксида неодима до 1-3 мол.% кристаллы формируются быстрее (скорость зарождения кристаллов неподвижным пучком на 10-20% выше). Эффект отсутствия кристаллизации в стеклах ЛабГ с добавкой 0,3 мол.% неодима пока не ясен. Повышение скорости кристаллизации неподвижным лазерным пучком стекол с добавкой оксида неодима до 1-3 мол.% может быть объяснено тем, что введение такого количества оксида неодима приводит к формированию дополнительных областей с повышенной плотностью, которые могут в дальнейшем выступать в роли центров роста зародышей для процесса гомогенной кристаллизации. Кроме того, как показало исследование кристаллизационных свойств стекол, описанное в пункте 3.2, введение оксида неодима снижает температуру стеклования и увеличивает температуру пика кристаллизации, что может играть значительную роль в процессе кристаллизации пучком лазера.

Эксперименты по лазерному воздействию на стекла разной степени однородности, но одного химического состава, показали, что с увеличением дефектности стекла, время, требуемое для возникновения зародыша, существенно уменьшается. Это связано с тем, что рост кристаллов на поверхности раздела фаз протекает принципиально быстрее, чем формирование кристаллического зародыша в однородном объеме стекла. Однако в дефектных стеклах затруднено получение ровных и длинных кристаллических каналов, поэтому использование стекол с дефектами для облегчения роста кристаллических зародышей оказывается неприемлемым. Находясь в объеме стекла, неоднородности искажают и рассеивают пучок случайным образом. Кроме того, качество поверхности неоднородных стекол низкое, так как свиля и пузыри, выходя на поверхность стекла, увеличивают рассеяние с поверхности, поэтому возможно возникновение нежелательного рассеяния или поглощения в поверхностных слоях стекла, что снижает стабильность характеристик лазерного пучка в фокусе.

Таким образом, в данной работе предложена методика, позволяющая обнаружить момент зарождения кристалла под действием пучка фемтосекундного лазера и за несколько секунд вырастить затравочные кристаллы для дальнейшего формирования кристаллических каналов.

3.4.3.2 Условия образования кристаллических каналов

3.4.3.2.1 Влияние энергии импульса лазерного пучка

Стекло является материалом с очень низкой теплопроводностью, поэтому в процессе воздействия на стекло сфокусированным пучком лазера тепло рассеивается медленно, и область нагрева меньше по сравнению с материалами с более высокой теплопроводностью. В зависимости от теплоемкости и теплопроводности стекла, размер зоны с измененным показателем преломления и кристаллической области внутри нее может изменяться, что было показано в работе [25].

Рассмотрим влияние энергии лазерного импульса на размер области с измененным показателем преломления в лантаноборогерманатном стекле при воздействии на стекла состава $25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2$ неподвижным пучком лазера с частотой следования импульсов 100 кГц и длительностью импульса 300 фс на глубине фокусировки 180 мкм, количество импульсов в одной точке - 65 тысяч (рисунок)

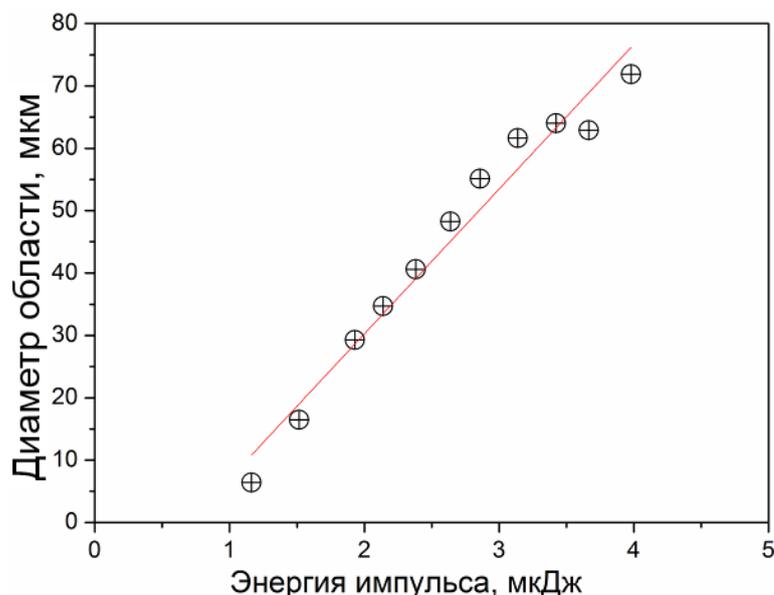


Рисунок 59 - Влияние энергии импульса лазерного излучения на размер области с измененным показателем преломления при воздействии 65 000 импульсов с частотой следования 100 кГц и длиной 300 фс

Из графика видно, что зависимость диаметра области с измененным показателем преломления от энергии импульса является линейной. При этом изменение частоты следования импульсов не влияет на общий вид данной зависимости, однако снижение частоты следования импульсов увеличивает энергию, необходимую для достижения точки того же диаметра. Этим объясняется различие в наклонах кривых (рисунок 60).

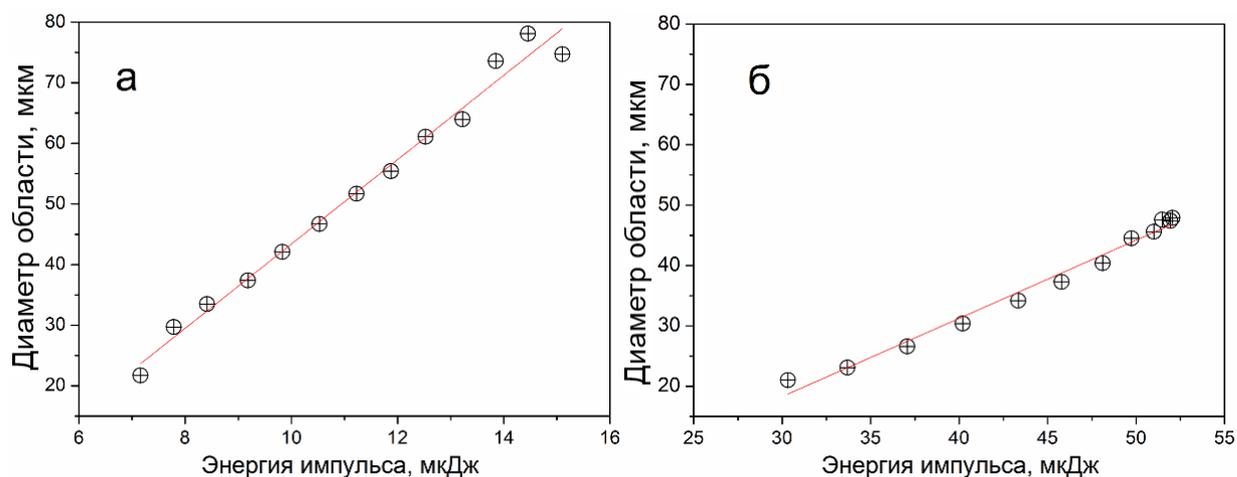


Рисунок 60 - Влияние энергии импульса лазерного излучения на размер области с измененным показателем преломления при различных частотах следования импульсов: а - 25 кГц, 300 фс, 65 000 импульсов; б - 5 кГц, 300 фс, 65 000 импульсов.

Увеличение количества импульсов не влияет на наклон кривой и незначительно увеличивает диаметр зоны с измененным показателем преломления (рисунок 61).

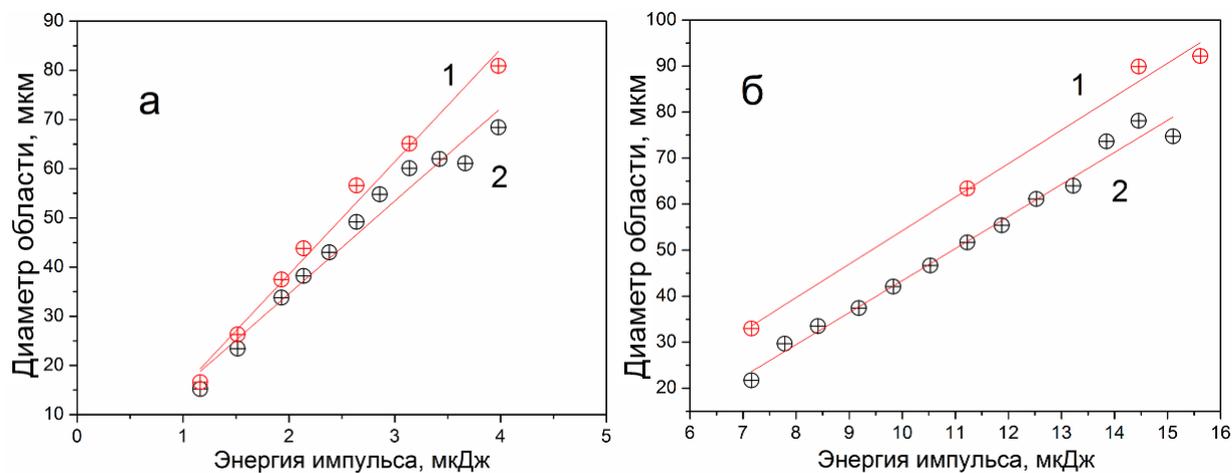


Рисунок 61 - Влияние энергии импульса лазерного излучения на размер области с измененным показателем преломления при воздействии 65 000 импульсов с частотой следования импульсов: а - 100 кГц; б - 25 кГц и различном количестве импульсов на одну точку - 500 000 (1) и 65 000 (2).

Таким образом, диаметр области с измененным показателем преломления линейно зависит от энергии импульса лазерного пучка, что согласуется с данными, полученными в работах [22].

Увеличение энергии импульса лазерного пучка ведет за собой увеличение температурного градиента между областью, в которой происходит передача энергии лазера стеклу и области, где этот процесс не протекает. В результате этого температурного градиента, а также вследствие различия коэффициентов термического расширения стекла и формируемого кристалла, появляются трещины, которые негативно влияют на волноводные свойства кристаллических волноводов. Кроме того, повышение энергии импульса лазерного пучка ведет к увеличению размеров области расплава стекла, что приводит к уширению формируемой кристаллической структуры.

Влияние энергии импульса лазерного пучка на ширину кристаллического канала, формируемого в лантаноборогерманатном стекле, исследовалось при постоянной частоте следования импульсов 100 кГц и постоянной скорости перемещения пучка относительно образца 20 мкм/с. Для каждого значения энергии импульса при прочих постоянных параметрах были получены серии кристаллических каналов, состоящих из разориентированных кристаллов LaBGeO_5 . Измерения ширины проводились в 10 произвольных точках 5 кристаллических каналов, полученных на разных участках стекла при одинаковых условиях, и вычислялось среднее значение. На основании полученных данных был построен график зависимости средней ширины формируемой кристаллической структуры от энергии импульса (рисунок 62).

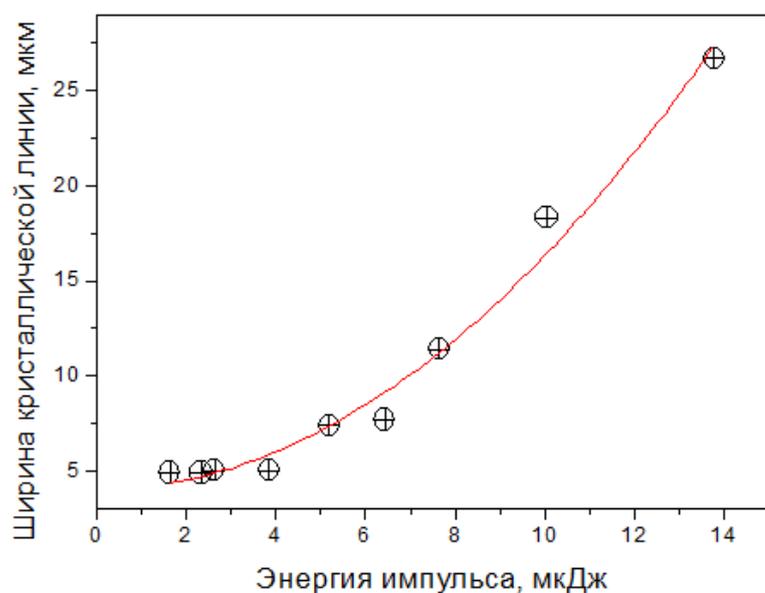


Рисунок 62 - Зависимость ширины кристаллического канала от энергии импульса при облучении стекла пучком с частотой следования импульсов 100 кГц, сфокусированным на глубине 180 мкм¹⁰

Как видно из графика, ширина формируемой кристаллической структуры линейно зависит от средней мощности пучка, выходя на плато в области низких мощностей. При увеличении энергии импульса лазерного пучка до 2,5 Вт происходит локальное разрушение стекла. Характер приведенной на рисунке 62 зависимости не меняется при изменении скорости сканирования, частоты следования импульсов и глубины фокусировки в диапазонах, в которых возможно формирование кристаллического канала.

В ходе экспериментов было определено минимальное значение средней мощности на частоте следования импульсов 100 кГц, ниже которого кристаллизация исследуемых стекол не наблюдалась. Эта мощность составила $9 \cdot 10^{-4}$ мВт, которая в пересчете дает значение энергии импульса 0,9 мкДж. С увеличением энергии импульса увеличивается область расплава вокруг кристалла и длина трещины, при этом низкие энергии импульсов до 8 мкДж снижают длину трещины в 5-40 раз.

¹⁰ Результаты опубликованы в работе Lipateva T.O., Lotarev S.V., Lipatiev A.S., Kazansky P.G., Sigaev V.N. Formation of crystalline dots and lines in lanthanum borogermanate glass by the low pulse repetition rate femtosecond laser // International Society for Optics and Photonics. 2015. P. 945018-945018-8

Представленный результат имеет практическое значение для формирования кристаллических каналов заданной ширины.

При повышении энергии импульса поглощенная энергия в перетяжке пучка экспоненциально возрастает, и повышается вероятность локального разрушения стекла, образование пузырьков или аморфных областей, которое оказывает негативное влияние на волноводные свойства кристаллических структур. Пример такого разрушительного воздействия приведен на рисунке 63 и на рисунке 70, где показано отсутствие кристаллической фазы в подобных дефектных областях.

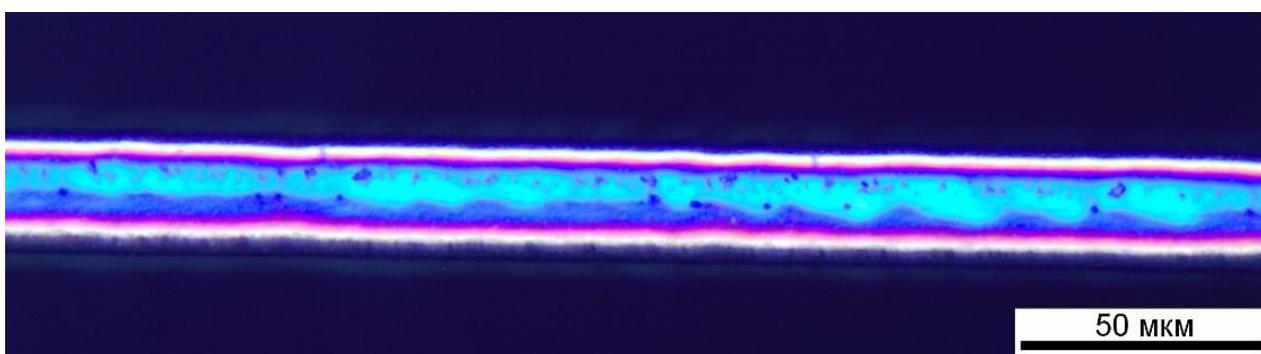


Рисунок 63 - Микрофотография локального разрушения кристаллического канала, сформированного при $f = 300$ кГц, $E = 3,3$ мкДж, $U = 30$ мкм/с

3.4.3.2 Влияние частоты следования импульсов

Очевидно, что со снижением частоты следования импульсов при постоянной энергии импульса и прочих равных условиях, снижается количество энергии, передающейся единице объема стекла в единицу времени. В пункте 1.3 были описаны современные представления о возможности кристаллизации стекол при различных частотах следования импульсов, из которых следует, что минимальная частота следования импульсов, требуемая для обеспечения кристаллизации стекла оценивается примерно в 200 кГц. Воздействие лазерных импульсов при этой частоте следования уже позволяет, по мнению авторов [136], достичь в точке фокусировки пучка температуры, необходимой для кристаллизации.

Однако логично предположить, что повышение энергии импульса позволит увеличить время рассеяния тепла в образце и за счет этого добиться кристаллизации при пониженной частоте следования импульсов, что было показано при выращивание микрокристалла облучением стекла неподвижным пучком лазера в пункте 3.4.3.1, где удалось получить кристаллическую точку при 9 кГц и энергии импульса 110 мкДж.

Облучение стекла состава $25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2$ перемещающимся пучком лазера с варьированием частоты следования импульсов от 8 до 100 кГц приводило к образованию кристаллических структур, чаще состоящих из разориентированных кристаллов. Минимальная частота следования импульсов, при которой удалось осуществить кристаллизацию перемещающимся пучком фемтосекундного лазера составила 8 кГц при энергии в импульсе ~ 100 мкДж (рисунок 64), что в десятки раз ниже, чем в ранее опубликованных работах [213, 192].

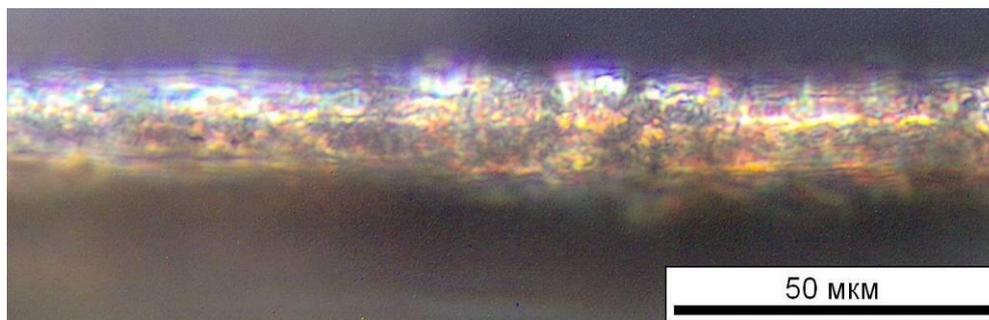


Рисунок 64 - Микрофотография протяженной кристаллической структуры, сформированной при $f = 8$ кГц, $P = 0,8$ Вт, $U = 1$ мкм/с¹¹

Аналогичные результаты были получены для диапазона частот от 8 до 25 кГц. Сформированные при этом структуры состояли из разориентированных кристаллов и максимальная скорость перемещения пучка, не допускающая прекращения кристаллизации составила 20 мкм/с. Однако стоит отметить, что наличие поверхностей раздела фаз между кристаллами и трещиноватость значительно увеличивали рассеяние света и не позволили продемонстрировать в получаемых структурах волноводный эффект. Несмотря на это, полученный

¹¹ Результаты опубликованы в работе Способ локальной кристаллизации лантаноборогерманатного стекла: пат. №2579080 Рос. Федерация. заявл. 29.12.2014; опубл. 27.03.2016

результат имеет большое значение в описании механизмов кристаллизации с помощью лазеров и может служить отправной точкой для разработки теоретической модели распределения температуры в области модифицирования.

На низких частотах следования импульсов был также проведен успешный эксперимент по преодолению трещин кристаллическими структурами в процессе кристаллизации перемещающимся пучком. Перед облучением в стекле методом термораскалывания была проведена трещина на глубине 180 мкм. Из затравочной кристаллической структуры при скорости сканирования лазерным пучком около 1 мкм/с, формировали кристаллические каналы, задавая траекторию так, чтобы на пути движения пучка лазера, под углом не менее 45° к нему, была трещина. В результате этого эксперимента было обнаружено, что рост кристаллического канала не прерывается при прохождении через трещину при условии, что ширина трещины составляет не более 0,3 мкм (рисунок 65).

