

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

На правах рукописи

**Федотов Сергей Сергеевич**

**Влияние химического состава на  
формирование двулучепреломляющих  
нанорешеток в силикатных стеклах  
фемтосекундным лазерным излучением**

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 – 2018

## Оглавление

Введение.....	4
1. Обзор литературы.....	11
1.1. Модифицирование прозрачных диэлектриков фемтосекундными лазерными импульсами.....	11
1.1.1. Поглощение фемтосекундных импульсов стеклом.....	11
1.1.2. Типы модификаций, возникающих в стекле под действием фемтосекундных импульсов .....	14
1.2. Нанорешетки, образованные фемтосекундными лазерными импульсами в объеме кварцевого стекла .....	16
1.2.1. Строение нанорешеток: периодичность структуры, нанопоры .....	16
1.2.2. Свойства нанорешеток: двулучепреломление, термостабильность, перезаписываемость .....	21
1.2.3. Влияние параметров лазерного излучения на свойства нанорешеток..	26
1.2.4. Теоретические представления о процессе формирования нанорешеток.....	34
1.3. Формирование нанорешеток в стеклах различных составов.....	38
1.3.1. Кварцевое стекло.....	38
1.3.2. Особенности формирования нанорешеток в титаносиликатном стекле.....	38
1.3.3. Особенности формирования нанорешеток в аморфном диоксиде германия .....	40
1.3.4. Особенности формирования нанорешеток во многокомпонентных стеклах .....	43
1.3.5. Влияние химического состава стекла на образование нанорешеток	48
1.3.6. Перспективные стекла для изучения феномена образования нанорешеток.....	50
Выводы из обзора литературы.....	53
2. Методическая часть .....	55
2.1. Варка стекол и подготовка образцов к лазерному модифицированию ..	55
2.1.1. Синтез стекла состава $23\text{Li}_2\text{O} \cdot 77\text{SiO}_2$ .....	55
2.1.2. Синтез стекла состава $23\text{Na}_2\text{O} \cdot 77\text{SiO}_2$ .....	55
2.1.3. Синтез стекла состава $23\text{K}_2\text{O} \cdot 77\text{SiO}_2$ .....	56
2.1.4. Синтез титаносиликатных стекол составов $(1-2,5)\text{TiO}_2 \cdot (97,5-99)\text{SiO}_2$ .....	57
2.1.5. Подготовка образцов стекла к лазерному модифицированию .....	57

2.2.	Установка для лазерного модифицирования стекол .....	58
2.3.	Методы исследования .....	61
2.3.1.	Оптическая поляризационная микроскопия.....	61
2.3.2.	Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	63
2.3.3.	Сканирующая электронная микроскопия.....	64
2.3.4.	Энергодисперсионная спектроскопия рентгеновский лучей .....	64
2.3.5.	Просвечивающая электронная микроскопия .....	65
2.3.6.	Рентгенофлуоресцентный анализ .....	65
3.	Результаты исследований и их анализ .....	66
3.1.	Лазерное модифицирование кварцевого стекла.....	66
3.2.	Влияния концентрации оксида натрия на образование нанорешеток .....	74
3.2.1.	Лазерное модифицирование стекла состава $5\text{Na}_2\text{O}-95\text{SiO}_2$ .....	74
3.2.2.	Лазерное модифицирование стекла состава $10\text{Na}_2\text{O} - 90\text{SiO}_2$ .....	80
3.2.3.	Лазерное модифицирование стекла состава $15\text{Na}_2\text{O} - 85\text{SiO}_2$ .....	83
3.2.4.	Влияние концентрации оксида натрия.....	92
3.3.	Влияние радиуса катиона-модификатора на образование нанорешеток	97
3.4.	Исследование влияния концентрации оксида титана на образование нанорешеток .....	99
3.4.1.	Лазерное модифицирование стекла состава $1\text{TiO}_2 - 99\text{SiO}_2$ .....	100
3.4.2.	Лазерное модифицирование стекла состава $2\text{TiO}_2 - 98\text{SiO}_2$ .....	103
3.4.3.	Лазерное модифицирование стекла состава $2.5\text{TiO}_2 - 97,5\text{SiO}_2$ .....	107
3.4.4.	Влияние оксида титана .....	110
3.5.	Исследование процесса образования нанорешеток в боросиликатных стеклах.....	111
4.	Выводы .....	118
	Список использованной литературы.....	120

## Введение

Стремительное развитие технологий обуславливает необходимость в поиске новых подходов к созданию функциональных материалов, обладающих заданным набором свойств и параметров. Это становится возможным за счет использования технологий локального изменения параметров материала. Подобные изменения достигаются различными методами, в том числе литографией и лазерным модифицированием.

На сегодняшний день за счет стремления к миниатюризации активно развиваются такие направления как микрофлюидика, оптическая память, волоконная и интегральная оптика. Для данных направлений критически важными являются возможность формирования структур сложной архитектуры в объеме и на поверхности материалов с высокой точностью исполнения основных элементов. Здесь особое положение занимают источники сверхкоротких лазерных импульсов с длительностью порядка десятков-сотен фемтосекунд. Использование столь короткой длительности позволяет при жесткой фокусировке излучения достигать огромных интенсивностей в фокальной точке, порядка ТВт/см<sup>2</sup>. Одним из наиболее перспективных направлений лазерного модифицирования является модифицирование стекол. Стекла прозрачные для длины волны лазерного излучения способны поглощать световую энергию через нелинейное поглощение за счет высокой пиковой интенсивности излучения: процессы нелинейного многофотонного поглощения позволяют возбудить электрон из валентной зоны в зону проводимости, что было бы невозможно в случае линейного поглощения [1]. Модифицирование фемтосекундными импульсами прозрачных материалов обладает рядом преимуществ перед другими методами модифицирования [2]: во-первых, нелинейное поглощение происходит только в пределах фокального объема, таким образом, появляется возможность прецизионной обработки, а во-вторых, процесс поглощения не зависит от материала, что позволяет создавать оптические микроустройства в различных прозрачных материалах.

Воздействие фемтосекундными лазерными импульсами на стекла является относительно простым и гибким путем эффективного создания трехмерных структур без использования сложных фотолитографических методов. Модифицирование возможно как поверхностное за счет абляции, так и объемное. В общем случае, все виды модификаций можно характеризовать как изменение показателя преломления, которое может быть положительным или отрицательным, изотропным или анизотропным. Результат воздействия зависит как от параметров лазерного излучения, так и от свойств модифицируемого материала [3,4,5]. При более детальном рассмотрении результатов модифицирования можно выделить следующие явления: наведение хиральности [6], окисление и восстановление ионов [4,7], возникновение самоорганизующихся нанорешеток [8], миграция ионов [9], формирование нанополостей [10]. Структуры, наведенные фемтосекундными лазерными импульсами, обладают большим потенциалом применений в качестве микрофотонных кристаллов, волоконных разветвителей, хранения данных, биофотонных компонентов и пр.

Особый интерес среди модификаций для записи и хранения данных представляют самоорганизующиеся нанорешетки. Открытые в 2003 году в объеме кварцевого стекла нанорешетки являются периодической структурой, в которой наблюдается чередование областей с различным показателем преломления. Такое чередование обусловлено строением данных областей: часть из них представляет собой неизменное кварцевое стекло, а другая часть – материал с наноразмерными порами. Такое строение вызывает анизотропию оптических свойств, что выражается в виде одноосного двулучепреломления, медленная ось которого зависит от поляризации записывающего лазерного пучка. Фазовый сдвиг нанорешетки также зависит от параметров лазерного излучения, в частности, от количества, энергии, длительности и частоты следования импульсов. В случае кварцевого стекла эти зависимости достаточно хорошо изучены. Несмотря на это механизм формирования подобных структур остается неясным. Исследователями были предложены несколько моделей

формирования нанорешеток, в том числе: интерференция электрической компоненты падающего света и плазменной волны, формирование наноплазм и их дальнейшее развитие в “наноплоскости”, образование стоячих волн.

Основным и одним из наиболее перспективных направлений является использование нанорешеток для записи информации в стекле [11]. Преимуществом в данном случае является то, что благодаря таким параметрам как фазовый сдвиг и медленная ось двулучепреломления, которыми можно управлять независимо, в одну нанорешетку можно записывать несколько бит информации, что приводит к значительному увеличению плотности записи информации. Благодаря исключительным теплофизическим свойствам кварцевого стекла такой носитель информации может выдерживать высокие перепады температур, что делает кварцевое стекло с информацией, записанной в нанорешетках, перспективным кандидатом для архивного хранения данных. Другим применением, основанным также на явлении двулучепреломления нанорешеток, является создание оптических устройств для преобразования поляризации падающего света [12]: возможно как вращение линейной поляризации, так и преобразование линейной и циркулярной поляризации падающего пучка в циркулярную, линейную, радиальную и азимутальную поляризацию. Азимутальная и радиальная поляризации вызывают интерес за счет того, что их использовании позволяет преодолеть дифракционный предел при фокусировке, а за счет симметрии поляризации удастся избежать нежелательной анизотропии при воздействии на материал. Использование стекла в качестве среды для записи таких конвертеров, обладает преимуществами перед жидкокристаллическими устройствами за счет более высокого порога энергии оптического пробоя, а за счет плавного варьирования фазового сдвига возможно получение конвертеров пригодных для использования при длинах волн, для которых невозможно получить фазовых элементов методами фотолитографии.

Группа Нолте впервые получила нанорешетки в стекле, отличном от кварцевого, а именно в титаносиликатном стекле марки ULE (Corning) [13]. По

своим характеристикам модифицированные области были практически идентичны областям, полученным в кварцевом стекле. Развитие исследований на данном стекле той же группой показало, что при достаточно большом количестве импульсов и частоте следования импульсов оксид титан меняет свое координационное число с 4 на 8, что приводит к образованию титаноокислородных октаэдров и к локальному «затемнению стекла», то есть снижению пропускания в видимой области спектра [14]. Другим стеклом, обратившим на себя внимание исследователей, стало боросиликатное стекло марки Borofloat33 (Schott) [13]. В данном стекле также были получены нанорешетки, параметры которых, однако, существенно отличались от нанорешеток, полученных в кварцевом и титаносиликатном стеклах. Структуры, наведенные в Borofloat33 фемтосекундным лазером, обладали существенно более низким фазовым сдвигом, примерно в 4 – 5 раз меньшим по сравнению с кварцевым и титаносиликатным стеклом. Примерно в таком же соотношении находится и период нанорешетки в Borofloat33 в сравнении с кварцевым и титаносиликатным стеклом. В тоже время в работах [15] было показано, что по своему строению нанорешетки представляют собой слои, содержащие наноразмерные поры. Помимо силикатных стекол образование нанорешеток было показано в аморфном  $\text{GeO}_2$  [16]. Наноструктуры, полученные в ходе экспериментов, показали практически полное сходство со структурами, полученными в кварцевом стекле, это касается как периода нанорешетки, так и ее нанопористого строения.

Несмотря на относительно широкий диапазон составов, охваченных исследователями, работ по систематическому изучению влияния химического состава стекла на процесс образования нанорешеток и их особенности остается критически мало. По существу, можно назвать только одну работу [17], в которой демонстрируется сопоставление результатов лазерного модифицирования германосиликатных стекол с различным соотношением оксидов германия и кремния. Основной вывод, который сделали исследователи, заключается в том, что получение нанорешеток, вероятно, возможно в

большинстве стекол, в том числе и многокомпонентных, а лимитирующим фактором является отсутствие в ходе модифицирования эффекта накопления тепла. В то же время роль отдельных оксидов в процессе образования нанорешеток остается невыясненной.

Таким образом, **целью работы** является установление закономерностей формирования нанорешеток в оксидных стеклах фемтосекундным (ФС) лазерным излучением.

Для достижения заявленной цели поставлены следующие **задачи**:

1. Определить режимы лазерного модифицирования, при которых формируются нанорешетки в стеклах с различными соотношениями стеклообразующих катионов и катионов-модификаторов в системах  $R_2O-SiO_2$  ( $R_2O = Li_2O, Na_2O, K_2O$ ),  $TiO_2-SiO_2$ ,  $Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ .
2. Исследовать влияние параметров лазерного излучения (энергии, количества импульсов) на характеристики двулучепреломления нанорешеток, образованных в стеклах различных составов. Получить данные о строении и химическом составе сформированных модифицированных областей методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии рентгеновских лучей.
3. Предложить сценарий возникновения нанорешеток в оксидных стеклах.

#### **Научная новизна:**

1. Выявлена роль катионов-модификаторов и стеклообразующих катионов в образовании двулучепреломляющих нанорешеток в стеклах. Предложен сценарий формирования в натриевосиликатных стеклах нанорешеток, содержащих периодически распределенные нанопоры: под действием ФС лазерного пучка в натриевосиликатном стекле большая часть катионов натрия диффундирует на периферию области модифицирования, а те катионы  $Na^+$ , которые не мигрировали на границу фокальной области, скапливаются в областях, прилегающих к нанопорам, модифицируя



периодическую наноструктуру (нанорешетку), характерную для кварцевого стекла. Установлено влияние концентрации и величины ионного радиуса щелочных катионов на процессы формирования нанорешеток: (а) увеличение концентрации щелочных оксидов повышает минимальное количество импульсов для формирования нанорешетки, (б) в ряду Li – Na – K увеличение ионного радиуса препятствует диффузии щелочных катионов из области модифицирования: при дозе энергии 1,5 Дж диффундирует 80% Na<sup>+</sup>, а в случае калия диффузия полностью отсутствует.

2. Получены нанорешетки в титаносиликатных стеклах с содержанием TiO<sub>2</sub> от 1 до 7,5 мол.%. Показано, что изоморфное замещение атомов кремния атомами титана не приводит к каким-либо изменениям в режиме формирования нанорешеток.
3. Показано, что во многокомпонентных стеклах (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>) со смешанными боросиликатными каркасами период нанорешетки составляет менее 100 нм, в то время как для стекол SiO<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> период составляет 200-300 нм.
4. Показана возможность управления химическим составом стекла в наномасштабе за счет локального перераспределения катионов-модификаторов с образованием нанобластей, обогащенных однозарядными катионами, окруженными матрицей состава, близкого к SiO<sub>2</sub>.

#### **Практическая значимость:**

1. Установлены интервалы значений параметров лазерного излучения - количество и энергия ФС импульсов, при которых формируются периодические нанорешетки в объеме щелочносиликатных, титаносиликатных и алюмоборосиликатных бесщелочных стекол. Полученная информация представляет интерес для применений в микрофлюидике и создании оптических фазовых элементов.

2. С помощью фемтосекундного лазера в объеме алюмоборосиликатного стекла марки AF32 сформирован конвертер поляризации – оптический элемент, преобразующий падающий линейно поляризованный свет в радиально поляризованный.
3. Разработаны алгоритмы в программной среде Matlab, позволяющие проводить потоковую обработку файлов, содержащих данные о фазовом сдвиге и ориентации медленной оси двулучепреломления.

## **1. Обзор литературы**

### **1.1. Модифицирование прозрачных диэлектриков фемтосекундными лазерными импульсами**

#### **1.1.1. Поглощение фемтосекундных импульсов стеклом**

Применение ультракоротких ( $<10$  пс) импульсов для модифицирования материалов имеет несколько особенностей. Во-первых, время, за которое энергия излучения вкладывается в материал, значительно меньше, чем длительность любых релаксационных процессов в материале. За это время только электроны успевают нагреться, передача энергии электронам колебаниям решетки происходит спустя некоторое время после окончания воздействия лазерным импульсом. Второй особенностью является то, что фемтосекундные импульсы имеют достаточно высокую интенсивность, чтобы процесс поглощения света веществом стал нелинейным.

Схематически процессы линейного и нелинейного поглощения света представлены на рисунке 1.1.1. Рассмотрим сначала процесс линейного поглощения лазерного излучения. По большому счету, он не отличается от обычного линейного поглощения света. Для того чтобы квант света был поглощен в ходе такого процесса необходимо, чтобы энергия фотона превышала энергию запрещенной зоны облучаемого материала. Если это условие соблюдено, то фотон поглощается электроном из валентной зоны, придавая последнему энергию достаточную, чтобы перейти в зону проводимости [18].

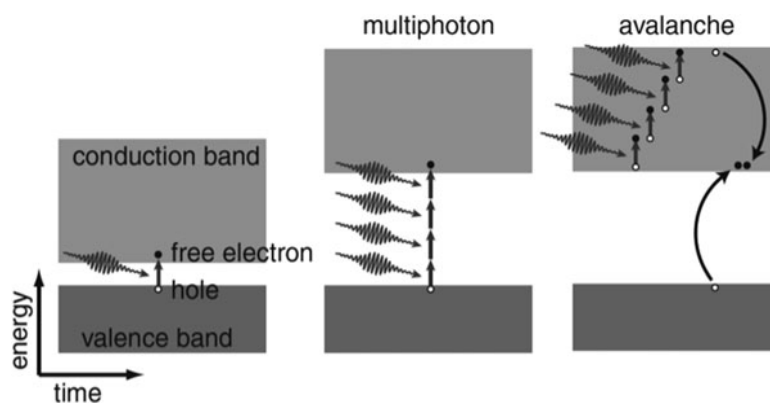


Рисунок 1.1.1 – Процесс поглощения фотона света по линейному и нелинейному механизмам [18].

Нелинейное поглощение является более сложным процессом. Прежде всего, существует два процесса, в ходе которых происходит нелинейное поглощение: фотоионизация и лавинная ионизация. Фотоионизация, в свою очередь, бывает двух типов: многофотонная и туннельная, - являющиеся двумя предельными случаями фотоионизации. Тип ионизации в конкретном процессе облучения зависит от параметров лазерного излучения: интенсивности и частоты падающего лазерного излучения, - и определяется параметром Келдыша:

$$\gamma = \sqrt{\frac{m_e c \varepsilon_0 n_0 E_g \omega_L^2}{e^2 I}},$$

где  $\omega_L$  – частота лазерного излучения,  $m_e$  – масса электрона,  $e$  – заряд электрона,  $c$  – скорость света в вакууме,  $n_0$  - показатель преломления материала,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны материала,  $\varepsilon_0$  - диэлектрическая постоянная,  $I$  – интенсивность лазерного излучения. При  $\gamma < 1$  преобладает туннельная ионизация, в то время как при  $\gamma > 1$  большую вероятность имеет многофотонное возбуждение.

В процессе туннелирования, электрическое поле лазера уменьшает кулоновский потенциал, связывающий валентный электрон с атомом, давая возможность электрону стать свободным, перейдя в зону проводимости. Такой механизм фотоионизации характерен, прежде всего, для сильных

электрических полей и низкой частоты лазера. При более высоких частотах нелинейная фотоионизация происходит за счет одновременного поглощения электроном нескольких фотонов. При этом суммарная энергия фотонов должна превышать величину запрещенной зоны:

$$n\hbar\omega \geq E_g,$$

где  $E_g$  – энергия запрещенной зоны,  $\omega$  – частота лазерного излучения,  $\hbar$  – постоянная Планка и  $n$  – минимально требуемое число фотонов.

Лавинная ионизация включает в себя линейное поглощение фотонов свободными электронами зоны проводимости. Свободный электрон последовательно поглощает фотоны до тех пор, пока его энергия не превысит энергию зоны проводимости на величину энергии запрещенной зоны. Затем этот электрон ионизирует электрон из валентной зоны и, таким образом в зоне проводимости становится минимум два электрона [1]. Этот процесс происходит в течение всего времени действия электрического поля лазера, а плотность электронов в зоне проводимости растет экспоненциально. Необходимо отметить, что для реализации лавинной ионизации необходимо присутствие свободных электронов в зоне проводимости. При облучении материала фемтосекундными импульсами это условие выполняется за счет фотоионизации, предоставляющей электроны для последующей лавинной ионизации [19]. Рост электронной плотности происходит до тех пор, пока плазменная частота электронов приближается к частоте падающего лазерного излучения – критической плотности плазмы. По достижении плазмой критической плотности, она начинает поглощать падающее излучение, таким образом, дальнейшего возбуждения электронов в зону проводимости не происходит.

При облучении материала ультракороткими импульсами, процессы поглощения, описанные выше, происходят во времени быстрее, по сравнению с процессами передачи энергии колебаниям решетки, разделяя процесс поглощения света и процесс нагревания решетки. Таким образом, в конце

действия лазерного импульса в облученной области имеются «горячие» электроны и «холодные» ионы.

### 1.1.2. Типы модификаций, возникающих в стекле под действием фемтосекундных импульсов

Жесткая фокусировка энергии в объеме стекла через нелинейное поглощение фемтосекундных импульсов приводит к структурным изменениям модифицируемой области, не взаимодействуя с поверхностью, позволяя создавать трехмерные структуры в объеме стекла.

На сегодняшний день качественно различают три типа модификаций в объеме прозрачных диэлектриков: изотропное изменение показателя преломления [20,21]; анизотропное изменение показателя преломления – поляризационно-зависимое двулучепреломление [22,23] и образование пустот [24,25,26]. Тип модификации зависит как от параметров лазерного излучения: длительности импульса, длины волны, энергии и частоты следования импульсов, - так и от свойств обрабатываемого материала: ширина запрещенной зоны, термические свойства, - а также от характеристик используемой оптики для фокусировки лазерного излучения. Считается, что вышеперечисленные виды модификаций возникают в стекле по ходу возрастания энергии импульса в порядке: изменение показателя преломления, нанорешетки, пустоты (Рисунок 1.1.2).

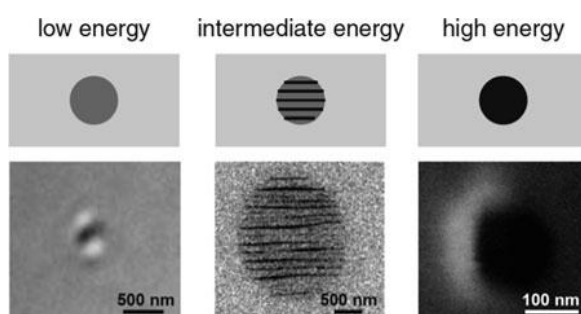


Рисунок 1.1.2 – Типы модификаций, возникающий в стекле под действием фемтосекундных импульсов. Изображение изменения показателя преломления, полученное с помощью оптической микроскопии (слева) [26], изображение

нанорешетки в режиме обратнорассеянных электронов (в центре) [8],  
изображение во вторичных электронах пустоты [24].

Изотропное изменение показателя преломления обычно происходит по всей фокальной области. Подбирая параметры лазерного излучения и обрабатываемого материала, можно добиться как понижения, так и повышения показателя преломления в облученной области. Были выдвинуты различные гипотезы возникновения такого типа модификации: изменение плотности [27], возникновение центров окраски [28], фоторефракция [29]. Наиболее вероятной причиной служит изменение плотности, обусловленное локальным плавлением и быстрым затвердеванием стекла [27,30,31]. Облучение кварцевого стекла сопровождается повышением показателя преломления в модифицируемой области, что связано с температурной зависимостью плотности данного стекла. Обычные стекла, у которых плотность понижается с ростом температуры, демонстрируют более низкий показатель преломления облученной области по сравнению с немодифицированным стеклом [31,32]. Такой вид модифицирования находит применения для создания волноводных структур [21], трехмерном хранении данных [24].

Причиной анизотропного изменения показателя преломления и возникновения поляризационно-зависимого двулучепреломления является образование периодических наноразмерных полос различной структуры, которые образуются в облученной области [8]. Полосы характеризуются различной плотностью и, как следствие, различной величиной показателя преломления. Также они ориентированы перпендикулярно вектору поляризации падающего лазерного пучка, что приводит к возникновению анизотропии свойств [33]. Механизм образования данных структур на текущий момент остается невыясненным, хотя было предложено несколько возможных гипотез: интерференция падающего света и электронной плазмы [8], образование наноплазмы [34].

Нанопустоты, как правило, образуются при использовании высокой энергии импульса. Облучение в таком режиме сопровождается взрывным расширением

материала из фокального объема [24,25,35]. Также подобное явление называют микровзрывом. При этом в центре облученной области остается пустота, а по краям уплотненное стекло [26,36].

## **1.2. Нанорешетки, образованные фемтосекундными лазерными импульсами в объеме кварцевого стекла**

### **1.2.1. Стрoение нанорешеток: периодичность структуры, нанопоры**

Особый интерес среди различных видов модифицирования материалов представляет формирование самоорганизующихся структур в объеме стекла, которые были открыты в 1999 году группой Казанского [37]. Внимание исследователей привлекло анизотропное рассеяние люминесценции, возникающей при облучении кварцевого стекла, допированного оксидом германия, при этом максимальная интенсивность достигалась в плоскости поляризации излучения накачки. Тогда было высказано предположение о существовании флуктуаций константы диэлектрической проницаемости, что приводит к колебаниям показателя преломления.

Впервые визуальное свидетельство существования нанорешеток было получено в 2003 году группой Shimotsuma [8]. Используя титансапфировый лазер, они записали набор точек в объеме кварцевого стекла, а далее посредством шлифовки и полировки вывели их на поверхность и подвергли анализу с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Съемка проводилась в двух режимах: режим детектирования вторично рассеянных электронов, который чувствителен в морфологии поверхности, и в режиме обратно рассеянных электронов, который чувствителен к плотности материала. В режиме вторично рассеянных электронов получить четкую картину не удалось, так как в результате полировки весь рельеф сгладился (Рисунок 1.2.1.1 (a)). В то же время режим обратно рассеянных электронов выявил присутствие нанопериодических структур, которые впоследствии стали называться «нанорешетками». Необходимо отметить, что получение нанорешеток, показанных на рисунке 1.2.1.1, возможно только с использованием линейно



поляризованного пучка. В случае циркулярно поляризованного пучка получить нанопериодические наноструктуры не удастся (Рисунок 1.2.1.2)[38].

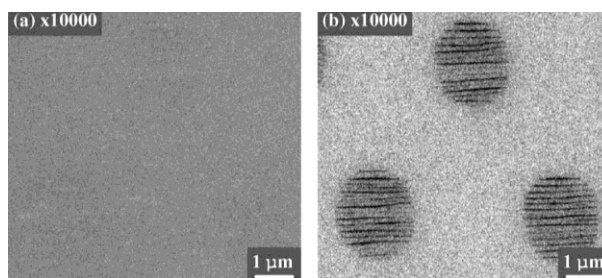


Рисунок 1.2.1.1 – Изображения нанорешеток, полученные методом СЭМ в режиме вторично рассеянных электронов (а) и обратнорассеянных электронов (b) [8].



Рисунок 1.2.1.2 – Изображение, полученное с помощью СЭМ во вторичных электронах, структуры, записанной лазерным пучком круговой поляризацией [38].

Было показано, что нанорешетки представляют собой наноструктуры с периодически расположенными областями пониженной (черные полосы) и повышенной плотности материала [8]. Дальнейшие исследования той же группой [8] с использованием оже-спектрометрии выявили, что колебания плотности связаны с колебаниями содержания кислорода. На рисунке 1.2.1.3 приведен график распределения кислорода вдоль нанорешетки, при этом в темных областях, соответствующих менее плотному материалу соответствует уменьшенное содержание кислорода. Однако, как будет показано далее, данный результат связан с тем, что в ходе полировки поры, содержащие кислород, открылись, и кислород весь ушел, что и дало отклик, представленный на рисунке 1.2.1.3.

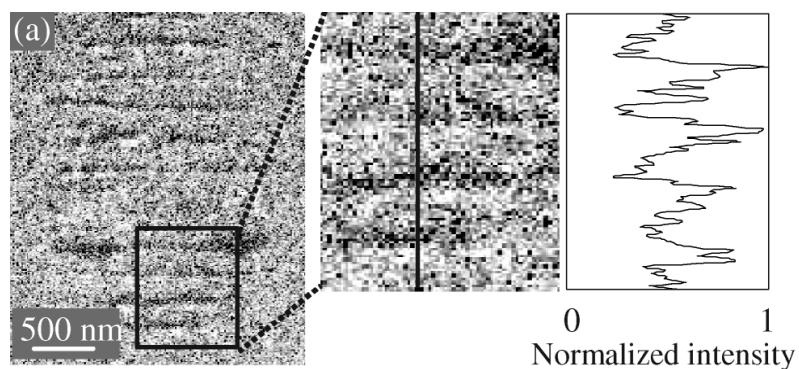


Рисунок 1.2.1.3 – Оже-спектр по кислороду, полученный при сканировании нанорешетки. Пики содержания кислорода на спектральной кривой справа соответствуют областям с повышенной и пониженной плотностью материала [8].

Необходимо отметить, что существует два типа периодических наноструктур: первый, в котором периодичность наблюдается в плоскости перпендикулярной направлению распространения пучка, а второй дополняется периодичностью в направлении распространения пучка [39,40]. Получение нанорешеток того или иного типа зависит, прежде всего, от параметров лазерного излучения. На рисунке 1.2.1.5 представлен график, показывающий области образования трех различных видов модификаций кварцевого стекла: изменение показателя преломления, нанорешетки периодичные только в плоскости перпендикулярной плоскости распространения пучка, и нанорешетки периодичные в плоскости распространения пучка и плоскости перпендикулярной ей.

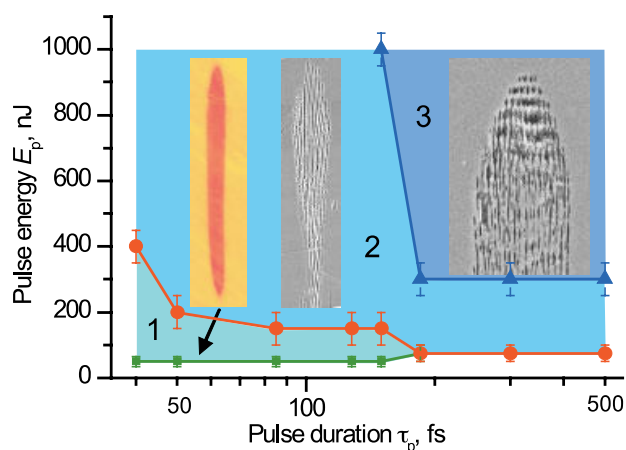


Рисунок 1.2.1.5 – Зависимость вида получаемой модификации от энергии и длительности импульса. Режим 1 (изображение, полученное с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ)) – однородное изменение показателя преломления; режим 2 (изображение, полученное с помощью СЭМ) – продольное сечение нанорешетки; режим 3 (изображение, полученное с помощью СЭМ) – продольное сечение нанорешетки, имеющей периодичность в верхней части структуры [40].

Спустя 8 лет Lancry et al. [41], используя систему травления ионным пучком, совмещенную со сканирующим электронным микроскопом, показал, что колебания плотности связаны с образованием нанопор размерами в диапазоне от 10 до 30 нм [42,43] (Рисунок 1.2.1.4). Образование пор вызвано разложением  $\text{SiO}_2$  на  $\text{SiO}_{2(1-x)} + x \cdot \text{O}_2$  под действием высоких температур в результате образования плазмы [8,41]. При этом размер пор практически не зависит от количества импульсов и их энергии [44].