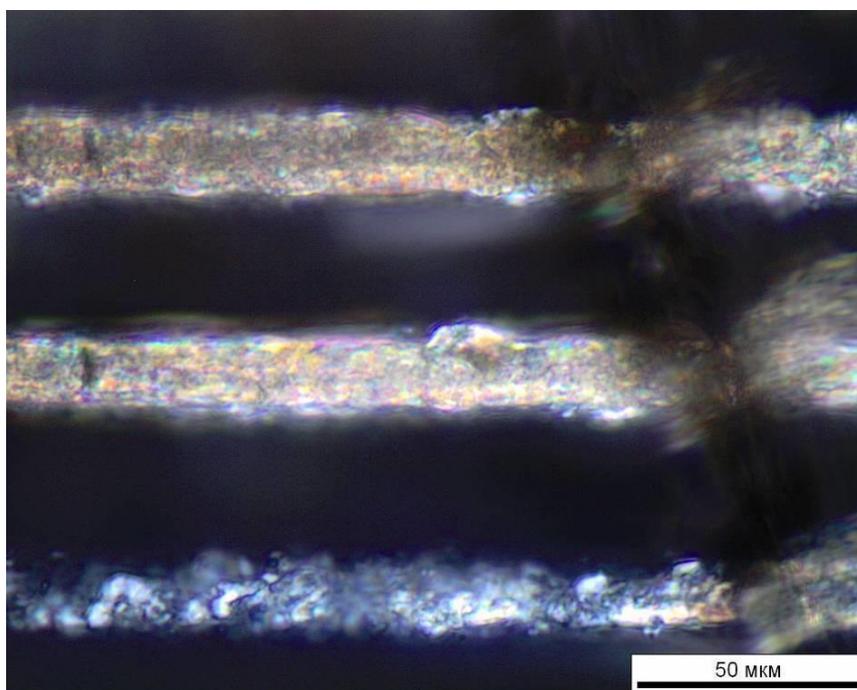


Рисунок 65- Микрофотография в скрещенных поляризаторах кристаллических структур, сформированных при $V = 1$ мкм/с, $E_{\text{имп}}$ от 80 до 100 мкДж и частоте следования импульсов от 15 до 8 кГц

Полученный результат важен для осуществления возможности формирования кристаллических каналов без использования затравочных кристаллов, расположенных в том же образце стекла, что теоретически может позволить получать кристаллические каналы в стекле, не пригодном для лазерной кристаллизации в силу низкой кристаллизационной способности. Это позволит значительно расширить область составов стекол, в объеме которых возможна локальная кристаллизация.

Повышение частоты следования импульсов до 25 кГц позволило увеличить скорость перемещения пучка до 40 мкм/с без риска обрыва кристаллической структуры и сформировать серию каналов, состоящих из кристаллов, ориентированных по направлению сканирования (рисунок 66).

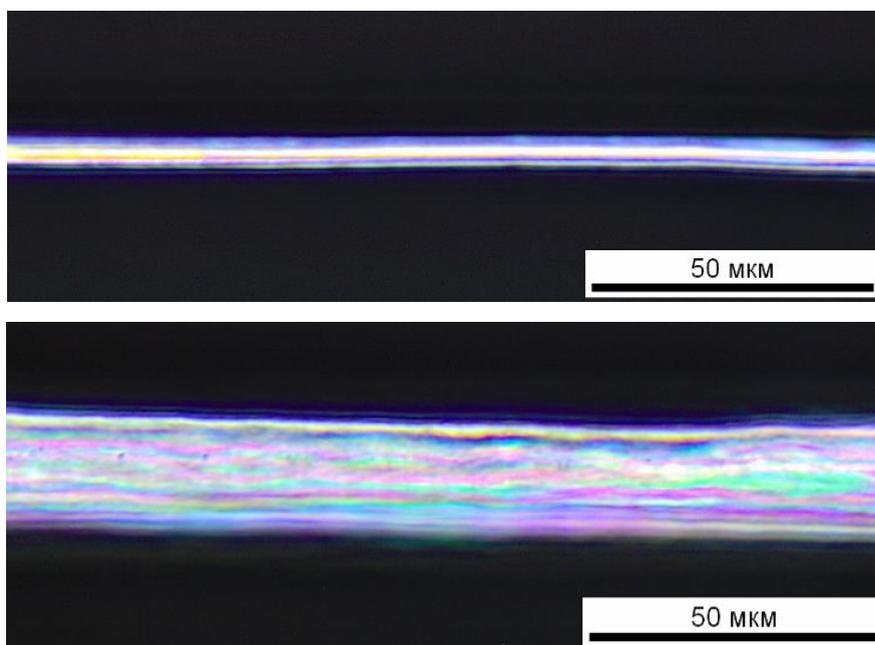


Рисунок 66 - Микрофотографии кристаллических каналов, полученных при следующих условиях: а - $f = 25$ кГц, $P_{\text{ср}} = 0,97$ Вт, $U = 25$ мкм/с, б - $f = 25$ кГц, $P = 1,4$ Вт, $U = 45$ мкм/с

Ширина и форма сечения кристаллического канала практически не зависят от частоты следования импульсов в интервале 25 - 500 кГц при одинаковых значениях энергии импульса.

Со снижением частоты следования импульсов ниже 25 кГц, профиль кристаллических каналов вытягивается, и увеличивается размер трещины.

Это происходит из-за значительного повышения энергии импульса, необходимой для осуществления кристаллизации. Если для частот следования импульсов выше 200 кГц при энергиях импульса до 1 мкДж характерен кумулятивный эффект, при котором каждый последующий импульс, приходящий в точку фокусировки, поддерживает температуру облучаемой области на некотором повышенном уровне, достаточном для кристаллизации, то снижение частоты следования импульсов при той же энергии импульса приводит к ситуации, когда эта область успеет остыть до исходной температуры к моменту прихода следующего импульса, и температура, необходимая для кристаллизации, не поддерживается на всем временном промежутке между соседними импульсами. В связи с этим для обеспечения наличия кумулятивного эффекта при частотах следования импульсов ниже 200 кГц необходимо повышение энергии импульса. Таким образом, теоретически, возможно запустить процесс кристаллизации стекла воздействием фемтосекундного лазера на любой частоте следования импульсов. При этом главным фактором для возможности кристаллизации является энергия импульса, достаточная для обеспечения кумулятивного эффекта, но еще не вызывающая локального разрушения стекла.

3.4.3.2.3 Влияние поляризации лазерного пучка

Эксперименты по анализу влияния направления поляризации лазерного пучка не показали существенного вклада поляризации в ориентацию кристаллов в кристаллических каналах, формируемых в объеме стекла состава $25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2$. Для более наглядного наблюдения возможных искажений структуры в этом эксперименте формировались кристаллические каналы шириной не менее 10 мкм. Для этого был выбран режим облучения на фемтосекундной системе ТЕТА-100 при частоте следования импульсов 100 кГц, скорости сканирования 40 мкм/с и энергии импульса 3,4 мкДж. Анализ с помощью оптической микроскопии (рисунок

67) не выявил существенных изменений во внешнем виде кристаллических каналов.

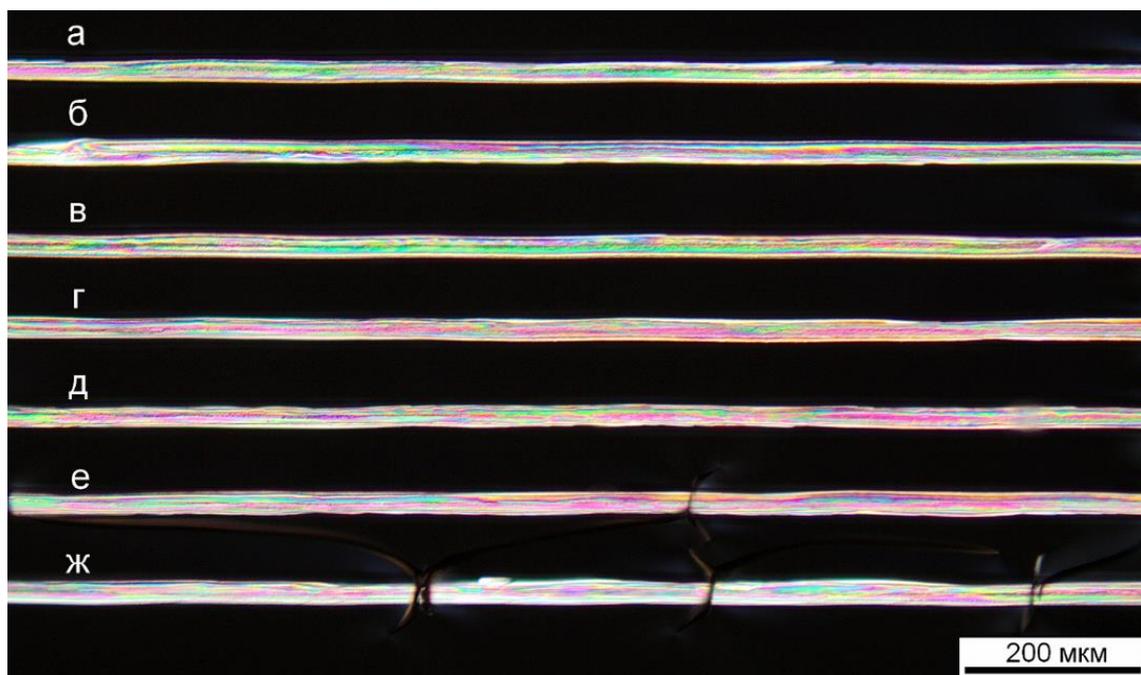


Рисунок 67 - Микрофотография в скрещенных поляризаторах кристаллических каналов, сформированных при различной поляризации лазерного пучка относительно направления сканирования: а - круговая поляризация, б - линейная поляризация, горизонтальная, в - эллиптическая поляризация, г - линейная поляризация, горизонтальная, д - линейная поляризация, вертикальная, е - линейная поляризация, угол 45° , ж - линейная поляризация, угол 135°

Согласно снимкам, полученным с помощью системы микроанализа двулучепреломления (рисунок 68), очевидной разницы между кристаллическими каналами, сформированными пучком лазера с разной поляризацией, нет.

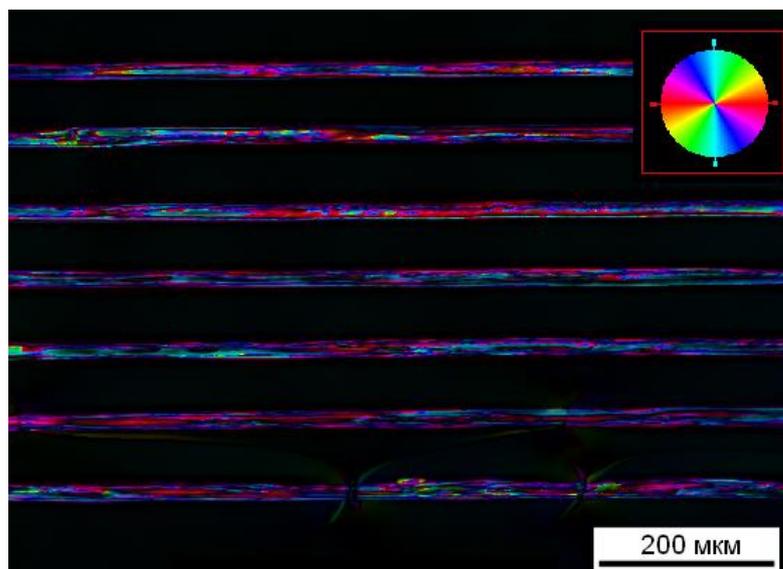


Рисунок 68 - Изображения, полученные с помощью системы микроанализа двулучепреломления Abrio Microbirefringence, в режиме ориентации медленной оси

Анализ поляризованных спектров КР, полученных для приведенных кристаллических структур, также не выявил различий в ориентациях кристаллов. На рисунке 69 представлены поляризованные спектры КР для участка необлученного стекла (рисунок 69 а), и кристаллической структуры, ориентированной вертикально, для конфигураций съемки $Y(XX)\hat{Y}$ (рисунок 69 б) и $Y(ZZ)\hat{Y}$ (рисунок 69 в).

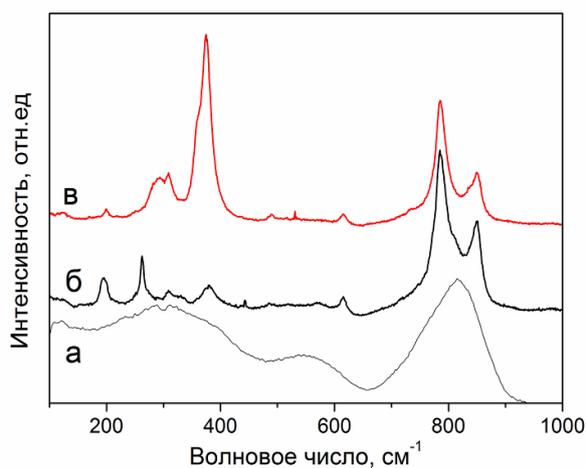


Рисунок 69 - Спектры КР: а - неполяризованный спектр для аморфного участка стекла; поляризованные спектры однородного кристаллического канала для различных конфигураций съемки: б - $Y(XX)\hat{Y}$; в - $Y(ZZ)\hat{Y}$

Следует отметить отсутствие наблюдаемых различий в морфологии показанных на рисунке кристаллических каналов, сформированных при различной поляризации записывающего пучка. Это связано с тем, что они сформированы в режиме роста поликристаллических каналов и сами по себе обладают невысокой однородностью, затрудняющей сравнение. Аналогичные эксперименты по формированию высокооднородных ориентированных кристаллических каналов малой толщины (до 5 мкм) при скорости перемещения лазерного пучка 40 мкм/с, длительности, частоте следования и энергии импульсов 300 фс, 300 кГц и 1 мкДж соответственно, также не выявили зависимости морфологии кристаллических структур от поляризации лазерного пучка. Таким образом, можно сделать вывод о том, что поляризация лазерного излучения, способная существенно влиять на процессы модифицирования стекол [214, 215], не играет заметной роли при лазерной кристаллизации в тепловом режиме. По всей видимости, нечувствительность процесса к кристаллизации обусловлена тем, что кристаллическая формируется при остывании расплава уже после прохождения пучка вне области сильного светового поля.

Наличие характерных для стилвеллитоподобного кристалла LaBGeO_5 пиков в спектре КР [216] подтвердило, что в процессе лазерной обработки образовалась именно эта фаза. Сравнение интенсивности пика с максимумом вблизи 390 см^{-1} , который должен присутствовать только в спектре, поляризованном вдоль полярной оси монокристалла LaBGeO_5 , указывает на преимущественную направленность полярной оси кристаллического канала вдоль направления перемещения пучка фемтосекундного лазера.

На рисунке 70 представлен пример двумерной карты площади под характерным для кристалла LaBGeO_5 пиком в области $370 - 410 \text{ см}^{-1}$. Яркость точек на карте растет вместе с величиной площади этого пика в поляризованном спектре КР $(Y(ZZ)\hat{Y})$ кристаллического канала, сформированного лазерным пучком с круговой поляризацией.

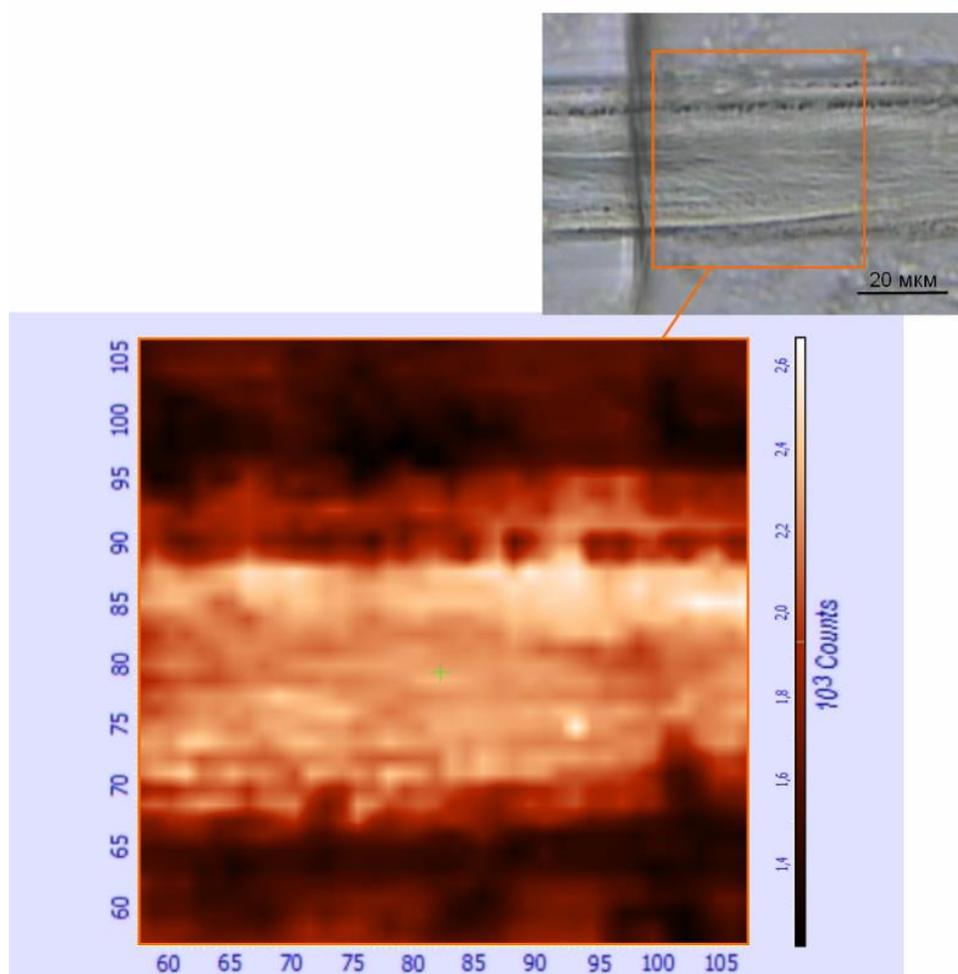


Рисунок 70 - Двумерная карта распределения площади пика $370-410\text{ см}^{-1}$ спектров КР с выделенного участка, находящегося на поверхности стекла. На вставке приведена оптическая микрофотография участка

Из-за высокой энергии импульса лазерного излучения, позволившей добиться формирования широкой кристаллической структуры в стекле, на краях полученных кристаллических каналов образовались дефектные области, представляющие собой выколки и пузыри. На двумерных картах эти области не дают характерного для кристалла сигнала КР и поэтому выглядят как темные пятна.

3.4.3.2.4 Влияние длительности лазерного импульса

В данной работе впервые исследовано влияние длительности импульса лазера на возможность формирования однородной кристаллической структуры с потенциально низкими оптическими потерями.

Эксперименты по кристаллизации стекла пучком лазера с круглым сечением перетяжки при различных частотах следования импульса и при одинаковом количестве импульсов на точку, показали, что минимальная пиковая интенсивность лазерного излучения (отношение энергии импульса к длительности и площади сечения перетяжки пучка) для обеспечения возможности кристаллизации стекла должна быть не ниже $1,6 \cdot 10^{12}$ Вт/см² для интервала частот следования импульсов 100-500 кГц. При этом с увеличением длительности импульса поддержание порядка величины пиковой интенсивности на указанном уровне ведет к необходимости повышения энергии импульса и, как следствие, к увеличению ширины кристаллического канала и вероятности его растрескивания, поэтому использование пикосекундных лазеров для получения кристаллических волноводов представляется нерациональным.

На рисунке 71 показаны пороги пиковой интенсивности для каждой длительности импульсов. Ниже данных порогов не происходит образование кристаллов.

Применение лазерных импульсов с частотой следования ниже 100 кГц требует увеличения пиковой интенсивности лазера на порядок - до $\sim 13 \cdot 10^{12}$ Вт/см². Однако при облучении стекла пикосекундными импульсами длительностью 5 пс на частоте следования импульсов 25 кГц не удалось получить однородный гладкий кристаллический канал.

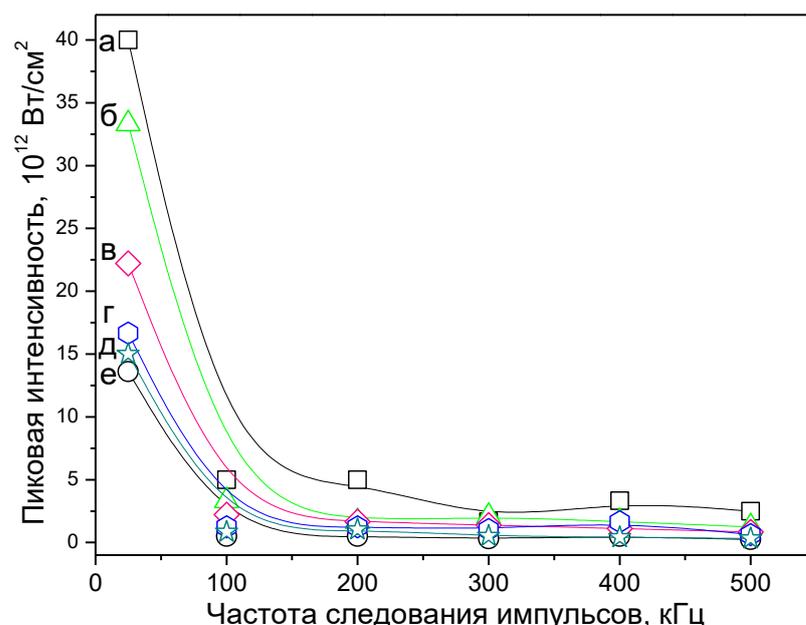


Рисунок 71 - Пороговые значения пиковой интенсивности, необходимой для образования кристаллов с помощью лазерных импульсов различной длительности:

а - 300 фс, б - 600 фс, в - 900 фс, г - 1200 фс, д - 2400 фс, е - 5000 фс

Более того, с увеличением длительности импульсов возрастала трещиноватость формируемых кристаллических каналов.