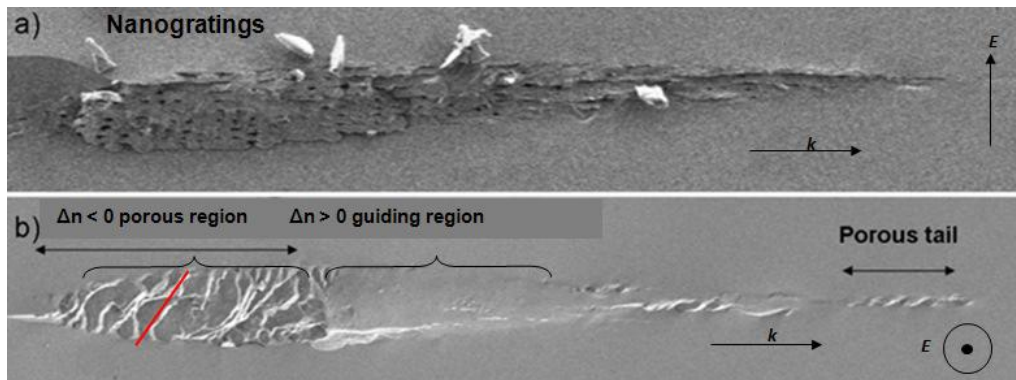


Рисунок 1.2.1.4 – Изображение СЭМ во вторичных электронах сечения нанорешетки [42].

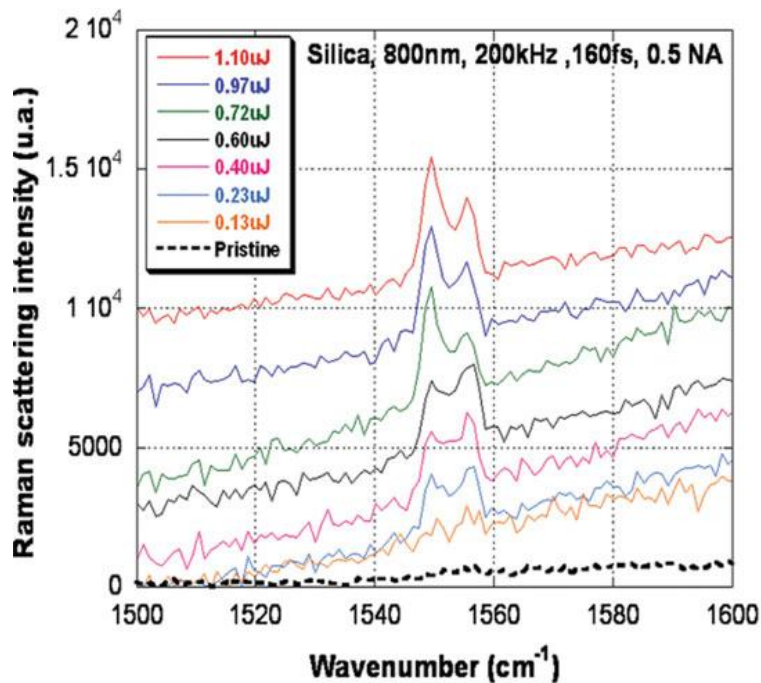


Рисунок 1.2.1.4а – Спектры комбинационного рассеяния, полученные из области нанорешетки [45].

Исследование нанорешеток методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопия) выявило присутствие свободного кислорода  $O_2$  (пик на  $1556 \text{ cm}^{-1}$ )[39] и кислорода, растворенного в матрице стекла (пик на  $1546 \text{ cm}^{-1}$ )[45](Рисунок 1.2.1.4а).

Таким образом, нанорешетки в действительности оказались структурами, состоящими из слоев мезопор, что объясняет результаты оже-спектроскопии, проведенной ранее группой Shimotsuma. Образованные наноразмерные поры

являются источником сильного контраста показателей преломления внутри нанорешетки и, как следствие, наведенного двулучепреломления.

### **1.2.2. Свойства нанорешеток: двулучепреломление, термостабильность, перезаписываемость**

*Анизотропное рассеяние света.* Впервые нанорешетки были замечены за счет анизотропного рассеяния люминесценции, возникающей при фокусировке излучения в объеме кварцевого стекла, легированного оксидом германия [37]. Максимальное рассеяние наблюдалось в плоскости поляризации лазерного излучения, при этом, при вращении плоскости поляризации пучка, плоскость с максимальным рассеянием также вращалась. Причина возникновения анизотропного рассеяния заключается в том, что, в соответствии со строением нанорешетки, вдоль поляризации лазерного пучка возникают колебания константы диэлектрической проницаемости, что приводит к изменению показателя преломления, ответственного за анизотропность рассеяния [37].

*Двулучепреломление.* Оптически нанорешетки проявляют себя, как одноосные кристаллы [46], оптическая ось которых располагается параллельно направлению колебаний вектора напряженности лазерного излучения. Схематически нанорешетка показана на рисунке 1.2.2.2 [47]. При прохождении через такую структуру свет претерпевает двулучепреломление. Степень двулучепреломления количественно определяется фазовым сдвигом между «обыкновенной» и «необыкновенной» компонентами света. Эти компоненты имеют векторы напряженности электрического поля, колеблющиеся в ортогональных направлениях.

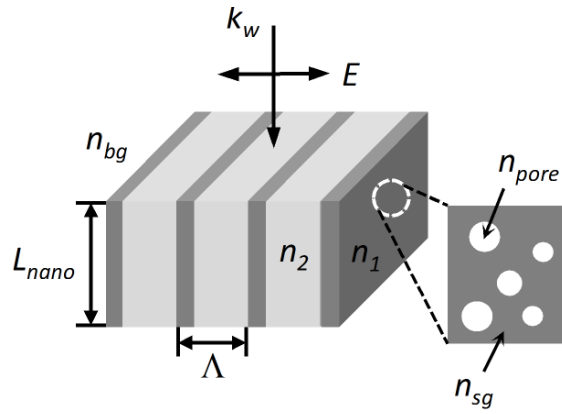


Рисунок 1.2.2.2 – Схематическое изображение нанорешетки.  $n_1$  и  $n_2$  – показатели преломления слоев с толщиной  $t_1$  и  $t_2$  соответственно;  $n_{pore}$  и  $n_{sg}$  – показатели преломления нанопор и материала с кислородными дефектами соответственно;  $\Lambda = t_1 + t_2$  – период нанорешетки;  $n_{bg}$  – показатель преломления стекла [47].

Особенностью нанорешеток является то, что при прохождении света через нее происходит запаздывание “обыкновенной” компоненты светового луча, то есть  $\Delta n = n_e - n_o < 0$  [46]. Показатель преломления для необыкновенной волны вычисляется как [46]:

$$\Delta n_e = \left[ \sqrt{\frac{n_1^2 n_2^2}{f n_2^2 + (1-f) n_1^2}} - n_{bg} \right], \quad (1)$$

показатель преломления обыкновенной волны:

$$\Delta n_o = \left[ \sqrt{f n_1^2 + (1-f) n_2^2} - n_{bg} \right] \quad (2)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – показатели преломления слоев обедненного и обогащенного кислородом соответственно,  $n_{bg}$  – показатель преломления стекла,  $f = t_1/(t_1+t_2)$  – параметр, характеризующий период нанорешетки. Отсюда получаем, что с уменьшением периода решетки  $\Delta n$  растет. В зависимости от  $\Delta n$  находится величина фазового сдвига, измеряемая в нм, которая, как правило, используется для характеристики “силы” двулучепреломления нанорешетки. Фазовый сдвиг определяет, на сколько в нанометрах сместилась “обыкновенная” компонента световой волны относительно “необыкновенной”. Подобное смещение сказывается на характере поляризации света, прошедшего через нанорешетку.

В общем случае, линейно поляризованный свет, претерпев фазовый сдвиг при прохождении через нанорешетку, будет иметь эллиптическую поляризацию. На этом свойстве периодических наноструктур основано действие конверторов поляризации света [12].

Изменение величины фазовой задержки нанорешетки, как правило, связаны с изменением параметра  $f$ , то есть с изменением периода, так как  $t_1$ , определяющийся как диаметр нанопор, постоянен в широком диапазоне изменений параметров лазерного излучения [44]. В свою очередь период нанорешетки, как будет показано далее, оказывается зависим от энергии импульса и их количества.

Помимо фазового сдвига характеристикой нанорешетки, определяющей ее ориентацию в пространстве, является азимут медленной оси. Медленная ось – это ось перпендикулярная оптической оси, для которой характерно более медленное распространение света по сравнению с оптической осью. Вращая поляризацию лазерного пучка, можно менять направление медленной оси нанорешетки.

*Избирательное травление.* С точки зрения химической стойкости нанорешетки проявляют анизотропность по отношению к действию химических реагентов, например, плавиковой кислоты или КОН [38,48]. Применение HF связано с необходимостью визуализации нанорешеток методами, чувствительными к морфологии поверхности образца. При выводе периодических наноструктур методами шлифовки и последующей полировки, в результате рельеф становится настолько гладким, что методами СЭМ, в режиме рассеяния вторичных электронов, и АСМ не удается зафиксировать изменений морфологии, вызванных образованием нанорешеток. В то же время в силу различий химического состава областей, составляющих нанорешетку, при взаимодействии с раствором плавиковой кислоты скорость травления этих областей оказывается различна, открывая новые возможные применения в микрофлюидике [49].

Избирательность действия HF на модифицированную область иллюстрирует рисунок 1.2.2.3 [38]. Необходимо отметить, что в случае линий из нанорешеток скорость травления зависит еще и от взаимной ориентации поляризации лазерного пучка и направления сканирования.

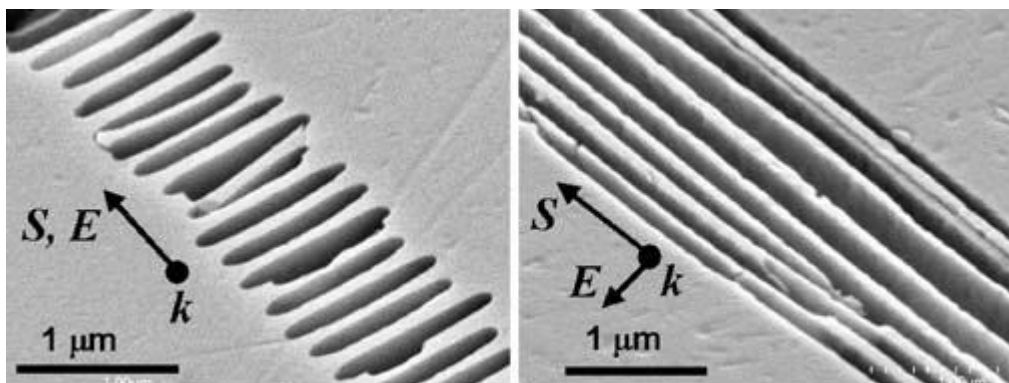


Рисунок 1.2.2.3 – Изображения, полученные сканирующим электронным микроскопом в режиме рассеяния вторичных электронов, модифицированных фемтосекундным лазером линий, подвергшихся травлению в течение 20 минут в растворе 0.5% HF [38].

*Термостабильность.* Данное свойство нанорешеток неотделимо от состава стекла, в котором они сформированы, и именно им определяется в большей степени. Периодические наноструктуры, как было сказано выше, являются следствием образования нанопор. Очевидно, что для того, чтобы удалить образовавшиеся дефекты надо в достаточной мере снизить вязкость стекла посредством его нагревания. Для кварцевого стекла температура стеклования достаточно высока ( $1200^{\circ}\text{C}$ ). Как было показано в [46], нанорешетки в кварцевом стекле выдерживают нагревание до  $1100^{\circ}\text{C}$  при последующем остывании со скоростью  $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , причем области с простым изменением показателя преломления при этой температуре полностью исчезают. Более того, в том же исследовании было показано, что подобная термообработка увеличивает абсолютное значение изменения показателя преломления необыкновенного луча. В тоже время термообработка уменьшает разницу в показателях преломления обыкновенного и необыкновенного луча и, таким образом, двулучепреломление нанорешетки (рисунок 1.2.2.4).



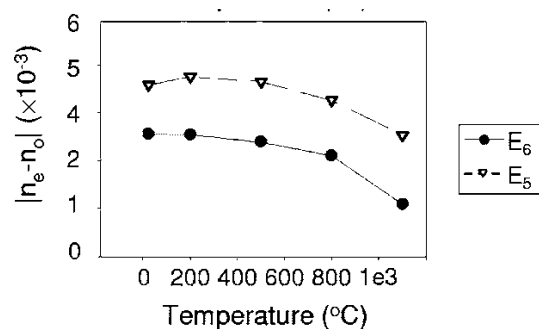


Рисунок 1.2.2.4 – Зависимость двулучепреломления от температуры термообработки [46].

*Перезаписываемость.* В работе [50] впервые была продемонстрирована возможность перезаписи нанорешетки. Перезапись означает, что, подавая лазерное излучение в точку, где располагается ранее записанная нанорешетка, с поляризацией отличной от первоначальной, можно записать наноструктуру с новой ориентацией, при том, что старая будет практически стерта. Это явление иллюстрируется рисунком 1.2.2.5.

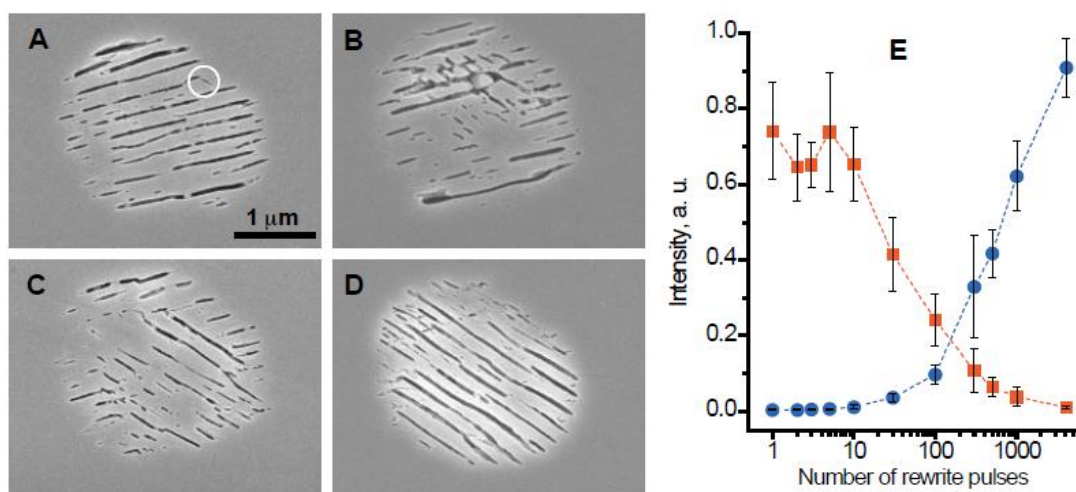


Рисунок 1.2.2.5 - Морфология нанорешеток как функция количества перезаписывающих лазерных импульсов. Изначально нанорешетка была записана 4000 импульсами. (а) Нанорешетки после 3 новых импульсов с поляризацией, отличной от первоначальной на  $90^0$ ; (b) после 30 перезаписывающих импульса; (c) после 300 перезаписывающих импульса; (d) после 4000 перезаписывающих импульса; (e) Зависимость интенсивности двулучепреломления от количество перезаписывающих импульсов. Квадратные маркеры отражают данные для исходной нанорешетки, записанной с

поляризацией пучка  $45^{\circ}$ , а круглые – данные для нанорешетки записываемой поверх предыдущей с поляризацией пучка  $135^{\circ}$  [50].

Процесс перезаписи заключается в нагревании стекла фемтосекундными импульсами до высоких температур, стирая нанорешетки за счет вязкого течения, и, в то же время, записи новой наноструктуры.

Измеряя сигнал двулучепреломления, авторы той же статьи [50] показали, что для первичной нанорешетки соотношение максимального и минимального сигнала двулучепреломления при скрещенных поляризаторах составляет 500:1. После 100 итераций записи-перезаписи нанорешеток с ортогональной поляризацией лазерного пучка вышеуказанное соотношение уменьшается до 100:1, при этом на изображениях, полученных СЭМ, видны следы перезаписываемой нанорешетки. В случае более 1000 циклов перезаписи нанорешетки все еще считываются, но соотношение становится около 40:1. Все это означает, что процесс перезаписи не возвращает материал в исходное состояние, оставляя следы ранее существовавших наноструктур.

Рисунок 1.2.2.5 иллюстрирует эволюцию морфологии нанорешетки с увеличением числа перезаписывающих импульсов. Первые признаки возникновения новой нанорешетки наблюдаются уже после 3 лазерных импульсов (Рисунок 1.2.2.5 (А)). После 30 импульсов наблюдается процесс исчезновения старой наноструктуры (Рисунок 1.2.2.5 (В)). Новая нанорешетка хорошо становится видна уже к 300 импульсам (Рисунок 1.2.2.5 (С)). И, наконец, 4000 импульсов оказалось достаточно, чтобы полностью сформировать новую нанорешетку (Рисунок 1.2.2.5(D)).

Также было показано, что нанорешетки, перезаписанные, по крайней мере, 100 раз, обладают термостабильностью на уровне нанорешеток не претерпевших процессов перезаписи [46].

### **1.2.3. Влияние параметров лазерного излучения на свойства нанорешеток**

Свойства, которые проявляют нанорешетки, во многом зависят от таких параметров лазерного излучения, как: длина волны излучения, длительность, энергия, частота следования, количество импульсов, поляризация.

*Влияние параметров лазерного излучения на двулучепреломление нанорешетки.* Двулучепреломление нанорешетки характеризуется величиной фазового сдвига, претерпеваемого светом при распространении через нанорешетку. Значительное влияние на фазовый сдвиг оказывает энергия импульса. На рисунке 1.2.3.1 показана зависимость фазового сдвига от энергии для линий, содержащих нанорешетки, записанных при разной поляризации лазерного пучка [51].

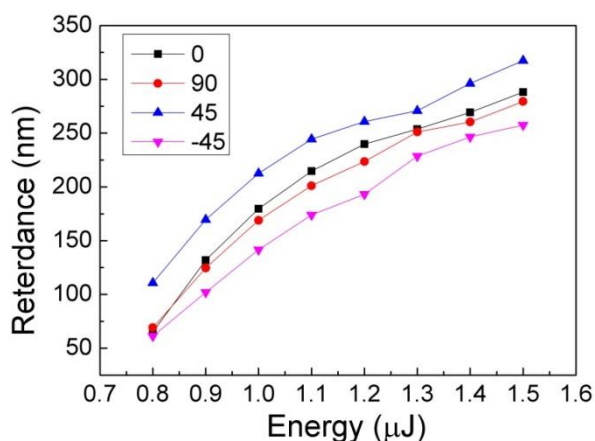


Рисунок 1.2.3.1 – Зависимость величины фазового сдвига нанорешеток в линиях от энергии лазерного пучка [51].

Ранее Shimotsuma [8] показал, что изменив энергию лазерного импульса, можно изменить период нанорешетки. При этом, по полученным данным, с увеличением энергии период нанорешетки увеличивался. Позднее в работе [39] зависимость периода нанорешетки от энергии импульса была опровергнута: были получены данные уменьшения периода нанорешетки с увеличением энергии импульса. По приведенным ранее формулам (1) и (2) уменьшение периода выражается, как рост параметра  $f$ , и, как следствие, увеличение разницы между изменениями показателей преломления обыкновенной и необыкновенной волны. В то же время, в работе [52,53] было показано, что период нанорешетки не зависит от энергии импульса. Подобное расхождение в

результатах экспериментов авторы [52] объясняют тем, что в работе [8], возможно, изучение периода проводилось только в верхней части нанорешетки, в то время как в [52] наблюдали период в объеме нанорешетки.

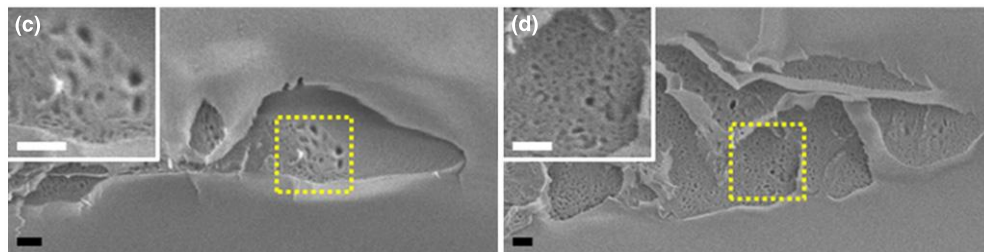


Рисунок 1.2.3.2 – Изображения сечений нанорешеток, полученные СЭМ. (с) Энергия импульса, использованная для записи 0,2 мкДж, (d) энергия импульса, использованная для записи 0,4 мкДж [54].

Помимо периода нанорешетки, как следует из формул (1) и (2), изменение показателя преломления «необыкновенной» волны зависит от показателя преломления области, содержащей наведенные лазерным пучком дефекты и нанопоры. Как показано на рисунке 1.2.3.2 с увеличением энергии происходит увеличение количества пор и, следовательно, уменьшение  $n_2$ , приводящее к увеличению  $\Delta n$  [54].

Другой параметр лазерного излучения, количество импульсов, также играет важную роль при формировании нанорешеток. Во многих работах [55,56] было показано, что увеличение числа импульсов при записи нанорешетки приводит к увеличению величины фазовой задержки (Рисунок 1.2.3.3).

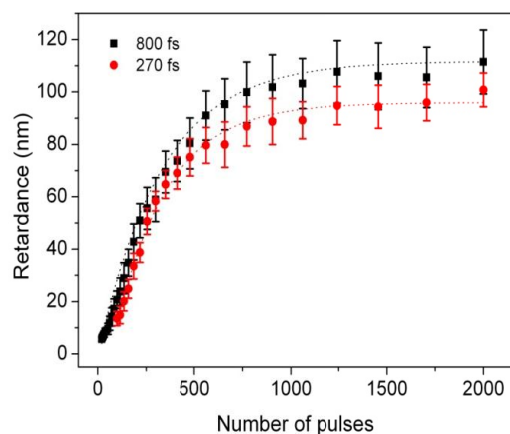


Рисунок 1.2.3.3 – Зависимость величины фазового сдвига от количества лазерных импульсов [55].

Необходимо отметить, что увеличение количества импульсов не приводит к увеличению размера нанорешетки, но к уменьшению периода [8]. При этом увеличение количества импульсов увеличивает фазовый сдвиг до некоторого предела, после чего величина фазового сдвига выходит на постоянное значение и не претерпевает изменений с дальнейшим увеличением количества импульсов.

Изменение морфологии с увеличением количества импульсов наглядно было продемонстрировано в работе [43] (Рисунок 1.2.3.4). Из приведенного изображения можно наблюдать, что сначала образуется модификация круглой формы, которая при дальнейшем росте количества импульсов вытягивается в направлении перпендикулярном поляризации лазерного пучка. При этом можно также заметить уменьшение периода нанорешетки с увеличением количества импульсов.

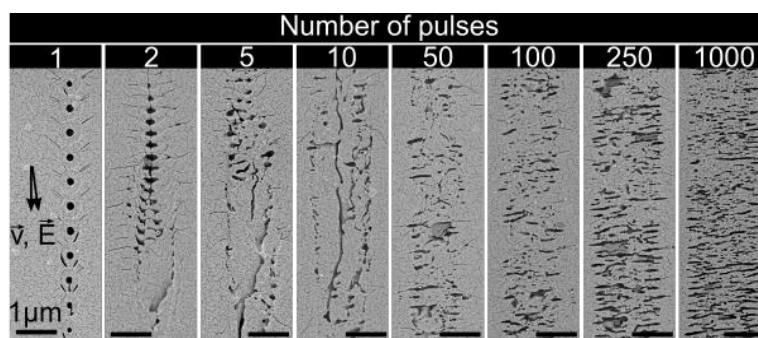


Рисунок 1.2.3.4 – Изображения, полученные СЭМ в режиме вторично-рассеянных электронов, в зависимости от плотности лазерных импульсов [43].

Одним из наиболее примечательных явлений, связанных не только с нанорешетками является тот факт, что возникающий фазовый сдвиг зависит от поляризации записывающего лазерного пучка. Впервые количественно этот эффект был показан в [56]. В данной работе было выявлено, что в режиме записи отдельных точек направление поляризации пучка оказывает влияние на величину фазового сдвига. Аналогичные результаты были получены в [57]. В этой работе исследователи объясняют данный эффект с точки зрения, так называемого, наклона фронта импульса. Наклон фронта импульса может быть как следствием угловой дисперсии света при сжатии импульса в компрессоре лазера, так и комбинацией пространственного и временного чирпов [57]. Авторы утверждают, что совпадение плоскости поляризации и направления наклона фронта импульса ведет к более сильной модификации, чем в случае их перпендикулярности. В тоже время, если угол между наклоном фронта и поляризацией сохраняется  $45^{\circ}$ , то разницы в фазовом сдвиге не наблюдается вне зависимости от направления поляризации. Данная зависимость сохраняется как в случае записи линий [58,59], так и отдельных точек [60].

Другим параметром, оказывающим влияние на период нанорешетки, является длина волны лазерного излучения. Казанский в работе [39] показал зависимость периода нанорешетки, как продольного, так и поперечного от длины волны. При этом оказалось, что продольный период в верхней части нанорешетки составляет примерно  $\lambda/n$ , где  $\lambda$  - длина волны лазерного излучения,  $n$  – показатель преломления кварцевого стекла. Полученные

результаты авторами данной работы никак не объясняются, однако подобный эффект может быть раскрыт при анализе возможных механизмов образования нанорешеток.

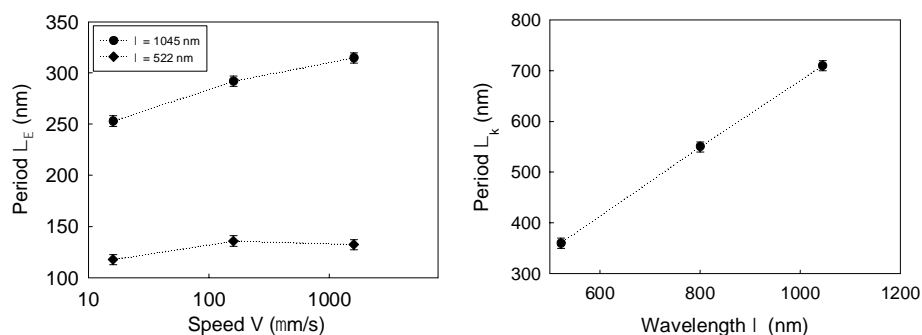


Рисунок 1.2.3.5 – (слева) Зависимость поперечного периода нанорешетки от скорости сканирования для двух различных длин волн лазерного излучения; (справа) Зависимость продольного периода нанорешетки от длины волны лазерного излучения [39].

Величина длительности импульса в совокупности с энергией импульса определяют интенсивность излучения. Длительностью импульса определяется характер взаимодействия света с веществом. Под “длинным” импульсом подразумевается, что его длительность гораздо больше, чем время релаксации энергии внутри системы, что характерно для импульсов наносекундной длительности. Таким образом, нагревание решетки происходит в течение времени действия лазерного импульса. Для пикосекундного масштаба длительность импульса занимает промежуточное положение между временем охлаждения электронов и временем нагревания решетки вещества. В случае фемтосекундных импульсов, их длительность гораздо короче времени взаимодействия между электронами и структурой вещества [61].

Влияние длительности импульса подробно отражено в работе [53]. Согласно полученным авторами данным энергетический порог образования нанорешеток меняется в зависимости от длительности импульса. Так для импульса 50 фс порог по энергии составляет около 150 нДж, при этом нанорешетка образуется "поверх" измененного показателя преломления. Используя "более длинный" импульс 185 фс, порог образования снижается до

75-100 нДж. Авторы отмечают, что период нанорешетки не зависит от длительности импульса. Характер модификации в зависимости от длительности импульса и энергии отражен на рисунке 1.2.1.5.

Помимо изменения порога образования нанорешетки длительность импульса оказывает влияние на величину фазовой задержки [13]. На рисунке 1.2.3.6 приведена зависимость фазовой задержки от длительности импульсов для стекол различных составов. Для стекол простых составов: кварцевое и титаносиликатное, - фазовая задержка растет с увеличением длительности импульса, другими словами, при уменьшении пиковой интенсивности импульса наблюдается рост фазовой задержки, в то время, как для многокомпонентных стекол, данная зависимость экстремальна, и нанорешетки в них образуются в узком интервале длительности импульса/пиковой интенсивности.

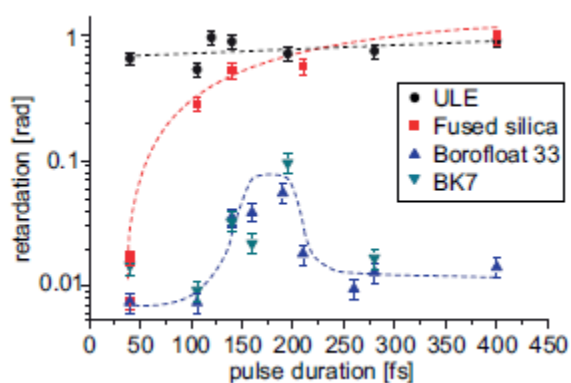


Рисунок 1.2.3.6 - Зависимость величины фазовой задержки от длительности импульса. Длина волны лазера 633 нм, энергия импульса 400 нДж [13].

Рост фазовой задержки с ростом длительности импульса говорит о необходимости создания определенного теплового режима взаимодействия лазерного излучения и стекла. Длительность импульса напрямую связана с интенсивностью излучения в фокальной точке, которая через нелинейное поглощение излучения связана с температурой. Таким образом, увеличение длительности импульса ведет к снижению температуры в фокальной точке. Как видно из рисунка 1.2.3.6 в случае многокомпонентных стекол существует ограниченный интервал длительности импульса, в котором возможно формирование периодических наноструктур.



Другим параметром, оказывающим значительное влияние на тепловой режим, является частота следования импульсов. Тепловой режим напрямую связан с вязкостью стекла, достигаемой в фокальной точке, которая определяет скорость диффузии, структурный перестроек и релаксации материала стекла. Влияние частоты следования импульсов наглядно было продемонстрировано в диссертации Eaton [62]. Полученный им, на основании математического моделирования процессов распространения тепла в боросиликатном стекле, график зависимости температуры от количества импульсов при различной частоте следования импульсов представлен на рисунке 1.2.3.7.