3.4.3.2.5 Влияние скорости и направления перемещения лазерного пучка

Изменение скорости перемещения практически не влияет на ширину кристаллического канала при облучении на скоростях выше 5 мкм/с, что было подтверждено экспериментально (рисунок 72).

Варьируя скорость перемещения лазерного пучка относительно образца стекла, можно изменять вид кристаллических каналов и вызывать обрыв кристаллизации в процессе перемещения пучка.

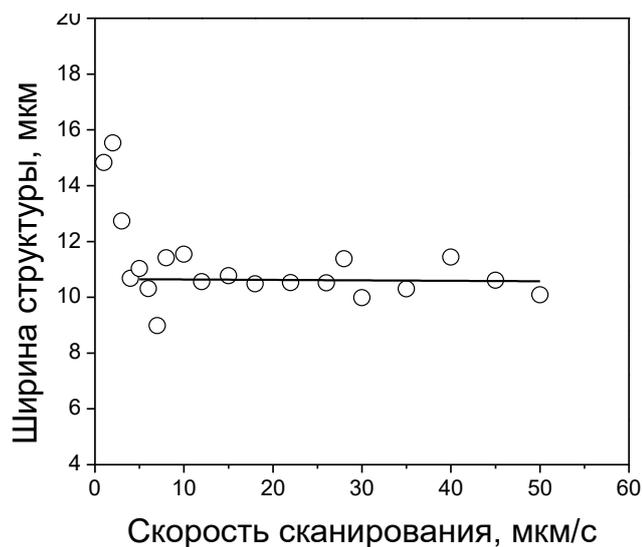


Рисунок 72 - Зависимость ширины кристаллического канала от скорости перемещения лазерного пучка при воздействии пучком с параметрами $f = 100$ кГц, $E_{\text{имп}} = 10$ мкДж, длительности импульса 300 фс на глубине 180 мкм

Обнаружено, что в случае воздействия лазерным пучком с параметрами $f = 25 - 500$ кГц, $E_{\text{имп}} = 5 - 25$ мкДж, длительности импульса 300 фс при скорости сканирования ниже 20 мкм/с, кристаллические структуры формируются из разориентированных кристаллов (рисунок 73 а), а в интервале скоростей от 20 до 40 мкм/с возможно получение однородных кристаллических каналов (рисунок 73 б).

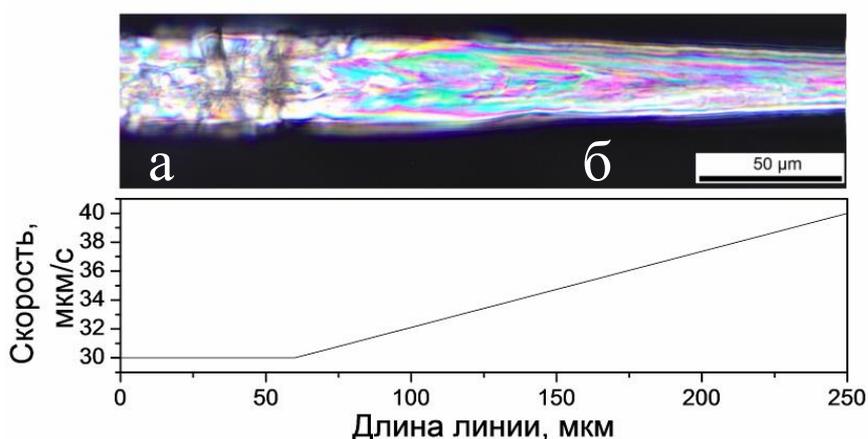


Рисунок 73 - Влияние повышения скорости перемещения лазерного пучка на морфологию кристаллической структуры, формируемой при скорости сканирования 30 мкм/с на 25 кГц, $E_{\text{имп}} = 24$ мкДж на глубине 180 мкм, переходящей с повышением скорости сканирования до 40 мкм/с в более однородную кристаллическую структуру.

При повышении скорости до 50 мкм/с происходит утончение кристаллического канала и последующий обрыв, что говорит о переходе в динамический режим лазерного облучения, непригодный для локальной кристаллизации данного стекла.

Изменение траектории перемещения пучка ведет за собой изменение преимущественного направления роста кристаллов. Так, спектры комбинационного рассеяния для кристаллического канала, изгибающегося под углом 135° , полученного в объеме лантаноборогерманатного стекла (рисунок 74) с введенным 1 мол.% Nd_2O_3 , показали преимущественную ориентацию кристаллов вдоль направления сканирования.

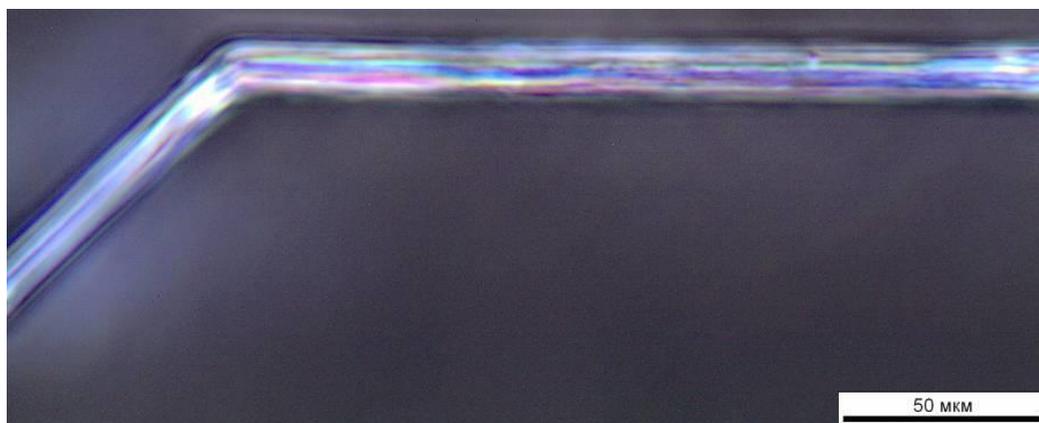


Рисунок 74 - Микрофотография в скрещенных поляризаторах кристаллического канала, сформированного при $U = 15$ мкм/с, $P = 0,58$ Вт, $f = 25$ кГц в стекле состава $1\text{Nd}_2\text{O}_3-24\text{La}_2\text{O}_3-25\text{B}_2\text{O}_3-50\text{GeO}_2$

Изменение направления перемещения лазерного пучка также приводит к ощутимым изменениям морфологии кристаллического канала. На рисунке 75 видно, что при перемещении пучка лазера относительно образца вправо формируется высокооднородная кристаллическая структура, в то время как изменение направления перемещения приводит к образованию неоднородного кристаллического канала большей ширины с дефектным краем.



Рисунок 75 - Влияние направления перемещения лазерного пучка относительно образца стекла состава $1\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-}24\text{La}_2\text{O}_3\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}50\text{GeO}_2$:

а - высокоориентированный однородный кристаллический канал, б - разориентированная кристаллическая структура. Стрелками обозначено направление перемещения лазерного пучка относительно образца, другие параметры лазерного воздействия не изменялись.

Это происходит из-за явления наклона фронта импульса (т.н. pulse front tilt), подробно описанного в работах [217,218]. Суть явления заключается в том, что фронт импульса несимметричен относительно максимума интенсивности, поэтому перемещение этого фронта в различных направлениях приводит к различным тепловым режимам в зоне облучения, что влияет на конечный вид формируемых структур. Так как процесс кристаллизации очень чувствителен к изменению теплового режима, то изменение направления сканирования может привести к значительному изменению характера кристаллизации.

3.4.3.2.6 Влияние глубины фокусировки

Из-за процессов самофокусировки пучка и из-за накопления сферических aberrаций с увеличением глубины фокусировки область наиболее высоких температур вытягивается, и поэтому для достижения нужной плотности энергии, достаточной для кристаллизации, необходимо увеличивать энергию импульса лазерного пучка, что в свою очередь увеличивает количество трещин, образующихся около кристаллических структур. Все кристаллические каналы были сформированы с

использованием в качестве лазерного источника лазера ТЕТА-100 с частотой следования импульсов 100 кГц, длительностью импульса 300 фс с поляризацией, направленной вдоль направления сканирования. Для формирования кристаллических каналов равной ширины энергию импульса увеличивали: на глубине 180, 360, 540, 720 мкм, используя лазерный пучок с энергией импульса 1,3 мкДж, 1,5, 1,8 мкДж соответственно. В результате были получены кристаллические каналы с размерами сечения 20x35-40 мкм (рисунок 76).

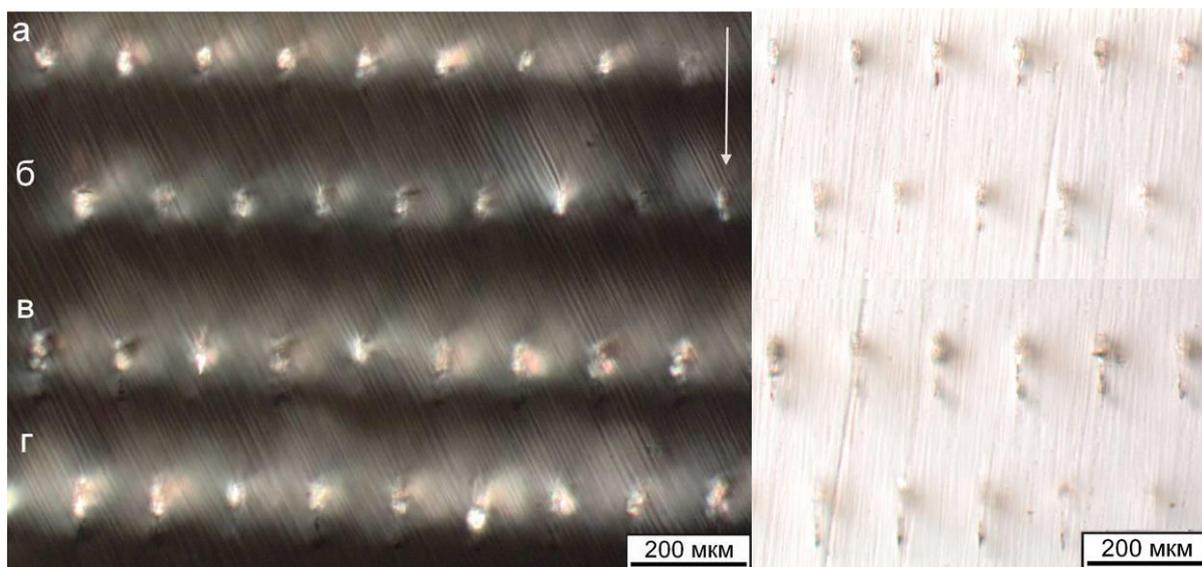


Рисунок 76 - Влияние глубины фокусировки на профиль кристаллического канала, сформированного на глубине: а - 180 мкм, б - 360 мкм, в - 540 мкм, г - 720 мкм. Слева - вид в скрещенных поляризаторах, справа - вид в отраженном свете. Стрелкой показано направление падения лазерного пучка.

На представленных фотографиях видно, что с увеличением глубины фокусировки и соответствующим увеличением энергии лазерного импульса, трещина, проходящая по нижнему краю кристалла, увеличивается в размерах, что может негативно сказываться как на оптических свойствах, так и на механической прочности уже сформированных волноводов. Однако для глубины до 540 мкм это увеличение незначительно. При этом нужно учитывать, что современные методы коррекции волнового фронта пучка

лазера (например, с помощью пространственного модулятора) позволяют избежать искажение пучка вследствие аберраций на глубине.

Так как с увеличением глубины фокусировки профиль кристаллического канала вытягивается, естественно предположить, что для создания кристаллических волноводов без использования дополнительных элементов компенсации профиля пучка лазера, необходимо добиваться как можно меньшей глубины фокусировки пучка.

При уменьшении глубины фокусировки ниже 60 мкм повышается вероятность выбивания частиц стекла с поверхности образца при тех параметрах лазерного пучка, которые требуются для осуществления кристаллизации, кроме того, расплав может выдавить тонкий слой стекла, лежащий над ним и выйти наружу. В наших экспериментах выбрана глубина фокусировки 180 мкм, при которой даже воздействие высоких энергий импульса не вызывает разрушения поверхности стекол.

Для энергий импульса от 0,28 до 0,4 мкДж возможно проводить кристаллизацию лазерным пучком, сфокусированным с помощью объектива Olympus 50x LCPLN-IR с числовой апертурой 0,65 на глубине от 80 мкм и выше.

3.4.3.2.7 Влияние температуры дополнительного нагрева образцов

Для исследования влияния температуры нагрева образцов на характер кристаллизации образец стекла $25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2$ кристаллизовали лазерным пучком при различной температуре от 100 до 400°C с шагом в 50 °C. Эксперименты проводились при частоте следования импульсов 100 кГц, энергии импульса 9,6 мкДж, скорости перемещения лазерного пучка 30 мкм и на глубине 180 мкм от поверхности стекла.

На рисунке 77 видно, что с повышением температуры ширина кристаллической структуры незначительно увеличивается.

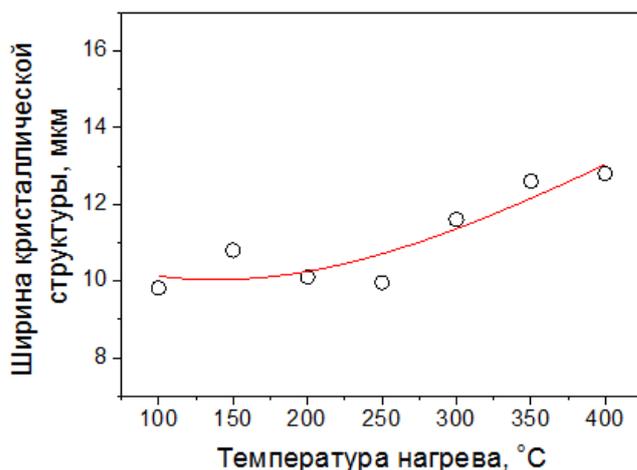


Рисунок 77 - Влияние температуры нагрева стекла на ширину кристаллической структуры

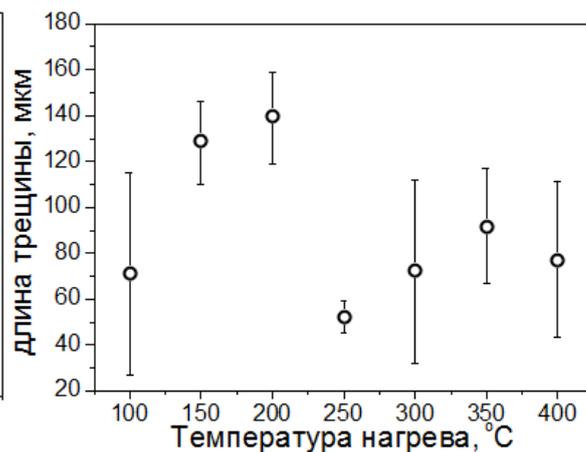


Рисунок 78 - Влияние температуры нагрева стекла на длину образуемой трещины

Таким образом, изменение температуры не вызывает существенного изменения ширины кристаллического канала, однако, этот инструмент, как утверждают авторы [13], позволяет снизить трещиноватость и получить кристаллический канал с минимальным количеством напряжений. Действительно, согласно графику на рисунке 78, длина трещины, формируемой вследствие высокого градиента температур и образования кристаллической фазы с другим термическим коэффициентом линейного расширения, незначительно снижается при увеличении температуры дополнительного нагрева. Однако применение печи для обеспечения дополнительного нагрева образцов предполагает то, что во время облучения лазером образец находится в печи, куда излучение фокусируется через смотровое окно печи. Смотровое окно приводит к возникновению сферических aberrаций при фокусировке лазерного излучения вглубь образца и дополнительному удлинению профиля формируемой кристаллической структуры. Из-за этого необходимо производить коррекцию волнового фронта лазерного пучка, либо увеличивать энергию лазерных импульсов для обеспечения кристаллизации. Это, в свою очередь, снижает эффективность дополнительного нагрева как инструмента, позволяющего

снизить напряжения, возникающие в процессе кристаллизации и тем самым уменьшить размер появляющихся трещин.

В данной работе основная часть экспериментов по кристаллизации стекол выполнялась без дополнительного нагрева, более того, далее в пункте приведен предложенный нами не требующий нагрева образца метод формирования высокооднородных кристаллических каналов, в которых трещины отсутствовали.

3.4.3.8 Режимы, позволяющие формировать высокооднородные кристаллические каналы

В ходе проведенных экспериментов были найдены режимы, позволяющие формировать высокооднородные кристаллические каналы шириной до 5 мкм в объеме стекла $25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2$ на различной глубине фокусировки в условиях облучения при комнатной температуре пучком лазера с использованием сфокусированного гауссова пучка (мода TEM_{00}) с круглым сечением. Было установлено, что оптимальная скорость перемещения пучка лазера относительно образца лежит в интервале от 20 до 45 мкм/с. Энергия импульса лазерного пучка, которая обеспечивает формирование однородного кристаллического канала, находится в пределах от 1,9 мкДж до 16 мкДж для различной глубины фокусировки пучка и частоты следования импульсов, что показано на рисунке 79.

Снижение энергии импульса позволяет значительно уменьшить количество трещин и, кроме того, позволяет несколько приблизить форму профиля кристаллического канала к кругу. Добиться существенного снижения энергии импульса можно, увеличивая частоту следования импульсов. Частота следования импульсов, позволяющая формировать однородные кристаллические структуры, как следует из пункта 3.4.3.2.2, находится в пределах от 25 до 500 кГц.

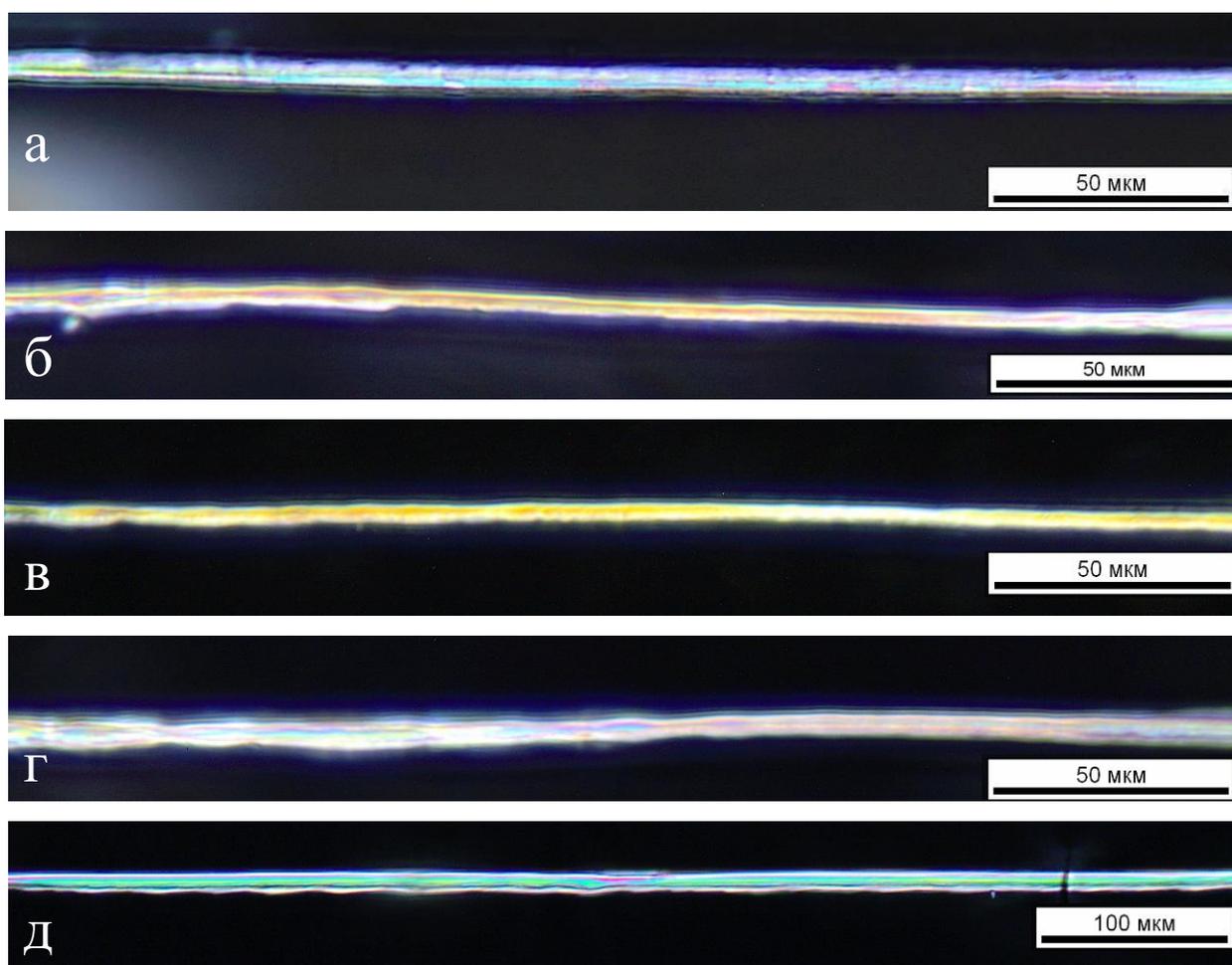


Рисунок 79 - Микрофотография в скрещенных поляризаторах кристаллических каналов, сформированных при различных условиях облучения: а - частота следования импульсов $f = 25$ kHz, энергия импульса, непосредственно вносимая в стекло $E_{\text{имп}} = 16$ мкДж, скорость сканирования

$V = 25$ мкм/с, глубина фокусировки $h = 180$ мкм

б - $f = 100$ kHz, $E_{\text{имп}} = 1,9$ мкДж, $V = 20$ мкм/с, $h = 180$ мкм

в - $f = 100$ kHz, $E_{\text{имп}} = 2,4$ мкДж, $V = 20$ мкм/с, $h = 180$ мкм

г - $f = 100$ kHz, $E_{\text{имп}} = 2,8$ мкДж, $V = 20$ мкм/с, $h = 360$ мкм

д - $f = 100$ kHz, $E_{\text{имп}} = 2,2$ мкДж, $V = 20$ мкм/с, $h = 540$ мкм¹²

Оптимальная глубина фокусировки - до 180 мкм, при увеличении глубины фокусировки наблюдается вытягивание профиля кристаллического канала и образование протяженных трещин. Оптимальная длительность

¹² Результаты опубликованы в работе Способ локальной кристаллизации лантаноборогерманатного стекла: пат. №2579080 Рос. Федерация. заявл. 29.12.2014; опубл. 27.03.2016

импульса, при которой возможно получение бездефектного канала, составляет не выше 300 фс.