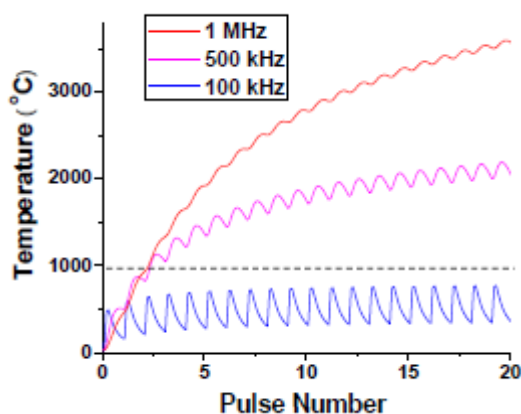


Рисунок 1.2.3.7 - Зависимость температуры стекла Eagle (Corning), рассчитанной методом конечных разностей, от количества лазерных импульсов при частотах следования импульсов 100 кГц, 500 кГц и 1 МГц на расстоянии 3 мкм от центра сфокусированного лазерного пучка, энергия импульса 200 нДж [62].

Как видно из рисунка 1.2.3.7 при относительно низкой частоте следования импульсов (100 кГц) с ростом количества лазерных импульсов система приходит в стационарный режим, и для приведенного стекла температура не превышает температуры стеклования. В тоже время при высокой частоте следования межимпульсное расстояние настолько мало, стекло не успевает остывать после воздействия предыдущего импульса, таким образом происходит последовательный разогрев стекла за счет эффекта накопления тепла.

Отдельную сложность представляет измерение температуры в фокальной точке. В работе [62] эта температуры рассчитывалась теоретически на основании данных о теплоемкости изучаемого стекла, при этом не учитывается, что теплоемкость имеет также и температурную зависимость. Авторы статей [63,64] продемонстрировали возможность измерения температуры в фокальной точке с использованием рамановской спектроскопии. Суть метода состоит в том, что соотношение интенсивности пиков стоксовой и антистоксовой компонент рамановского сдвига зависит от температуры [65]. Таким образом, получив спектр комбинационного рассеяния из фокальной точки, можно определить температуру в ней. Согласно полученным данным стекло в фокальной точке может разогреваться свыше 6000 К при энергии 1 мкДж с длительностью импульса 600 фс и длиной волны 1044 нм.

#### **1.2.4. Теоретические представления о процессе формирования нанорешеток**

Несмотря на то, что с момента открытия нанорешеток прошло уже более 10 лет [8], и им были найдены практические применения, вопрос о механизме формирования таких структур в объеме стекла остается дискуссионным. На текущий момент существует три основных гипотезы, описывающих процесс возникновения нанорешеток: интерференция света и волн электронной плазмы [8],

*Интерференция света и волн плазмы.* В ходе многофотонной ионизации возникает большая плотность свободных электронов, что придает материалу свойства плазмы, которая будет поглощать лазерную энергию по однофотонному механизму обратного тормозного поглощения света электронами. При этом будут возникать колебания плотности плазмы, которые могут связываться с падающим светом за счет неоднородностей, вызванных движением электронов в плоскости поляризации [37]. В результате интерференции поля света и электрического поля плазменных волн происходит периодическая модуляция концентрации электронной плазмы, приводящая к структурным изменениям в стекле [8]. Авторами было получено аналитическое

уравнение, связывающее период решетки с температурой электронов и их плотностью:

$$\Lambda = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{1}{T_e} \left( \frac{m_e \omega^2}{3k_B} - \frac{e^2 N_e}{3\epsilon_0 k_B} \right) - k_{ph}^2}}$$

где  $\Lambda$  - период решетки,  $T_e$  - температура электронов,  $m_e$  - масса электрона,  $\omega$  - угловая частота,  $k_B$  - константа Больцмана,  $e$  - заряд электрона,  $N_e$  - электронная плотность,  $\epsilon_0$  - диэлектрическая проницаемость,  $k_{ph}$  - волновой вектор.

В рамках этого механизма образование полос с пониженной концентрацией кислорода объясняется следующим образом. В процессе образования плазмы происходит разрушение связей Si-O-Si, сопровождающееся образованием связей Si-Si, центров с немостиковым кислородом и промежуточных атомов кислорода  $O_i$ . Такие атомы очень мобильны и могут диффундировать из областей с высокой концентрацией, в тоже время негативно заряженные атомы кислорода могут отталкиваться от областей с высокой концентрацией электронов.

*Образование наноплазмы.* В основе этой модели лежит положение, что при фокусировке фемтосекундных импульсов в объем диэлектрика в нем могут возникать "горячие точки" ионизации за счет локальных неоднородностей нелинейного многофотонного поглощения на дефектах и центрах окрашивания [40]. Такие "горячие точки" после нескольких импульсов могут развиваться в наноплазму сферической формы [52,66] за счет механизма обратной связи, основанной на "памяти" о предшествующей нелинейной ионизации [67]. В процессе облучения происходит ассиметричный рост наноплазм, которые приобретают эллиптическую форму в направлении перпендикулярном поляризации лазерного пучка, а при достижении электронной плазмой некоторой критической плотности наноплазмы имеют форму диска [40]. Схематично процесс развития наноплазмы из "горячих точек" в диски представлен на рисунке 1.2.4.1.

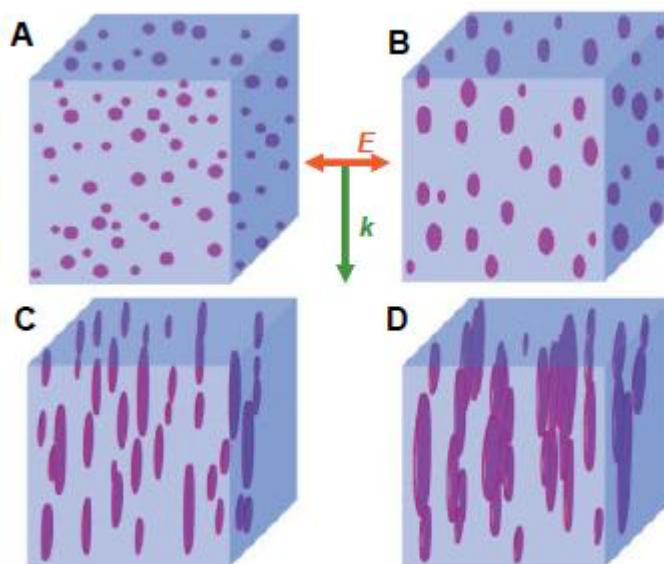


Рисунок 1.2.4.1 - Развитие наноплазмы в ходе облучения. Случайно распределенные в фокальном объеме сферы наноплазмы размером несколько десятков нанометров (А) ассиметрично растут в присутствии поля лазера (В) и превращаются в эллиптические (С), а затем дискообразные наноплоскости (D) микронного размера [40].

Плотность свободных электронов внутри наноплоскостей может превысить критическую, при этом это плоскости становятся квази-металлическими и могут оказывать влияние на распространение света в ходе облучения - этим объясняется тот факт, что чем дальше от вершины нанорешетки, тем менее упорядоченной оказывается структура модификации.

*Экситонный механизм.* При воздействии на стекло лазерными импульсами возникают, как и в предыдущем механизме, "горячие точки" за счет неоднородной многофотонной ионизации. При возбуждении электрона из валентной зоны в зону проводимости, в валентной зоне остается положительно заряженная дырка. Положительно заряженная дырка и отрицательно заряженный электрон образуют пару, называемую экситоном. Время жизни таких квазичастиц в диэлектриках чрезвычайно мало - происходит самозахват экситона. Самозахват происходит в течение короткого времени - несколько сотен фемтосекунд. Самозахваченные экситоны могут релаксировать в  $E'$ -центры и центры с немостиковым кислородом. Существенным недостатком

вышеуказанных гипотез является то, что плотность плазмы в ходе облучения остается ниже критического значения [68].

Альтернативным механизмом является интерференция и самозахват экситонных поляритонов [69]. В ходе облучения образуются экситонные поляритоны - квазичастицы, образованные взаимодействием экситона и фотона, распространяющиеся вдоль направления распространения лазерного пучка в виде элементарных актов поглощения и испускания. В ходе этого распространения происходит интерференция двух мод экситонных поляритонов, в результате чего образуется решетка с периодом, увеличивающимся по ходу распространения лазерного пучка. Время жизни экситонных поляритонов составляет доли пикосекунд, за счет релаксации в экситоны [70]. Такая быстрая релаксация способствует заморозке образованной решетки в структуре стекла. Дальнейшая рекомбинация самозахваченных экситонов приводит к образованию молекулярного кислорода и созданию пор в кварцевом стекле, которые, в свою очередь, изменяют показатель преломления и вызывают двулучепреломление в стекле.

*Образование стоячих волн колебаний плазмы.* При взаимодействии лазерного излучения со стеклом происходит переход электронов из валентной зоны в зону проводимости, при этом в валентной зоне образуются подвижные положительно заряженные дырки. Таким образом, в фокальном объеме образуется электронно-дырочная плазма, которая при поглощении лазерных импульсов совершает продольные колебания. Образуется стоячая волна концентраций электронов и дырок вдоль направления колебаний вектора напряженности поля света. Статистически в узлах стоячей волны находится больше дырок и электронов, так как амплитуда колебаний поля в узлах минимальна. При дальнейшей релаксации плазмы в данных участках скапливается наибольшее количество дефектов за счет самозахвата экситонов. В ходе дальнейшей рекомбинации образовавшихся дефектов, таких как SiE' и NbОНС, может образовываться атомарный кислород и центры с дефицитом кислорода.

### 1.3. Формирование нанорешеток в стеклах различных составов

#### 1.3.1. Кварцевое стекло

Наиболее изученным с точки зрения образования нанорешеток является кварцевое стекло. Именно для этого стекла получены основные зависимости свойств нанорешеток (периодичность, разница в показателе преломления необыкновенного и обыкновенного луча, порообразование) от параметров лазерного излучения. Основные особенности формирования и зависимостей от параметров различной природы приведены в разделе 1.2.

#### 1.3.2. Особенности формирования нанорешеток в титаносиликатном стекле

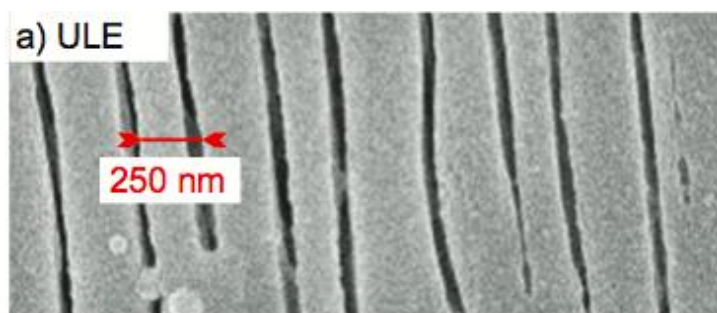


Рисунок 1.3.2.1 - Микрофотография нанорешетки в титаносиликатном стекле марки ULE [13].

Одним из первых многокомпонентных стекол, в котором наблюдалось формирование нанорешеток, является стекло марки ULE (Schott), имеющее состав 7,5%  $\text{TiO}_2$  и 92,5%  $\text{SiO}_2$  [71]. По структуре такое стекло имеет большое сходство с кварцевым стеклом. В пределах определенной концентрации оксида титана, он обладает координационным числом 4 и образует титаноокислородные тетраэдры, таким образом, замещая оксид кремния.

Величина фазового сдвига, сформированная в ULE сопоставима с кварцевым стеклом для длительности импульса более 150 фс (Рис. 1.2.3.6), что позволяет использовать данное стекло для различных двулучепреломляющих устройств. Как и в случае кварцевого стекла, период нанорешетки уменьшается с увеличением количества импульсов. При этом размер пор от количества

импульсов не зависит, но суммарное количество пор возрастает с увеличением количества импульсов [14]. Двухлучепреломляющие структуры были получены в широком интервале параметров лазерного излучения (рис. 1.3.2.2). Из рис. 1.3.2.2 видно, что образование нанорешеток лимитируется лишь эффектом накопления тепла, при котором происходит локальное плавление стекла.

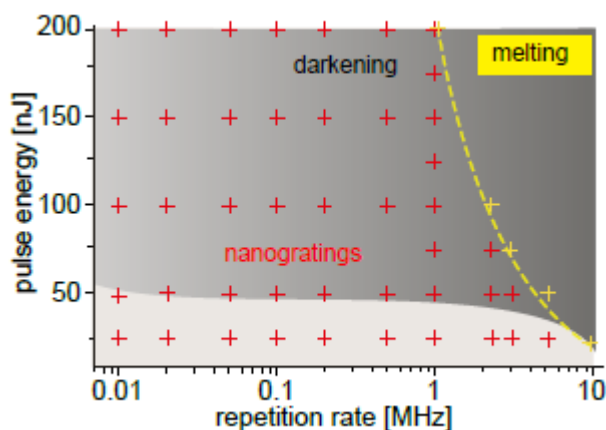


Рисунок 1.3.2.2 – Зависимость видов модификации в титаносиликатном стекле от параметров лазерного излучения [14].

Спектры поглощения стекла ULE обнаружили значительное увеличение поглощения стекла в модифицированных областях [14] (Рис.1.3.2.3). При этом степень затемнения находится в зависимости от энергии импульса. С помощью рамановской спектроскопии было показано, что в процессе облучения стекла ULE происходит разрыв связей Si-O-Ti, что приводит к уменьшению количества тетраэдров  $TiO_4$ . Более того, происходит восстановление титана  $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$  с образованием  $Ti_2O_3$  в октаэдрической координации, который ответственен за эффект “затемнения” стекла. При этом возможно одновременное получение нанорешеток и “затемнения”, что дает новую степень свободы для дальнейшего хранения данных.



Рисунок 1.3.2.3 – Зависимость интенсивность “затемнения” от энергии импульса [14].

### 1.3.3. Особенности формирования нанорешеток в аморфном диоксиде германия

Нанорешетки в аморфном диоксиде германия  $\text{GeO}_2$  впервые были получены в 2014 году [16]. Изначально группа исследователей наблюдала поляризационно зависимое двулучепреломление в модифицированных титан-сапфировым лазером областях: были сформированы ряд точек, а затем и линий, с различной поляризацией лазерного пучка. Далее модифицированные области исследовались с помощью поляризационного микроскопа в скрещенных под  $90^\circ$  градусов поляризаторах. На рисунке 1.3.3.1 приведена микрофотография массива точек в нескрещенных (вверху) и скрещенных (внизу) поляризаторах. Как видно из рисунка в скрещенных поляризаторах не наблюдается свечения в точках, записанных при угле поляризации лазера  $0$  и  $90^\circ$ , что говорит о том, что в данном случае поляризованный свет от источника излучения распространяется либо вдоль, либо перпендикулярно медленной оси сформированной двулучепреломляющей области и не претерпевает фазового сдвига.

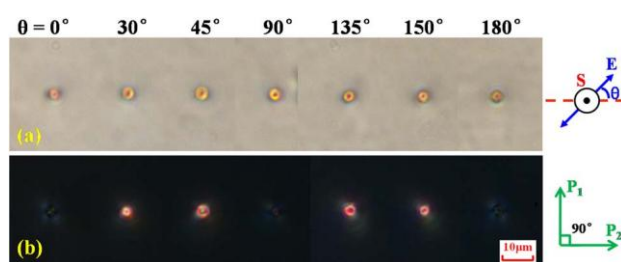


Рисунок 1.3.3.1 – Микрофотографии модифицированных областей в стекле  $\text{GeO}_2$  [16].

Изучение влияния скорости перемещения образца относительно лазерного луча на фазовый сдвиг двулучепреломления, что эквивалентно зависимости от количества импульсов, показало, что увеличение скорости до  $10$  мкм/сек при частоте следования импульсов  $1$  кГц, что соответствует  $100$  лазерными импульсам на  $1$  мкм, фазовый двулучепреломления существенно



снижается и совсем перестает существовать при достижении плотности 40 импульсов/мкм.

Было также качественно показано влияние энергии импульса на развитие двулучепреломления. Оказалось, что поляризационно зависимое двулучепреломление возникает при энергии импульса около 100 нДж и существенно усиливается по достижению 250 нДж. Исследователями отмечается, что дальнейшее увеличение энергии импульса до 1,5 мкДж не приводит к существенному усилению двулучепреломления, однако, оказывает значительное влияние на ширину модифицированной области.

В целом, полученные качественные зависимости двулучепреломления от количества и энергии импульсов совпадают с полученными ранее для кварцевого стекла, что говорит о единой природе образования нанорешеток в данных стеклах. Особенно это примечательно в контексте того, что оба стекла целиком состоят из оксида-стеклообразователя.

В той же статье [16] были проведены и более тонкие исследования, призванные показать изменение структуры стекла в ходе модифицирования германатного стекла. Так, исследования модифицированных при различной энергии областей стекла выявили изменение интенсивности пиков на спектрах комбинационного рассеяния (Рисунок 1.3.3.2). Самым чувствительным оказался пик в районе  $419 \text{ см}^{-1}$ , отражающий колебания связи Ge-O-Ge. Авторы [16] связывают уменьшение интенсивности пика с ростом энергии импульса с нарушением симметрии колебаний данных связей, то есть с разрушением связи Ge-O-Ge. Другой особенностью, отмеченной в [54] является возникновение пика при  $1555 \text{ см}^{-1}$ , соответствующего молекулярному кислороду, при энергиях свыше 0,2 мкДж, при этом с увеличением энергии интенсивность пика значительно возрастает, как это показано во вложенном в Рисунок 1.3.3.2 графике.

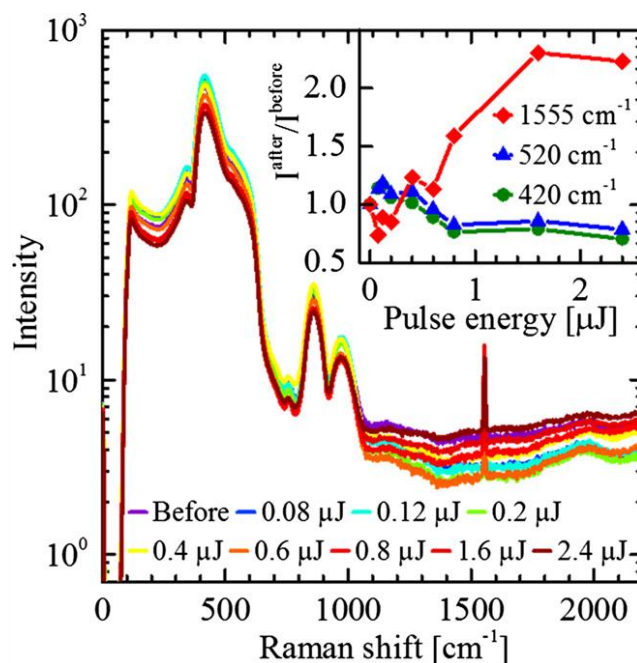


Рисунок 1.3.3.2 – Спектры комбинационного рассеяния в немодифицированных и модифицированных при различной энергии импульса областях стекла [54].

Дальнейшее исследование записанных линий с помощью сканирующей электронной микроскопии выявило образование периодических нанорешеток (Рисунок 1.3.3.3). Представленные на рисунке линии были записаны при различной скорости перемещения образца относительно лазерного пучка. Увеличение скорости перемещения приводит к увеличению периода, что в свою очередь, как было показано авторами [16], к уменьшению фазового сдвига двулучепреломления.

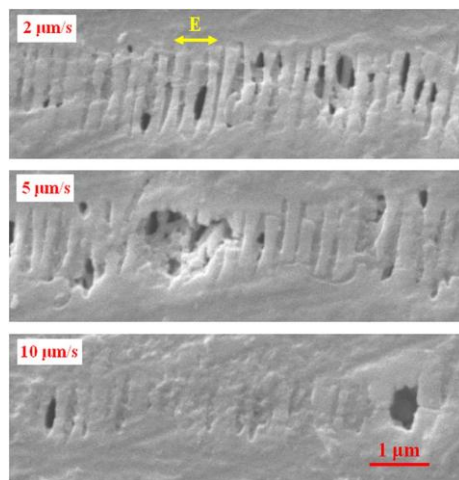


Рисунок 1.3.3.3 – Изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа в режиме вторично рассеянных электронов,

записанных в германатном стекле линий при различной скорости перемещения образца относительно лазерного пучка [16].

Более локальные исследования, проведенные в [54] показали, что, как и в случае с кварцевым стеклом, периодическая структура возникает в связи с образованием наноразмерных пор. Более того, в той же работе убедительно показывается, что энергия импульса влияет на размер пор (Рисунок 1.3.3.4), о чем уже упоминалось ранее в разделе 1.2. Очевидно, что именно с данной особенностью связано изменение фазового сдвига двулучепреломления в отсутствие изменения периода нанорешетки [16].

Также в работе [54] был осывящен вопрос термостабильности периодических наноструктур, образованных в германатном стекле. Исследования показали, что при отжиге при 873К в течение одного часа в оптическом поляризационном микроскопе все еще можно наблюдать поляризационно зависимое двулучепреломление. В тоже время увеличение температуры до 923К приводит к полному исчезновению двулучепреломляющей области, что примерно на 100К выше, чем температура стеклования аморфного оксида германия.

#### **1.3.4. Особенности формирования нанорешеток во многокомпонентных стеклах**

Многокомпонентные стекла в контексте объемного лазерного модифицирования являются предметом многих исследований. В первую очередь это связано с возможностью управления пространственным распределением химических элементов, что оказывает сильнейшее влияние на многие оптические свойства материала, такие как показатель преломления и люминесценция. Первые работы по управлению элементным распределением были выполнены в 2008 году группами Qiu [9] и Miura[72].

Исследования проводились при частоте следования 250 кГц, при этом размер модифицированной области в направлении распространения пучка оказался гораздо больше, чем размер сфокусированного лазерного пучка. В то же время в плоскости перпендикулярной направлению распространения пучка, диаметр модифицированного участка оказался приблизительно равным диаметру перетяжки пучка [9]. Энергодисперсионная спектроскопия рентгеновских лучей обнаружила частичную миграцию ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{O}^{2-}$  из фокальной области к границе модифицированной области. Дальнейшие работы с многокомпонентными стеклами и применением локального химического анализа показали, что относительная концентрация стеклообразователей выше в центре модифицированной области и ниже на периферии по сравнению с распределением элементов на участках стекла, неподвергшихся лазерному модифицированию. В то же время относительная концентрация модификаторов сетки стекла и ионов-допантов ниже в центре модифицированной области и выше на границе [72, 73, 74, 75, 76, 77]. Эти закономерности в распределении элементов-стеклообразователей и элементов-модификаторов наблюдаются так же и в плоскости распространения лазерного излучения [78,79].

Необходимо отметить, что химическая дифференциация под действием фемтосекундных лазерных импульсов наблюдалась при относительно высокой частоте следования импульсов – 250 кГц, в то время как нет свидетельств диффузии ионов при частоте следования 1 кГц, что говорит о ведущей роли эффекта накопления тепла в процессе модифицирования стекла при высокой частоте следования импульсов, приводящего к перераспределению химических элементов в модифицированной области [9]. В случае высокой частоты следования импульсов за счет накопления тепла в фокальной точке достигают очень высокие температуры, более 3000К, что приводит к локальному плавлению и разрывам химических связей [80]. Возникающий температурный градиент приводит к термодиффузии в модифицируемой лазером области – диффузии ионов под действием градиента температур [78,79]. За счет более высокого коэффициента диффузии элементы-модификаторы сетки стекла будут

мигрировать из центральной области модификации в сторону области с более низкой температурой.

Несмотря на то, что исследования лазерного модифицирования многокомпонентных стекол продолжаются уже более 8 лет, свидетельства о наблюдении сформированного двулучепреломления в объеме таких материалов появились сравнительно недавно. Далее будут описаны основные результаты, полученные на данный момент в области формирования периодических наноструктур в объеме многокомпонентных стекол.

*Borofloat33.* Впервые периодические наноструктуры в объеме многокомпонентных стекол были получены в работе [13] на примере стекла Borofloat33. Содержание оксидов в данном материале отвечает стеклу состава  $81\text{SiO}_2\text{-}13\text{B}_2\text{O}_3\text{-}4\text{Na}_2\text{O/K}_2\text{O-}2\text{Al}_2\text{O}_3$  [81]. Анализ двулучепреломления показал, что в данном стекле его величина сравнительно мала по сравнению с такими стеклами как  $\text{SiO}_2$  и ULE (Рисунок 1.2.3.6), таким образом, фазовый сдвиг в Borofloat 33, как показывают авторы, примерно в 50 раз меньше, чем в кварцевом стекле. Также примечательная экстремальная зависимость фазового сдвига от длительности импульса: имеет пик в районе 175 фс, при этом само окно по длительности импульса, в котором наблюдается фазовый сдвиг, составляет около 150 фс.

Зависимость фазового сдвига от количества импульсов для длительности 150 фс и частоты следования импульсов 100 кГц приведены в работе [15]. Как и для кварцевого стекла была выявлена сильная зависимость фазового сдвига от количества импульсов, при этом максимальный фазовый сдвиг составил около 6 нм для 2000 импульсов на одну точку при энергии импульса 200 нДж, что на порядок меньше, чем в кварцевом стекле. В той же работе было показано, что увеличение количества импульсов приводит к увеличению количества нанопор, в то же время, не влияя на их размер.

На Рисунке 1.3.4.2 приведено изображение, полученное на сканирующем электронном микроскопе в режиме вторично рассеянных электронов, на котором представлен участок линии, записанной в данном стекле.

Отличительной особенностью нанорешеток, полученных в стекле Borofloat от всех остальных, является малое значение периода нанорешетки: порядка 60 нм [13]. Методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей было установлено, что размер пор составляет 10-20 нм. В кварцевом стекле размер нанопор составлял не менее 25 нм [44].

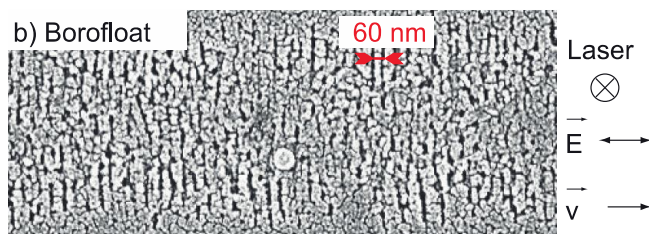


Рисунок 1.3.4.2 – Изображение, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа в режиме вторично рассеянных электронов, линии, записанной при перемещении образца в плоскости перпендикулярной направлению распространения фемтосекундных лазерных импульсов [13].

*ВК7.* В литературе присутствуют упоминания о получении поляризационно-зависимого двулучепреломления в стекле марки ВК7 [13]. Данное стекло соответствует составу:  $70\text{SiO}_2 - 10\text{B}_2\text{O}_3 - 8,4\text{Na}_2\text{O} - 8,4\text{K}_2\text{O} - 2,5\text{BaO}$ . Авторам удалось обнаружить двулучепреломление и установить количественную зависимость фазового сдвига от длительности импульса (Рисунок 1.2.3.6). Характер зависимости и величина фазового сдвига для ВК7 оказались сходны с характером зависимости для стекла Borofloat33, что объясняется авторами сходством химического состава стекол. В то же время, в стекле данной марки не удалось визуализировать периодическую наноструктуру после обработки раствором плавиковой кислоты HF, при этом в модифицированной области в скрещенных поляризаторах наблюдалось двулучепреломление. Возможным объяснением, предлагаемым авторами, является малый размер полученных структур (меньше, чем в Borofloat33), одинаково высокая скорость травления модифицированного и немодифицированного стекла.

*$\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ .* Одной из последних работ, посвященных модифицированию многокомпонентных стекол, является работа [82].

Объектом исследований в данной работе было литиевониобиевосиликатное стекло состава (мол.%)  $33\text{Li}_2\text{O}-33\text{Nb}_2\text{O}_5-34\text{SiO}_2$ . В процессе модифицирования, авторы работы наблюдали генерацию второй гармоники лазерного излучения, что является свидетельством образования кристаллической фазы. Дальнейший анализ модифицированной фемтосекундными лазерными импульсами области с помощью сканирующей электронной микроскопии в режиме дифракции обратнорассеянных электронов подтвердил присутствие кристаллической фазы  $\text{LiNbO}_3$ . На Рисунке 1.3.4.3 представлено изображение, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии, модифицированной области в плоскости перпендикулярной направлению распространения лазерного пучка.

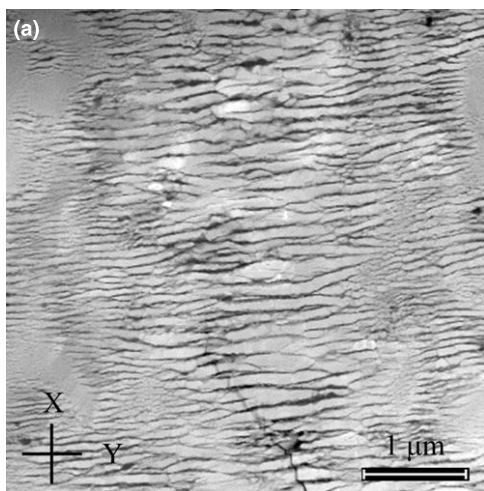


Рисунок 1.3.4.3 – Изображение, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии, модифицированной области в плоскости перпендикулярной направлению распространения лазерного пучка [82].

Как видно из приведенного рисунка, модифицированная область обладает квазипериодической структурой, характеризующейся локальной модуляцией электронной плотности. Дальнейший анализ методом энергодисперсионной спектроскопии рентгеновских лучей выявил колебания концентрации элементов Si и Nb, при этом “темным” областям на рисунке 1.3.4.3 соответствуют зоны с преобладающим содержанием кремния.

### **1.3.5. Влияние химического состава стекла на образование нанорешеток**

Как видно из приведенных выше литературных данных, основной упор в исследованиях периодических наноструктур делался на изучение зависимости свойств нанорешеток от параметров лазерного излучения, при этом главным объектом исследований оставалось кварцевое стекло. В тоже время большинство исследований, выполненных на многокомпонентных стеклах, были посвящены изучению управления пространственным распределением химических элементов с целью получения возможности контроля над оптическими свойствами в микронном и субмикронном масштабах, и, как правило, речь шла об изотропных видах модификаций. Работ, посвященных образованию нанорешеток в объеме многокомпонентных стекол, можно практически пересчитать по пальцам. А те, которые были выполнены, не ставили целью выявить влияние химического состава на образование нанорешеток, их свойства и процесс получения.

На текущий момент ключевой работой в этом направлении является работа группы Langry [17]. В данной работе авторы изучали формирование нанорешеток в серии бинарных германосиликатных стекол, содержание оксида германия в которых варьируется от 1,9 до 17 мол.%. Выбор подобного диапазона составов был обусловлен тем, что данные стекла при термообработках ведут себя по-разному. Так для стекол, содержащих до 5 мол. % оксида германия характерно увеличение плотности при увеличении фиктивной температуры, в то время как для стекол с содержанием оксида германия свыше 5 мол. % наблюдается обратная тенденция. Таким образом, предполагается, что и на лазерное излучение стекла данных составов будут реагировать различно.

Прежде всего, необходимо отметить, что периодические наноструктуры удалось получить во всех изученных составах стекол (Рисунок 1.4.1)[17]. Исследование зависимости фазового сдвига от энергии импульса показало, что для всех стекол характерно увеличение величины фазового сдвига с ее



последующим насыщением после некоего порогового значения энергии. В тоже время увеличение содержание оксида германия в стекле приводит к снижению фазового сдвига.

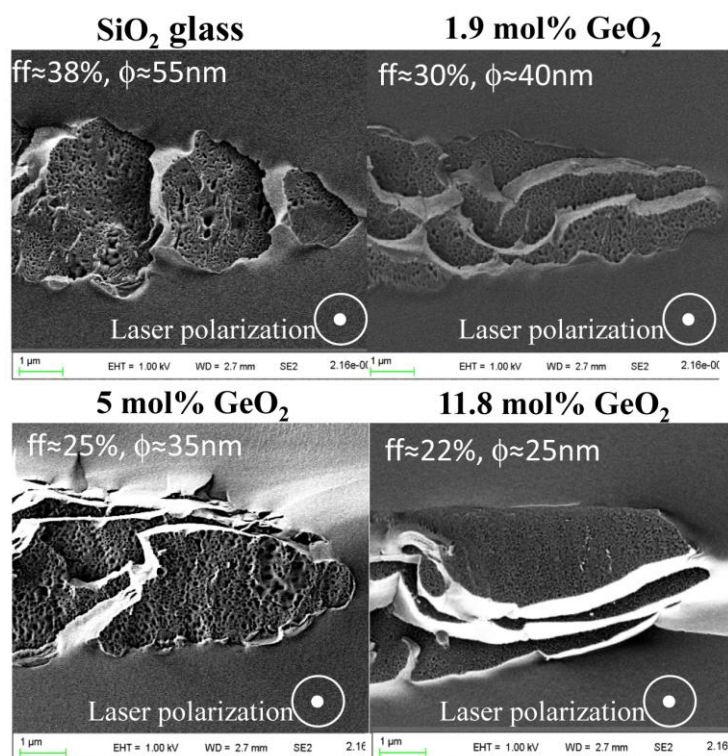


Рисунок 1.4.1 – Изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа в режиме вторично рассеянных электронов, линий, записанных в образцах германосиликатного стекла [17].

Анализ записанных структур с помощью сканирующей электронной микроскопии показал, что увеличение содержания оксида германия при прочих равных условиях приводит к уменьшению периода образующейся периодической наноструктуры, помимо этого происходит уменьшение диаметра пор от 55 нм в кварцевом стекле до 25 нм для стекла, содержащего 12 мол.%  $\text{GeO}_2$ , а также уменьшается объем, занимаемый порами.

По итогам своей работы, авторы делают вывод о том, периодические наноструктуры могут быть получены в большинстве стеклообразующих систем. Основным условием их получения является возможность избежать эффекта накопления тепла. Варьируя химический состав, можно управлять пористостью и анизотропными оптическими эффектами.

### **1.3.6. Перспективные стекла для изучения феномена образования нанорешеток**

Несмотря на значительно количество работ, посвященных изучению периодических наноструктур в объеме оксидных стекол, до сих пор не до конца ясно, как влияет химический состав стекла на процесс возникновения периодических структур и на их свойства. Прояснить данный вопрос может получение и исследование нанорешеток в бинарных щелочносиликатных и титаносиликатных стеклах, в которых  $R_2O$  и  $TiO_2$  выступают оксидными модификаторами и –стеклообразователями соответственно.

#### **1.3.6.1. Строение щелочносиликатных стекол**

Исходная структура кварцевого стекла по общепринятой гипотезе Захариасена [83] представляет собой непрерывную трехмерную сетку, основной единицей которого являются кремнийкислородные тетраэдры, Благодаря возможности изменения угла связи  $Si - O - Si$ , соединенные между собой тетраэдры образуют кольца различных размеров [84], что обуславливает изотропность физическо-химических свойств стекол.

Общие тенденции при введении в состав кварцевого стекла оксидов-модификаторов сводятся к тому, что щелочной/щелочно-земельный катион занимает пустоты, образованные кольцами из тетраэдров  $SiO_4$ . Сопровождается подобное изменение состава стекла образованием немостиковых кислородов (NBO) и удлинением связи  $Si-O$  и ее ослаблением [85], что приводит к ослаблению связанности структуры. При этом увеличение NBO и, соответственно, уменьшение мостиковых кислородов (BO) находится в прямой зависимости от концентрации оксидов-модификаторов [86].

Особенности формируемой структуры обуславливаются видом катиона: его зарядом и радиусом. Так, в работах [87,88] приводятся данные о метастабильной несмешиваемости в стеклах, содержащих литий и натрий. Схематичная двумерная структура натриевосиликатного стекла приведена на

рисунке 1.3.6.1.1. В структуре стекла с  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ , соединенных ионными связями с NBO, наблюдается неравномерное распределение, выраженное в существовании как кластеров, обогащенных данными катионами, так и обогащенных ВО. Напротив, в стеклах, модифицированных оксидом калия, наблюдается относительно однородное распределение данного катиона [88].

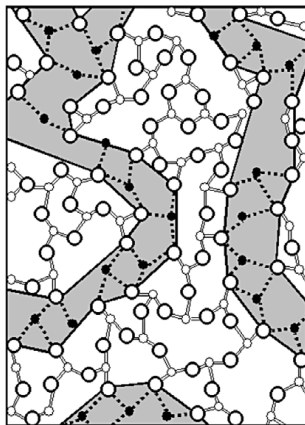


Рисунок 1.3.6.1.1 – Схематичное двумерное представление структуры натриевосиликатных стекол. Большие белые атомы – атомы Si, маленькие белые – O, маленькие черные – Na. Ковалентные связи показаны сплошной линией, ионные – пунктирной [85].

Изменение структуры неизбежно приводит к изменению физико-химических свойств материала. Введение оксидов-модификаторов за счет снижения связности приводит к уменьшению температур синтеза, вязкости, химической стойкости [89]. Степень изменения этих свойств определяется как ионным радиусом катионов, который для  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  составляет 69, 98 и 133 пм соответственно, так и концентрацией  $\text{R}_2\text{O}$ . Так, в ряду Li – Na – K влияние на вязкость расплава снижается по мере увеличения ионного радиуса. При этом введение  $\text{K}_2\text{O}$ , наиболее тяжелого оксида из представленных ранее, наблюдается уменьшение плотности, в то время как введение  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  обуславливает рост плотности стекла. Причина кроется в большом размере иона  $\text{K}^+$ , за счет которого эффект «раздвигания» сетку стекла превалирует над увеличением его веса [89].

Таким образом, введение щелочных оксидов в состав кварцевого стекла приводит к созданию более дефектной структуры. Принимая во внимание, что в

ходе записи нанорешеток также происходит образование дефектов, можно предположить, что введение щелочных оксидов позволит ускорить данный процесс, причем увеличение скорости будет пропорционально росту концентрации щелочных оксидов.

В то же время введение щелочных оксидов за счет увеличения теплоемкости, снижения теплопроводности лимитирует предельные значения энергии и частоты следования лазерных импульсов, делая щелочносиликатные стекла более чувствительными к эффекту накопления тепла.

### **1.3.6.2. Строение титаносиликатных стекол**

Особенностью данной системы является то, что в зависимости от концентрации  $\text{TiO}_2$  и наличия модифицирующих катионов титан может формировать как титаноокислородные тетраэдры, так и октаэдры. По данным, приведенным в работах [90,91] при концентрации  $\text{TiO}_2$  до 7,7 мол. % титан находится в тетраэдрической координации, при этом он изоморфно замещает кремний, то есть выполняет роль стеклообразователя. Следствием такого строения является близкий к нулю ТКЛР титаносиликатных стекол, что делает их кандидатами на роль среды для записи информации в силу высокой термостойкости. Увеличение доли оксида титана сверх 7,7 мол.% приводит к появлению шестикоординированного титана, что выражается в резком изменении значений свойств вязкости, плотности и показателя преломления [90]. Стекла, содержащие более 8 мол. %  $\text{TiO}_2$  склонны к кристаллизации с выделением фаз рутила и анатаза.

Исследование образования нанорешеток в титаносиликатных стеклах представляет интерес с точки зрения влияния введения компонентнов в кварцевое стекло, играющих в структуре стекла роль стеклообразователя, образующих элемент-кислородные тетраэдры. Предположительно, условия лазерного излучения для формирования нанорешеток должны остаться неизменными по сравнению с кварцевым стеклом, в то же время у титаносиликатного стекла есть преимущество перед кварцевым в виде нулевого

ТКЛР, что улучшает эксплуатационные характеристики материала в практических применениях.

### **Выводы из обзора литературы**

1. Модифицирование оксидных стекол фемтосекундными импульсами получило широкое распространение в силу гибкости управления параметрами лазерного излучения и, как следствие, параметрами получаемых в результате модифицирования структур. Фокусировка лазерного излучения в пятно микронного и субмикронного масштаба позволяет проводить локальную и прецизионную обработку различных материалов даже прозрачных для данной длины волны лазера. Возможное как изотропное, так и анизотропное локальное изменение показателя преломления, связанное с уплотнением материала, возникновением нанорешеток, кристаллической фазы или выделение металлических наночастиц. Данные модификации имеют перспективу применения в различных устройствах оптоэлектроники, интегральной оптики и микрофлюидики.

2. На примере кварцевого стекла достаточно хорошо изучено строение нанорешеток, их внутренняя структура. Так, нанорешетки представляют собой вид модификации, в котором наблюдается чередования слоев материала с различной плотностью, за счет чего нанорешетки обладают двулучепреломлением. Дифференциация по плотности достигается за счет образования наноразмерных пор в ходе взаимодействия лазерного излучения со стеклом.

3. На примере кварцевого стекла показано влияние различных параметров лазерного излучения строение нанорешеток, и зависящее от него двулучепреломление. Увеличение количества импульсов, подаваемое на одну точку, приводит к росту фазового сдвига двулучепреломления, за счет уменьшения периода нанорешетки, а так же увеличения количества пор. Рост энергии импульса также приводит к увеличению фазового сдвига, за счет

увеличения размера наноразмерных пор. Частота следования импульсов определяет наличие или отсутствие эффекта накопления тепла, при котором происходит локальное плавление материала, что препятствует образованию нанорешеток.

4. Предложено несколько механизмов образования нанорешеток в кварцевом стекле: интерференция света и волн плазмы, образование участков с наноплазмой, экситонных механизмов, образование стоячих волн плазмы. Вопрос о механизме до сих пор остается дискуссионным.

5. Помимо кварцевого стекла нанорешетки были получены в  $\text{GeO}_2$ ,  $7,4\text{TiO}_2$ - $92,6\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ - $x\text{GeO}_2$  ( $x = 1,9 - 17$  мол.%), Borofloat33,  $33\text{Li}_2\text{O}$ - $33\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $34\text{SiO}_2$ . Несмотря на ряд многокомпонентных стекол, для которых был продемонстрирован эффект образования периодических наноструктур, работ, которых систематически изучается влияние введения того или иного оксида критически мало. Остаются невыясненными вопросы роль оксидов-модификаторов и оксидов-стеклообразователей в процессе формирования нанорешеток, их строение, а также влияние на оптические свойства.

6. Исследование бинарных силикатных систем с различным количеством оксидов натрия в роли оксида-модификатора и оксидов титана в роли стеклообразователя должно помочь найти ответы на до сих пор неосвещенные вопросы образования нанорешеток в объеме многокомпонентных стекол.

## 2. Методическая часть

### 2.1. Варка стекол и подготовка образцов к лазерному модифицированию

#### 2.1.1. Синтез стекла состава $23\text{Li}_2\text{O} \cdot 77\text{SiO}_2$

В качестве сырьевых материалов  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  марки «чда», и  $\text{SiO}_2$  в виде аморфного  $\text{SiO}_2$  марка «хч». Для учета потерь на улет было введено 17 мас.%  $\text{Li}_2\text{O}$  сверх 100%. Расчет шихты приведен в таблице 2.1.1.

Таблица 2.1.1 – Расчет шихты для варки 50 г стекла состава  $23\text{Li}_2\text{O} \cdot 77\text{SiO}_2$

Оксид	Мольная доля, %	Молярная масса, г/моль	Массовая доля, %	Содержание основного вещества	ШМ	Масса сырья на 50 г стекла, г
$\text{Li}_2\text{O}$	23	29,881	12,93	0,98	2,47	19,0645
$\text{SiO}_2$	77	60,084	87,07	0,98	1	44,4234
$\Sigma$	100		100			63,4879

Варка стекла проводилась в электрической печи с карбидокремниевыми нагревателями в корундовом тигле, который помещался в холодную печь, далее печь в течение 5 часов выходила на режим  $1500^\circ\text{C}$ , и далее проводилась выдержка при этой температуре в течение 2 часов. После выдержки стекло выработывалось на стальную плиту с последующим прессованием второй стальной плитой до толщины 2-3 мм. Далее стекло перемещалось в нагретую до  $470^\circ\text{C}$  муфельную печь на 4,5 часа для снятия остаточных напряжений, охлаждение образца проводилось вместе с печью.

#### 2.1.2. Синтез стекла состава $23\text{Na}_2\text{O} \cdot 77\text{SiO}_2$

Для введения оксидов использовались  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  марки «чда» и аморфный  $\text{SiO}_2$  марки «хч». Для учета потерь на улет дополнительно вводилось 5 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}$ . Расчет шихты представлен в таблице 2.1.2

Таблица 2.1.2 – Расчет шихты для варки 50 г стекла состава  $23\text{Na}_2\text{O} \cdot 77\text{SiO}_2$

Оксид	Мольная доля, %	Молярная масса, г/моль	Массовая доля, %	Содержание основного вещества	ШМ	Масса сырья на 50 г стекла, г
$\text{Na}_2\text{O}$	23	61,979	23,554	0,989	1,71	22,171
$\text{SiO}_2$	77	60,084	76,446	0,98	1	38,363
$\Sigma$	100		100			60,534

Варка стекла проводилась в электрической печи с карбидокремниевыми нагревателями в корундовом тигле, который помещался в холодную печь, далее печь в течение 5 часов выходила на режим  $1500^\circ\text{C}$ , и далее проводилась выдержка при этой температуре в течение 2 часов. После выдержки стекло вырабатывалось на стальную плиту с последующим прессованием второй стальной плитой до толщины 2-3 мм. Далее стекло перешалось в нагретую до  $500^\circ\text{C}$  муфельную печь на 4,5 часа для снятия остаточных напряжений, охлаждение образца проводилось вместе с печью.

### 2.1.3. Синтез стекла состава $23\text{K}_2\text{O} \cdot 77\text{SiO}_2$

Для введения оксидов использовались  $\text{KNO}_3$  марки «чда» и аморфный  $\text{SiO}_2$  марки «хч». Для учета потерь на улет дополнительно вводилось 10 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$ . Расчет шихты представлен в таблице 2.1.3

Таблица 2.1.3 – Расчет шихты для варки 50 г стекла состава  $23\text{K}_2\text{O} \cdot 77\text{SiO}_2$

Оксид	Мольная доля, %	Молярная масса, г/моль	Массовая доля, %	Содержание основного вещества	ШМ	Масса сырья на 50 г стекла, г
$\text{K}_2\text{O}$	23	94,195	31,89	0,989	1,073	18,683
$\text{SiO}_2$	77	60,084	68,106	0,98	1	34,084
$\Sigma$	100		100			52,947

Варка стекла проводилась в электрической печи с карбидокремниевыми нагревателями в корундовом тигле, который помещался в холодную печь, далее печь в течение 5 часов выходила на режим  $1550^\circ\text{C}$ , и далее проводилась выдержка при этой температуре в течение 2 часов. После выдержки стекло вырабатывалось на стальную плиту с последующим прессованием второй



стальной плитой до толщины 2-3 мм. Далее стекло перешло в нагретую до 520<sup>0</sup>С муфельную печь на 4,5 часа для снятия остаточных напряжений, охлаждение образца проводилось вместе с печью.

#### **2.1.4. Синтез титаносиликатных стекол составов (1-2,5) TiO<sub>2</sub> • (97,5-99)SiO<sub>2</sub>**

Синтез титаносиликатных стекол состава (1-2,5) TiO<sub>2</sub> • (97,5-99)SiO<sub>2</sub> проводился по технологии золь-гель. В качестве исходных реактивов для введения SiO<sub>2</sub> использовались тетраэтилортосиликат Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (ТЭОС) и мелкодисперсный порошок SiO<sub>2</sub> (аэросил), а TiO<sub>2</sub> вводили через сульфат титана (III) Ti<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Все реактивы соответствовали марке ЧДА.

На первом этапе в кварцевом стакане смешивали ТЭОС, дистиллированную воду, этиловый спирт и соляную кислоту в молярном соотношении Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН:H<sub>2</sub>O:HCl = 1:4:8:0,01. Сразу после смешения начинается реакция гидролиза, приводящая к образованию золя, в который вводили аэросил и сульфат титана. Для активизации процесса гелеобразования проводили нейтрализацию золь-коллоидной системы до pH ~6,5 введением водного раствора аммиака. Приготовленный шликер заливали в литьевые формы из гидрофобного материала и выдерживали до его полного затвердевания. Созревание гелей в дистиллированной воде сопровождалось их объемной усадкой и упрочнением каркаса. Затем проводили сушку гелей в сушильном шкафу при температуре 50<sup>0</sup>С в течение 5 суток. Полученные ксерогели спекались на воздухе при температуре 1230<sup>0</sup>С в течение 1 часа. Полученные стекла были лишены свильности и обладали высоким светопропусканием.

#### **2.1.5. Подготовка образцов стекла к лазерному модифицированию**

Исходные образцы представляли собой пластины стекла толщиной 2-3 мм. Для шлифовки и полировки образцов использовалась шлифовально-полировальная машина NITECH EUROPE AP с системой автоматической

подачи образцов. Данная установка позволяет регулировать скорость вращения шлифовального или полировального диска, время обработки поверхности, подачу воды для отвода шлама, а также контролировать давление, оказываемое прижимной головкой на шайбу с прикрепленным образцом.

Для установки образца на шайбу, шайба предварительно разогревалась на электрической плитке, далее на нее наносился тонкий, равномерно распределенный по поверхности слой шайбы канифоли. После этого шайба снималась с плиты, и на нее крепился образец обрабатываемого стекла. После остывания шайбы, она устанавливалась в специальный паз в прижимной головке.

Для шлифовки были использованы стандартные, коммерчески доступные диски фирмы Cameo. Для полировки был сделан специальный диск, состоящий из: металлическая пластина-основания для крепления диска на оснастку шлифовально-полировальной машины, на которую был приклеена ткань из искусственной замши. В качестве полировального агента был использован тонкодисперсный оксид церия  $\text{CeO}_2$ , позволяющий получать качество полированной поверхности близкое к оптическому.

По завершению механической обработки поверхности шайбы с образцами разогревались на электрической плитке, далее образцы снимались с шайбы, а остатки канифоли на образце удалялись ацетоном (ОСЧ).

Перед установкой в систему лазерного модифицирования стекла, поверхности образцов зачищалась ацетоном с помощью специальной бумаги для протирки оптики для удаления следов касания пальцами, а также пыли во избежание возникновения паразитных эффектов рассеяния лазерного излучения на неоднородностях поверхности.

## **2.2. Установка для лазерного модифицирования стекол**

В качестве источников лазерного излучения использовались фемтосекундные регенеративные усилители, представленные в Таблице 2.2.1. Лазерные системы основаны на принципе усиления chirпированных импульсов

с той разницей, что в случае TETA-100 [93] усиление происходит в волокне, легированном Yb, а для лазеров серии Pharos излучение усиливается при прохождении через кристалл KGW:Yb. и состоит из генератора фемтосекундных импульсов, стретчера, изолятора Фарадея, регенеративного усилителя с диодной накачкой, дополнительной ячейки Поккельса и компрессора импульсов. Интеграция всех компонентов в единый термостабилизированный корпус обеспечивается устойчивый режим работы. При этом дополнительная ячейка Поккельса позволяет понижать частоту следования импульсов, включать/выключать излучение на выходе лазерной системы с помощью внешнего сигнала, а также формировать пакеты с заданным количеством импульсов [93].

Таблица 2.2.1 – Параметры использованных лазерных систем

	TETA-100	Pharos SP	Pharos
Центральная длина волны	$1030 \pm 2$ нм	$1028 \pm 2$ нм	$1028 \pm 2$ нм
Частота следования импульсов	< 100 кГц	< 1 МГц	< 1 МГц
Энергия в импульсе	> 200 мкДж	< 1 мДж	< 0.7 мДж
Средняя выходная мощность	> 5 Вт	6 Вт	9 Вт
Длительность импульса	300 фс	190 фс – 8 пс	290 фс – 10 пс
$M^2$	< 1.3	< 1,3	< 1,3
Выходная поляризация	Линейная, горизонтальная	Линейная, горизонтальная	Линейная, горизонтальная
Пространственная мода	TEM <sub>00</sub>	TEM <sub>00</sub>	TEM <sub>00</sub>



Рисунок 2.2.1.1 – Фотография установки лазерного модифицирования материалов на основе лазера Pharos SP.

Фотография лазерной установки и оптическая схема представлены на рисунке 2.2.1.1 и 2.2.1.2 соответственно. На выходе из лазерного блока излучение проходит через систему диэлектрических зеркал с покрытием для отражения рабочей длины волны лазерного излучения, далее проходит через ослабитель мощности, состоящий из полуволновой фазовой пластины и призмы Глана, для контроля мощности излучения. Далее через систему ломающих зеркал излучение попадало на полуволновую фазовую пластину для контроля излучения лазерного излучения, а далее в объектив, предназначенный для работы в ближней-ИК области спектра, который фокусировал излучение в объем образца на заданную глубину. Образец устанавливался на трехпозиционный трансляционный стол Aerotech. Алгоритм перемещения образца и условия модифицирования задавались в программе SCA Professional, передающая через контролер трансляционного стола и лазера NPaq.

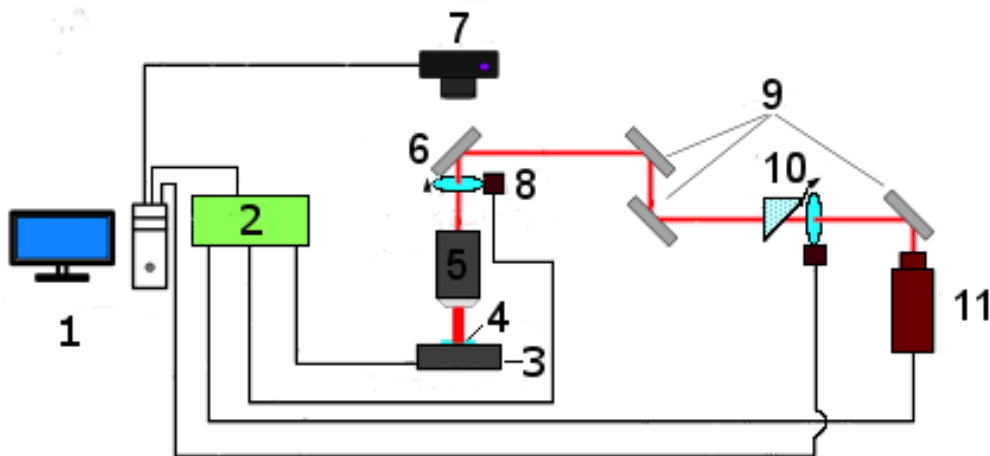


Рисунок 2.2.1.2 – Оптическая схема установки по лазерному модифицированию. 1 – компьютер управления; 2 – контроллер лазера и трансляционного стола Nraq; 3 – трехкоординатный трансляционный стол Aerotech; 4 – образец; 5 – фокусирующий объектив 50x (NA 0,65); 6 – ломающее зеркало; 7 – камера визуализации процесса; 8 – вращатель поляризации; 9 – система зеркал; 10 – ослабитель мощности; 11 – фемтосекундный лазер.

## 2.3. Методы исследования

### 2.3.1. Оптическая поляризационная микроскопия

Исследования методом оптической поляризационной микроскопии были проведены на оптическом микроскопе Olympus BX-61 (рисунок 2.3.1). Оптическая микроскопия использовалась для наблюдения и первичной характеристики полученных с помощью воздействия сфокусированным лазерным пучком модифицированных областей. Наблюдения проводились в проходящем свете с использованием скрещенных поляризаторов.

Также оптическая микроскопия использовалась в процессе подготовки образцов для последующих исследований с помощью СЭМ, ТЭМ и КР. Наличие микрометрической шкалы на оси перемещения предметного стола вдоль распространения света от источника позволяет с достаточной точностью

регистрировать глубину расположения модифицированных областей, а также толщину стекла, сошлифованного в ходе механической обработки.

### **2.3.1.1. Количественный анализ параметров двулучепреломления**

Для изучения двулучепреломления в сформированных нанорешетках использовалась приставка для количественного анализа параметров двулучепреломления Abrio CRi (Рисунок 2.3.1.1). Данная приставка интегрируется в оптический микроскоп Olympus BX-61, как это показано на рисунке 2.3.1. Оптическая схема микроскопа дополняется интерференционным фильтром (530 нм), склеенным с четверть-волновой фазовой пластиной, а также жидкокристаллическим компенсатором. Описание принципа работы данной системы представлено в работе [94, 95, 96]. Система Abrio позволяет измерять величину фазового сдвига в нм с точностью  $\pm 2$  нм и угол ориентации медленной оси двулучепреломления с точностью  $\pm 2^\circ$ .

### **2.3.1.2. Программа извлечения параметров двулучепреломления**

Программное обеспечение системы Abrio позволяет в самой программе проводить ручные измерения фазового сдвига и угла ориентации медленной оси. Однако в случае работы в большими массивами модифицированных областей данный метод представляет неэффективным. В тоже время разработчики ПО Abrio предоставили и специальные dll-библиотеки, позволяющие импортировать выходные pli-файлы Abrio, содержащие информацию о фазовом сдвиге и угле ориентации медленной оси двулучепреломления для каждого пикселя полученного изображения, в среду MATLAB.

В среде MATLAB был написан специальный алгоритм, позволяющий существенно снизить объем ручных измерения. В общем случае процесс обработки полученных изображений в MATLAB представляет собой следующую последовательность действий:

- 1) Загрузка pli-файла в программу с дальнейшего его визуализацией.

- 2) Задание области интереса, содержащей исследуемый массив модифицированных областей.
- 3) Задание количество модифицированных областей по оси X и Y.
- 4) Извлечение данных в файл выбранного формата.

### 2.3.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Регистрация спектров комбинационного рассеяния осуществлялась на конфокальном микро – КР – спектрометре, входящем в состав «Нанолаборатории «ИНТЕГРА СПЕКТРА»» (рисунок 2.3.2) в диапазоне 300 – 1300 см<sup>-1</sup>. В качестве источника использовался аргоновый лазер (длина волны  $\lambda = 488$  нм), возбуждающий пучок фокусировался объективом Mitutoyo NA = 0.7 в пятно размером около 1 мкм. Спектральное разрешение не менее 1 см<sup>-1</sup>.

Использование данного метода позволяет определить изменения структуры стекла, вызванные воздействием фемтосекундных импульсов: изменение количества мостиковых связей, образование молекулярного кислорода и др.



Рисунок 2.3.2 – Фотография исследовательского комплекса «Нанолаборатория «ИНТЕГРА СПЕКТРА»».

### 2.3.3. Сканирующая электронная микроскопия

Морфологические исследования методом СЭМ проводились на установке Helios Nanolab 600i (FEI), которая представлена на рисунке 2.3.3. Съемка проводилась в режиме вторично рассеянных электронов с использованием детектора Эверхарта – Торнли. Данный режим чувствителен, главным образом, к рельефу поверхности, в тоже время, он дает информацию и о распределении электронной плотности в материале. Ускоряющее напряжение или энергия первичного пучка составила 15 кЭв.



Рисунок 2.3.3 – Фотография установки для исследований методом СЭМ Helios Nanolab 600i.

### 2.3.4. Энергодисперсионная спектроскопия рентгеновский лучей

Для получения информации о градиенте химического состава в области нанорешетки был построен профиль посредством использования энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора с энергетическим разрешением 128 эВб. Профиль строился по точкам растрового изображения, полученного в режиме просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) с использованием твердотельного кольцевого темнопольного детектора электронов, рассеянных на большие углы.



### 2.3.5. Просвечивающая электронная микроскопия

Исследования методом ПЭМ позволяют характеризовать распределение электронной плотности материала, фиксировать наличие наночастиц или выделения кристаллической фазы. На основании данных ПЭМ возможна идентификация выделившейся кристаллической фазы. Исследования были проведены на установке Titan 80-300 S/TEM (FEI), представленной на рисунке 2.3.5. Ускоряющее напряжение составило 300 кВ.



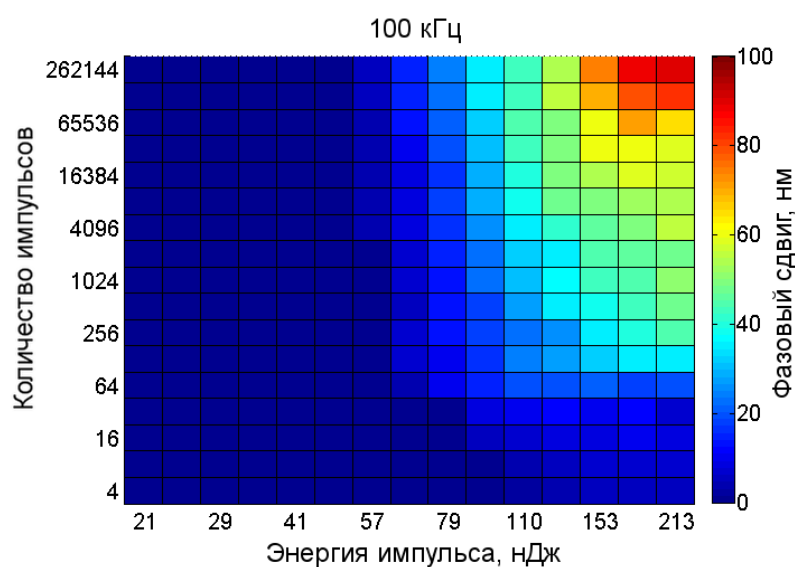
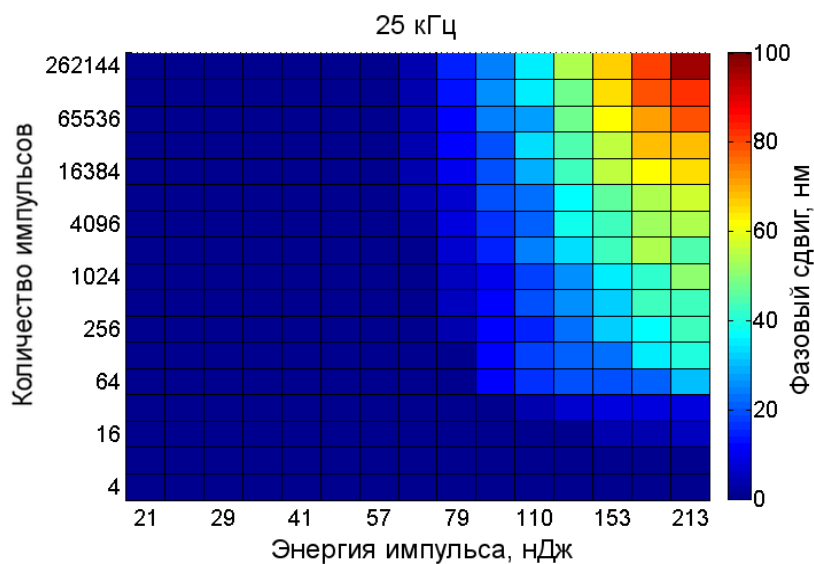
Рисунок 2.3.5 – Фотография установки для исследований методом ПЭМ Titan 80-300 S/TEM.