Кристаллический канал, сформированный при частоте следования импульсов 100 кГц, длительности 300 фс и энергии импульса и 2,8 мкДж, и скорости сканирования 20 мкм/с, исследовали с целью выявления возможной стеклофазы с помощью методов сканирующей электронной микроскопии. Исследование протравленного в соляной кислоте в течение 15 минут торца кристаллической структуры, не обнаружило признаков наличия стеклянных включений (рисунок 80). Анализ методом атомно-силовой микроскопии также не обнаружил признаков разрывов кристаллических каналов (рисунок 81), что говорит об их высокой однородности не только в микро, но и в наномасштабе.

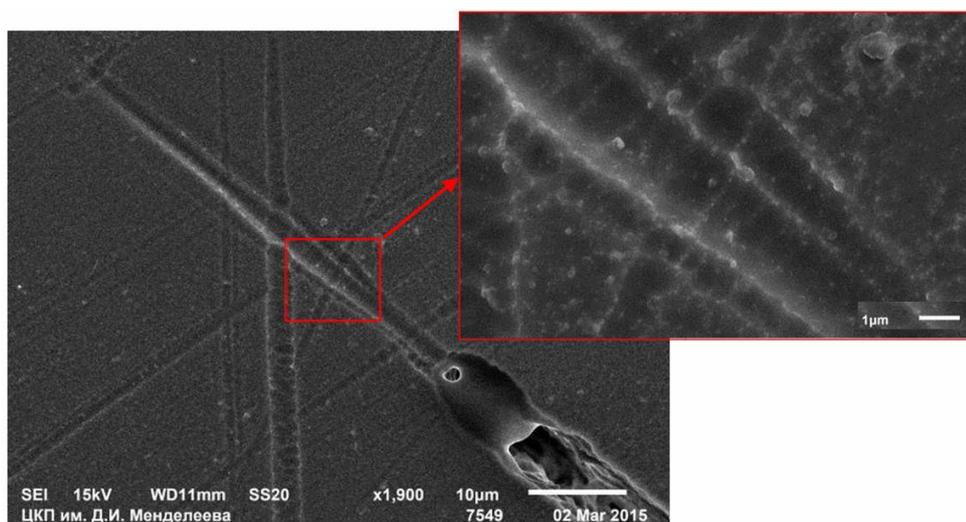


Рисунок 80 - Изображение СЭМ торца кристаллического канала, сформированного на глубине 360 мкм,
 $f = 100 \text{ kHz}$, $E_{\text{имп}} = 2,81 \text{ мкДж}$, $V = 20 \text{ мкм/с}$

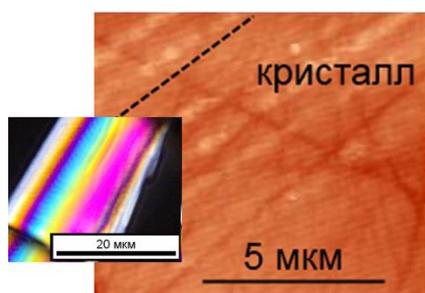


Рисунок 81 - Изображение АСМ кристаллического канала, выведенного на поверхность стекла

3.4.3.9 Влияние геометрии лазерного пучка

Введение в оптическую схему эксперимента дополнительных элементов (призматический телескоп, цилиндрические линзы с разными фокусными расстояниями и дифракционные решетки Даммана) позволило реализовать качественно новые подходы к формированию кристаллических волноводов и рассмотреть возможности изменения геометрии перетяжки лазерного пучка с целью изготовления однородных монокристаллических волноводных каналов с активными свойствами.

Призматический телескоп и цилиндрические линзы применялись, чтобы вытянуть сечение перетяжки лазерного пучка, придав ему эллиптическую форму. Ориентирование эллиптического сечения перетяжки длинной осью вдоль направления перемещения пучка позволяло снизить температурный градиент вдоль формируемого кристаллического канала, что дало возможность получить высокооднородные ориентированные кристаллические каналы, способные функционировать как волноводы.

Призматический телескоп представляет собой систему из двух анаморфных призм, позволяющих расширять/сжимать сечение лазерного пучка по одному из направлений (рисунок 82).

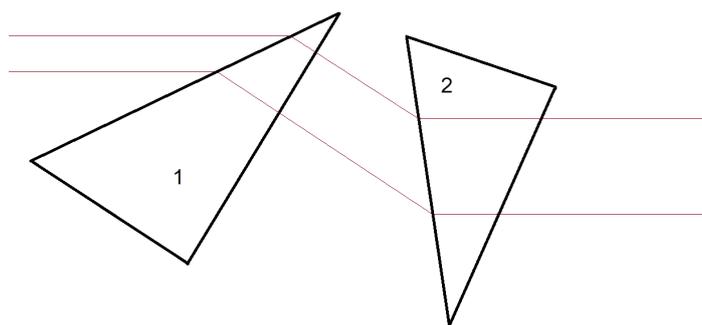


Рисунок 82 - Оптический ход лучей в анаморфной призме

Расположение первой анаморфной призмы по отношению к падающему пучку лазера определяет кратность анаморфного увеличения, а вторая анаморфная призма компенсирует угол отклонения от начального направления распространения лазерного луча. При прохождении через

призматический телескоп лазерный пучок с круглым сечением (рисунок 83 а) трансформировался в пучок с эллиптическим сечением. При этом в нашем случае расположение анаморфных призм друг относительно друга было таково, что соотношение большой и малой осей эллипса около 2:1 (рисунок 83 б). При фокусировке такого пучка с помощью сферической линзы или объектива формируется перетяжка с эллиптическим сечением, в котором большая и малая ось эллипса меняются местами по сравнению с сечением исходного параллельного пучка (рисунок 84).

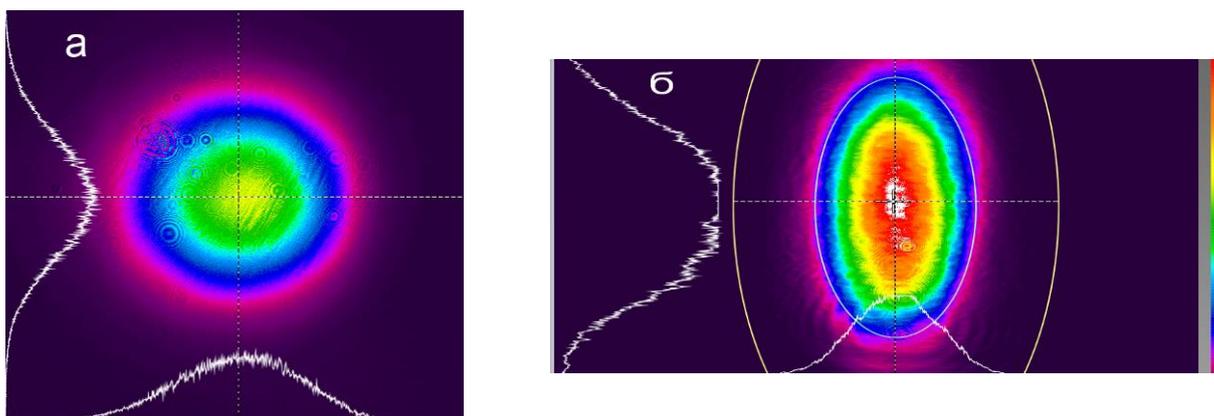


Рисунок 83 - Лазерный пучок перед фокусировкой: а- исходный и б - проходящий через призматический телескоп

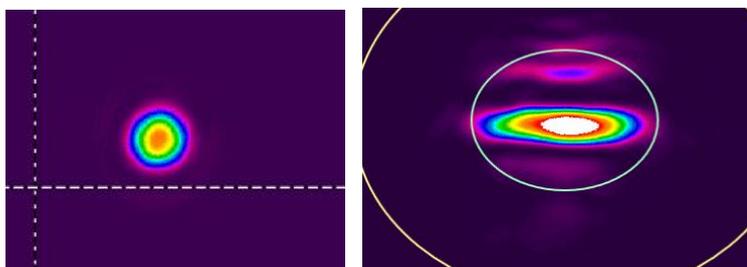


Рисунок 84- Лазерный пучок после фокусировки: исходный (а) и проходящий через призматический телескоп (б)

В случае добавления в оптическую схему перед объективом цилиндрической линзы сформированная при фокусировке с помощью объектива перетяжка пучка разделяется на две перетяжки с эллиптическим поперечным сечением, одна из которых находится в фокусе объектива, а вторая ближе или дальше от нее в зависимости от типа используемой цилиндрической линзы. Длинные оси эллипсов поперечного сечения у

перетяжек ориентированы перпендикулярно друг другу. При этом процесс нелинейного поглощения лазерного излучения стеклом запускается в ближней к объективу перетяжке, поэтому во второй перетяжке мощность пучка оказывается существенно ниже и процесс кристаллизации или существенного модифицирования в ней в большинстве случаев не наблюдается. Таким образом, при расчете оптической схемы следует добиваться требуемой ориентации сечения у ближней к объективу перетяжки.

В ходе экспериментов по кристаллизации стекол пучком фемтосекундного лазера с эллиптической перетяжкой, полученной с применением призматического телескопа, на стекло состава $25\text{La}_2\text{O}_3\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}45\text{GeO}_2$ воздействовали пучком лазера при частоте следования импульсов 100 кГц, энергии импульса 0,9 мкДж, скорости перемещения образца относительно лазерного пучка эллиптического сечения 40 мкм/с на глубине фокусировки 180 мкм. Лазерный пучок пропускали через призматический телескоп и фокусировали в стекло объективом 50X с числовой апертурой 0,65, в результате чего в фокусе формировалась перетяжка с эллиптическим поперечным сечением с соотношением большой и малой осей эллипса 2:1. Большую ось ориентировали вдоль направления перемещения образца.

Сформированный таким образом непрерывный однородный кристаллический канал (рисунок 85) был исследован с использованием спектроскопии КР, количественного микроанализа двулучепреломления, количественной фазовой микроскопии.



Рисунок 85 - Микрофотография монокристаллического канала, сформированного в объеме лантаноборогерманатного стекла пучком лазера с эллиптическим сечением перетяжки

Спектроскопия КР выявила преимущественную ориентацию полярной оси кристаллической структуры канала вдоль направления сканирования лазерным пучком. Исследование с помощью системы микроанализа двулучепреломления Abrio Microbirefringence подтвердило высокую степень однородности сформированного канала, так как на полученной микрофотографии (рисунок 86) не удалось обнаружить неоднородности и локальные нарушения ориентации двулучепреломления, обусловленные дефектами и неоднородности кристаллической структуры.

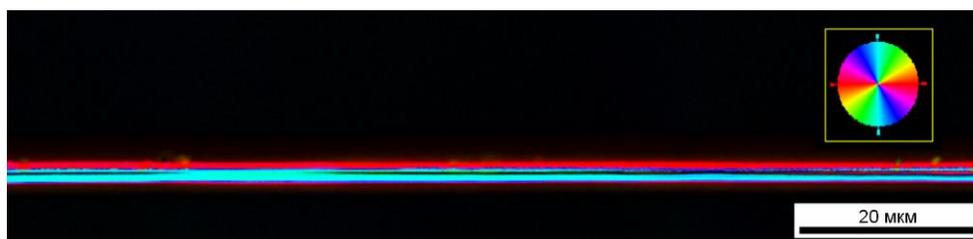


Рисунок 86 - Микрофотография монокристаллического канала, полученная с помощью системы анализа двулучепреломления

Проведение количественной фазовой микроскопии (Quantitative phase microscopy) позволило оценить изменение показателя преломления в сформированном кристаллическом канале по сравнению со стеклом (рисунок 87), которое составило $2,1 \cdot 10^{-3}$.

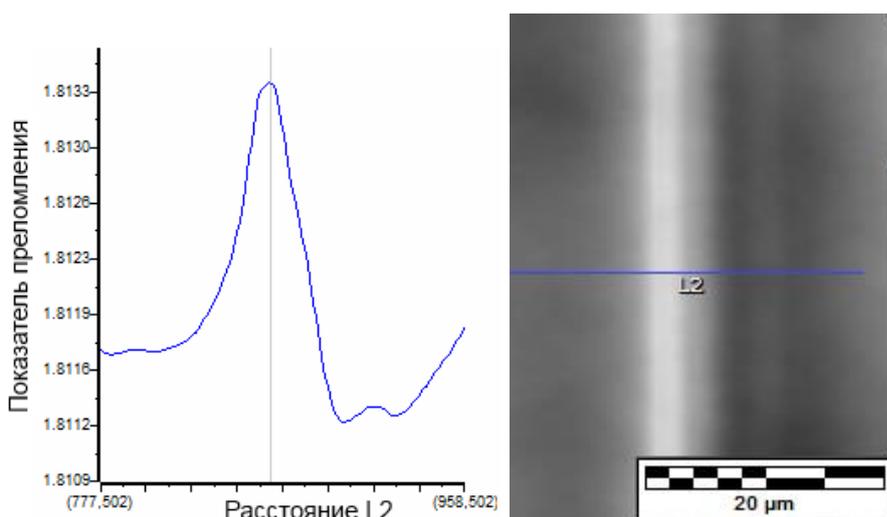


Рисунок 87 - Профиль показателя преломления монокристаллического канала (слева); изображение канала, полученное в программе Qpm (справа). Линия L2 обозначает траекторию, вдоль которой было проведено измерение показателя преломления.

В ходе исследования волноводных свойств сформированного кристаллического канала с помощью фемтосекундного лазера на длине волны 1030 нм, был доказан волноводный эффект на данной структуре, при этом удалось определить оптические потери как 1,53 дБ/см и зафиксировать интерференционную картину мод, распространяющихся в данном волноводе (рисунок 88).

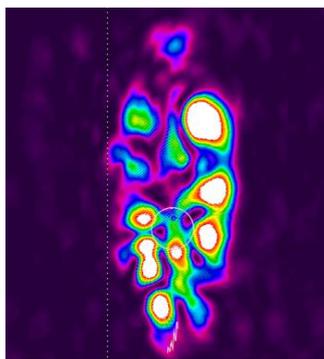


Рисунок 88 - Интерференционная картина мод, распространяющихся в монокристаллическом волноводе, сформированном в объеме стекла.

Стоит отметить, что сформированный кристаллический волновод состоял из кристаллической и аморфной частей. Исследование поперечного сечения данного волновода методами оптической микроскопии и двумерного рамановского картирования показало одностороннее расположение кристалла с шириной сечения около 3 мкм и высотой около 15 мкм (рисунок 89).

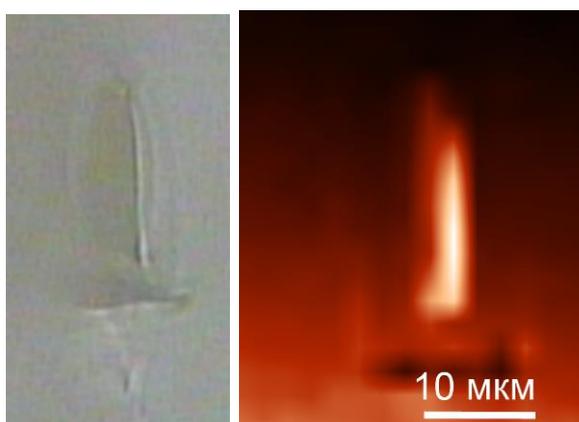


Рисунок 89 - Оптическая микрофотография (справа) и двумерная карта площади пика $370-410 \text{ см}^{-1}$ спектров КР поперечного сечения кристаллического канала

При вводе в волновод фемтосекундного пучка с частотой следования импульсов 10 кГц, длительностью импульса 600 фс и переменной от 1 до 9 мВт средней мощностью, на выходе волновода впервые был зарегистрирован интенсивный сигнал генерации второй гармоники длиной волны 515 нм (рисунок 90).

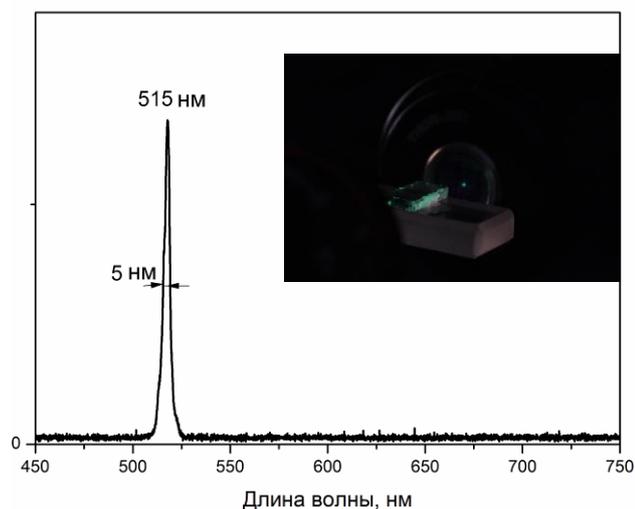


Рисунок 90- Спектр сигнала второй гармоники на выходе из активного волновода, на вкладке - снимок образца стекла с активным волноводом, генерирующим сигнал второй гармоники

При этом повышение мощности входящего в волновод излучения увеличивало и интенсивность сигнала второй гармоники (рисунок 91).

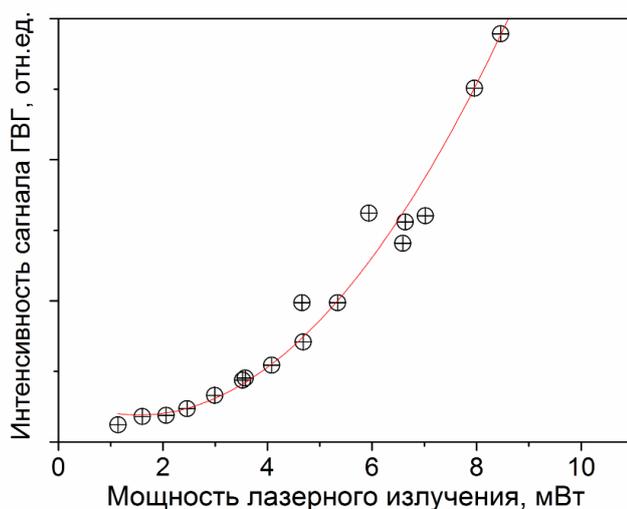


Рисунок 91 - Влияние средней мощности входящего лазерного пучка на интегральную интенсивность сигнала ГВГ.

Исследование влияния угла наклона линейно поляризованного входного пучка относительно исходной поляризации лазерного излучения (горизонтальной) показало, что самому большому значению интенсивности сигнала ГВГ соответствует угол наклона в 30 градусов (рисунок 92).

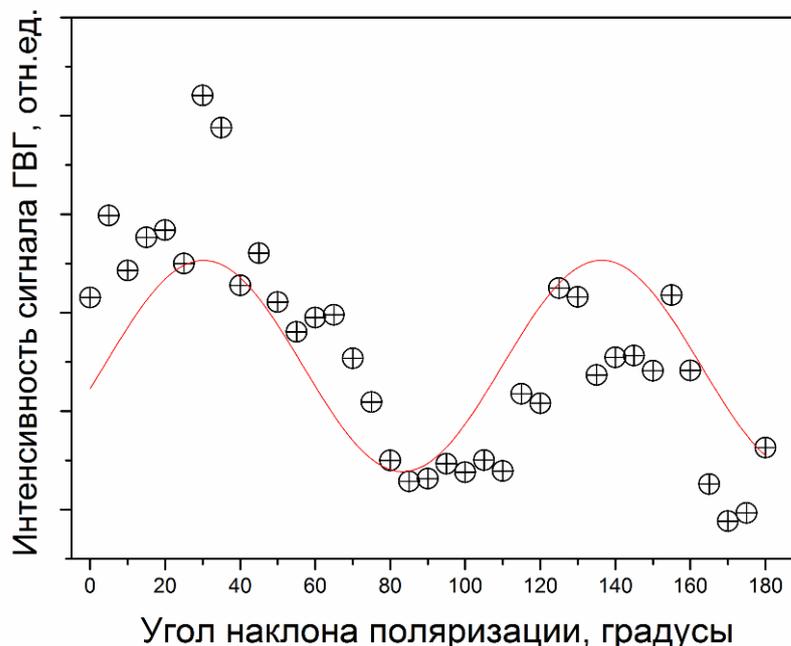


Рисунок 92 - Влияние угла наклона поляризации входящего лазерного пучка на интегральную интенсивность сигнала ГВГ

Измерение мощности излучения второй гармоники на выходе из волновода позволило впервые оценить среднюю эффективность генерации второй гармоники (с учётом потерь на отражение от торцов) $\sim 1,1 \text{ \%}/(\text{Вт}\cdot\text{см}^2)$. Этот результат может толковаться неоднозначно. С одной стороны, генерация гармоники не может происходить вдоль полярной оси кристалла, поэтому в случае распространения сигнала по кристаллическому волноводу, в котором полярная ось кристалла ориентирована вдоль направления распространения сигнала, генерации второй гармоники быть не может. Однако, как видно из рисунка 88, излучение распространяется не только по кристаллической части сформированной структуры, что может означать введение излучения под углом в кристаллическую часть волновода. Более того, известно, что для кристалла LaBGeO_5 характерен черенковский тип

фазового согласования ГВГ [219], поэтому возможно именно часть возбуждаемой на одном конце волновода ГВГ, распространяющаяся по волноводу была зафиксирована нами.

Кроме кристаллических волноводов в объеме лантаноборогерманатного стекла был сформирован полностью аморфный волновод длиной 9,1 мм при том же режиме, при котором формировали кристаллический волновод (100 кГц, энергии импульса 0,9 мкДж, скорости перемещения образца относительно лазерного пучка эллиптического сечения 40 мкм/с на глубине фокусировки 180 мкм) но без использования затравочного кристалла (рисунок 93).

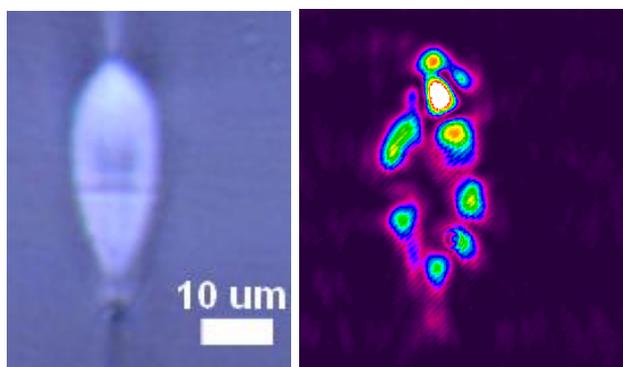


Рисунок 93 - Поперечное сечение волновода, сформированного в объеме ЛаБГ стекла на глубине 180 мкм, $f = 100$ кГц, $E_{\text{имп}} = 0,9$ мкДж, $V = 40$ мкм/с без использования затравочного кристалла (слева) и интерференционная картина мод, распространяющихся в данном волноводе (справа).

Полученный волновод не имел кристаллических включений и продемонстрировал потери при распространении излучения с длиной волны 633 нм около 0,96 дБ/см. Стоит отметить, что аморфные волноводы возможно получить в гораздо более широком интервале параметров лазерного излучения.

Ранее был продемонстрирован волноводный эффект в кристаллическом канале, записанном непрерывным лазером с длиной волны 244 нм на поверхности стекла $50\text{GeO}_2\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}17,5\text{La}_2\text{O}_3\text{-}7,5\text{Yb}_2\text{O}_3$ [220], однако потери, согласно оценке авторов, в этом случае составили около 3 дБ/см. В двух

более ранних работах лишь качественно демонстрировалась принципиальная возможность волноводного эффекта в подобных структурах [28]. Также известна работа [192], где показана возможность формирования однородных монокристаллических каналов, обладающих нелинейно-оптическими и волноводными свойствами, в объеме стекла состава $25\text{La}_2\text{O}_3\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}50\text{GeO}_2$, не содержащего поглощающих добавок, под действием фемтосекундного лазера с длиной волны 800 нм, частотой следования импульсов 250 кГц и длительностью импульса 130 фс при температуре нагрева 500 °С. В этом случае кристаллизация проходила в объеме стекла при средней мощности излучения 0,3 Вт и скорости перемещения лазерного пучка относительно образца 42 мкм/с, а для коррекции аберраций был использован пространственный модулятор света. При этом ширина полученного кристаллического канала была не менее 8 мкм, а оптические потери, измеренные на длине волны 1530 нм, составили 2,64 дБ/см. В данной работе для достижения структуры выращенного кристаллического канала, достаточно однородной для реализации волноводного эффекта, было использовано дорогостоящее сложное оборудование - пространственный модулятор света.

Таким образом, полученный в представленной работе результат на данный момент следует считать превосходящим мировой уровень.

Более того, предложенный метод формирования однородных монокристаллических каналов высокого качества одинаково успешно работает в лантаноборогерманатных стеклах с различной долей ионов неодима, введенных с замещением лантана. В ходе работы такие каналы были сформированы в образцах стекол состава $3\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-}22\text{La}_2\text{O}_3\text{-}25,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}49,5\text{GeO}_2$ и $1\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-}24\text{La}_2\text{O}_3\text{-}25,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}49,5\text{GeO}_2$. В стекле с 3 мол.% оксида неодима при скорости перемещения лазерного пучка относительно образца 38 мкм/с, энергии импульса 1 мкДж, частоте следования импульсов 200 кГц и длительности импульса 300 фс были получены высокооднородные

кристаллические каналы (рисунок 94) с положительным изменением показателя преломления в третьем знаке после запятой - $\Delta n = 0,004$.

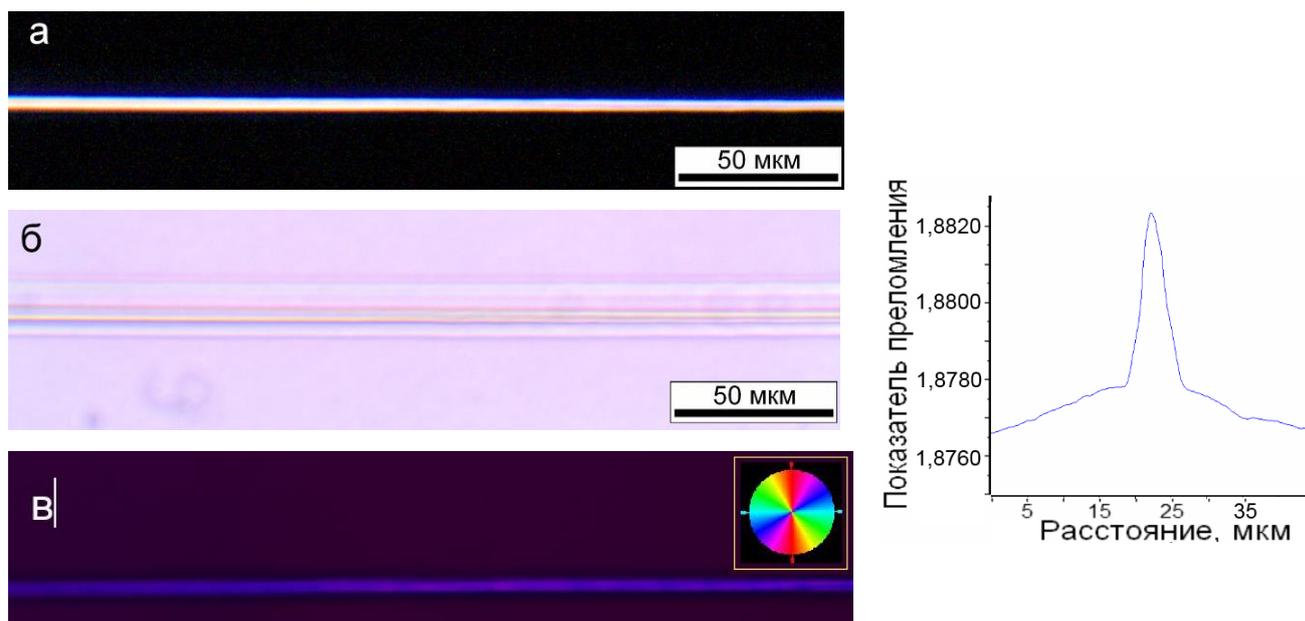


Рисунок 94 - Микрофотографии кристаллического канала, сформированного в стекле состава $3\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-}22\text{La}_2\text{O}_3\text{-}25,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}49,5\text{GeO}_2$: а - в скрещенных поляризаторах; б - в неполяризованном проходящем свете; в- цветная карта ориентации двулучепреломления на этом же участке канала

В стекле состава $1\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-}24\text{La}_2\text{O}_3\text{-}25,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}49,5\text{GeO}_2$ также были получены аналогичные результаты при тех же параметрах облучения, но со скоростью перемещения лазерного пучка относительно образца 40 мкм/с и энергии импульса 0,97 мкДж (рисунок 95). Полученный канал продемонстрировал изменение показателя преломления относительно необлученного стекла того же порядка, что и для полученных ранее кристаллических каналов, оно составило - $\Delta n = 0,004$.

Использование лазерного пучка с эллиптическим сечением перетяжки с разным соотношением большой и малой оси эллипса позволило получить в объеме стекла кристаллические волноводы с различными характеристиками.

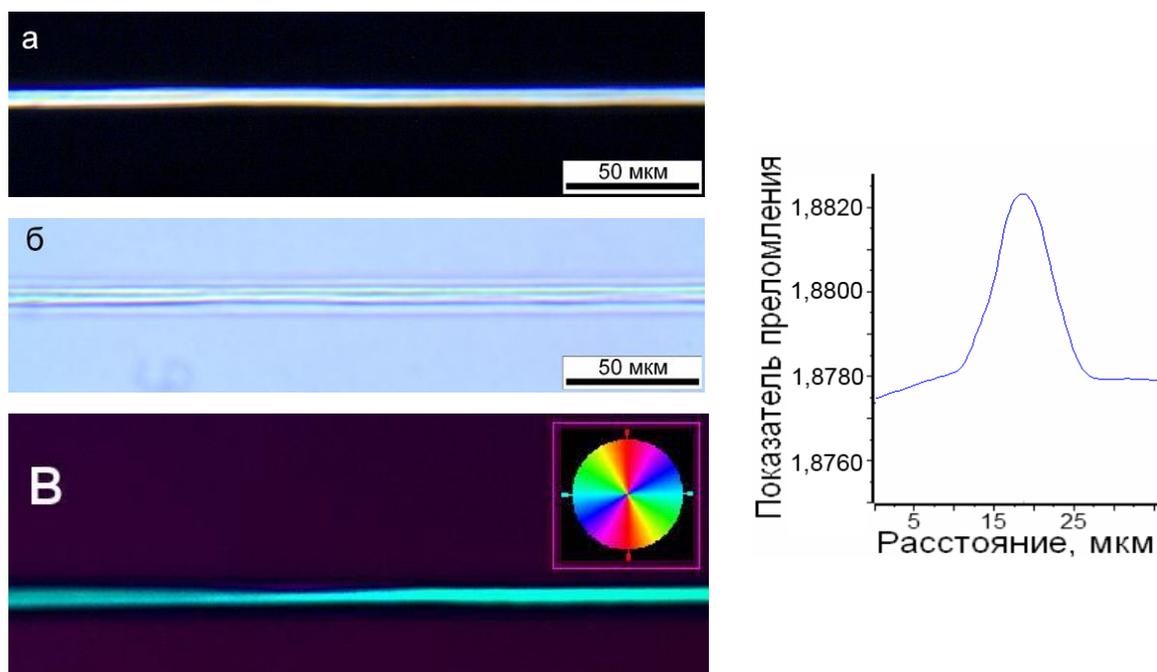


Рисунок 95 - Микрофотография кристаллического канала, сформированного в стекле состава $1\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-}22\text{La}_2\text{O}_3\text{-}25,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}49,5\text{GeO}_2$ а - в скрещенных поляризаторах; б - в неполяризованном проходящем свете; в- полученная с помощью системы анализа двулучепреломления.

Так, для формирования эллиптического сечения перетяжки с соотношением большой и малой осей эллипса около 12:1 была использована цилиндрическая линза с фокусным расстоянием $F = -400$ мм и объектив 20X с числовой апертурой 0,45. Большую ось ориентировали вдоль направления перемещения образца. В результате облучения стекла $3\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-}22\text{La}_2\text{O}_3\text{-}25,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}49,5\text{GeO}_2$ в его объеме был сформирован непрерывный кристаллический канал шириной около 8 мкм, состоящий из кристаллов состава $\text{Nd}_{0,12}\text{La}_{0,88}\text{BGeO}_5$, что подтверждено рентгенофлуоресцентным (РФЛА) методом (рисунок 96), доказавшим наличие ионов неодима, встроенных в кристаллическую решетку, так как на полученных спектрах кристаллов отчетливо проявились пики, соответствующие присутствию неодима (на спектре они отмечены как Nd).

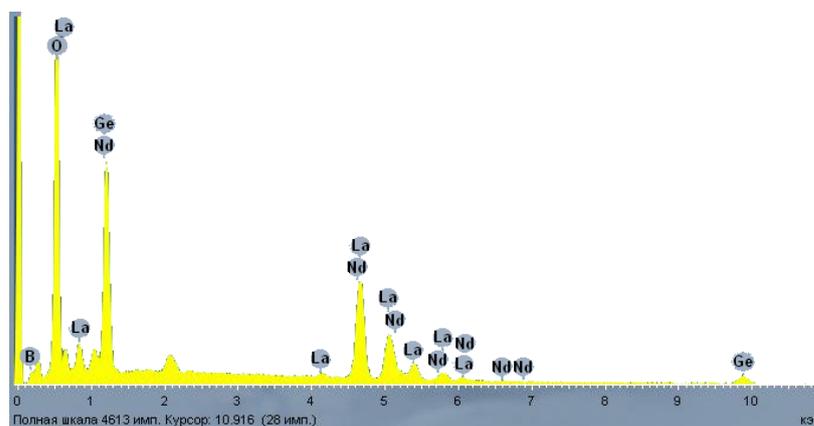


Рисунок 96 - Спектр РФЛА кристаллического канала полученного в объеме стекла состава $3\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-}22\text{La}_2\text{O}_3\text{-}25,5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}49,5\text{GeO}_2$

Благодаря численным методам обработки установлено содержание ионов неодима в сформированных кристаллических каналах. Оно соответствует содержанию неодима в стеклофазе и составляет 3 мол.%, то есть, хорошо совпадает с номинальным составом. Измерение оптических потерь показало высокие волноводные характеристики кристаллического канала - потери на распространение составили не более 1,7 дБ/см.

С помощью отрицательной цилиндрической линзы с фокусным расстоянием $F = -1000$ мм и объектива 20X с числовой апертурой 0,45, в сечении перетяжки лазерного пучка получали соотношение большой и малой осей эллипса около 5,5:1. Сформированный таким пучком кристаллический канал продемонстрировал оптические потери не более 1,75 дБ/см.

Кристаллизация одиннадцатью пучками лазера, сфокусированными объективом 50x с числовой апертурой $NA = 0.65$ на глубинах 180 мкм и 1080 мкм была проведена для демонстрации возможности использования дополнительных оптических элементов с целью одновременного получения нескольких кристаллических каналов. Для данного эксперимента был использован лазер ТЕТА-100 с частотой следования импульсов 100 кГц, длительностью импульса 300 фс, поляризация лазерных пучков была направлена вдоль направления движения лазерного пучка относительно образца.

После прохождения через решетку Даммана и объектив лазерный пучок разделялся на 11 лежащих в одной плоскости сфокусированных пучков с близкими значениями мощности (согласно спецификации данного оптического элемента разброс мощности в различных пучках лежит в пределах $\pm 10\%$). Расстояние между соседними пучками составляло около 25 мкм.

Зарождение затравочных кристаллов для получения кристаллических каналов описано в пункте 3.4.3.1. Выращивание кристаллических каналов на глубине 180 мкм осуществляли при скорости перемещения лазерного пучка 40 мкм/с и энергии импульса 5 мкДж. На рисунке видно, что из 11 лазерных пучков только у 8 было достаточно энергии для формирования кристаллов на выбранной скорости. При этом сформированные кристаллические структуры можно разделить на три типа: 1) полностью состоящие из кристалла, расположенного с одной стороны перетяжки лазерного пучка (I тип, рисунок 97) и обладающего наиболее однородной структурой; 2) состоящие из кристаллов, расположенных посередине канала (II тип, рисунок 97); 3) в которых частично происходил обрыв кристаллической структуры с одной стороны, однако энергия импульса была достаточно высокой, чтобы препятствовать ему (III тип, рисунок 97).

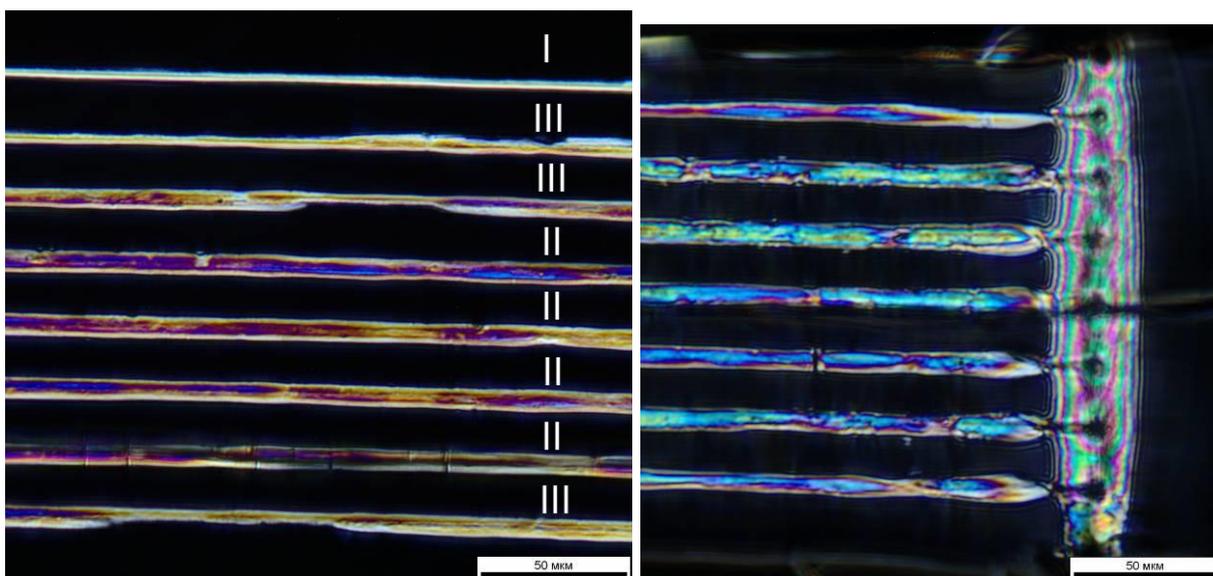


Рисунок 97 - Вид кристаллических структур, сформированных на глубине 180 мкм (слева) и 1080 мкм (справа).

Можно предположить, что кристаллические структуры образуются с двух "фронтов" на поверхности раздела фаз, образованной при воздействии пучком лазера. При дальнейшем движении лазерного пучка происходит охлаждение и их схлопывание в центре единой кристаллической структуры, вокруг которой можно наблюдать область с измененным показателем преломления.

В процессе лазерной кристаллизации из-за наличия фазовых неоднородностей в стекле или из-за неравномерного прогрева области перетяжки лазерного пучка возможен обрыв одного из фронтов кристаллической структуры. Дальнейшее развитие процесса может происходить по трем разным сценариям:

1) если энергия, передающаяся стеклу недостаточна для дальнейшей кристаллизации, происходит полный обрыв кристаллической структуры, и дальнейшее перемещение пучка лазера относительно образца приводит только к изменению показателя преломления стекла.

2) если энергия достаточна для кристаллизации, перемещение лазерного пучка приводит к образованию кристаллического канала.

3) если энергия выше значения, необходимого для кристаллизации одной ветви "фронта", наблюдается зарождение второго "фронта" в кристаллической структуре, при этом роль затравки играет соседний фронт.