### 2.3.6. Рентгенофлуоресцентный анализ

Использование рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) позволяет проводить химический элементный анализ материалов, в частности, стекол. На основании получаемых данным методом спектров возможно определение практически любых элементов периодической системы, начиная с Be. В данной работе данный метод применялся для анализа составов сваренных стекол  $23R_2O-77SiO_2$ , где  $R_2O$  –  $Li_2O$ ,  $Na_2O$  и  $K_2O$ . Однако в случае с литиевосиликатным стеклом химический анализ был осложнен малым атомным номером лития, что делает невозможным его уверенное детектирование.



Основные измерения были выполнены при длительности импульса 600 фс с использованием частоты следования 25, 100, 300 и 400 кГц. На рисунке 3.1.2 представлены графики зависимости фазового сдвига от количества импульсов и энергии импульсов при различных частотах следования импульсов.



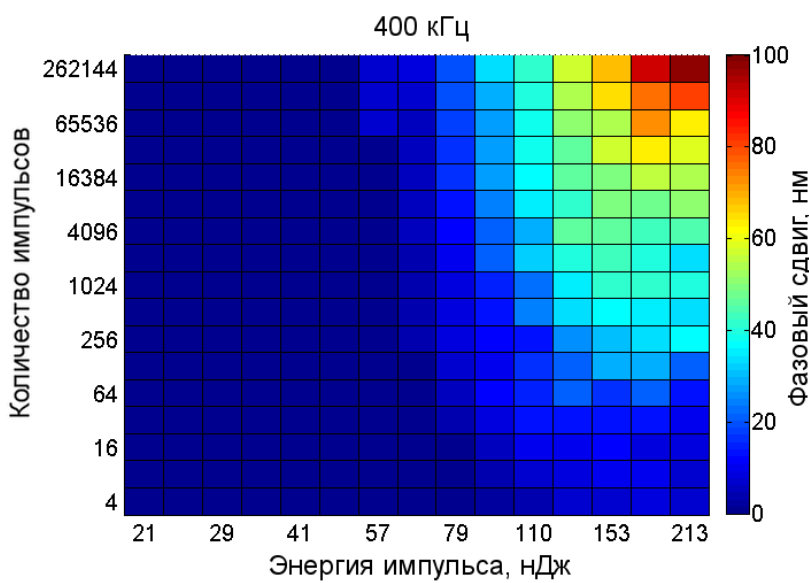
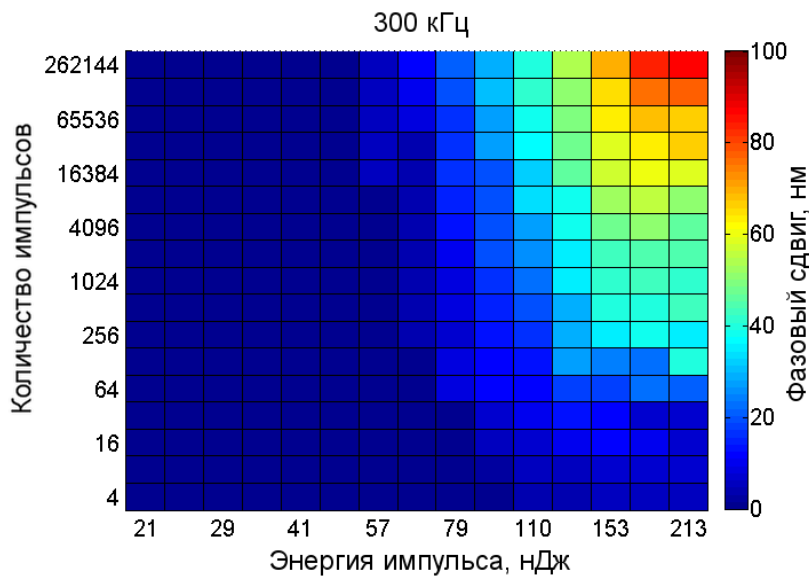
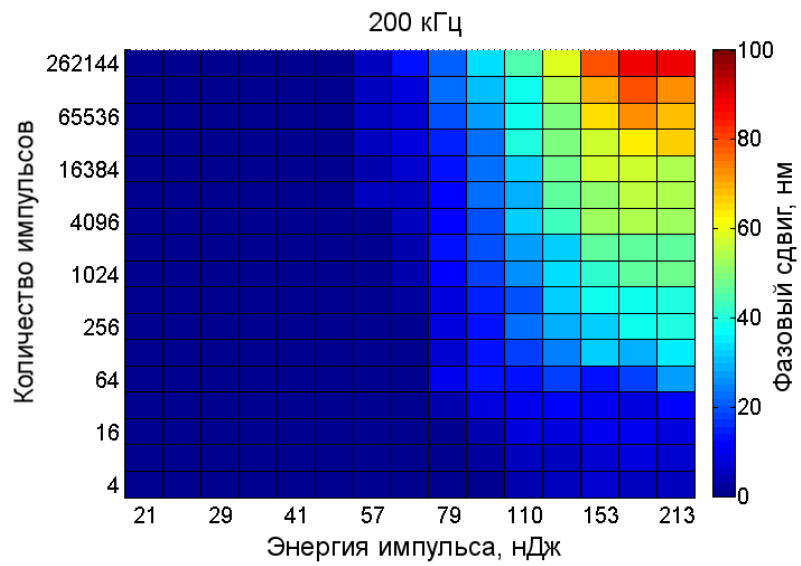


Рисунок 3.1.2 – Двумерные карты распределения фазового сдвига нанорешеток в кварцевом стекле от энергии и количества импульсов при различной частоте следования импульсов.

Таблица 3.1.1 – Сводная таблица параметров, характеризующих особенности образования нанорешеток в кварцевом стекле при различной частоте следования импульсов.

	Минимальное количество импульсов для образования нанорешетки	Минимальная энергия импульса для образования нанорешетки	Максимальный фазовый сдвиг нанорешетки
25 кГц	16 импульсов в интервале энергии 153 – 213 нДж	67 нДж в интервале количества импульсов 4096 – 262144	96 нм
100 кГц	4 импульса в интервале энергии 110 – 213 нДж	57 нДж в интервале количества импульсов 4096 – 262144	90 нм
200 кГц	4 импульса в интервале энергии 110 – 213 нДж	57 нДж в интервале количества импульсов 8192 – 262144	89 нм
300 кГц	4 импульса в интервале энергии 110 – 213 нДж	57 нДж в интервале количества импульсов	86 нм

	нДж	импульсов 16384 – 262144	
400 кГц	4 импульса в интервале энергии 93 – 213 нДж	57 нДж в интервале количества импульсов 65536 - 262144	97 нм

Как можно видеть из графиков (рисунок 3.1.2) и таблицы 3.1.1, характер зависимости фазового сдвига нанорешеток не зависит от частоты следования импульсов в исследованном диапазоне частот: с увеличением как количества импульсов, так и энергии импульса фазовый сдвиг возрастает. Пороговое количество импульсов для образования нанорешетки зависит от энергии импульса и снижается с увеличением энергии. Пороговое значение энергии же находится в зависимости от количества импульсов и снижается при увеличении количества импульсов.

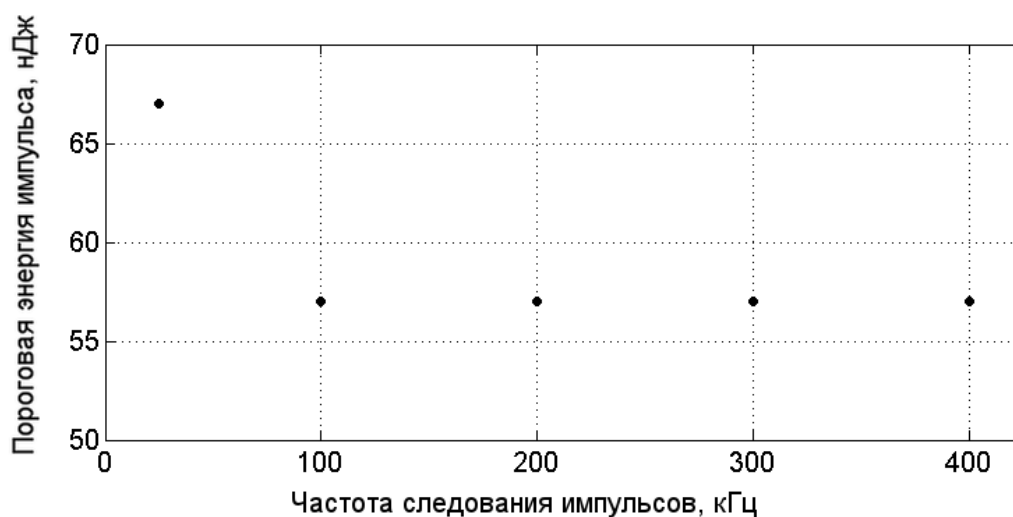


Рисунок 3.1.3 – Зависимость порогового значения энергии для образования нанорешетки от частоты следования импульсов.

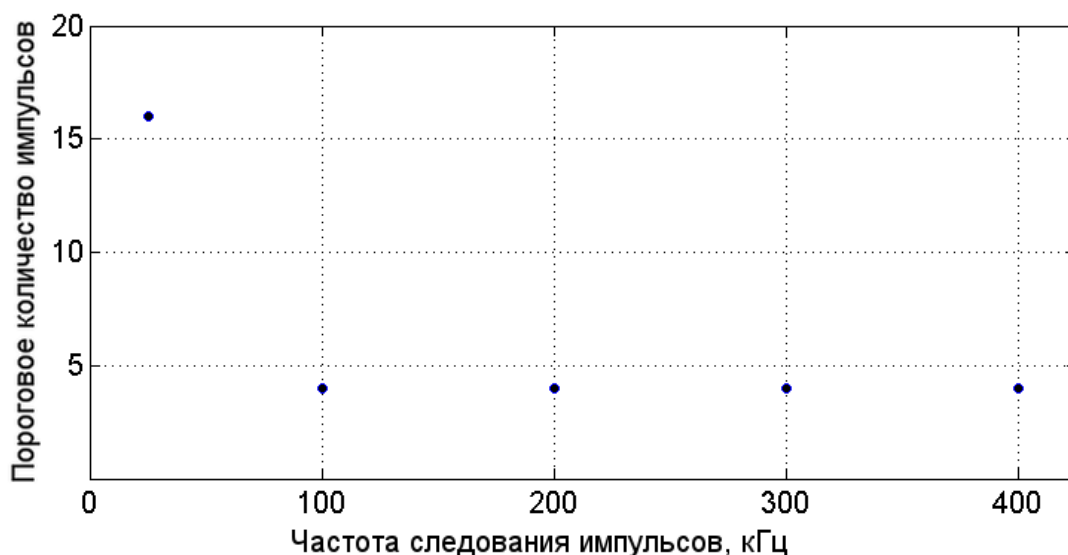


Рисунок 3.1.4 – Зависимость порогового количества импульсов для образования нанорешетки от частоты следования импульсов.

На рисунках 3.1.3 – 3.1.4 представлены графики зависимости таких параметров, как пороговое количество импульсов и энергии для образования, от частоты следования лазерных импульсов. Из графиков видно, что из всех частот следования несколько выделяется частота 25 кГц, для которой характерно максимальное полученное пороговое количество импульсов и энергии. Необходимо учесть, что, так как варьирование количества импульсов и энергии проводилось с использованием коэффициентов умножения, то можно говорить, что порог образования нанорешетки лежит в некотором интервале изменения параметров лазерного излучения: так порог по количеству импульсов лежит в диапазоне от 8 до 16 импульсов, а по энергии от 57 до 67 нДж. Изменение частоты следования импульсов, как это было показано в разделе 1.2.3, сказывается на динамике развития температуры в области перетяжки пучка: чем меньше частота следования, тем меньшее количество импульсов необходимо, чтобы процесс нагрева пришел в квазистационарный режим, то есть, в данном случае, такой режим, когда температура материала в фокальной области не изменяется от импульса к импульсу. Из представленных графиков видны некоторые отличия в результатах модифицирования при разных частотах следования импульсов, обусловленные, исходя из

вышесказанного, отличиями в тепловом режиме, возникшем в ходе модифицирования. Так, при использовании частоты следования 25 кГц, средняя температура материала в фокальной точке уже с первых импульсов выходит на постоянное значение и при последующих импульсах не изменяется. Одновременно при увеличении частоты следования до 100 кГц в течение первых импульсов происходит рост средней температуры, облегчающий процессы диффузии в образовавшемся расплаве. Дальнейшее увеличение частоты следования импульсов не приводит к изменению порогов образования нанорешеток.

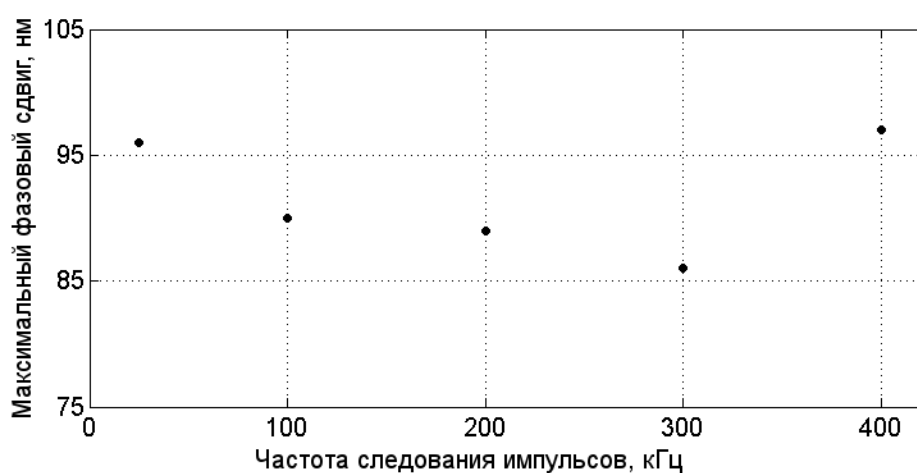


Рисунок 3.1.5 - Зависимость максимального фазового сдвига от частоты следования импульсов.

На рисунке 3.1.5 представлены значения максимального фазового сдвига, полученного при различных частотах следования импульсов. Полученное различие в значениях укладывается в статистическую погрешность регистрируемого фазового сдвига, то есть можно считать, что значения полученные для различных частот следования импульсов практически не отличаются друг от друга. Все точки, в которых было зафиксирован максимальный фазовый сдвиг, были получены при использовании 262144 импульсов с энергией 210 нДж.



Таким образом, было продемонстрировано, что частота следования импульсов в изученном интервале, оказывает влияние на пороги образования нанорешеток, но не влияет на максимальное значение формируемого фазового сдвига.

Исследование структурных изменений в стекле, происходящих в ходе модифицирования, было выполнено с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. Были изучены области в объеме кварцевого стекла, модифицированные лазерными импульсами в количестве 1000, 100000,  $10 \cdot 10^6$  и  $200 \cdot 10^6$  в сравнении с исходным стеклом.

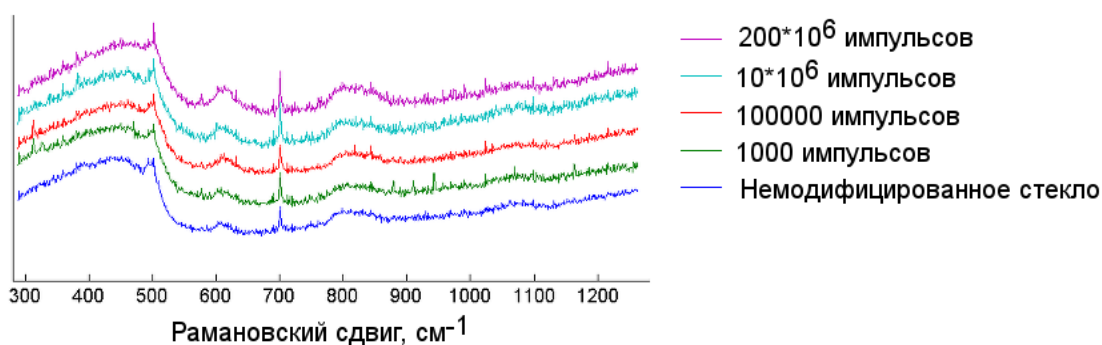


Рисунок 3.1.6 - Спектры комбинационного рассеяния областей кварцевого стекла, модифицированных различным количеством импульсов.

На приведенных спектрах комбинационного рассеяния наблюдается характерные пики на 440, 495, 606, 800 и 1100  $\text{см}^{-1}$ . Пик на 440  $\text{см}^{-1}$  соответствует угловым колебаниям фрагмента O-Si-O, при этом данный пик характеризует колебания в кольцах  $\text{SiO}_2$ , количество членов которого от 5 и более [97]. Пики 495 и 606  $\text{см}^{-1}$  показывают колебания в 4- и 3-членных кольцах, соответственно. Пик на 800  $\text{см}^{-1}$  отражает угловые колебания фрагментов Si-O-Si [98]. Пик 1064  $\text{см}^{-1}$  показывает колебания Si-O.

Из приведенных спектров видно, что пик на 606  $\text{см}^{-1}$ , соответствующий трехчленным кольцам  $\text{SiO}_2$ , претерпевает некоторый рост в процессе увеличения количества импульсов. Ранее в работе [97] был показан подобный эффект в случае получения модификации, соответствующей изменению показателя преломления или образования нанорешеток, который объяснялся с точки зрения уплотнений материала в фокальной области объектива. В то же

время Mishik сообщает и о существенных изменениях интенсивности пика  $1064\text{ см}^{-1}$ , однако в полученных спектрах этого не наблюдается.

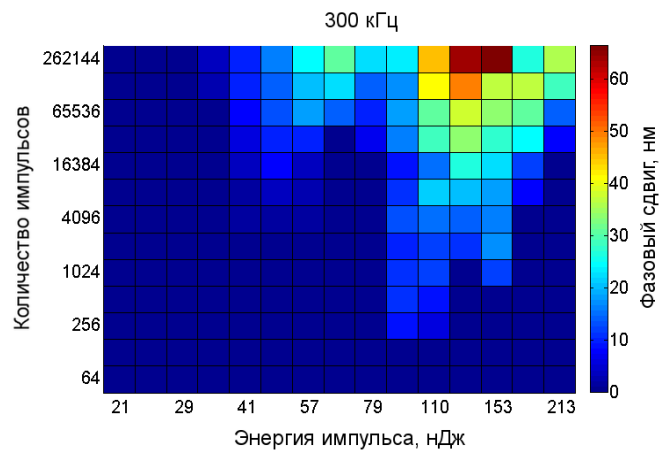
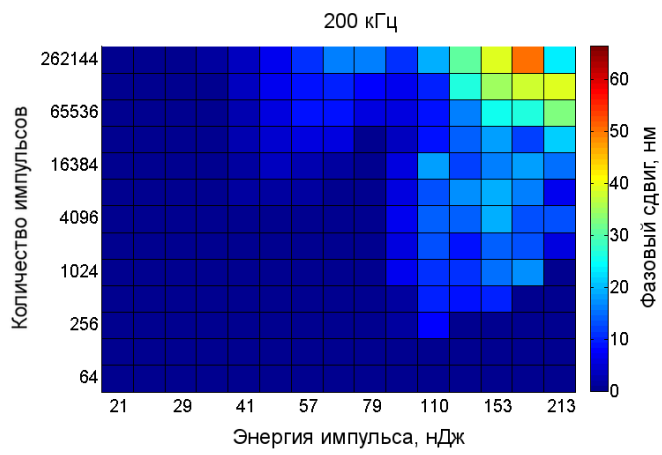
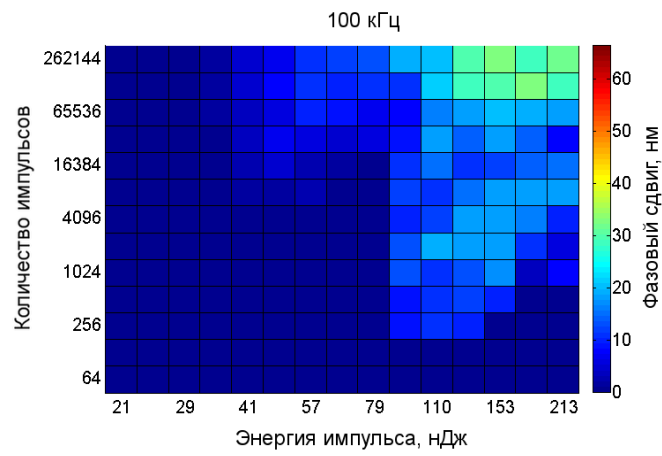
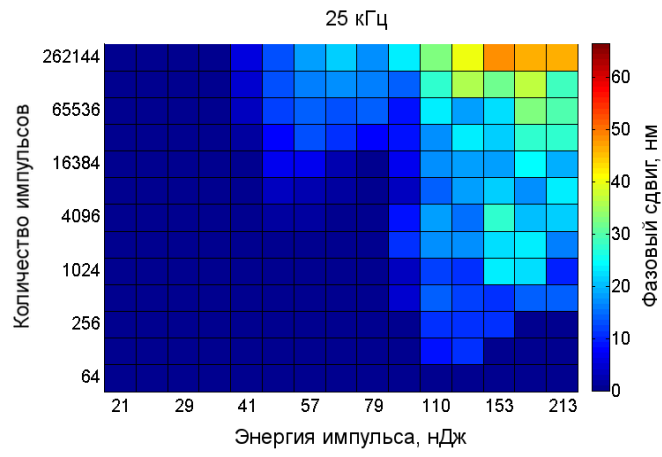
### **3.2. Влияния концентрации оксида натрия на образование нанорешеток**

В качестве объектов исследования использовались щелочно-силикатные стекла следующих составов (мол.%):  $5\text{Na}_2\text{O}-95\text{SiO}_2$ ,  $10\text{Na}_2\text{O}-90\text{SiO}_2$ ,  $15\text{Na}_2\text{O}-85\text{SiO}_2$ . Образцы представляли собой пластины с параллельными полированными поверхностями.

Сначала был проведен эксперимент для установления зависимости величины фазового сдвига от количества и энергии импульсов. В качестве источника излучения использовался фемтосекундный лазер Pharos (Light Conversion Ltd.), работающий на длине волны  $1030\text{ нм}$ , частота следования  $200\text{ кГц}$ , длительность импульса  $600\text{ фс}$ , энергия импульса варьировалась от  $20$  до  $207\text{ нДж}$  с коэффициентом увеличения  $1,18$  (с учетом потерь на элементах оптической схемы), количество импульсов менялось от  $4$  до  $26 \cdot 10^4$  импульсов на точку с коэффициентом увеличения  $2$ . Излучение фокусировалось асферической синглет-линзой ( $\text{NA } 0,55$ ) на глубину  $30\text{ мкм}$  от поверхности образца. Для каждого режима было записано две точки со взаимно ортогональными поляризациями лазерного пучка.

Были получены массивы двулучепреломляющих точек, медленная ось которых была перпендикулярна плоскости поляризации лазерного пучка. На основании этого было сделано заключение об успешном получении нанорешеток в щелочносиликатных стеклах вышеуказанных составов. Далее более подробно будут описаны результаты по каждому из составов.

#### **3.2.1. Лазерное модифицирование стекла состава $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 95\text{SiO}_2$**



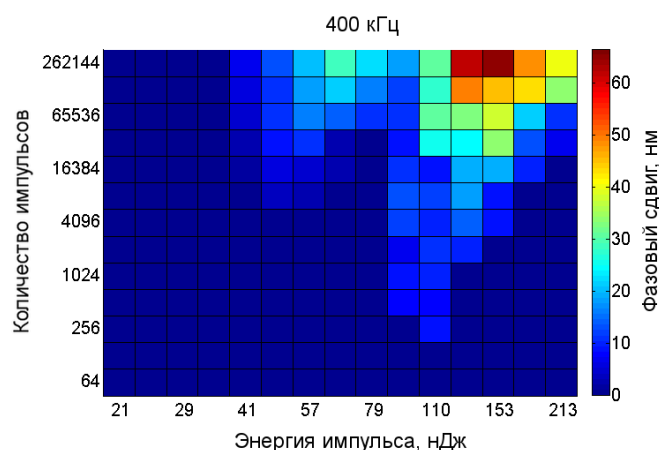


Рисунок 3.2.1.1 – Зависимость фазового сдвига в стекле  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 95\text{SiO}_2$  от энергии и количества импульсов при различных частотах следования лазерных импульсов.

Таблица 3.2.1 – Сводная таблица параметров, характеризующих особенности образования нанорешеток в стекле  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 95\text{SiO}_2$  при различной частоте следования импульсов.

	Минимальное количество импульсов для образования нанорешетки	Минимальная энергия импульса для образования нанорешетки	Максимальный фазовый сдвиг нанорешетки
25 кГц	128 импульсов в интервале энергии 110 – 130 нДж	41 нДж в интервале количества импульсов 32768 – 262144	49 нм
100 кГц	256 импульсов в интервале энергии 93 – 130 нДж	35 нДж в интервале энергии 65536 – 262144	33 нм
200 кГц	256 импульсов в	35 нДж при	50 нм

	интервале энергии 93 – 110 нДж	262144 импульсах	
300 кГц	256 импульсов в интервале энергии 93 – 110 нДж	35 нДж в интервале количества импульсов 131072 – 262144	66 нм
400 кГц	256 импульсов при энергии 110 нДж	41 нДж при количестве импульсов 16384 - 262144	65 нм

Примечательно для стекла данного состава, что зависимость фазового сдвига от энергии импульса имеет максимум, причем этот максимум не зафиксирован на каком-то одном значении энергии, а смещается при изменении количества импульсов, затраченного на формирования нанорешетки. Так, например, в случае частоты следования 300 кГц при количестве импульсов 256 максимум фазового сдвига приходится на энергию 93 нДж, при увеличении количества импульсов до 8192 максимум приходится на энергию 110 нДж. Дальнейшее увеличение количества импульсов до 16384 и далее приводит к возникновению двух перегибов на зависимости фазового сдвига от энергии: для 32768 максимумы наблюдаются при 57 и 130 нДж, а при 262144 импульсах при 67 и 153 нДж. При этом режим, в котором получается область с максимальным фазовым сдвигом в изученном диапазоне количества и энергии импульсов, могут слегка меняться по параметру энергии импульса при различных частотах следования.

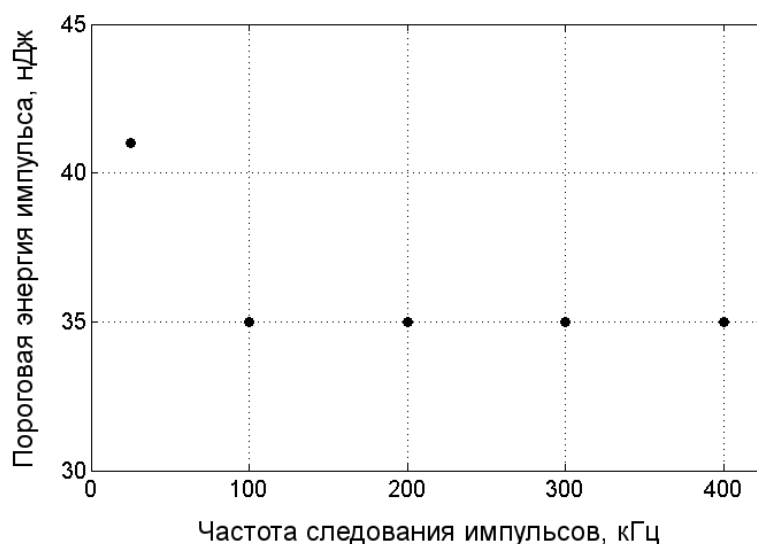


Рисунок 3.2.1.2 – Зависимость пороговой энергии импульса необходимой для создания нанорешетки в стекле  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 95\text{SiO}_2$  от частоты следования импульсов.

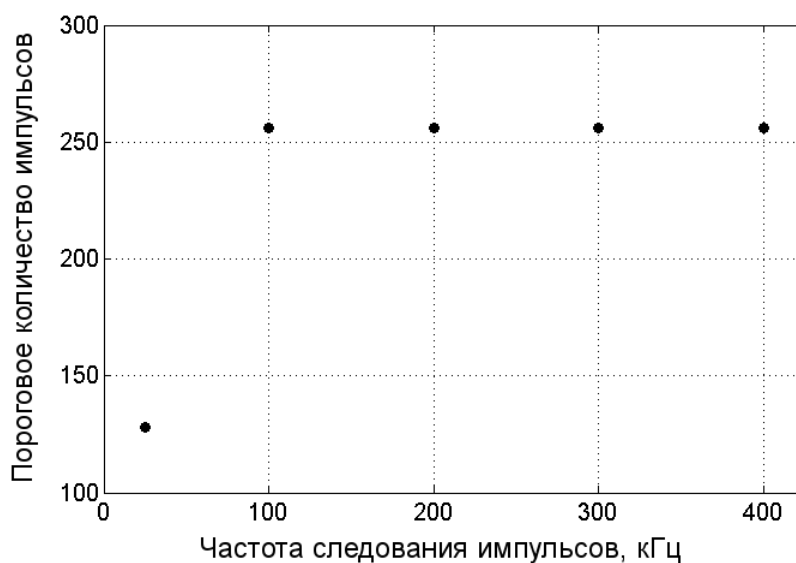


Рисунок 3.2.1.3 - Зависимость порогового количества импульсов необходимого для создания нанорешетки в стекле  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 95\text{SiO}_2$  от частоты следования импульсов.

На рисунках 3.2.1.2 – 3.2.1.3 приведены графики, показывающие зависимость пороговых значений энергии и количества импульсов для создания нанорешетки при различной частоте следования импульсов. В интервале от 100 до 400 кГц вышеуказанные параметры остаются постоянными. Модифицирование при частоте следования 25 кГц показало отличные от других

частот следования результаты. Порог по энергии импульса оказался выше примерно на 6 нДж, однако причина такого незначительного отклонения может лежать не только в плоскости изменения пороговой величины, но и в точности контроля энергии импульса. Минимальное количество импульсов необходимое для получения нанорешетки изменяется более существенно: практически в два раза.