С увеличением глубины фокусировки, энергия импульса, необходимая для осуществления кристаллизации, была увеличена до 14 мкДж, и на глубине 1080 мкм были получены 8 кристаллических структур примерно одинаковой ширины.

Таким образом, продемонстрирована возможность получения серии параллельных кристаллических каналов за один проход лазерного пучка, что может найти применение в формировании высокоориентированных кристаллических слоев, обладающих пьезоэлектрическими и сегнетоэлектрическими свойствами.

Использование дифракционных решеток с различными модами было продемонстрировано с применением лазера ТЕТА-100 с частотой следования импульсов 100 кГц, длительностью импульса 600 фс и поляризацией лазерного пучка, направленной вдоль направления сканирования.

3.4.4 Рекомендации к качеству стекол для формирования кристаллических волноводов пучком фемтосекундного лазера

На возможность получения протяженных кристаллических структур влияют следующие группы факторов: параметры лазерного пучка (это частота следования импульсов, диаметр пучка, вид его сечения, средняя мощность), условия облучения (глубина фокусировки, энергия импульса) и качество стекла (свильность, пузырьность, качество полировки). В данном разделе представлено обоснование требований по последней группе факторов, касающихся непосредственно качества стекла.

В первую очередь, вероятность обрыва кристаллического канала повышается на неоднородностях стекла - свиях и пузырях. Стекла для формирования кристаллических волноводов лазерным пучком должны соответствовать 4 категории бессвильности [221], и по пузырьности 1 категории [221]. При этом максимально допустимый диаметр пузыря будет зависеть от ширины кристаллической структуры и рассчитывается по следующей формуле: $d_0 = Pd_1$, где d_1 - ширина кристаллической структуры, а P - безразмерный параметр, рассчитанный экспериментально для лантаноборогерманатного стекла, равный 0,16. Камни, кристаллические включения в стекле, предназначенном для лазерной кристаллизации, недопустимы, так как их наличие является причиной обрыва кристаллических структур.

Для получения стекол соответствующего качества в лабораторных условиях целесообразно проводить варки в платиновых тиглях объемом от 500 мл с перемешиванием платиновой мешалкой и бурлением. Стекломассу формуют в блок и отжигают в муфельной печи. Следует отметить, что

введение в шихту и стекломассу тугоплавких оксидов - оксида кремния и алюминия приводит к увеличению количества свилей и потому является нежелательным. Ввиду этого все операции по варке и гомогенизации стекломассы необходимо проводить с использованием платиновых тиглей, мешалок и барботажных насадок. Либо, если это условие невыполнимо, повышать температуру варки стекол - до 1500 °С вместо 1300 °С и длительность варки. Однако следует учитывать, что количество примесных SiO_2 Al_2O_3 должно быть минимальным для сохранения кристаллизационной способности стекол.

Поверхность полученного блока стекла необходимо отшлифовать, отполировать до параметра шероховатости R_z не более 0,050 мкм [222] и распилить на заготовки для кристаллизации, соответствующие требованиям по однородности - бессвильности, которую определяют на проекционной установке [223], и пузырьности, определяемой с помощью микроскопа [224].

Количество и размер свилей и пузырей влияет на качество поверхности стекла. В местах выхода на поверхность нитевидных, узловых свилей, пузырей или их скоплений, возникают локальные неоднородности рельефа, приводящие к резкому увеличению рассеивания лазерного пучка на поверхности стекла. Для оптимального режима лазерной кристаллизации необходимо максимально снизить рассеяние энергии пучка, обеспечив полировку стекла 4-го класса чистоты [199]. В случаях присутствия на поверхности стекла сколов и глубоких царапин, кристаллические каналы могут обрываться и деформироваться (рисунок 98, 99) из-за большого вклада рассеяния с поверхности.

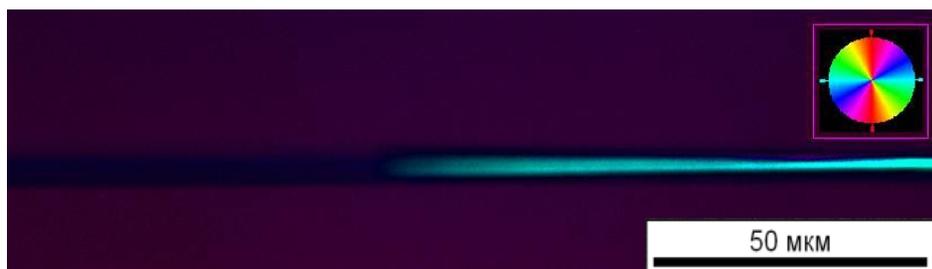


Рисунок 98 - Обрыв кристаллического канала

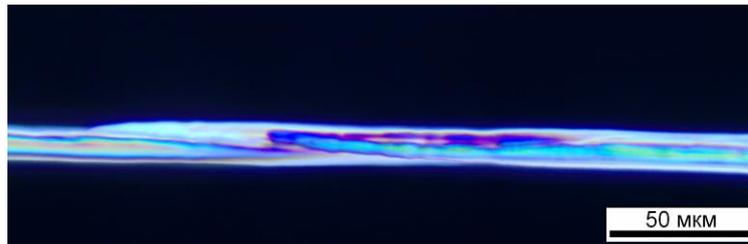


Рисунок 99 - Деформация края кристаллического канала

Подобные деформации кристаллических структур ухудшают прохождение сигнала через них, увеличивая оптические потери. Так, каналы с деформированными краями показали оптические потери на уровне 8 - 10 дБ/см, то есть почти на порядок выше, чем в наиболее совершенных из полученных кристаллических каналов.

Выводы:

1. Воздействие на ЛиБГ стекла с химическим составом вблизи состава LiBGeO_4 сфокусированным пучком импульсного лазера на парах меди приводит к формированию кристаллических структур LiBGeO_4 на поверхности стекла, размерами и количеством микрокристаллов в которых можно управлять, меняя скорость перемещения лазерного пучка. Кристаллизация под действием пучка лазера на парах меди в ЛиБГ стекле протекает менее активно, чем в ЛаБГ стекле.

2. Предложен метод формирования микрокристаллической затравки под воздействием сфокусированного фс лазерного пучка нарастающей мощности. Преимуществом данного метода является существенное сокращение и принципиальная стабилизация времени формирования микрокристаллов, а также расширение области составов стекла и параметров лазерного пучка, для которых реализуется кристаллизация.

3. Минимальная пиковая интенсивность лазерного излучения для обеспечения возможности кристаллизации ЛаБГ стекла перемещающимся пучком фс лазера должна быть не ниже $1,6 \times 10^{12}$ Вт/см² для интервала частот следования импульсов 100 - 500 кГц и длительности импульса 300 фс.

4. Установлено влияние скорости и направления перемещения пучка фс лазера на ориентацию кристаллов в кристаллическом канале, причем для ряда сочетаний энергии импульса и частоты следования импульсов в пучке существует узкий диапазон скоростей перемещения пучка, в котором формируется непрерывная ориентированная кристаллическая структура, приближающаяся к монокристаллической. Длительность импульса и поляризация лазерного пучка не влияют на ориентацию кристаллов в получаемой кристаллической линии.

5. Предложен новый метод формирования однородных монокристаллических волноводов, основанный на использовании для кристаллизации движущегося пучка с эллиптическим сечением перетяжки,

длинная ось которого ориентирована вдоль направления роста кристаллического канала. Он обеспечивает получение волноводов предельно малой ширины (до 1,5 мкм) с оптическими потерями заметно ниже известных ранее для кристаллических волноводов в объеме стекла, причем смещение состава стекла от стехиометрического состава выделяющейся в нем кристаллической фазы LaBGeO_5 позволило дополнительно понизить уровень оптических потерь. Пучком фс лазера с эллиптической перетяжкой и частотой следования импульсов 100 кГц в объеме стекла состава $25\text{La}_2\text{O}_3 \times 30\text{B}_2\text{O}_3 \times 45\text{GeO}_2$ сформированы кристаллические волноводы и аморфные волноводы с уровнем оптических потерь до 1,62 дБ/см и 0,96 дБ/см, соответственно, при распространении излучения с длиной волны 1030 нм. В кристаллическом волноводе впервые продемонстрирован эффект генерации второй гармоники.

6. Продемонстрирована возможность формирования однородных кристаллических каналов LaBGeO_5 с волноводными свойствами, активированных ионами неодима за счет частичного замещения ионов лантана. Содержание неодима в закристаллизованном канале соответствует его содержанию в стекле и, таким образом, может непосредственно задаваться при синтезе исходного стекла.

7. Показана возможность реализации лазерного нагрева для формирования движущимся пучком фс лазера непрерывных кристаллических каналов при частоте следования импульсов от 5 кГц, а однородных ориентированных кристаллических каналов - от 25 кГц, то есть, на порядок ниже, чем частоты 200-500 кГц, применявшиеся и считавшиеся необходимыми для фс лазерной кристаллизации стекол в прежних исследованиях.

8. Продемонстрировано одновременное формирование восьми параллельных кристаллических каналов с помощью решетки Даммана, разделяющей пучок на пучков, что говорит о перспективах применения

дифракционных элементов для создания сложных кристаллических архитектур.

9. Экспериментально установлено, что для обеспечения устойчивой кристаллизации и формирования волноводных кристаллических каналов высокой однородности в стеклах необходимым условием является высокое качество полировки (не ниже 3 класса), бессвильность и пузырность (не ниже категории 2Б и 1а соответственно, ГОСТ 23136-93).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Davis K.M., Miura K., Sugimoto N.K., Hirao K. Writing waveguides in glass with a femtosecond laser // Optical Society of America. 1996. Vol. 21. Iss. 21. P. 1729-1731.
2. Kondo Yu., Miura K., Suzuki T., Inouye H., Mitsuyu T., Hirao K. Three-dimensional arrays of crystallites within glass by using non-resonant femtosecond pulses // Journal of non-crystalline solids. 1999. Vol. 253. Iss. 1. P. 143-156.
3. Jain. H. Transparent ferroelectric glass-ceramics // Ferroelectrics. 2004. V. 306. P. 111-127.
4. Kusatsugu M., Kanno M., Honma T., Komatsu T. Spatially selected synthesis of LaF_3 and Er^{3+} doped CaF_2 crystals in oxyfluoride glasses by laser-induced crystallization // Journal of Solid State Chemistry. 2008. Vol. 181. P. 1176-1183.
5. Honma T. Laser-induced crystal growth of nonlinear optical crystal on glass surface // Journal of the Ceramic Society of Japan. 2010. Vol. 118. Iss. 1374. P. 71-76.
6. Martin L. L., Ríos, S., Martín I. R., Haro-González P., Cáceres J. M., Hernández-Creus A. Nanocrystal formation using laser irradiation on Nd^{3+} -doped barium titanium silicate glasses // Journal of Alloys and Compounds. 2013. Vol. 553. P. 35-39.
7. Nagai R., Miura K., Hirao K. Laser Patterning of ZnO Crystals on the Surface of Borosilicate Glass // J. Am. Ceram. Soc. 2010. Vol. 93 Iss.3. P. 658-661.
8. Qiu J., Miura K., Hirao K. Femtosecond laser-induced microfeatures in glasses and their applications // Journal of Non-Crystalline Solids. 2008. Vol. 354. P. 1100-1111.
9. Musgraves J. D., Richardson K., Jain H. Laser-induced structural modification, its mechanisms, and applications in glassy optical materials // Optical Society of America. 2011. Vol. 1. Iss.5. P. 921-935.
10. Sato M., Honma T., Benino Y., Komatsu T. Line patterning of $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ crystals in borate glasses by transition metal atom heat processing // Journal of Solid State Chemistry. 2007. Iss.180. P. 2541-2549.

11. Сигаев В.Н., Алиева Е.А., Лотарев С.В., Лепехин Н.М., Присеко Ю.С., Расстанаев А.В. Локальная кристаллизация стекла системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ под действием лазерного излучения // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. №1. С. 14-23.
12. Gupta P., Jain H., Williams D.B. Creation of tailored features by laser heating of $\text{Nd}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{BGeO}_5$ glass // Optical Materials. 2006. Vol. 29. P. 355-359.
13. Stone A., Sakakura M., Shimotsuma Y., Stone G., Gupta P., Miura K., Hirao K., Dierolf V., Jain H. Directionally controlled 3D ferroelectric single crystal growth in LaBGeO_5 glass by femtosecond laser irradiation // Optical Society of America. 2009. Vol. 17 Iss. 25. P. 23284 - 23289.
14. Nagamine K., Hirose K., Honma T., Komatsu T. Lithium ion conductive glass-ceramics with $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and YAG laser-induced local crystallization in lithium iron phosphate glasses // Solid State Ionics. 2008. Vol. 179. P. 508-515.
15. Torchia G.A., Mendez C., Roso L., Tocho J.O. Optical spectroscopy in channel waveguides made in Nd:YAG crystals by femtosecond laser writing // Journal of Luminescence. 2008. Vol. 128. P. 754-756.
16. Cantelar E., Jaque D., Lifante G. Waveguide lasers based on dielectric materials // Optical Materials. 2012. Vol. 34. P. 555-571.
17. Yonesaki Y., Miura K., Araki R., Fujita K., Hirao K. Space-selective precipitation of non-linear optical crystals inside silicate glasses using near-infrared femtosecond laser // Journal of non-crystalline solids. 2005. Vol. 351. Iss. 10. P. 885-892.
18. Ehart D. Structure, properties and applications of borate glasses // Glass technology. 2000. Vol. 41. Iss. 6. P. 182-185.
19. Zhong M. J., Han Y. M., Liu L. P., Zhou P., Du Y. Y., Guo Q. T., Dai Y. Crystallization of $21.25\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-63.75MoO}_3\text{-15B}_2\text{O}_3$ glass induced by femtosecond laser at the repetition rate of 250kHz // Applied Surface Science. 2010. Vol. 257. Iss. 4. P. 1185-1188.

20. Miura K. K., Qiu J., Mitsuyu T., Hirao K. Space-selective growth of frequency-conversion crystals in glasses with ultrashort infrared laser pulses // *Optics letters*. 2000. Vol. 25. Iss. 6. P. 408-410.
21. Almeida J. M. P., De Boni L., Avansi W., Ribeiro C., Longo E., Hernandez A. C., Mendonca C. R. Generation of copper nanoparticles induced by fs-laser irradiation in borosilicate glass // *Optics express*. 2012. Vol. 20. Iss. 14. - P. 15106-15113.
22. Teng Y., Qian B., Jiang N., Liu Y., Luo F., Ye S., Qiu J. Light and heat driven precipitation of copper nanoparticles inside Cu²⁺-doped borate glasses // *Chemical Physics Letters*. 2010. Vol. 485. Iss. 1. P. 91-94.
23. Qiu J., Jiang X., Zhu C., Shirai M., Si J., Jiang N., Hirao K. Manipulation of gold nanoparticles inside transparent materials // *Angewandte Chemie International Edition*. 2004. Vol. 43. Iss. 17. P. 2230-2234.
24. Lin G., Luo F., He F., Teng Y., Tan W., Si J., Xu Z. Space-selective precipitation of Ge crystalline patterns in glasses by femtosecond laser irradiation // *Optics letters*. 2011. Vol. 36. Iss. 2. P. 262-264.
25. Cheng Y., Sugioka K., Masuda M., Shihoyama K., Toyoda K., Midorikawa K. Optical gratings embedded in photosensitive glass by photochemical reaction using a femtosecond laser // *Optics express*. 2003. Vol. 11. Iss. 15. P. 1809-1816.
26. Royon A., Petit Y., Papon G., Richardson M., Canioni L. Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents // *Optical Society of America*. 2011. Vol. 1. Iss. 5. P. 886-882.
27. Сигаев В.Н., Алиева Е.А., Лотарев С.В. Локальная кристаллизация стекла системы La₂O₃-B₂O₃-GeO₂ под действием лазерного излучения // *Физ. и хим. стекла*. 2009. Т.35. № 1. С. 14-23.
28. Gupta Pr., Jain H., Williams D. B., Honma T., Benino Y., Komatsu T. Creation of Ferroelectric, Single-Crystal Architecture in Sm_{0.5}La_{0.5}BGeO₅ Glass // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91 [1]. P. 110 - 114.

29. Lotarev S.V., Gelmanova T. O., Priseko Y. S., Paleari A., Sigaev V. N. Local laser-induced crystallization of lanthanum boron germanate glass near LaBGeO₅ composition // Proc. SPIE. 2011. Vol. 8306. P. 830619 - 830628.
30. Sigaev V. N., Stefanovich S. Y., Sarkisov P. D., Lopatina E. V. Stillwellite glass ceramics with ferroelectric properties // Mater. Sci. Eng. B. 1995. Vol. 32 B. P. 17-23.
31. Sigaev V.N., Lopatina E.V., Sarkisov P.D., Stefanovich S.Yu., Molev B.H. Grain-oriented surface crystallization of lanthanum borosilicate and lanthanum borogermanate glasses // Mater. Sci. Eng. B. 1997. Vol. B48. P. 254-260.
32. Sigaev V. N., Lotarev S. V., Orlova E. V. Lanthanum borogermanate glass-based active dielectrics // J. Non-Cryst. Solids. 2007. Vol. 353. P. 1956-1960.
33. Kaminskii A. A., Butashin A. V., Maslyanizin I. A., Mill B. V., Mironov V. S., Rozov S. P., Shigorin V. D. Pure and Nd³⁺-, Pr³⁺-Ion doped trigonal acentric LaBGeO₅ single crystals nonlinear optical properties, raman scattering, spectroscopy, crystal-field analysis, and simulated emission of their activators // Physica status solidi (a). 1991. Vol. 125. Iss. 2. P. 671-696.
34. Kaminskii, A. A., Mill B. V., Butashin A. V. Stimulated emission from Nd³⁺ ions in acentric LaBGeO₅ crystals // Physica status solidi (a). 1990. Vol. 118. Iss. 1. P. K59-K64.
35. Каминский А. А., Милль Б. В., Белоконева Е. Л., Буташин А. В. Выращивание, структура и спектроскопия кристаллов борогерманата лантана LaBGeO₅ // Известия Академии наук СССР.: Неорганические материалы. 1990. Т. 26. С. 1105.
36. Белоконева Е.Л., Милль Б.В., Буташин А.В., Каминский А.А.. Полиморфизм соединений LnBGeO₅ // Неорганические материалы. 1991. Т. 27. №8. С. 13-19.
37. Стефанович С. Ю., Милль Б. В., Буташин А. В. Сегнетоэлектричество и фазовые переходы в стилвеллите LaBGeO₅ // Кристаллография. 1992. Т. 37. №. 4. С. 965-970.

38. Demaske B. J., Chernatynskiy A., Phillpot S. R. First-principles investigation of ferroelectricity in LaBGeO₅ // Journal of Physics: Condensed Matter. 2016. Vo. 28. Iss. 16. P. 165901.
39. Hrubá I., Kamba S., Petzelt J., Gregora I., Zikmund Z., Ivannikov D., Strukov B. Optical Phonons and Ferroelectric Phase Transition in the LaBGeO₅ Crystal // Physica Status Solidi B Basic Research. 1999. Vol. 214. P. 423-440.
40. Strukov B. A., Ragula E. P., Stefanovich S. Y., Shnidshtein I. V., Arkhangel'skaya S. V., Onodera A. Ferroelectric phase transition in LaBSiO₅ crystals from results of thermal and dielectric measurements // Physics of the Solid State. 1998. Vol. 40. Iss. 7. P. 1193-1195.
41. Каминский А. А. Новые возможности возбуждения генерации стимулированного излучения активированных лазерных кристаллов // Квантовая электроника. 1993. Т. 20. №. 6. С. 532-534.
42. Jaque D., Capmany J., Luo Z. D., Solé J. G. Optical bands and energy levels of Nd³⁺ ion in the YAl₃(BO₃)₄ nonlinear crystal // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. Vol. 44. P. 9715.
43. Capmany J., Jaque D., Garcia Sole J., Kaminskii A. A. Continuous wave laser radiation at 524 nm from a self-frequency-doubled laser of LaBGeO₅: Nd³⁺ // Applied physics letters. 1998. Vol. 72. P. 531.
44. Nikogosyan D. N. Nonlinear optical crystals: a complete survey. - Springer Science & Business Media, 2006. P. 430.
45. Capmany J., Garcia Sole J. Second harmonic generation in LaBGeO₅: Nd³⁺ // Applied physics letters. 1997. Vol. 70. P. 2517-2519.
46. Capmany J., Bausa L. E., Garci J., Moncorge R., Butashin A. V., Mill B. V., Kaminskii A. A. Fluorescence and 1.06 - 0.53 μm second harmonic generation in Nd³⁺ doped LaBGeO₅ // Journal of luminescence. 1994. Vol. 60. P. 78-80.
47. Shoji I., Kondo T., Kitamoto A., Shirane M., Ito R. Absolute scale of second-order nonlinear-optical coefficients // JOSA B. 1997. Vol. 14. Iss. 9. P. 2268-2294.