График зависимости максимального полученного фазового сдвига в стекле данного состава от частоты следования импульсов представлен на рисунке 3.2.1.5. Причины выпадения точки, соответствующей частоте следования 100 кГц, вероятнее всего, связаны с ошибкой измерений. На графике наблюдается увеличение фазового сдвига с ростом частоты следования импульсов до 300 кГц, при дальнейшем увеличении до 400 кГц максимальный фазовый не претерпевает значительных изменений. Так ход зависимости может быть связан с тем, что, при сокращении временного интервала между лазерными импульсами, происходит более сильный разогрев стекла в фокальной области, что способствует диффузии катионов модификаторов на периферию модифицируемой области. Вероятно, такие процессы способствуют образованию нанорешеток с большим  $n_e - n_o$ , что, как показано в разделе 1.2.2, выражается в большем фазовом сдвиге.

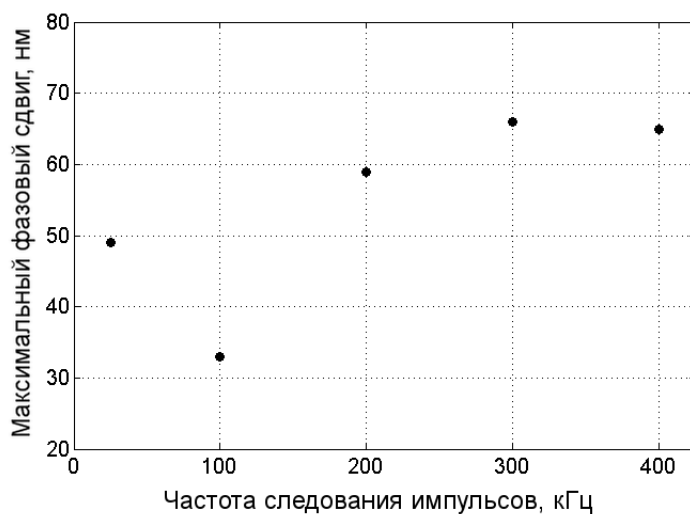
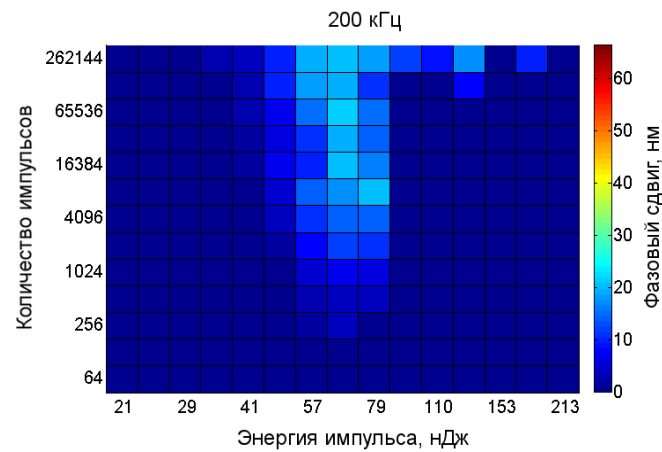
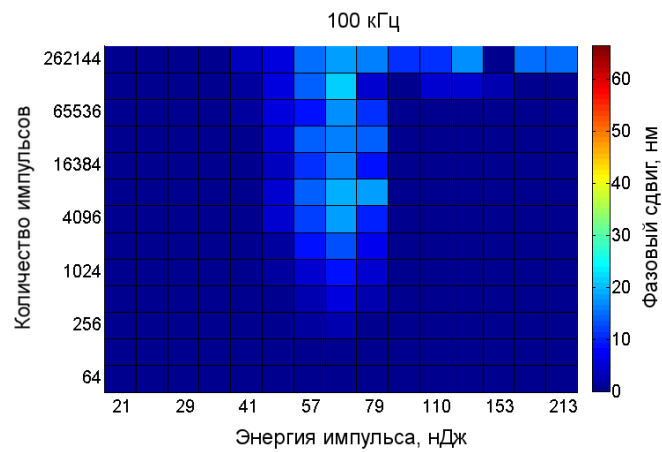
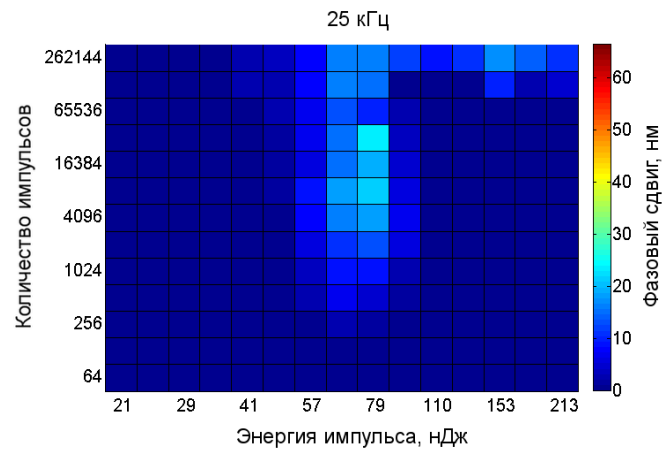


Рисунок 3.2.1.5 – Зависимость максимального полученного фазового сдвига в стекле  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 95\text{SiO}_2$  от частоты следования импульсов.

### 3.2.2. Лазерное модифицирование стекла состава $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 90\text{SiO}_2$





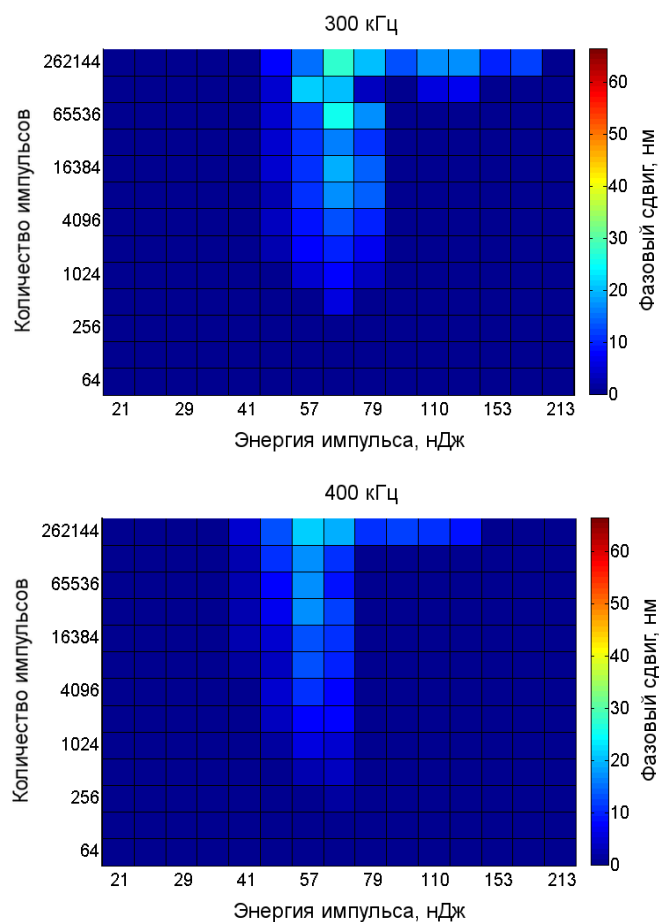


Рисунок 3.2.2.1 - Зависимость фазового сдвига в стекле  $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 90\text{SiO}_2$  от количества и энергии импульсов при различных частотах следования импульсов.

Таблица 3.2.2 - Сводная таблица параметров, характеризующих особенности образования нанорешеток в стекле  $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 90\text{SiO}_2$  при различной частоте следования импульсов.

	Минимальное количество импульсов для образования нанорешетки	Минимальная энергия импульса для образования нанорешетки	Максимальная энергия импульса для образования нанорешетки	Максимальный фазовый сдвиг нанорешетки
25 кГц	256	41 нДж	в	23 нм

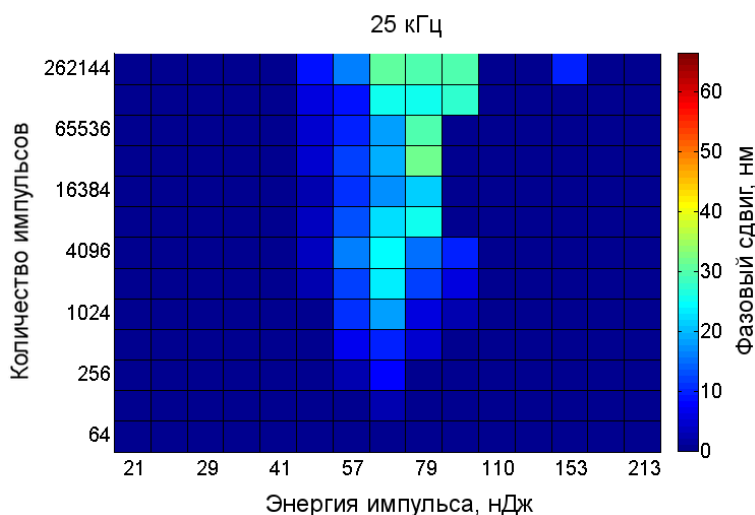
	импульсов в интервале энергии 67 – 79 нДж	интервале количества импульсов 131072 – 262144		
100 кГц	256 импульсов в интервале энергии 57 - 67 нДж	41 нДж в интервале количества импульсов 65536 – 262144		21 нм
200 кГц	256 импульсов в интервале энергии 57 – 67 нДж	35 нДж при количестве импульсов 262144	181 нДж	21 нм
300 кГц	512 импульсов при энергии импульса 67 нДж	48 нДж в интервале количества импульсов от 2048 – 262144	181 нДж	27 нм
400 кГц	256 импульсов при энергии импульса 67 нДж	41 нДж в интервале количества импульсов 8192 – 262144	130 нДж	22 нм

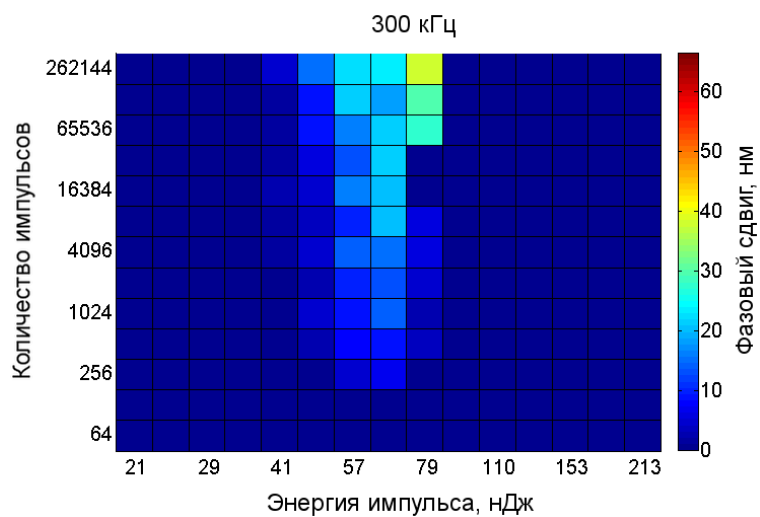
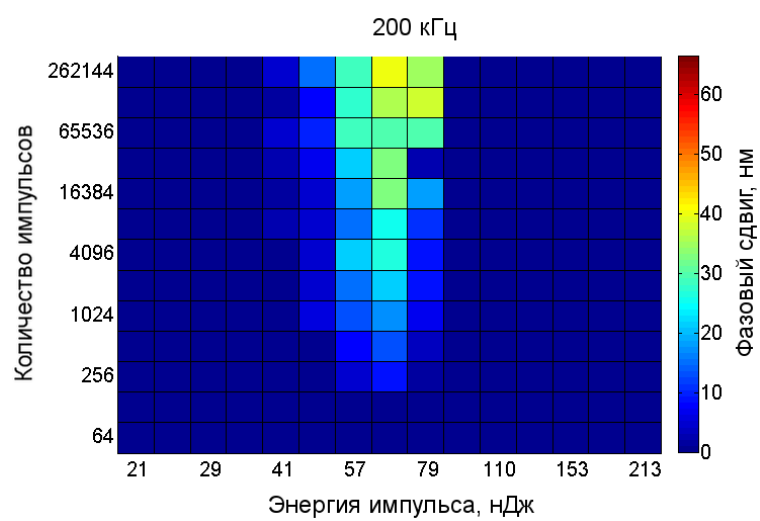
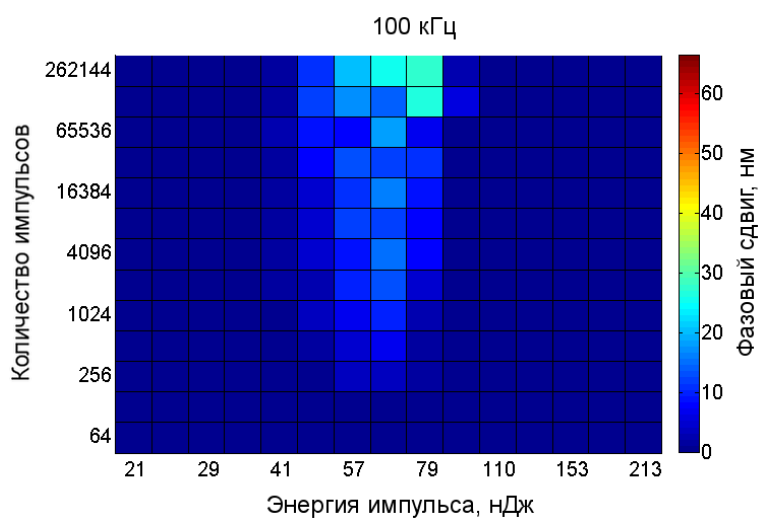
При исследовании записанных массивов точек с помощью системы количественного анализа двулучепреломления были получены графики,

представленные на рисунке 3.2.2.1. Основные параметры, характеризующие процесс образования нанорешеток, были сведены в таблицу

Для стекла данного состава характерно образование нанорешеток в относительно узком диапазоне энергии импульса в широком интервале количества импульсов от 256 до 131072. В зависимости от частоты следования этот диапазон энергии смещается от [48-93] нДж для 25 кГц до [41-67] нДж при 400 кГц. Также с увеличением частоты следования уменьшается максимальная энергия, при которой образуются нанорешетки: при 25 кГц этот максимум в исследованном интервале энергий еще не достигнут, а при 400 кГц уже составляет 130 нДж, при этом дальнейшее увеличение энергии приводит к локальному расплавлению, вероятно, в силу эффекта аккумуляции тепла. Пороговое количество импульсов, как видно из приведенных графиков, практически не меняется, равно как и порог по энергии импульса.

### 3.2.3. Лазерное модифицирование стекла состава $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 85\text{SiO}_2$





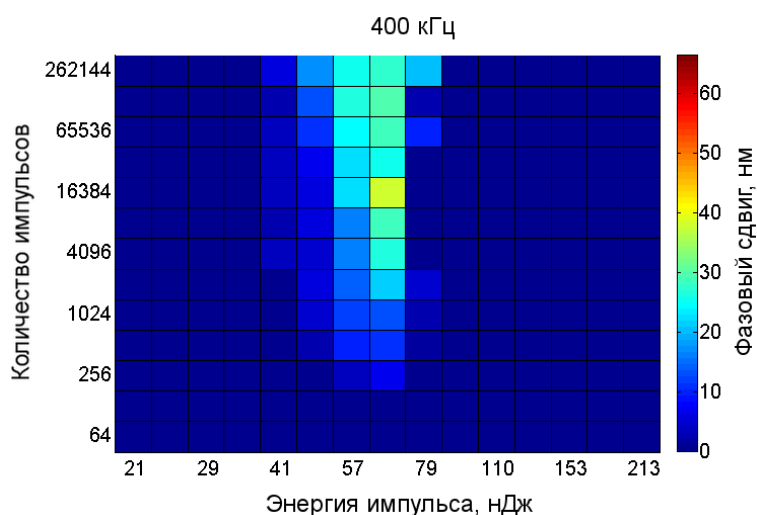


Рисунок 3.2.3.1 – Зависимость фазового сдвига в стекле  $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 85\text{SiO}_2$  от количества и энергии импульса при различной частоте следования импульсов.

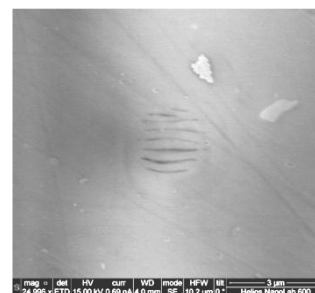
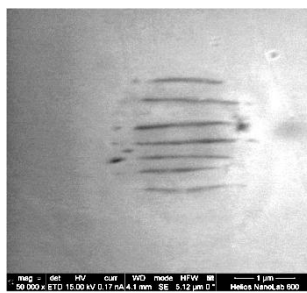
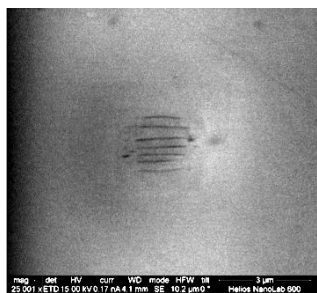
Таблица 3.2.3 - Сводная таблица параметров, характеризующих особенности образования нанорешеток в стекле  $15\text{Na}_2\text{O}-85\text{SiO}_2$  при различной частоте следования импульсов

	Минимальное количество импульсов для образования нанорешетки	Минимальная энергия импульса для образования нанорешетки	Максимальная энергия импульса для образования нанорешетки	Максимальный фазовый сдвиг нанорешетки
25 кГц	128 импульсов при энергии 67 нДж	48 нДж в интервале количества импульсов 2048 – 262144	153 нДж	30 нм
100 кГц	256 импульсов в интервале	41 нДж в интервале количества	93 нДж	28 нм

	энергии 57 – 79 нДж	импульсов 2048 – 262144			
200 кГц	256 импульсов в интервале энергии 57 – 79 нДж	41 нДж при количестве импульсов 8192 – 262144	79 нДж	40 нм	
300 кГц	256 импульсов при энергии импульса 57 – 67 нДж	41 нДж в интервале количества импульсов от 4096 – 262144	79 нДж	38 нм	
400 кГц	256 импульсов при энергии импульса 57 – 67 нДж	41 нДж в интервале количества импульсов 4096 – 262144	79 нДж	30 нм	

В стекле данного состава наблюдается узкая по параметру энергии импульса область образования нанорешеток во всем интервале количества импульсов. При этом, если для частоты 25 кГц можно еще наблюдать двулучепреломление при энергии 153 нДж, то при дальнейшем увеличении частоты следования импульсов до 93 нДж при 100 кГц и далее до 79 нДж при более высоких частотах следования импульсов.

На примере стекла  $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 85\text{SiO}_2$  были проведены эксперименты по изучению структуры модифицированных под действием фемтосекундных импульсов областей с использованием сканирующей электронной микроскопии. Из приведенных на рисунке 3.2.3.2 следует, что причиной поляризационно зависимого двулучепреломления, как и предполагалось ранее, служит образование периодических наноструктур.



(а) Нанорешетка, полученная 1000000 фс импульсами      (б) Нанорешетка, полученная 10000000 фс импульсами      (в) Нанорешетка, полученная 25000000 фс импульсами

Рисунок 3.2.3.2 – Изображения нанорешеток в стекле  $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 85\text{SiO}_2$ , полученные электронным сканирующим микроскопом в режиме вторично-рассеянных электронов.

Приведенные микрофотографии периодических наноструктур очень похожи на те, что ранее неоднократно были получены в кварцевом стекле. Нанорешетки (а-в) были записаны при количестве импульсов 1000000, 10000000 и 25000000 импульсов на точку соответственно. В данном диапазоне период нанорешетки практически не изменяется и составляет около 280 нм, однако фазовая задержка демонстрирует значительный рост в интервале от 1000000 до 10000000 импульсов на точку, что говорит о том, что к 1000000 импульсам на точку период нанорешетки полностью формируется и при увеличении количества импульсов далее не изменяется.

Известно, что величина фазового сдвига при прохождении луча через нанорешетку зависит от целого ряда параметров [47] – периода нанорешетки, разницы в показателе преломления между периодическими наноплоскостями внутри нанорешетки, от длины (глубины) структуры. Таким образом, изменение фазового сдвига в данном случае может быть объяснено исключительно изменениями показателя преломления и оптической длины пути. Также необходимо отметить, что, как правило, использование методики детектирования вторично рассеянных электронов не дает достаточно контрастного изображения нанорешетки [8]. Контрастность приведенных изображений обусловлена значительной разницей электронной плотности

между наноплоскостями (темные области) и межплоскостными участками, которая, по всей видимости, не так велика в случае кварцевого стекла.

В работе [99] было показано, что под действием лазерных импульсов фемтосекундной длительности в изученных кальциево-силикатных стеклах наблюдалась диффузия катионов кальция из центральной части области облучения на ее периферию. Авторы предполагают, что движущей силой диффузии кальция была разница температур в центре и на границе модифицируемой области. Возвращаясь к рисунку 3.2.3.2, при детальном рассмотрении, можно увидеть темные ореолы вокруг нанорешеток. Так как сканирующая электронная микроскопия в режиме вторично рассеянных электронов чувствительна к электронной плотности материала, то можно предположить, что здесь как в работе [99] наблюдается диффузия катионов, в данном случае, натрия на периферию области модифицирования. Для проверки этого предположения был проведен элементный анализ области, включающей нанорешетки, методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Полученные данным методом результаты приведены на рисунке 3.2.3.3.

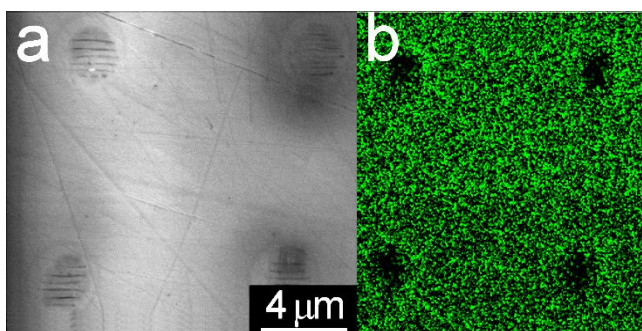


Рисунок 3.2.3.3 – (а) Изображение нанорешеток в объеме стекла  $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 85\text{SiO}_2$ , полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии в режиме вторичнорассеянных электронов. (б) Область, соответствующая (а), картированная по элементу Na. Чем больше Na, тем ярче зеленые пиксели.

Как следует из рисунка 3.2.3.3, областям с нанорешетками (а) соответствуют области с минимума по содержанию натрия (б). Необходимо отметить, что нанорешетки, приведенные на данном рисунке, были получены



при 10000000 (нижний ряд) и 25000000 (верхний ряд) импульсах на точку. При этом качественно распределение натрия для этих двух режимах практически не отличается, что согласуется с данными зависимости фазового сдвига от количества импульсов, где фазовый сдвиг приходит к постоянному значению, начиная с 10000000 импульсов на точку. Таким образом, рост фазового сдвига со 1000000 до 10000000 импульсов на точку обусловлен диффузией щелочного оксида натрия на периферию модифицируемой области, что сказывается на разнице показателей преломления между наноплоскостями и межплоскостными участками. В тоже время диффузии кислорода или кремния зафиксировано не было.

Для выявления закономерностей распределения натрия в области нанорешетки методом ПЭМ были проведены исследования образцов поперечных срезов стекол в области нанорешетки. Поперечные срезы выполнялись посредством использования методики сфокусированного ионного пучка на СЭМ (Рисунок 3.2.3.4). Оранжевой линией показана линия, по которой производилась запись профиля микроанализа ЭДРС. Данные микроанализа свидетельствуют о наличии существенной неоднородности в распределении натрия по структуре нанорешетки. Большому содержанию натрия соответствуют темные области плоскостей (1, 2, 3, 4, 5 на рисунке 3.1.8) в нанорешетке. Этот вывод убедительно подтверждается тем фактом, что для наноплоскости номер 2, не вошедшей в область сканирования, пика по натрию не наблюдается.

Причиной, по которой ионы натрия уходят в наноплоскости, может являться избыточный отрицательный заряд в этих областях в процессе облучения. В ходе взаимодействия фемтосекундных импульсов с материалом образуется электронно-дырочная плазма, которая при взаимодействии с электрическим полем лазерного излучения начинает совершать колебания в плоскости колебаний вектора поляризации света. При этом образуется стоячая волна, узлы которой располагаются периодически, и в них скапливается избыточный отрицательный заряд в силу различной подвижности отрицательно

заряженных электронов и положительно заряженных дырок [45]. Была проведена количественная оценка диффузии натрия: при дозе энергии около 1,5 Дж примерно 80% ионов натрия диффундирует на периферию области модификации, а оставшиеся 20% скапливаются в узких наноплоскостях, что способствует дальнейшей кристаллизации этих областей с образованием силиката натрия.

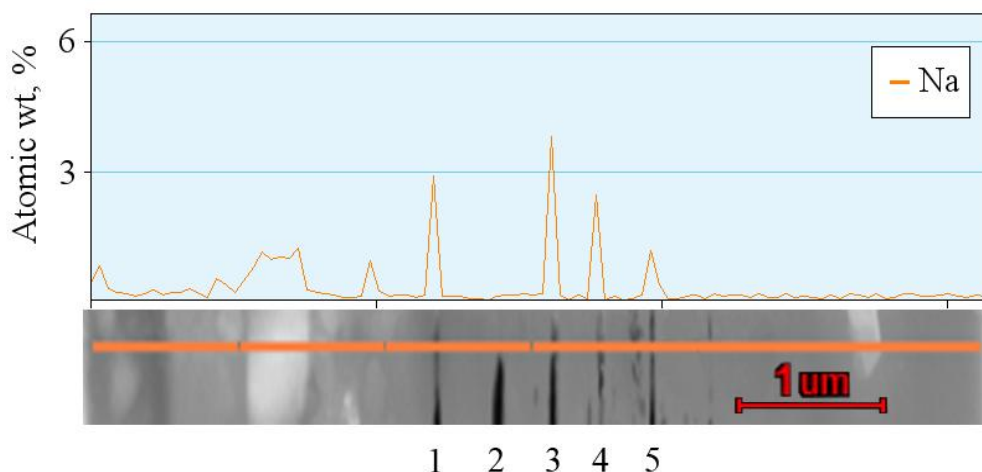
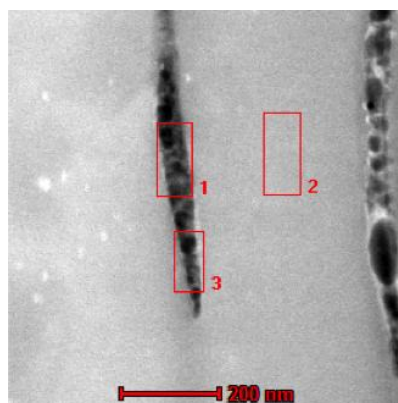
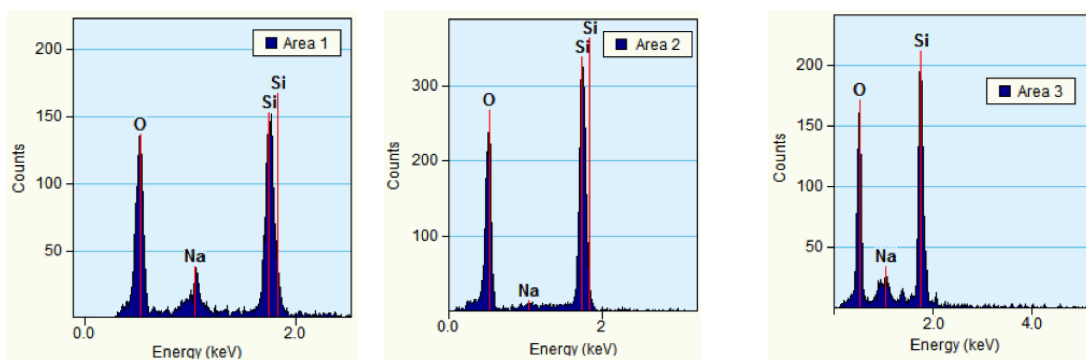


Рисунок 3.2.3.4 – Распределение натрия в периодических наноплоскостях нанорешетки, полученное методом энергодисперсионной спектроскопии, при записи  $2 \cdot 10^7$  и/т.

Дополнительный локальный химический анализ области с нанорешеткой подтвердил присутствие натрия в периодических наноплоскостях. При этом пространство между наноплоскостями по своему составу соответствует практически чистому  $\text{SiO}_2$  (Рисунок 3.2.3.4).



Общий вид анализируемой области. Темные участки – наноплоскости.



Элементный состав  
области 1

Элементный состав  
области 2

Элементный состав  
области 3

Рисунок 3.2.3.4 – Элементный анализ области с нанорешеткой.

Исследование областей с повышенным содержанием натрия с помощью ПЭМ выявило присутствие областей с более высокой электронной плотностью (темные участки на рисунке 3.2.3.3). Дальнейшее увеличение разрешения показало наличие упорядоченной структуры, состоящей из нанокристаллов силиката натрия. (Рисунок 3.2.3.5) При этом процесс образования таких нанокристаллов представляет собой зарождение кристаллитов с размерами 2-3 нм и их дальнейшее сращивание в более крупные (размером порядка 30-50 нм) нанокристаллы силиката натрия предположительно состава  $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  (ICSD #82410) (Рисунок 3.2.3.6).

Описанное выше образование кристаллов силиката натрия может быть связано как с воздействием фемтосекундных лазерных импульсов во время формирования нанорешетки или же с нагревом образца электронным пучком при проведении ПЭМ. В любом случае, очевидно, что кристаллизация становится возможной за счет скопления ионов натрия в периодических наноплоскостях.

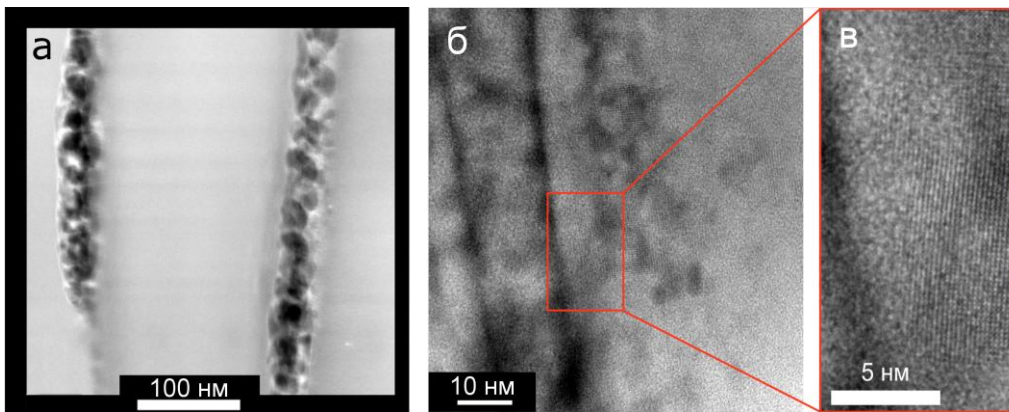


Рисунок 3.2.3.5 - а) ПЭМ-изображение участка нанорешетки, показывающее наличие нанопор; (б) ПЭМ-изображение наноплоскости; (в) увеличенное изображение участка наноплоскости, содержащего нанокристаллы силиката натрия.