48. Milov E. V., Strukov B. A. Pyroelectric effect and spontaneous polarization in high-temperature ferroelectric LaBGeO₅ (LBGO) // *Physics of the Solid State*. 2001. Vol. 43. Iss. 3. P. 513-516.
49. Onodera A., Strukov B., Belov A. Thermal and dielectric properties of a new ferroelectric LaBGeO₅ // *Journal of the Physical Society of Japan*. 1993. Vol. 62. Iss. 12. P. 4311-4315.
50. Stefanovich S. Y., Mill B. V., Butashin A. V. Ferroelectricity and phase transitions in stillwellite LaBGeO₅ // *Soviet physics. Crystallography*. 1992. Vol. 37. Iss. 4. P. 513-515.
51. Каминский А. А., Багаев С.Н., Буташин А. В., Вердун Г.Р., Коешнер В., Милль Б. В., Новые материалы на основе соединений LaBGeO₅-Nd³⁺ для твердотельных лазеров с диодно-лазерной накачкой // *Доклады академии наук*. 1993. Т. 329. №. 2. С. 169-170.
52. Sigaev V. N., Stefanovich S. Y., Sarkisov P. D., Lopatina E. V. Stillwellite glass ceramics with ferroelectric properties // *Mater. Sci. Eng.,B*. 1995. Vol. 32 B. P. 17-23.
53. Takahashi Y., Benino Y., Fujiwara T., Komatsu T. Second harmonic generation in transparent surface crystallized glasses with stillwellite-type LaBGeO₅ // *J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 89. P. 5282-5287.
54. Sigaev V. N., Stefanovich S. Y., Sarkisov P. D., Lopatina E. V. Lanthanum Borogermanate Glasses and Crystallization of Stillwellite LaBGeO₅: I. Specific Features of Synthesis and Physicochemical Properties of Glass // *Glass Physics and Chemistry*. 1994. Vol. 20. Iss. 5. P. 392-397.
55. Takahashi Y., Iwasaki A., Benino Y., Fujiwara T., Komatsu T. Ferroelectric Properties and Second Harmonic Intensities of Stillwellite-Type (La,Ln)BGeO₅ Crystallized Glasses // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 41. P. 3771-3777.
56. Takahashi Y., Benino Y., Dimitrov V.V., Komatsu T. Transparent optical nonlinear crystallized glasses with ferroelectric LaBGeO₅ // *Phys. Chem. Glasses*. 2000. Vol. 41. Iss. 56. P. 225-228.

57. Takahashi Y., Benino Y., Fujiwara T., Komatsu T. Second-order optical nonlinearity of LaBGeO₅, LiBGeO₄ and Ba₂TiGe₂O₈ crystals in corresponding crystallized glasses // Jpn. J. Appl. Phys. 2002. Vol. 41. Iss. 12B. P. L1455-L1458.

58. Сигаев В. Н., Лопатина Е. В., Саркисов П. Д., Стефанович С. Ю., Молев В. И. Сегнетопирозэлектрическая текстура на основе стеклокристаллических материалов, содержащих стилвеллитоподобную фазу LaBGeO₅ // Физика и химия стекла. 1996. Т. 22. №. 2. С. 153-163.

59. Kaminskii A. A., Becker P., Bohatý L. et al. Nonlinear ($\chi^{(2)}+\chi^{(3)}$) Effects in Novel Borate Crystal LiGeBO₄ under Picosecond Laser Excitation: High-Order Stokes and Anti-Stokes Generation and Self-Sum-Frequency Mixing // Laser Phys. 2003. Vol. 13. Iss. 11. P. 1385-1398.

60. Fejer M. M., Magel G. A., Jundt D. H., Byer R. L. Quasi-phase-matched second harmonic generation: tuning and tolerances // Quantum Electronics, IEEE Journal of. 1992. Vol. 28. Iss. 11. P. 2631-2654.

61. Baudrier-Raybaut M., Haidar R., Kupecek P., Lemasson P., Rosencher E. Random quasi-phase-matching in bulk polycrystalline isotropic nonlinear materials // Nature. 2004. Vol. 432. Iss. 7015. P. 374-376.

62. Vangheluwe M., Petit, Y., Marquestaut N., Corcoran A., Fargin E., Vallée R., Canioni L. Nanoparticle generation inside Ag-doped LBG glass by femtosecond laser irradiation // Optical Materials Express. 2016. Vol. 6. Iss. 3. P. 743-748.

63. Califano V. V., Champagnon B., Vouagner D., Fanelli E., Pernice P., Sigaev V. N., Zakharkin D. A. DC poled lanthanum boron germanate glasses: Raman study of the poling mechanism // Physics and chemistry of glasses. 2005. Vol. 46. Iss. 2. P. 194-196.

64. Rulmont A., Tarte P., Winand J. M. Vibrational spectrum of crystalline and glassy LiBGeO₄: structural analogies with BaSO₄ // J. Mater. Sci. Lett. 1987. Vol. 6. P. 659-662.

65. Takahashi Y., Benino Y., Fujiwara T. et al. New Transparent Crystallized Glasses with Optical Nonlinear LiBGeO₄ Crystals // J. Jpn. Ceram. Soc. 2002. Vol. 110. Iss. 1. P. 22-26.

66. Błaszczak K., Adamczyk A., Wędzikowska M., Rokita M. Infrared studies of devitrification $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 2\text{GeO}_2$ glass // *Journal of Molecular Structure*. 2004. Vol. 704. P. 275-279.
67. Yoshimura T., Fukunaga J., Ihara M. Properties and Structure of Glasses in the System $\text{Li}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ // *Journal of the Ceramic Association, Japan*. 1971. Vol. 79. Iss 915. P. 428-434.
68. El-Egili K., Doweidar H. Density and DC conductivity of $\text{Li}_2\text{O}\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ and $\text{Li}_2\text{O}\text{-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses // *Physics and Chemistry of Glasses. European Journal of Glass Science and Technology Part B*. 1998. Vol. 39. Iss 6. P. 332-337.
69. Błaszczak K., Jelonek W., Adamczyk A. Infrared studies of glasses in the $\text{Li}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2(\text{SiO}_2)$ systems // *Journal of Molecular Structure*. 1999. Vol. 511-512. P. 163-166.
70. Parise J.B., Gier T.E. Hydrothermal syntheses and structural refinements of single crystal LiBGeO_4 and LiBSiO_4 // *Chem. Mater*. 1992. Vol. 4. P. 1065
71. Lewis M. H. *Glasses and Glass-Ceramics* // London: Chapman and Hall, 1989. P. 378.
72. Liebertz J. Crystal growth from melts of high viscosity // *Prog. Crystal Growth and Charact.* 1983. Vol. 6. P. 361-369.
73. Righini G. C., Chiappini A. Glass optical waveguides: a review of fabrication techniques // *Optical Engineering*. 2014. Vol. 53. Iss. 7. P. 071819-071819.
74. Mazzoldi P., Carturan S., Quaranta A., Sada C., Sglavo V. M. Ion exchange process: History, evolution and applications // *Riv. Nuovo Cimento*. 2013. Vol. 36. Iss. 9. P. 397-460.
75. Ramaswamy R. V., Srivastava R. Ion-exchanged glass waveguides: a review // *Journal of Lightwave Technology*. 1988. Vol. 6. Iss. 6. P. 984-1000.
76. Righini G. C., Pelli S. Ion exchange in glass: a mature technology for photonic devices // *International Symposium on Optical Science and Technology. International Society for Optics and Photonics*, 2001. P. 93-99.

77. Tervonen A., West B. R., Honkanen S. Ion-exchanged glass waveguide technology: a review // *Optical Engineering*. 2011. Vol. 50. Iss. 7. P. 071107-071107-15.

78. Sanford N. A., Malone K. J., Larson D. R. Integrated-optic laser fabricated by field-assisted ion exchange in neodymium-doped soda-lime-silicate glass // *Optics letters*. 1990. Vol. 15. Iss. 7. P. 366-368.

79. Buchold B., Voges E. Polarisation insensitive arrayed-waveguide grating multiplexers with ion-exchanged waveguides in glass // *Electronics Letters*. 1996. Vol. 32. Iss. 24. P. 2248-2250.

80. Camy P., Roman J. E., Willems F. W., Hempstead M., Van Der Plaats J. C., Prel C., Lerminiaux C. Ion-exchanged planar lossless splitter at 1.5 μm // *Electron. Lett.* 1996. Vol. 32. Iss. 4. P. 321-322.

81. Barbier D., Rattay M., Saint Andre F., Clauss G., Trouillon M., Kevorkian A., Murphy E. Amplifying four-wavelength combiner, based on erbium/ytterbium-doped waveguide amplifiers and integrated splitters // *IEEE Photonics technology letters*. 1997. Vol. 9. Iss. 3. P. 315-317.

82. Geraghty D. F., Provenzano D., Morrell M. M., Honkanen S., Yariv A., Peyghambarian N. Ion-exchanged waveguide add/drop filter. *Symposium on Integrated Optics*. International Society for Optics and Photonics, 2001. P. 85-90.

83. Veasey D. L., Funk D. S., Sanford N. A., Hayden J. S. Arrays of distributed-Bragg-reflector waveguide lasers at 1536 nm in Yb/Er codoped phosphate glass // *Applied Physics Letters*. 1999. Vol. 74. Iss. 6. P. 789-791.

84. Madasamy P., Conti G. N., Poyhonen P., Hu Y., Morrell M. M., Geraghty D. F., Peyghambarian N. Waveguide distributed Bragg reflector laser arrays in erbium doped glass made by dry Ag film ion exchange // *Optical Engineering*. 2002. Vol. 41. Iss. 5. P. 1084-1086.

85. Sugimoto N., Ohishi Y., Katoh Y., Tate A., Shimokozono M., Sudo S. A ytterbium-and neodymium-co-doped yttrium aluminum garnet-buried channel waveguide laser pumped at 0.81 μm // *Applied physics letters*. 1995. Vol. 67. Iss. 5. P. 582-584.

86. Veasey D. L., Funk D. S., Peters P. M., Sanford N. A., Obarski G. E., Fontaine N., Hayden J. S. Yb/Er-codoped and Yb-doped waveguide lasers in phosphate glass // *Journal of non-crystalline solids*. 2000. Vol. 263. P. 369-381.

87. Pelli S., Brenci M., Calzolari R., Quercioli F., Tiribilli B., Vassalli M., Righini G. C. Confocal luminescence microscopy characterization of optical waveguides produced by ion beam irradiation on LiF // *Integrated Optoelectronics Devices*. International Society for Optics and Photonics, 2003. P. 13-20.

88. Chen F., Wang X. L., Wang K. M. Development of ion-implanted optical waveguides in optical materials: A review // *Optical materials*. 2007. Vol. 29. Iss. 11. P. 1523-1542.

89. Bányász I., Berneschi S., Fried M., Lohner T., Conti G. N., Righini G. C., Zolnai Z. M-line spectroscopic, spectroscopic ellipsometric and microscopic measurements of optical waveguides fabricated by MeV-energy N⁺ ion irradiation for telecom applications // *Thin Solid Films*. 2013. Vol. 541. P. 3-8.

90. Polman A., Lidgard A., Jacobson D. C., Becker P. C., Kistler R. C., Blonder G. E., Poate J. M. 1.54 μm room - temperature luminescence of MeV erbium-implanted silica glass // *Applied physics letters*. 1990. Vol. 57. Iss. 26. P. 2859-2861.

91. Van den Hoven G. N., Koper R. J. I. M., Polman A., Van Dam C., Van Uffelen J. W. M., Smit M. K. Net optical gain at 1.53 μm in Er-doped Al₂O₃ waveguides on silicon // *Applied Physics Letters*. 1996. Vol. 68. Iss. 14. P. 1886-1888.

92. Meneghini C., Viens J. F., Villeneuve A., Knystautas E. J., Duguay M. A., Richardson K. A. Luminescence from neodymium-ion-implanted As₂S₃ waveguides // *JOSA B*. 1998. Vol. 15. Iss. 4. P. 1305-1308.

93. Stepanov A.L. Nonlinear optical properties of implanted metal nanoparticles in various transparent matrixes: a review // *Rev. Adv. Mater. Sci*. 2011. Vol. 27. Iss. 2. P. 115-145.

94. P. D. Townsend, P. D., Chandler P. J., Zhang L. Optical effects of ion implantation. Cambridge University Press, 2006. Vol. 13.

95. Nastasi M. A., Mayer J. W. Ion implantation and synthesis of materials. Berlin : Springer, 2006. – T. 80.
96. Fei X., Fan S. Q., Tian J., Wang Y. Synthesis of UV-writing fluorinated polymer for organic optical waveguide // *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publications, 2013. Vol. 690. P. 1604-1608.
97. Gallo K., Gawith C. B., Wellington I. T., Mailis S., Eason R. W., Smith P. G., Kostritskii S. M. Ultraviolet writing of channel waveguides in proton-exchanged LiNbO₃ // *Journal of applied physics*. 2007. Vol. 101. Iss. 014110. P. 1-3.
98. Sheridan A. K., Gawith C. B. E., Emmerson G. D., Milton J. A., Smith P. G. R., Wilkinson J. S. Channel waveguides in ion-exchanged pyrex by direct UV writing // *Optics communications*. 2004. Vol. 242. Iss. 1. P. 109-114.
99. Svalgaard M., Poulsen C. V., Bjarklev A., Poulsen O. Direct UV writing of buried singlemode channel waveguides in Ge-doped silica films // *Electronics Letters*. 1994. Vol. 30. Iss. 17. P. 1401-1403.
100. Svalgaard M. Direct writing of planar waveguide power splitters and directional couplers using a focused ultraviolet laser beam // *Electronics Letters*. 1997. Vol. 33. Iss. 20. P. 1694-1695.
101. Milanese D., Fu A., Contardi C., Taylor E. R. M., Ferraris M. Photosensitivity and directly UV written waveguides in an ion exchangeable bulk oxide glass // *Optical Materials*. 2001. Vol. 18. Iss. 3. P. 295-300.
102. Contardi C., Taylor E. R., Fu A. Study of UV-written channels in lead silicate glasses // *Journal of non-crystalline solids*. 2001. Vol. 291. Iss. 1. P. 113-120.
103. Ebendorff-Heidepriem H. Laser writing of waveguides in photosensitive glasses // *Optical Materials*. 2004. Vol. 25. Iss. 2. P. 109-115.
104. Conti G., Berneschi S., Brenci M., Pelli S., Sebastiani S., Righini G. C., Ferrari M. UV photoimprinting of channel waveguides on active SiO₂-GeO₂ sputtered thin films // *Applied physics letters*. 2006. Vol. 89. Iss. 12. P. 121102.
105. Berneschi S., Bhaktha S. N. B., Chiappini A., Chiasera A., Ferrari M., Kinowski C., Conti G. N. Highly photorefractive Eu³⁺ activated sol-gel SiO₂-SnO₂ thin

film waveguides // OPTO. International Society for Optics and Photonics, 2010. P. 76040Z-76040Z-6.

106. Emmerson G. D., Gawith C. B. E., Watts S. P., Williams R. B., Smith P. G. R., McMeekin S. G., Laming R. I. All-UV-written integrated planar Bragg gratings and channel waveguides through single-step direct grating writing // IEE Proceedings-Optoelectronics. 2004. Vol. 151. Iss. 2. P. 119-122.

107. Sebastiani S., Conti G. N., Pelli S., Righini G., Chiasera A., Ferrari M., Tosello C. Characterization of a highly photorefractive RF-sputtered SiO₂-GeO₂ waveguide // Optics express. 2005. Vol. 13. Iss. 5. P. 1696-1701.

108. Sima C., Gates J. C., Rogers H. L., Snow B. D., Holmes C., Zervas M. N., Smith P. G. R. All-optical signal processing using planar Bragg gratings // Photonics and Optoelectronics Meetings. International Society for Optics and Photonics. 2011. P. 833309-833309-5.

109. Poulsen M. R., Borel P. I., Fage-Pedersen J., Kristensen M., Povlsen J. H., Rottwitt K., Svendsen W. Advances in silica-based integrated optics // Optical Engineering. 2003. Vol. 42. Iss. 10. P. 2821-2834.

110. Emmerson G. D., Watts S. P., Gawith C. B. E., Albanis V., Ibsen M., Williams R. B., Smith P. G. R. Fabrication of directly UV-written channel waveguides with simultaneously defined integral Bragg gratings // Electronics Letters. 2002. Vol. 38. Iss. 24. P. 1.

111. S. Watts, Bragg gratings: optical microchip sensors // Nature Photonics. 2010. Vol. 4. Iss. 7. P. 433-434.

112. Osellame R., Cerullo G., Ramponi R. Femtosecond Laser Micromachining: Photonic and Microfluidic Devices in Transparent Materials. Springer Science & Business Media, 2012. Vol. 123.

113. Sugioka K., Hanada Y., Midorikawa K. Three-dimensional femtosecond laser micromachining of photosensitive glass for biomicrochips // Laser & Photonics Reviews. 2010. Vol. 4. Iss. 3. P. 386-400.

114. Osellameetal R., Hoekstra H. J., Cerullo G., Pollnau M. Femtosecond laser microstructuring: an enabling tool for optofluidic lab-on-chips // *Laser & Photonics Reviews*. 2011. Vol. 5. Iss. 3. P. 442-463.
115. Osellame R., Vázquez R. M., Ramponi R., Cerullo G. Integrating optical sensing into lab-on-a-chip systems // *SPIE Newsroom*. 2009.
116. Osellame R., Hoekstra H. J., Cerullo G., Pollnau M. Femtosecond laser microstructuring: an enabling tool for optofluidic lab- on- chips // *Laser & Photonics Reviews*. 2011. Vol. 5. Iss. 3. P. 442-463.
117. Cheng C., Jia Y., de Aldana J. R. V., Tan Y., Chen F. Hybrid waveguiding structure in LiTaO₃ crystal fabricated by direct femtosecond laser writing // *Optical Materials*. 2016. Vol. 51. P. 190-193.
118. Nandi P., Jose G., Jayakrishnan C., Debbarma S., Chalapathi K., Alti K., Mathur D. Femtosecond laser written channel waveguides in tellurite glass // *Optics express*. 2006. Vol. 14. Iss. 25. P. 12145-12150.
119. Y. Nasu, M. Kohtoku, and Y. Hibino. Low-loss waveguides written with a femtosecond laser for flexible interconnection in a planar light-wave circuit // *Optics letters*. 2005. Vol. 30. Iss. 7. P. 723-725.
120. Lapointe J., Ledemi Y., Loranger S., Iezzi V. L., de Lima Filho E. S., Parent F., Kashyap R. Fabrication of ultrafast laser written low-loss waveguides in flexible As₂S₃ chalcogenide glass tape // *Optics letters*. 2016. Vol. 41. Iss. 2. P. 203-206.
121. Marshall G. D. Dekker P., Ams M., Piper J. A., Withford M. J Directly written monolithic waveguide laser incorporating a distributed feedback waveguide-Bragg grating // *Optics letters*. 2008. Vol. 33. Iss. 9. P. 956-958.
122. Wang J., He B., Dai S., Zhu J., Wei Z. Waveguide in Tm³⁺-doped chalcogenide glass fabricated by femtosecond laser direct writing // *IEEE Photonics Technology Letters*. 2015. Vol. 27. Iss. 3. P. 237-240.
123. Eaton S.M., Cerullo G., Osellame R. Fundamentals of femtosecond laser modification of bulk dielectrics // *Femtosecond Laser Micromachining*. Springer Berlin Heidelberg, 2012. P. 3-18.

124. Siegel J., Fernández-Navarro J. M., Garcia-Navarro A., Diez-Blanco V., Sanz O., Solis J., Armengol J. Waveguide structures in heavy metal oxide glass written with femtosecond laser pulses above the critical self-focusing threshold // *Applied Physics Letters*. 2005. Vol. 86. Iss. 12. P. 121109.
125. Sudrie L., Franco M., Prade B., Mysyrowicz A. Writing of permanent birefringent microlayers in bulk fused silica with femtosecond laser pulses // *Optics Communications*. 1999. Vol. 171. Iss. 4. P. 279-284.
126. Cheng G., Mishchik K., Mauclair C., Audouard E., Stoian, R. Ultrafast laser photoinscription of polarization sensitive devices in bulk silica glass // *Optics express*. 2009. Vol. 17. Iss. 12. P. 9515-9525.
127. Chayapiwut N., Honma T., Benino Y., Fujiwara T., Komatsu T. Synthesis of Sm³⁺-doped strontium barium niobate crystals in glass by samarium atom heat processing // *Journal of Solid State Chemistry*. 2005. Vol. 178. Iss. 11. P. 3507-3513.
128. Sato R., Benino Y., Fujiwara T., Komatsu T. YAG laser-induced crystalline dot patterning in samarium tellurite glasses // *Journal of non-crystalline solids*. 2001. Vol. 289. Iss. 1. P. 228-232.
129. Komatsu T., Ihara R., Honma T., Benino Y., Sato R., Kim H. G., Fujiwara T. Patterning of non-linear optical crystals in glass by laser-induced crystallization // *Journal of the American Ceramic Society*. 2007. Vol. 90. Iss. 3. P. 699-705.
130. Optical component and method for its production: пат. US 8201421 B2, USA № 12/222,509; заявл. 11.08.2008; опубли. 19.06.2012.
131. Glezer E. N., Milosavljevic M., Huang L., Finlay R. J., Her T. H., Callan J. P., Mazur E. Three-dimensional optical storage inside transparent materials // *Optics Letters*. 1996. Vol. 21. Iss. 24. P. 2023-2025.
132. Watanabe M., Juodkazis S., Sun H. B., Matsuo S., Misawa H., Miwa M., Kaneko R. Transmission and photoluminescence images of three-dimensional memory in vitreous silica // *Applied physics letters*. 1999. Vol. 74. Iss. 26. P. 3957-3959.
133. Graf R., Fernandez A., Dubov M., Brueckner H. J., Chichkov B. N., Apolonski A. Pearl-chain waveguides written at megahertz repetition rate // *Applied Physics B*. 2007. Vol. 87. Iss. 1. P. 21-27.