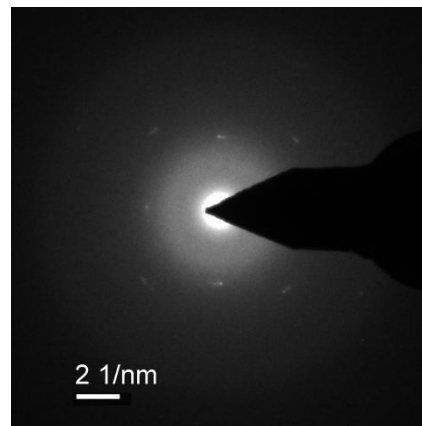


Рисунок 3.2.3.6 – Диффрактограмма нанокристалла силиката натрия (предположительно состава  $\text{Na}_2\text{O}_9\text{Si}^{4+}$ ).

### 3.2.4. Влияние концентрации оксида натрия

Результаты лазерного модифицирования стекол с различным содержанием щелочных оксидов были продемонстрированы в разделах 3.1 – 3.2. Обращаясь к графикам зависимостей фазового сдвига от количества и энергии импульса можно видеть, что введение уже 5 мол.%  $\text{Na}_2\text{O}$  оказывает сильное влияние на характер этих зависимостей. На рисунке 3.2.4.1 приведены графики зависимости фазового сдвига нанорешеток в стеклах с различным содержанием щелочных оксидов от энергии импульса. Представленная зависимость для кварцевого стекла демонстрирует монотонный рост фазового

сдвига с ростом энергии импульса. Введение 5 мол.% натрия приводит, во-первых, к снижению фазового сдвига практически в 2 раза, а во-вторых, к появлению локального минимума на графике в области 80 нДж, который разделяет зависимость на две области: область выше 80 нДж и область ниже 80 нДж. В рассматриваемом стекле состава  $5\text{Na}_2\text{O}\cdot 95\text{SiO}_2$  в области менее 80 нДж порог образования нанорешеток составляет 8192 импульса. Дальнейшее увеличение количества натрия до 10 мол.% приводит к снижению порога по количеству импульсов в области менее 80 нДж до 256 импульсов, при этом в интервале от 256 до 131072 импульсов максимальная энергия, при которой образуются нанорешетки, составляет именно 80 нДж. Наблюдается также и некоторое увеличение фазового сдвига в этой области: 16 нм для стекла с 5 мол.%  $\text{Na}_2\text{O}$  и 20 нм для стекла с 10 мол.%. Введение  $\text{Na}_2\text{O}$  до 15 мол.% не приводит к дальнейшему изменению интервала по энергии: максимальная энергия образования нанорешеток составляет 80 нДж во всем исследованном диапазоне количества импульсов. Однако наблюдается значительный рост фазового сдвига в 2 раза по сравнению со стеклом с 10 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ : 40 нм.

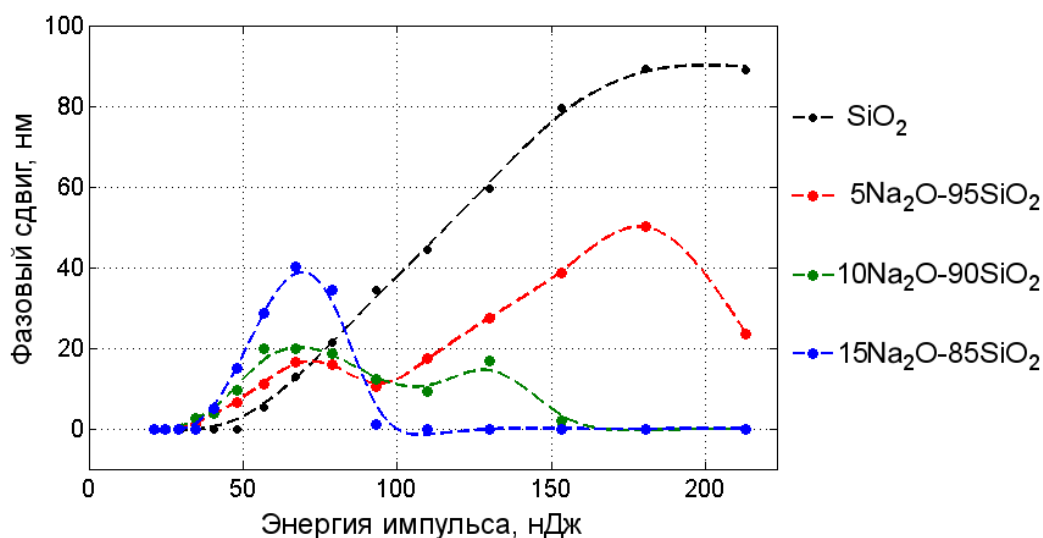


Рисунок 3.2.4.1 – Зависимость фазового сдвига от энергии импульса при количестве импульсов 262144 для стекол с различным содержанием щелочных оксидов при частоте следования импульсов 200 кГц.

Помимо снижения максимальной энергии, при которой образуются нанорешетки, можно наблюдать и некоторое снижение минимальной энергии

образования нанорешеток. Минимальная энергия для образования нанорешеток в кварцевом стекле составляет около 60 нДж. Добавление 5% натрия в стекло, снижает пороговое значение энергии до 40 нДж, что в 1,4 раза меньше, чем для кварцевого стекла. При этом последующее увеличение содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  в стекле не приводит к дальнейшему снижению пороговой энергии. Такое поведение связано с изменением структуры стекла. Введение оксидов-модификаторов в трехмерную сетку, состоящую из тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  приводит к разрушению связей  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  и появлению немостиковых кислородов. Из перехода мостиковых кислородов в немостиковые следует сдвиг края поглощения стекла в видимую область оптического спектра, то есть уменьшению ширины запрещенной зоны  $E_g$ . Уменьшение  $E_g$  было подтверждено спектрами пропускания исследуемых стекол (Рисунок 3.2.4.2(с)). На основании полученных данных была построена зависимость ширины запрещенной зоны от содержания щелочных компонент в составе стекла (Рисунок 3.2.4.2(б)).

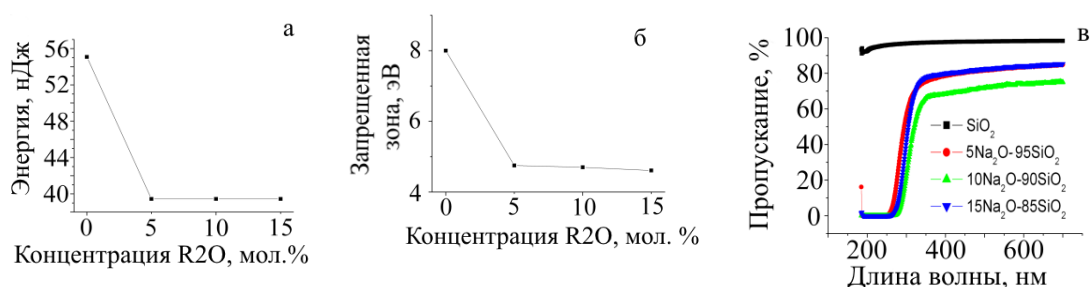


Рисунок 3.2.4.2 – Зависимость энергии порога образования нанорешеток (а) и ширины запрещенной зоны (б) от содержания оксида натрия; спектры пропускания исследованных стекол (в).

Для кварцевого стекла ширина запрещенной зоны составляет около 8 эВ, то есть для возбуждения электрона в зону проводимости необходимо около 8 фотонов с длиной волны 1030 нм. При введении 5% щелочных оксидов ширина запрещенной зоны резко уменьшается и затем практически не меняется. Ширина запрещенной зоны щелочносиликатных стекол составила около 4,7 эВ, что в 1,7 раз меньше по сравнению с кварцевым стеклом. Полученный

результат находится в хорошем соответствии с теоретической линейной зависимостью между энергией порога образования нанорешетки и шириной запрещенной зоны.

Изучая пороги образования нанорешеток по количеству импульсов во всем исследованном интервале энергии импульса, оказывается, что введение 5 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  увеличивает порог образования нанорешеток по сравнению с кварцевым стеклом в 64 раза: с 4 до 256. При дальнейшем увеличении содержания щелочных оксидов порог остается постоянным. Причиной увеличения количества импульсов для формирования поляризационно зависимого двулучепреломления при введении щелочей является необходимость частично удалить щелочные оксиды из области модифицирования стекла для увеличения разницы в показателях преломления между периодическими наноплоскостями и областями между ними. Диффузия оксида натрия, сопровождающая образование нанорешеток, была продемонстрирована в разделе 3.2.3. Следовательно, чем больше импульсов подать в точку, тем больше из нее продиффундируют щелочных металлов, и по своему химическому составу модифицированная область будет приближаться к чистому кварцевому стеклу, и фазовый сдвиг щелочносиликатных стеклах будет приближаться к фазовому сдвигу в кварцевом стекле с выходом на постоянное значение.

С целью подтвердить данное предположение был проведен эксперимент по модифицированию стекол с различным содержанием щелочных оксидов с использованием большого количества импульсов. Лазерное излучение с длиной волны 1030 нм (источник регенеративный твердотельный усилитель Pharos SP) фокусировалось в объем стекла на глубину 30 мкм объективом 50x (0,65 NA), длительность импульса 600 фс, частота следования импульсов 200 кГц, энергия импульса 150 нДж, количество импульсов на точку менялось от 100 до  $200 \cdot 10^6$ . Полученная зависимость представлена на рисунке 3.2.4.3.

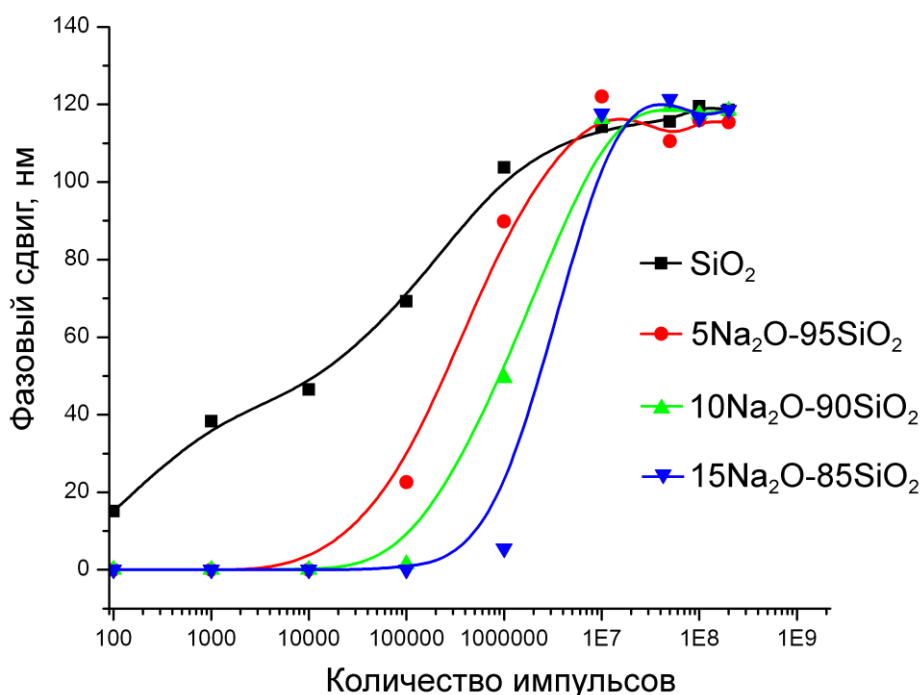


Рисунок 3.2.4.3 – Зависимости фазового сдвига от количества импульсов для стекол с различным содержанием оксида натрия.

На полученном графике зависимости видно, что с увеличением количества щелочных оксидов порог образования нанорешеток смещается в сторону большего количества импульсов. Это несколько расходится с ранее полученными данными, однако объясняется различными условиями эксперимента: в частности, отличаются фокусирующая оптика и энергия импульса. Возникновение нанорешеток в кварцевом стекле наблюдается уже при 100 импульсах, для стекла с 5 мол.% Na<sub>2</sub>O при 10<sup>5</sup> импульсов, для стекол с 10 и 15 мол. % Na<sub>2</sub>O порог образования лежит около 10<sup>6</sup> импульсов. Основным фактом, следующим из данной зависимости, является факт того, что при 10<sup>7</sup> импульсов фазовый сдвиг во всех стеклах становится примерно одинаковым и при дальнейшем увеличении количества импульсов до 20\*10<sup>7</sup> остается постоянным. Эта особенность является подтверждением ранее высказанного предположения о ключевой роли диффузии щелочных катионов, как причины увеличения порогового количества импульсов.



Сужение области образования нанорешеток с увеличением содержания щелочных оксидов объясняется с точки зрения их термофизических свойств. Введение оксида натрия приводит к увеличению теплоемкости стекла, что означает увеличение количество теплоты, которое необходимо подвести к материалу, чтобы увеличить его температуру на 1К, таким образом, температура, возникающая в фокальной точке при воздействии одиночным импульсов, будет уменьшаться. С другой стороны, происходит снижение температуры стеклования, а также уменьшение коэффициента теплопроводности. При воздействии цугом фемтосекундных импульсов происходит разогрев до температур выше  $T_g$ , а потом медленное, относительно кварцевого стекла, остывание. При этом все структурные изменения релаксируют за время остывания в силу низких значений вязкости стекла.

### 3.3. Влияние радиуса катиона-модификатора на образование нанорешеток

Исследования образцов стекол состава  $23R_2O \cdot 77SiO_2$ , где  $R_2O - Li_2O, Na_2O, K_2O$  показало, что на формирование нанорешеток влияет не только концентрация щелочных оксидов, но и вид катиона-модификатора. На рисунке 3.2.5.1 псевдоцветовые карты, отражающих зависимость фазового сдвига от энергии и количества импульсов при длительности импульса 600 фс (рисунок б).

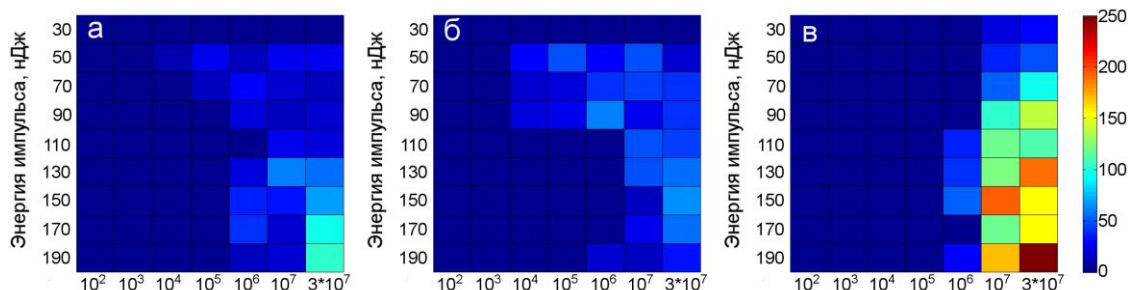


Рисунок 3.2.5.1 – Зависимости фазового сдвига от энергии и количества импульсов для стекол  $23Li_2O \cdot 77SiO_2$  (а),  $23Na_2O \cdot 77SiO_2$  (б),  $23K_2O \cdot 77SiO_2$  (в) при частоте следования 200 кГц и длительности импульса 600 фс.

Полученные графики для исследованных стекол отличаются как фазовым сдвигом, так и минимальным количеством импульсов. Так минимальное количество импульсов для стекол с литием и натрием составляет  $10^4$  импульсов на точку, в то время как для стекла с калием эта величина составила около  $10^6$  импульсов. При этом фазовый сдвиг в стекле с калием практически в три раза выше, чем в остальных стеклах. Объяснение подобной разницы в процессе образования нанорешеток лежит в контексте ранее показанной диффузии оксида натрия под действием фемтосекундных импульсов. Увеличение минимального количества импульсов для стекла с калием объясняется затрудненным процессом миграции ионов из области модифицирования в силу большого ионного радиуса этого металла, что подтверждается данными ЭДРС данного стекла (Рисунок 3.2.5.2).

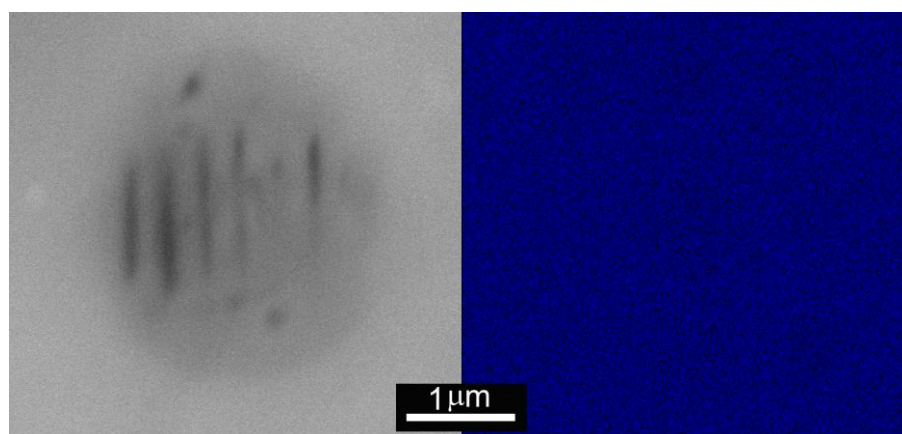


Рисунок 3.2.5.2 – (слева) изображение нанорешетки в стекле  $23\text{K}_2\text{O}\cdot 77\text{SiO}_2$ ; (справа) карта распределения катионов  $\text{K}^+$  в области нанорешетки.

Затрудненной диффузией объясняется и более высокий фазовый сдвиг: больше ионов калия (по сравнению со стеклами  $\text{Li}_2\text{O}\text{-SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ ) остаются в области модифицирования и распределяются в периодические наноплоскости, создавая более сильную разницу между показателями преломления пористых наноплоскостей и лежащих между ними областей  $\text{SiO}_2$ , однако прямых доказательств данной гипотезы пока не получено.

Для стекол с  $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$  было обнаружено, что увеличение длительности лазерных импульсов до 600 фс приводит к существенному, около

$10^3$ , снижению минимального для образования нанорешеток количества импульсов (Рисунок 3.2.5.2). Возможное объяснение данного феномена может быть связано с тем, что уменьшение интенсивности излучения, создаваемой в фокальной точке, ведет к снижению температуры образующегося расплава стекла, и, как следствие, более быстрой заморозке наведенной структуре.

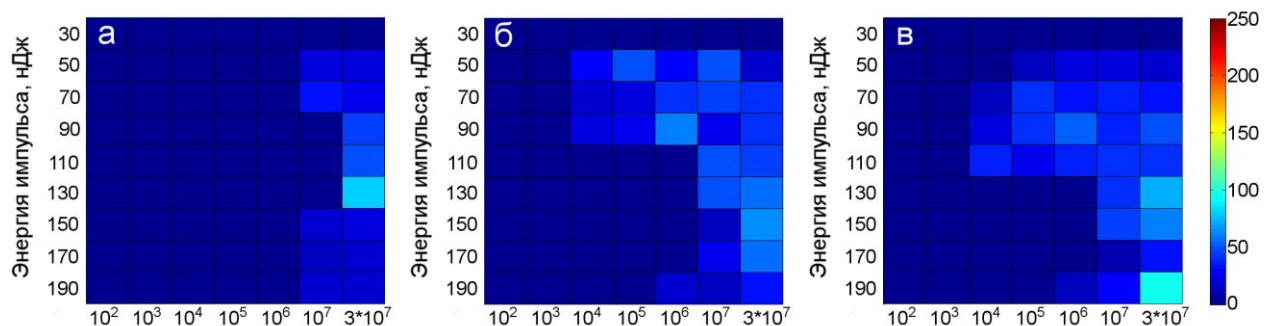


Рисунок 3.2.5.2 – Зависимости фазового сдвига от энергии и количества импульсов для стекла  $23\text{Na}_2\text{O} \cdot 77\text{SiO}_2$  при длительности импульса (а) 180фс, (б) 600фс и (в) 1 пс.

### 3.4. Исследование влияния концентрации оксида титана на образование нанорешеток

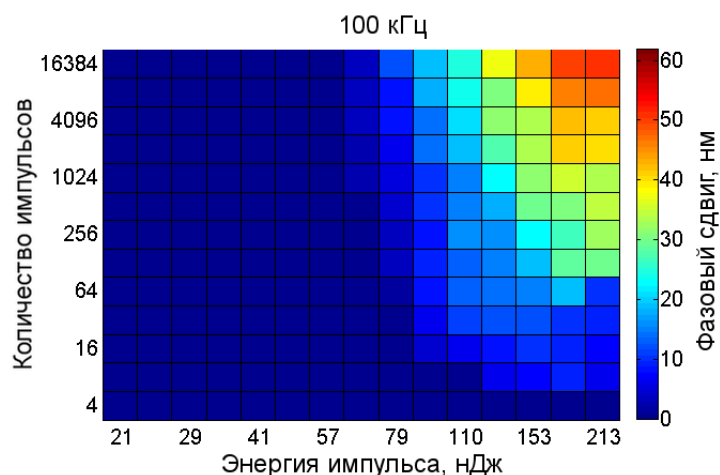
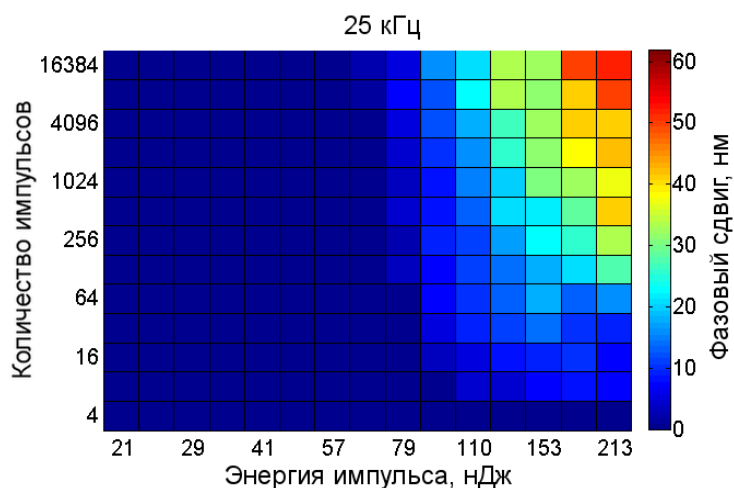
Образцы титаносиликатного стекла представляли собой прозрачные плоскопараллельные полированные пластины стекла следующих составов:  $1\text{TiO}_2 \cdot 99\text{SiO}_2$ ,  $2\text{TiO}_2 \cdot 98\text{SiO}_2$ ,  $2.5\text{TiO}_2 \cdot 97.5\text{SiO}_2$ ,  $7.5\text{TiO}_2 \cdot 92.5\text{SiO}_2$ . Для модифицирования стекол была использована фемтосекундная лазерная установка на базе кристалла KGW:Yb. Излучение фокусировалось в объем образца на глубину 30 мкм асферическая синглет-линза с рабочим расстоянием 2,9 мм и числовой апертурой 0,55. Пропускание линзы на длине волны 1030 нм составило 77%, а общее пропускание оптической системы – 68%. Эксперимент был проведен в формате записи двумерных массивов нанорешеток с варьированием энергии и количества импульсов.

Расстояние между точками составило 10 мкм, энергия импульса увеличивалась в горизонтальном ряду от 21 до 213 нДж пропорционально с коэффициентом умножения предыдущего значения 1,18, количество импульсов

увеличивалось в вертикальном ряду от 4 до 16384 пропорционально с коэффициентом умножения предыдущего значения 2. Для каждого значения энергии и количества импульсов записывалось две точки с поляризацией лазерного пучка 0 и 90 градусов. Основные измерения были выполнены при длительности импульса 600 фс с использованием частоты следования 25, 100, 300 и 400 кГц.

С помощью системы количественного анализа двулучепреломления Abris было проведено изучение записанных массивов на предмет наличия поляризационно-зависимого двулучепреломления и построены соответствующие зависимости фазового сдвига от количества и энергии импульсов.

### 3.4.1. Лазерное модифицирование стекла состава $1\text{TiO}_2 \cdot 99\text{SiO}_2$



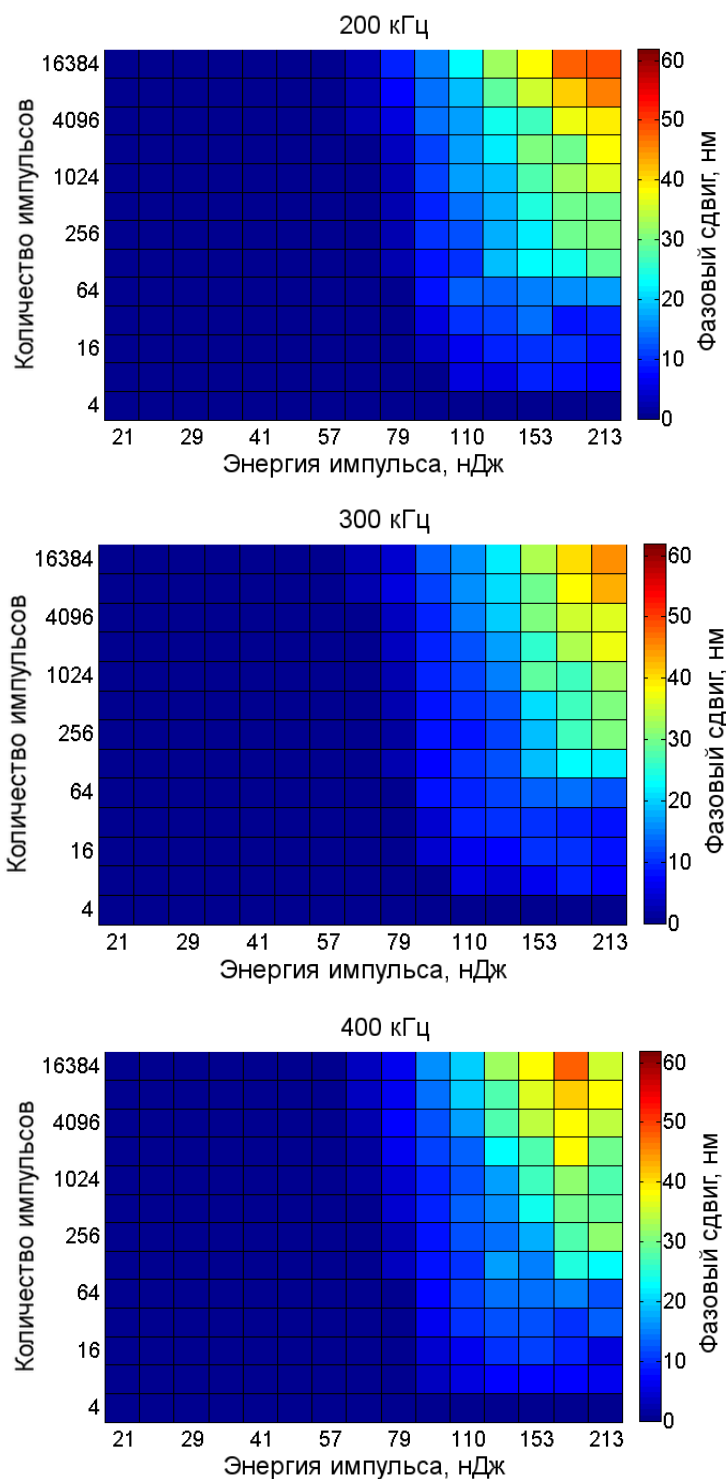


Рисунок 3.3.1.1 - Зависимости фазового сдвига от энергии и количества импульсов при различной частоте следования импульсов для стекла  $1\text{TiO}_2 \cdot 99\text{SiO}_2$ .

Данные графики по аналогии с предыдущими разделами были проанализированы по параметрам минимальное количество импульсов, минимальная энергия и максимальный фазовый сдвиг. Численные значения

этих параметров сведены и представлены в таблице 3.3.1.1 для различных частот следования импульсов.

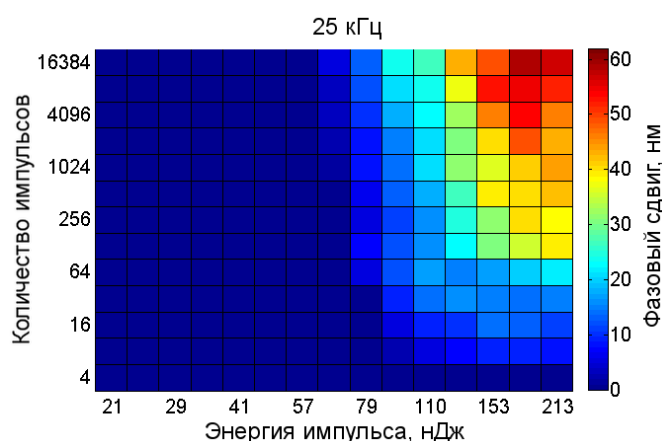
Таблица 3.3.1.1 – Сводная таблица параметров, характеризующих особенности образования нанорешеток при различной частоте следования импульсов в стекле  $1\text{TiO}_2 \cdot 99\text{SiO}_2$ .

	Минимальное количество импульсов	Минимальная энергия импульса	Максимальный фазовый сдвиг, нм
25 кГц	8 импульсов в интервале энергии 110 – 213 нДж	67 нДж при количестве импульсов от 8192 до 16384	51 нм при количестве импульсов 16384 и энергии 213 нДж
100 кГц	8 импульсов в интервале энергии 130 – 213 нДж	67 нДж при количестве импульсов от 1024 до 16384	51 нм при количестве импульсов 16384 и энергии импульса 213 нДж
200 кГц	8 импульсов в интервале энергии 110 – 213 нДж	67 нДж при количестве импульсов от 4096 до 16384	49 нм при количестве импульсов 16384 и энергии 213 нДж
300 кГц	8 импульсов в	67 нДж при	45 нм при

	интервале энергии 110 – 213 нДж	количестве импульсов от 8192 до 16384	количестве импульсов и энергии импульса 213 нДж
400 кГц	8 импульсов в интервале энергии от 93 до 213 нДж	67 нДж в интервале количества импульсов от 1024 до 16384	48 нм при количестве импульсов 16384 и энергии 181 нДж

Из таблицы 3.3.1.1 видно, что частота следования не оказывает практически никакого влияния на параметры, указанные выше. Как пороговое количество, так и энергия остаются постоянными в интервале от 25 до 400 кГц, величина максимального фазового сдвига также остается константой.