134. Reichman W. J. Understanding how femtosecond laser waveguide fabrication in glasses works. Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy. 2006. P. 121.
135. Miura K., Shimizu M., Sakakura M., Kurita T., Shimotsuma Y., Hirao K. Formation mechanism and applications of laser induced elemental distribution in glasses // Session 1A1 Fiber, Optics and Photonics, Laser. PIERS Proceedings. 2012. P. 18-23.
136. Eaton S., Zhang H., Herman P., Yoshino F., Shah L., Bovatsek J., Arai A. Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate // Optics Express. 2005. Vol. 13. Iss. 12. P. 4708-4716.
137. Gattass R.R., Mazur E. Fluorescence and Raman studies of micro-machined glasses exposed to femtosecond pulses at variable repetition rate // GOMD/ISNOG. 2004.
138. Ledemi Y., Bérubé, J. P., Vallée R., Messaddeq Y. Refractive index modification in fluoro-borate glasses containing WO₃ induced by femtosecond laser // Journal of Non-Crystalline Solids. 2014. Vol. 385. P. 153-159.
139. Schaffer C. B., Brodeur A., García J. F., Mazur E. Micromachining bulk glass by use of femtosecond laser pulses with nanojoule energy // Optics letters. 2001. Vol. 26. Iss. 2. P. 93-95.
140. Thomas S., Fernandez T. T., Solis J., Biju P. R., Unnikrishnan N. V. Optical channel waveguides written by high repetition rate femtosecond laser irradiation in Li-Zn fluoroborate glass // arXiv preprint arXiv:1503.01927. 2015.
141. Schaefer D., Schnitzler D., Kelbassa I. Fundamental processes of refractive index modifications during femtosecond laser waveguide writing // Proc. of SPIE. 2013. Vol. 8613. P. 861301-861307.
142. Sakakura M., Shimizu M., Shimotsuma Y., Miura K., Hirao K. Temperature distribution and modification mechanism inside glass with heat accumulation during 250 kHz irradiation of femtosecond laser pulses // Applied Physics Letters. 2008. Vol. 93. Iss. 23. P. 231112-231115.

143. Stone A., Sakakura M., Shimotsuma Y., Stone G., Gupta P., Miura K., Hirao K., Dierolf V., Jain H. Formation of ferroelectric single-crystal architectures in LaBGeO₅ glass by femtosecond vs. continuous-wave lasers // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2010. Vol. 356. P. 3059–3065.

144. Stalmashonak A., Seifert G., Graener H. Optical three-dimensional shape analysis of metallic nanoparticles after laser-induced deformation // *Optics letters*. 2007. Vol. 32. Iss. 21. P. 3215-3217.

145. Zambon V., Forest R., McCarthy N., Piché M. Inscription of optical waveguides with ultrafast Bessel beams // *Photonic Applications Systems Technologies Conference*. Optical Society of America. 2007. P. JThD93.

146. Способ изготовления одномодового светопроводящего канала: пат. 2150135 Рос. Федерация. № 99112411/28; заявл. 07.06.1999; опубл. 27.05.2000.

147. Okhrimchuk A. G., Mezentsev V. K., Schmitz H., Dubov M., Bennion I. Cascaded nonlinear absorption of femtosecond laser pulses in dielectrics // *Laser physics*. 2009. Vol. 19. Iss. 7. P. 1415-1422.

148. Stone A., Jain H., Dierolf V., Sakakura M., Shimotsuma Y., Miura K., Hirao K. Multilayer aberration correction for depth-independent three-dimensional crystal growth in glass by femtosecond laser heating // *JOSA B*. 2013. Vol. 30. Iss. 5. P. 1234-1240.

149. Osellame R., Taccheo S., Marangoni M., Ramponi R., Laporta P., Polli D., Cerullo G. Femtosecond writing of active optical waveguides with astigmatically shaped beams // *JOSA B*. 2003. Vol. 20. Iss. 7. P. 1559-1567.

150. Ams M., Marshall G. D., Spence D. J., Withford M. J. Slit beam shaping method for femtosecond laser direct-write fabrication of symmetric waveguides in bulk glasses // *Optics express*. 2005. Vol. 13. Iss. 15. P. 5676-5681.

151. Thomson R. R., Bockelt A. S., Ramsay E., Beecher S., Greenaway A. H., Kar A. K., Reid D. T. Shaping ultrafast laser inscribed optical waveguides using a deformable mirror // *Optics express*. 2008. Vol. 16. Iss. 17. P. 12786-12793.

152. Okhrimchuk A., Mezentsev V., Shestakov A., Bennion I. Low loss depressed cladding waveguide inscribed in YAG: Nd single crystal by femtosecond laser pulses // *Optics express*. 2012. Vol. 20. Iss. 4. P. 3832-3843.
153. Ródenas A., Maestro L. M., Ramírez M. O., Torchia G. A., Roso L., Chen F., Jaque D. Anisotropic lattice changes in femtosecond laser inscribed Nd³⁺: MgO: LiNbO₃ optical waveguides // *Journal of Applied Physics*. 2009. Vol. 106. Iss. 1. P. 13110.
154. Benayas A., Silva W. F., Jacinto C., Cantelar E., Lamela J., Jaque F., Jaque D. Thermally resistant waveguides fabricated in Nd: YAG ceramics by crossing femtosecond damage filaments // *Optics letters*. 2010. Vol. 35. Iss. 3. P. 330-332.
155. В.Ю. Водзинский и др. Оптические свойства твердых тел вблизи края собственной полосы поглощения: Метод. указания к лаб. работе для студентов специальности 200.100 / НГТУ Н. Новгород, 2008. 15 с.
156. Kitamura R., Pilon L., Jonasz M. Optical constants of silica glass from extreme ultraviolet to far infrared at near room temperature // *Applied optics*. 2007. Vol. 46. Iss. 33. P. 8118-8133.
157. Pellegrino J., Galligan J. M. Photoplasticity and fracture in HgCdTe // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1985. Vol. 3. Iss. 1. P. 160-162.
158. Ams M., Marshall G. D., Dekker P., Dubov M., Mezentsev V. K., Bennion I., Withford M. J. Investigation of ultrafast laser-photonic material interactions: challenges for directly written glass photonics // *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. 2008. Vol. 14. Iss. 5. P. 1370-1381.
159. Schaffer C. B., Brodeur A., Mazur, E. Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses // *Measurement Science and Technology*. 2001. Vol. 12. Iss. 11. P. 1784.
160. Stuart B. C., Feit M. D., Herman S., Rubenchik A. M., Shore B. W., Perry M. D. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics // *Physical review B*. 1996. Vol. 53. Iss. 4. P. 1749.

161. Mao S. S., Quéré F., Guizard S., Mao X., Russo R. E., Petite G., Martin P. Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics // *Applied Physics A*. 2004. Vol. 79. Iss. 7. P. 1695-1709.
162. Royon A., Petit Y., Papon G., Richardson M., Canioni L. Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents [Invited] // *Optical Materials Express*. 2011. Vol. 1. Iss. 5. P. 866-882.
163. Deepak K. L. N., Rao D. N. Comparative study of defect formation in femtosecond laser irradiated polymers and crystalline media // *Photonics and Optoelectronics*. 2013
164. Яковлев Е.Б., Шандыбина Г.Д. Взаимодействие лазерного излучения с веществом (силовая оптика). Конспект лекций. Часть I. Поглощение лазерного излучения в веществе. Под общей редакцией В.П. Вейко // СПб: СПб НИУ ИТМО. 2011. 146 с.
165. Делоне Н.Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом: Курс лекций: Учеб. руководство. // М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989. 280 с.
166. Булгакова Н. М., Стоян Р., Розенфельд А. Лазерно-индуцированная модификация прозрачных кристаллов и стекол // *Квантовая электроника*. 2010. Т. 40. №. 11. С. 966-985.
167. Делоне Н.Б., Крайнов В.П. Туннельная и надбарьерная ионизация атомов и ионов в поле лазерного излучения // *Успехи физ. наук*. 1998. Т. 168. №5.
168. Keldysh L. V. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave // *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz*. 1964. Vol. 47.
169. Kruger J., Kautek W. The femtosecond pulse laser: a new tool for micromachining // *Laser physics*. 1999. Vol. 9. Iss. 1. P. 30-40.
170. Juodkazis S., Nishimura K., Tanaka S., Misawa H., Gamaly E. G., Luther-Davies B., Tikhonchuk V. T Laser-induced microexplosion confined in the bulk of a sapphire crystal: evidence of multimegabar pressures // *Physical review letters*. 2006. Vol. 96. Iss. 16. P. 166101.
171. A. K. Varshneya, *Fundamentals of inorganic glasses*, Academic Press. 1993. P. 132.

172. Tamman G. The glassy state // Leopold Voss, Leipzig. 1933. P. 123.
173. Komatsu, T. Design and control of crystallization in oxide glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2015. Vol. 428. P. 156-175.
174. Richter S., Hashimoto F., Zimmermann F., Ozeki Y., Itoh K., Tünnermann, A., Nolte S. Spatial and temporal temperature distribution of ultrashort pulse induced heat accumulation in glass // SPIE LASE. International Society for Optics and Photonics. 2015. P. 935515-935515-8.
175. Bulgakova N. M., Zhukov V. P., Meshcheryakov Y. P. Theoretical treatments of ultrashort pulse laser processing of transparent materials: toward understanding the volume nanograting formation and “quill” writing effect // Applied Physics B. 2013. Vol. 113. Iss. 3. P. 437-449.
176. Bulgakova N. M., Zhukov V. P., Mirza I., Meshcheryakov Y. P., Tomáščík J., Michálek V., Mocek T. Ultrashort-pulse laser processing of transparent materials: insight from numerical and semi-analytical models // SPIE LASE. International Society for Optics and Photonics, 2016. P. 97350N-97350N-16.
177. Miura K., Qiu J., Inouye H., Mitsuyu T., Hirao K. Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser // Applied Physics Letters. 1997. Vol. 71. Iss. 23. P. 3329-3331.
178. Efimov O. M., Glebov L. B., Richardson K. A., Van Stryland E., Cardinal T., Park S. H., Bruneel J. L. Waveguide writing in chalcogenide glasses by a train of femtosecond laser pulses // Optical Materials. 2001. Vol. 17. Iss. 3. P. 379-386.
179. Thomas S., Fernandez T. T., Solis J., Biju P. R., Unnikrishnan N. V. Optical channel waveguides written by high repetition rate femtosecond laser irradiation in Li-Zn fluoroborate glass // arXiv preprint arXiv:1503.01927. 2015.
180. Homoelle D., Wielandy S., Gaeta A. L., Borrelli N. F., Smith C. Infrared photosensitivity in silica glasses exposed to femtosecond laser pulses // Optics Letters. 1999. Vol. 24. Iss. 18. P. 1311-1313.
181. Streltsov A. M., Borrelli N. F. Fabrication and analysis of a directional coupler written in glass by nanojoule femtosecond laser pulses // Optics Letters. 2001. Vol. 26. Iss. 1. P. 42-43.

182. Minoshima K., Kowalevicz A. M., Hartl I., Ippen E. P., Fujimoto J. G. Photonic device fabrication in glass by use of nonlinear materials processing with a femtosecond laser oscillator // *Optics Letters*. 2001. Vol. 26. Iss. 19. P. 1516-1518.
183. Sikorski Y., Said A. A., Bado P., Maynard R., Florea C., Winick K. A. Optical waveguide amplifier in Nd-doped glass written with near-IR femtosecond laser pulses // *Electronics letters*. 2000. Vol. 36. Iss. 3. P. 226-227.
184. Nolte S., Will M., Burghoff J., Tuennermann, A. Femtosecond waveguide writing: a new avenue to three-dimensional integrated optics // *Applied Physics A*. 2003. Vol. 77. Iss. 1. P. 109-111.
185. Lapointe J., Kashyap R., Li M. J. High quality photonic devices directly written in Gorilla glass using a fs laser // *Workshop on Specialty Optical Fibers and their Applications*. Optical Society of America. 2013. P. W3. 38.
186. Lapointe J., Gagné, M., Li, M. J., Kashyap, R.. Making smart phones smarter with photonics // *Optics express*. 2014. Vol. 22. Iss. 13. P. 15473-15483.
187. Yang W., Corbari C., Kazansky P. G., Sakaguchi K., Carvalho I. C. Low loss photonic components in high index bismuth borate glass by femtosecond laser direct writing // *Optics express*. 2008. Vol. 16. Iss. 20. P. 16215-16226.
188. Madsen C. K., Lenz G., Bruce A. J., Cappuzzo M. A., Gomez L. T., Scotti R. E. Integrated all-pass filters for tunable dispersion and dispersion slope compensation // *IEEE Photonics Technology Letters*. 1999. Vol. 11. Iss. 12. P. 1623-1625.
189. Priem G., Dumon P., Bogaerts W., Van Thourhout D., Morthier G., Baets. Optical bistability and pulsating behaviour in Silicon-On-Insulator ring resonator structures // *Optics express*. 2005. Vol. 13. Iss. 23. P. 9623-9628.
190. Xu Q., Lipson M. All-optical logic based on silicon micro-ring resonators // *Optics express*. 2007. Vol. 15. Iss. 3. P. 924-929.
191. Mottier P., Pouteau P. Solid state optical gyrometer integrated on silicon // *Electronics Letters*. 1997. Vol. 33. Iss. 23. P. 1975-1977.
192. Stone A., Jain H., Dierolf V., Sakakura M., Shimotsuma Y., Miura K., Kashyap R. Direct laser-writing of ferroelectric single-crystal waveguide architectures in glass for 3D integrated optics // *Scientific reports*. 2015. Vol. 5.

193. Zhang M. Y., Nian Q., Shin Y., Cheng G. J. Direct pulsed laser crystallization of nanocrystals for absorbent layers in photovoltaics: Multiphysics simulation and experiment // *Journal of Applied Physics*. 2013. Vol. 113. Iss. 19. P. 193506.
194. Shimotsuma Y. Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 91(24). P. 247405.
195. Canning A. Anatomy of a femtosecond laser processed silica waveguide // *Opt. Mater. Exp.* 2011. Vol. 1. Iss. 5. P. 998-1009.
196. Richter S. Enhanced formation of nanogratings inside fused silica due to the generation of self-trapped excitons induced by femtosecond laser pulses // *SPIE Proc.* 2012. Vol. 8247. P. 82470N.
197. Zhang J., Gecevičius M., Beresna M., Kazansky P. G. 5D data storage by ultrafast laser nanostructuring in glass // *CLEO: Science and Innovations*. Optical Society of America. 2013. P. CTh5D. 9.
198. ГОСТ 27800-93 Глинозем. Метод определения потери массы при прокаливании. М., 1993. 8 с.
199. ГОСТ 11141-84 Детали оптические. Классы чистоты поверхностей. Методы контроля. М., 1984. 23 с.
200. Liao Y., Cheng Y., Liu C., Song J., He F., Shen Y., Sugioka K. Direct laser writing of sub-50 nm nanofluidic channels buried in glass for three-dimensional micro-nanofluidic integration // *Lab on a Chip*. 2013. Vol. 13. Iss. 8. P. 1626-1631.
201. Xu B., Du W. Q., Li J. W., Hu Y. L., Yang L., Zhang C. C., Wu D. High efficiency integration of three-dimensional functional microdevices inside a microfluidic chip by using femtosecond laser multifoci parallel microfabrication // *Scientific reports*. 2016. Vol. 6.
202. Oldenbourg R. Polarization microscopy with the LC-PolScope. 2003. [Электронный ресурс]: URL: <http://www.mbl.edu/cdp/oldenbourg-lab/lc-polscope/> (дата обращения 12.02.2016).
203. Biological Discovery in Woods Hole [Электронный ресурс]: URL: <http://www.mbl.edu/cdp/oldenbourg-lab/lc-polscope/> (дата обращения 12.02.2016).

204. Kuznetsov I., Mukhin I., Silin D., Palashov O. Thermal conductivity measurements using phase-shifting interferometry // *Optical Materials Express*. 2014. Vol. 4. Iss. 10. P. 2204-2208.
205. Barty A. N., Nugent K. A., Paganin D., Roberts A. Quantitative optical phase microscopy // *Optics Letters*. 1998. Vol. 23. Iss. 11. P. 817-819.
206. Curl C. L., Harris T., Harris P. J., Allman B. E., Bellair C. J., Stewart A. G., Delbridge L. M. Quantitative phase microscopy: a new tool for measurement of cell culture growth and confluency in situ // *Pflügers Archiv*. 2004. Vol. 448. Iss. 4. P. 462-468.
207. W. Zachariasen. Atomic arrangement in glass. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1932. Vol. 54. P. 3841.
208. Gupta P., Jain H., Williams D.B., Kanert O., Kuechler R. Structural evolution of LaBGeO₅ transparent ferroelectric nano-composites // *J. Non-Cryst. Solids*. 2004. Vol. 349. P. 291-298.
209. A. Rulmont, P.Tarte. Lanthanide borogermanates LnBGeO₅: synthesis and structural study by X-Ray diffractometry and vibrational spectroscopy // *J. of solid state chemistry*. 1988. Vol. 75. P. 244-250.
210. E. Mansour. Raman spectra and density of Li₂O-B₂O₃-GeO₂ glasses with high Li₂O content // *Physica B*. 2010. Vol. 405. P. 281-286.
211. Кандидов В. П., Шленов С. А., Косарева О. Г. Филаментация мощного фемтосекундного лазерного излучения // *Квантовая электроника*. 2009. Т. 39. №. 3. С. 205-228.
212. Liu W., Kosareva O., Golubtsov I. S., Iwasaki A., Becker A., Kandido, V. P., & Chin S. L. Femtosecond laser pulse filamentation versus optical breakdown in H₂O // *Applied Physics B*. 2003. Vol. 76(3). P. 215-229.
213. Eaton S. Eaton, S., Zhang H., Herman P., Yoshino F., Shah L., Bovatsek J., Arai A. Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate // *Optics Express*. 2005. Vol. 13. Iss. 12. P. 4708-4716.

214. Bhardwaj V. R., Simova E., Rajeev P. P., Hnatovsky C., Taylor R. S., Rayner D. M., Corkum P. B. Optically produced arrays of planar nanostructures inside fused silica // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 96. Iss. 5. P. 057404
215. Stalmashonak A., Graener H., Seifert G. Transformation of silver nanospheres embedded in glass to nanodisks using circularly polarized femtosecond pulses // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 94. Iss. 19. P. 193111.
216. Писарев Р.В., Серан М. Комбинационное рассеяние света в сегнетоэлектрике LaBGeO_5 // *Физика твердого тела.* 1995. Т. 37. №12. С. 3669-3680.
217. Gecevičius M., Beresna M., Zhang J., Yang W., Takebe H., Kazansky P. G. Extraordinary anisotropy of ultrafast laser writing in glass // *Optics express.* 2013. Vol. 21. Iss. 4. P. 3959-3968.
218. Yang W., Kazansky P. G., Svirko Y. P. Non-reciprocal ultrafast laser writing // *Nature Photonics.* 2008. Vol. 2. Iss. 2. P. 99-104.
219. Каминский А. А., Нишиока Х., Уеда К., Буташин А. В. ГВГ с фазовым согласованием черенковского типа в объемном нелинейном кристалле LaBGeO_5 // *Квантовая электроника.* 1996. Т. 23. №. 5. С. 391-392.
220. Feng X., Shi J., Huang C. C., Horak P., Teh P. S., Alam S. U., Loh W. H. Laser-induced crystalline optical waveguide in glass fiber format // *Optics express.* 2012. Vol. 20. P. B85-B93.
221. ГОСТ 23136-93 Материалы оптические. Параметры. М., 1993. 21 с.
222. ГОСТ 2789-73 Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. М., 1973. 6 с.
223. ГОСТ 3521-81 Материалы оптические. Метод определения бессвильности. М., 1981. 6 с.
224. ГОСТ 3522-81 Материалы оптические. Метод определения пузырности. М., 1981. 11 с.