### 3.4.2. Лазерное модифицирование стекла состава $2\text{TiO}_2 \cdot 98\text{SiO}_2$



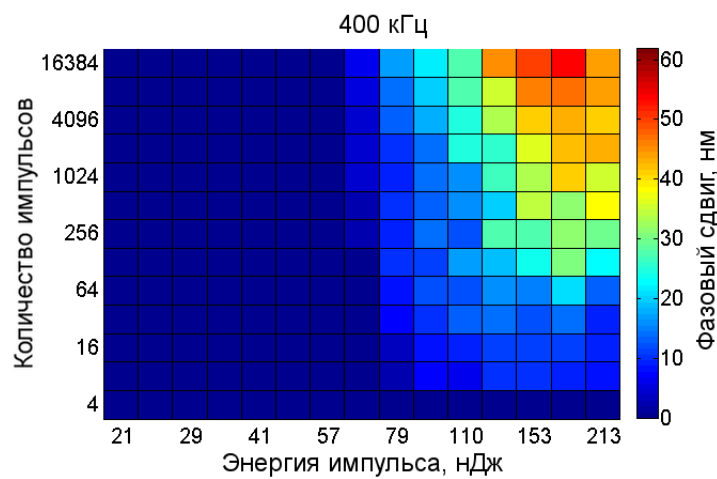
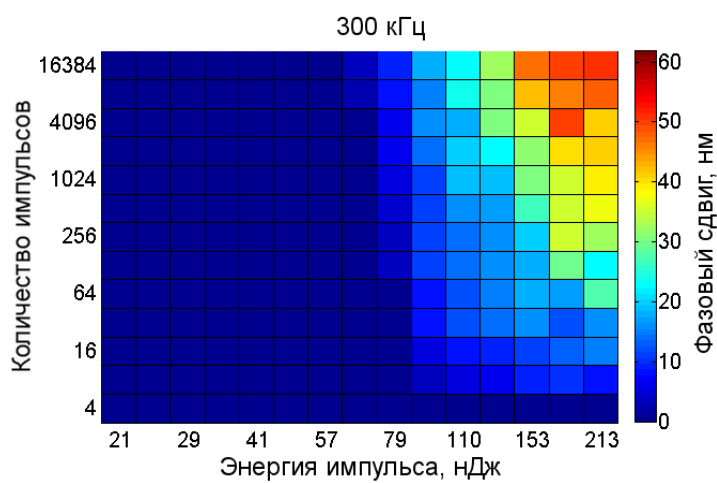
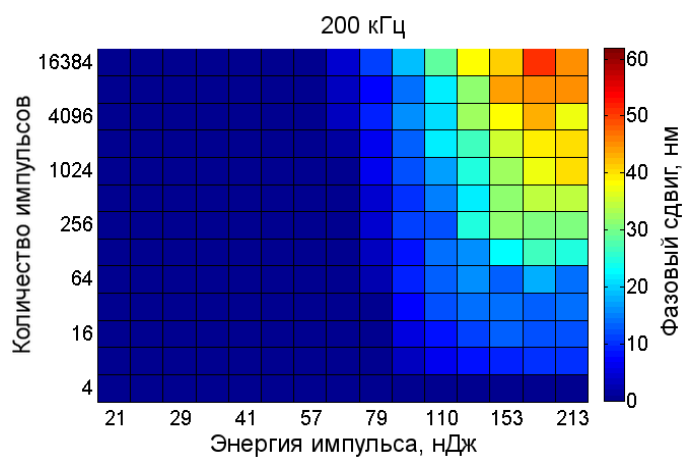
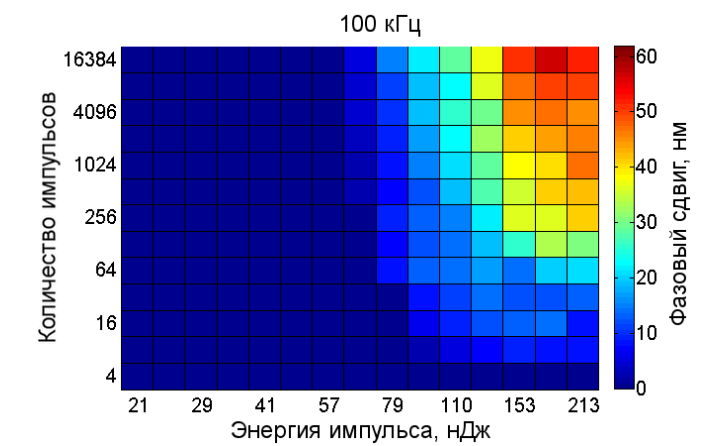




Рисунок 3.3.2.1 – Зависимости фазового сдвига от количества и энергии импульсов при различной частоте следования импульсов для стекла  $2\text{TiO}_2 \cdot 98\text{SiO}_2$ .

В таблице 3.3.2.1 сведены численные значения основных параметров, отражающих специфику образования нанорешеток в данном стекле при различных частотах следования импульсов.

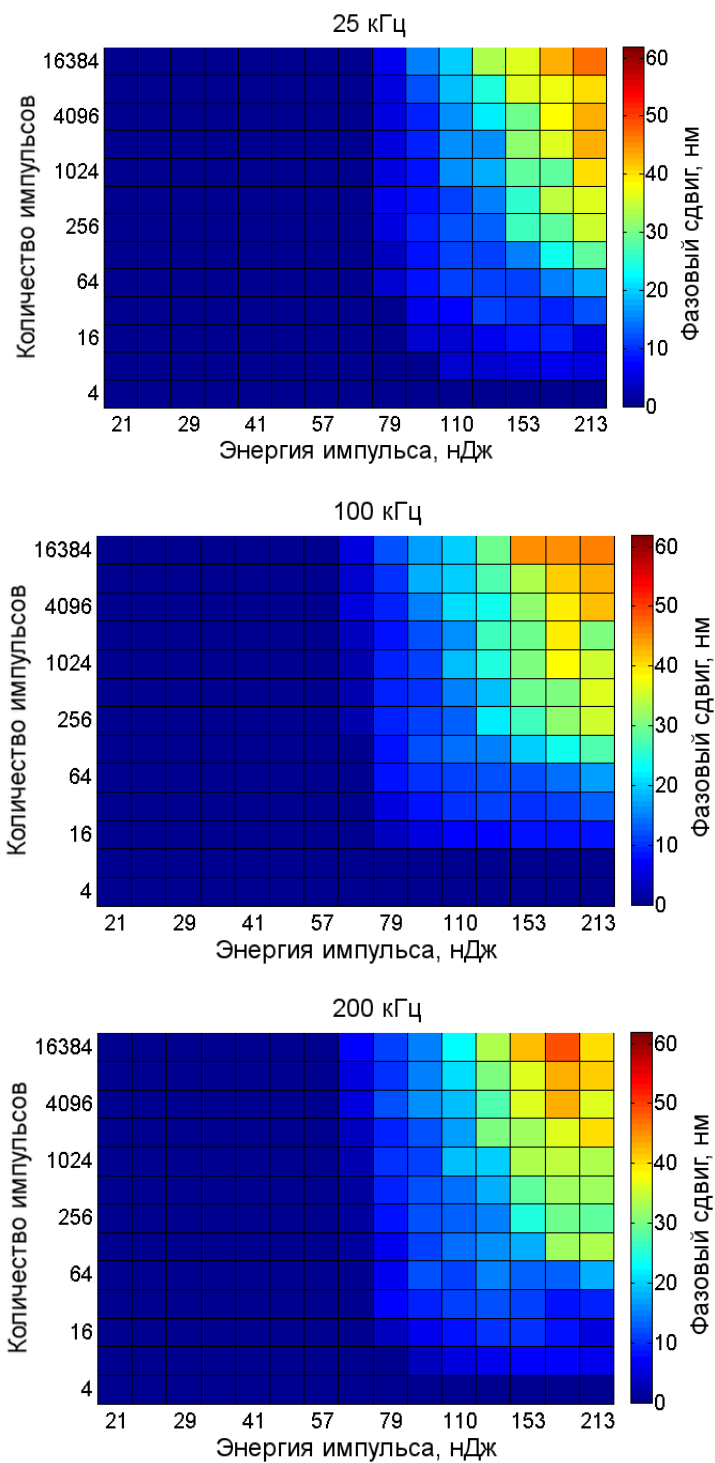
Таблица 3.3.2.1 – Сводная таблица параметров, характеризующих особенности образования нанорешеток при различной частоте следования импульсов в стекле  $2\text{TiO}_2 \cdot 98\text{SiO}_2$ .

	Минимальное количество импульсов	Минимальная энергия импульса	Максимальный фазовый сдвиг, нм
25 кГц	8 импульсов в интервале энергии 93 – 213 нДж	67 нДж при количестве импульсов от 1024 до 16384	59 нм при количестве импульсов 16384 и энергии 181 нДж
100 кГц	8 импульсов в интервале энергии 93 – 213 нДж	67 нДж при количестве импульсов от 512 до 16384	57 нм при количестве импульсов 16384 и энергии импульса 213 нДж
200 кГц	8 импульсов в интервале энергии 93 – 213 нДж	67 нДж при количестве импульсов от	51 нм при количестве импульсов

		2048 до 16384	16384 и энергии 181 нДж
300 кГц	8 импульсов в интервале энергии 93 – 213 нДж	67 нДж при количестве импульсов от 8192 до 16384	51 нм при количестве импульсов 16384 и энергии импульса 213 нДж
400 кГц	8 импульсов в интервале энергии от 79 до 213 нДж	67 нДж в интервале количества импульсов от 256 до 16384	54 нм при количестве импульсов 16384 и энергии 181 нДж

Из приведенных данных видно, что также как и для стекла  $1\text{TiO}_2 \cdot 99\text{SiO}_2$ , минимальные значения количества и энергии импульса остаются постоянными во всем изученном интервале частот следования импульсов. При этом количественно результаты для стекла  $2\text{TiO}_2 \cdot 98\text{SiO}_2$  совпадают с результатами для стекла  $1\text{TiO}_2 \cdot 99\text{SiO}_2$ .

### 3.4.3. Лазерное модифицирование стекла состава $2.5\text{TiO}_2 \cdot 97,5\text{SiO}_2$



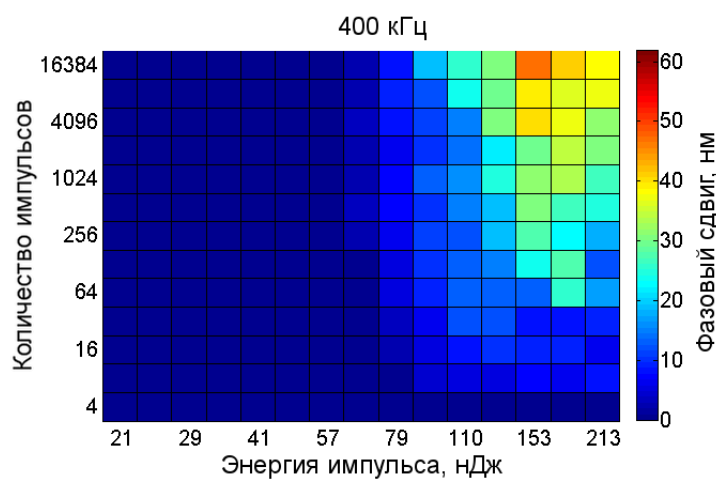
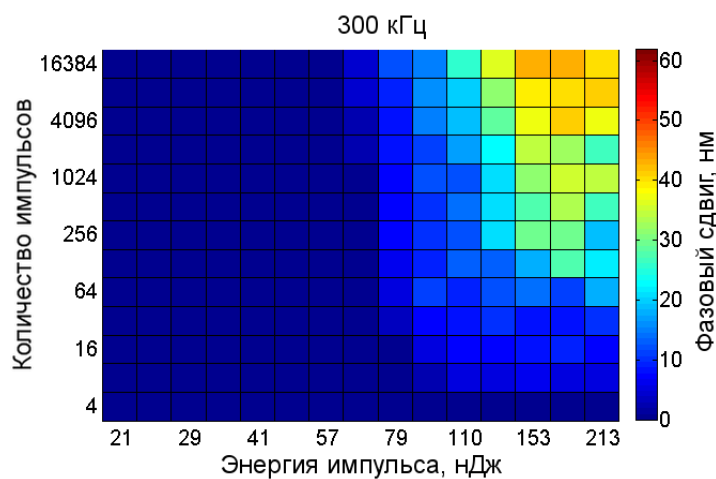


Рисунок 3.3.3.1 – Зависимости фазового сдвига от количества и энергии импульсов при различной частоте следования импульсов для стекла  $2,5\text{TiO}_2 \cdot 97,5\text{SiO}_2$ .

Таблица 3.3.3.1 – Сводная таблица параметров, характеризующих особенности формирования нанорешеток при различной частоте следования импульсов в стекле  $2,5\text{TiO}_2 \cdot 97,5\text{SiO}_2$ .

	Минимальное количество импульсов	Минимальная энергия импульса	Максимальный фазовый сдвиг, нм
25 кГц	8 импульсов в интервале энергии 110 – 213 нДж	79 нДж при количестве импульсов от 64 до 16384	47 нм при количестве импульсов 16384 и

			энергии 213 нДж
100 кГц	16 импульсов в интервале энергии 79 – 213 нДж	67 нДж при количестве импульсов от 256 до 16384	46 нм при количестве импульсов 16384 и энергии импульса 213 нДж
200 кГц	8 импульсов в интервале энергии 93 – 213 нДж	67 нДж при количестве импульсов от 128 до 16384	49 нм при количестве импульсов 16384 и энергии 181 нДж
300 кГц	8 импульсов в интервале энергии 93 – 213 нДж	67 нДж при количестве импульсов от 2048 до 16384	44 нм при количестве импульсов 16384 и энергии импульса 153 нДж
400 кГц	8 импульсов в интервале энергии от 93 до 213 нДж	67 нДж в интервале количества импульсов от 256 до 16384	47 нм при количестве импульсов 16384 и энергии 153 нДж

#### 3.4.4. Влияние оксида титана

Как было сказано ранее в обзоре литературы (раздел 1.3.6.2), введение оксида титана в небольших количествах в состав кварцевого стекла приводит к изоморфному замещению кремнекислородных тетраэдров на титаноокислородные. Основным отличием является то, что титаноокислородный тетраэдр значительно превышает по своим размерам кремнекислородный, таким образом, раздвигая сетку. Сопутствующее этому процессу образование напряжений сжатия в стекле приводит к снижению коэффициента линейного термического расширения. В целом, структуру кварцевого стекла и структуру титаносиликатного стекла можно считать одинаковой.

Так как для всей серии изученных титаносиликатных стекол такие параметры как: минимальное количество и энергия импульсов и максимальный фазовый сдвиг, - получились практически одинаковыми, далее сравнение результатов кварцевого стекла будет проводиться с титаносиликатным стеклом в общем, без привязки к конкретным составам. Так титаносиликатные стекла показали некоторое увеличение порогового числа лазерных импульсов – 8 импульсов против 4 для кварцевого стекла. Также изменения в большую сторону претерпел и порог по энергии лазерного импульса: для титаносиликатных стекол он составил 67 нДж, в то время как для кварцевого стекла он составляет 57 нДж. Максимальный фазовый сдвиг, усредненный по частотам следования импульсов при количестве импульсов 16384 для кварцевого стекла, составил 60 нм, в то время как для титаносиликатного стекла он составляет около 50 нм. Таким образом, и по параметру максимального фазового сдвига присутствуют отличия от кварцевого стекла. Однако, несмотря на выявленные различия, в целом, основные параметры, характеризующие образование нанорешеток, оказались весьма близки у титаносиликатных стекол и у кварцевого стекла, что следует из сходства строения их структурной сетки и подтверждается зависимость фазового сдвига от энергии импульса (Рисунок 3.3.4.1). Очевидно, что, при прочих равных,

выявленные отличия явились следствием более сжатой структуры титаносиликатного стекла.

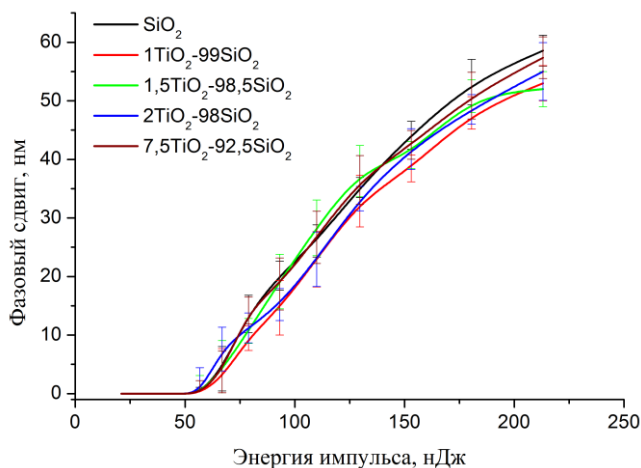


Рисунок 3.3.4.1 – Зависимость фазового сдвига от энергии импульса для серии титаносиликатных стекол

### 3.5. Исследование процесса образования нанорешеток в боросиликатных стеклах

Объектом исследования были выбраны стекла фирмы Schott марок Borofloat33 и AF32. Точный состав стекла не раскрывается, однако в брошюрах фирмы Schott [81] описывается примерный состав с указанием диапазонов содержания оксидов стекла AF32: 55%-65% SiO<sub>2</sub>, 15%-20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5%-10% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10%-15% щелочно-земельных оксидов, - и стекла Borofloat 33: 81% SiO<sub>2</sub>, 13% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4% Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O и 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Образцы стекол представляли собой пластины толщиной 1 мм с плоскопараллельными поверхностями с полировкой оптического качества.

В качестве источника фемтосекундных импульсов использовался регенеративный усилитель на базе кристалла Yb:KGW (Pharos Light Conversion, Ltd.) со следующими параметрами: длина волны 1030 нм, длительность импульса от 300 фс до 10 пс, частота следования до 500 кГц. Излучение фокусировалось асферической линзой с числовой апертурой 0,35 или 0,55.

Сначала с помощью линзы с 0,35 NA на расстоянии 50 мкм от поверхности был записан набор линий. Длительность импульса составила 300 фс, а частота следования импульсов составила 100 кГц, скорость сканирования

составила 1 мкм/сек. Линии были записаны с различным углом поляризации по отношению к направлению сканирования. Исследование модифицированных областей с помощью оптической поляризационной микроскопии показало наличие двулучепреломления, наведенного фемтосекундными импульсами, с хорошо определяемым направлением медленной оси (Рисунок 3.4.1). При этом, как и в кварцевом стекле, медленная ось модифицированных областей была всегда перпендикулярна поляризации лазерного пучка.

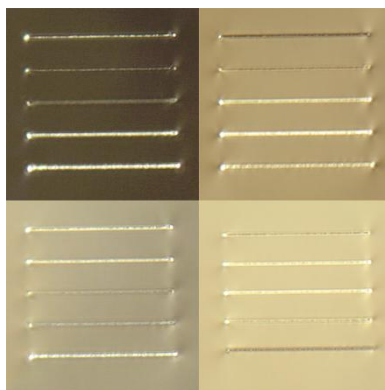


Рисунок 3.4.1 – Микрофотография линий записанных в объеме стекла AF32 с различной поляризацией лазерного пучка.

Далее была записан ряд линий при длительности импульса 600 фс, энергии 150 нДж, частоте следования 100 кГц и плотностью импульсов 5000 имп/мкм. Лазерные импульсы фокусировались объективом с NA 0,45. Образец был отполирован до глубины записи линий, а затем обработаны 0,5 мас.% раствором HF в течение 7 минут с целью селективного травления, которое обнажит рельеф модификации. Последовавший анализ выведенных на поверхность областей показал присутствие нанорешеток (Рисунок 3.4.2(a)). Необходимо отметить, что период наноструктуры оказался значительно меньше, чем для кварцевого стекла (порядка 200 нм при длине волны лазера 1030 нм [39]), и составил около 100 нм. При этом, период нанорешеток, записанных в стекле Borofloat 33 чуть больше 60 нм [13, 15].



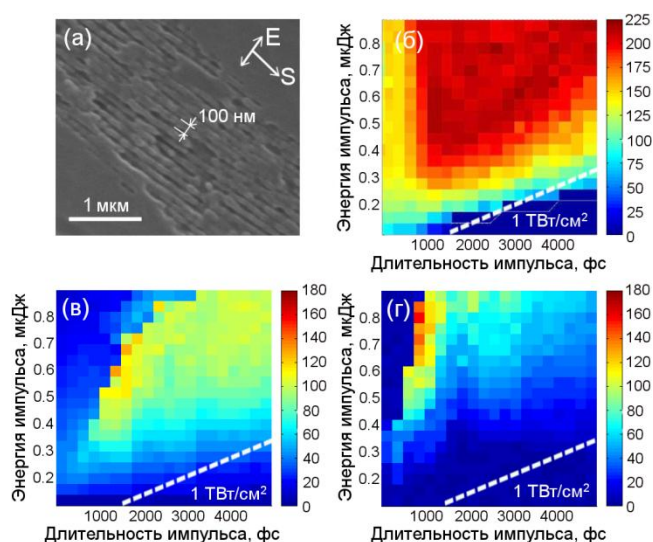


Рисунок 3.4.2 – (а) Изображение поверхности стекла AF32 после модифицирования лазерным пучком и вывода модифицированной области на поверхность (E – ориентация плоскости поляризации лазерного пучка, S – направление сканирования лазерным пучком). Зависимость фазового сдвига от длительности и энергии импульса для стекол SiO<sub>2</sub> (б), AF32 (в) и Borofloat 33 (г), скорость сканирования составила 3 мкм/сек при частоте следования импульсов 100 кГц, что соответствует плотности импульсов  $8 \cdot 10^4$  импульсов на точку.

Зависимость фазового сдвига от длительности и энергии импульса для стекол AF32, Borofloat33 и SiO<sub>2</sub> изображена на рисунке 3.4.2 (b-d). Для кварцевого стекла и AF32 наблюдается схожий порог модификации по энергии, при котором наблюдается двулучепреломление. Зависимость фазового сдвига от длительности импульса показывает, что порог образования зависит не от интенсивности и не от вложенной энергии. Количественная оценка показала, что порог для кварцевого стекла и для AF32 составляет около  $1 \text{ TW}/\text{cm}^2$ . В случае стекла AF32 зависимость фазового сдвига от длительности импульса является более сложной, чем для кварцевого стекла, и характеризуется наличием локального максимума в области длительности импульса 1 – 2 пс и минимумом в районе 2,5 пс с последующим ростом фазового сдвига вплоть до 5 пс.

Такой характер зависимости более выражен для стекла Borofloat33, которое показало относительно узкую область с большим фазовым сдвигом, смещенную в сторону более коротких импульсов. В целом верхний и нижний порог по энергии образования нанорешеток в Borofloat33 смещен в сторону больших энергий по сравнению с AF32 (рисунок 3.4.2(d)). Для стекла Borofloat33 наблюдается более узкая по длительности импульса область образования нанорешеток. Данные результаты подтверждаются ранее полученные [13], в которых было продемонстрирована похожая зависимость фазового сдвига от длительности импульса для стекла Borofloat33 с максимумом в области 150-200 фс.

На величину фазового сдвига, возникающего при записи линий, большое влияние оказывает взаимная ориентация поляризации лазерного излучения и направления сканирования. Отсюда проистекает сильная зависимость значения фазового сдвига от поляризации лазерного пучка. Для всех стекол в случае поляризации лазера перпендикулярной направлению сканирования фазовый сдвиг оказался почти на 20-25% выше, чем в случае поляризации параллельной направлению сканирования, что согласуется с литературными данными [51]. Для того, чтобы избежать данного эффекта, был записан массив точек в различными параметрами излучения. Массив был записан на глубине 30 мкм асферической линзой 0,55 NA. Первая серия точек была записана при фиксированной энергии импульса 21 нДж, количество импульсов варьировалось от 4 до  $2^{18}$  с коэффициентов умножения 2. В последующих сериях энергия увеличивалась в 1,18 раза до серии с максимальной энергией в 213 нДж. Фазовый сдвиг двулучепреломляющих структур в AF32, SiO<sub>2</sub> и Borofloat33 был определен как функция энергии и количества импульсов при фиксированной длительности импульса 600 фс и частоте следования импульсов 200 кГц (Рисунок 3.4.3).

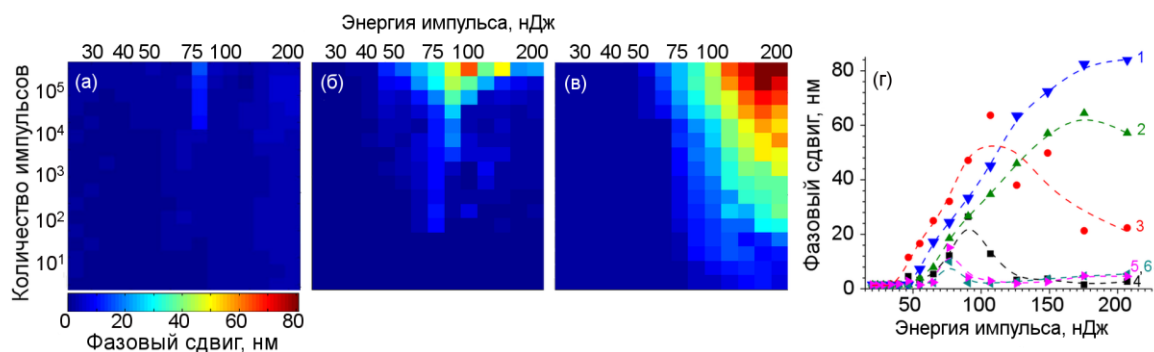


Рисунок 3.4.3 – Зависимости фазового сдвига от энергии и количества импульсов для стекол Borofloat33 (а), AF32 (б), SiO<sub>2</sub> (в) при длительности импульса 600 фс и частоте следования 200 кГц; график зависимости фазового сдвига от энергии импульса для SiO<sub>2</sub> (1 – 2<sup>18</sup> импульсов на точку, 2 – 2<sup>15</sup> имп/точку), AF32 (3 – 2<sup>18</sup> имп/точку, 4 – 2<sup>15</sup> имп/точку) и Borofloat33 (5 – 2<sup>18</sup> имп/точку, 6 – 2<sup>15</sup> имп/точку).

Аналогичные зависимости были получены для 25, 100, 300 и 400 кГц, однако абсолютные значения фазового сдвига варьируются в зависимости от выбранной частоты следования импульсов (Рисунок 3.4.4). В целом, наибольшие значения фазового сдвига, полученные в стекле AF32, были получены при частотах следования 100 и 200 кГц (вложенный график рисунка 3.4.4). Анализируя полученные графики зависимости, также были обнаружены небольшие пики при  $2 \cdot 10^2$  и  $8 \cdot 10^3$  импульсов при частотах следования 100, 200 и 300 кГц.

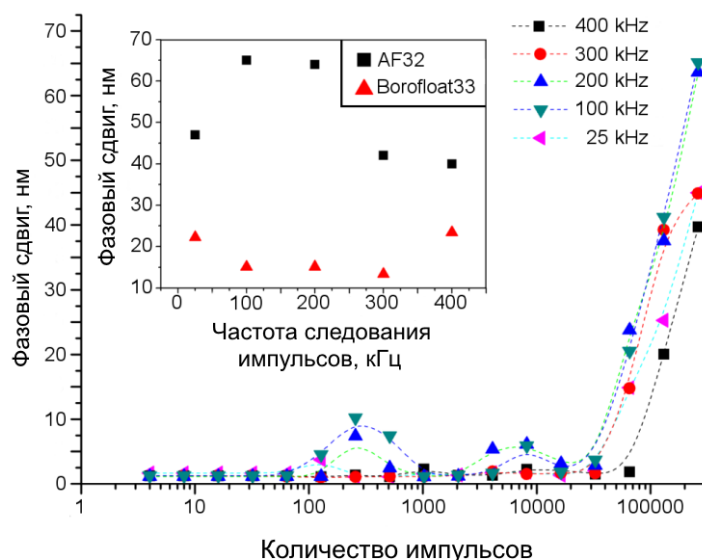


Рисунок 3.4.4 – Зависимость фазового сдвига от количества импульсов при различной частоте следования импульсов (энергия импульс 107 нДж, длительность импульса 600 фс); на вложенном графике представлена зависимость максимального измеренного фазового сдвига для стекол AF32 и Borofloat33 от частоты следования импульсов.

Проведенные эксперименты показали, что нанорешетки с уверенно измеряемым фазовым сдвигом в многокомпонентных стеклах обнаруживаются в относительно узком интервале энергии и длительности импульса. Сравнение результатов стекла Borofloat33 и AF32 показало, что для первого стекла эта область более узка. Основные выводы состоят в том, что для обоих стекол обнаруживаются пороговые значения интенсивности, ниже которой возникновения нанорешеток не происходит, а так же, что для многокомпонентных стекол требуется гораздо больше около  $10^4$ - $10^5$  импульсов, чтобы создать нанорешетку.

Для подтверждения возможности практической реализации эффекта образования нанорешеток в объеме стекла AF32 был записан, по аналогии с кварцевым стеклом [12] микроконвертер для преобразования линейно поляризованного света в радиально поляризованный. Для записи использовались следующие параметры: излучение фокусировалось объективом с числовой апертурой 0,16, частота следования лазерных импульсов составила

200 кГц, длительность 600 фс, энергия импульса 0,75 мкДж, скорость перемещения образца 1 мкм/сек с расстоянием между соседними линиями 1 мкм. Параметры двулучепреломления конвертера, полученные с помощью Abrio, представлены на рисунке 3.4.5.

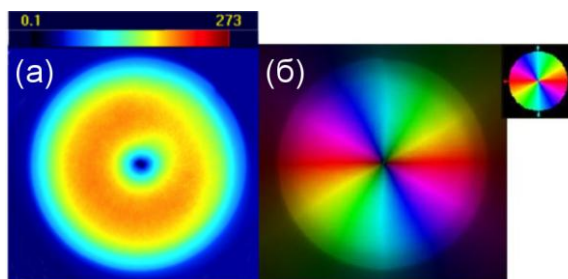


Рисунок 3.4.5 – Измеренные параметры двулучепреломления конвертера, записанного в объеме стекла AF32 (а - фазовый сдвиг в нм, б – ориентация медленной оси)

#### 4. Выводы

1. В объеме стекол систем  $\text{Me}_2\text{O-SiO}_2$  ( $\text{Me}=\text{Li,Na,K}$ ),  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  и в многокомпонентных боросиликатных стеклах возможно образование двулучепреломляющих нанорешеток под действием ФС лазерных импульсов. Согласно данным СЭМ, ПЭМ и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии формируемые в щелочносиликатных, титаносиликатных и боросиликатных стеклах нанорешетки по своему строению аналогичны нанорешеткам, получаемым в кварцевом стекле, и включают в себя наноразмерные поры.
2. Установлены основные закономерности формирования ФС лазерным излучением нанорешеток в стеклах систем  $\text{R}_2\text{O-SiO}_2$  ( $\text{R}=\text{Li, Na, K}$ ),  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .
3. Предложен сценарий возникновения нанорешеток в щелочносиликатных стеклах, процесс возникновения которых связан с диффузией катионов-модификаторов на границу модифицируемой области, а также с локальным перераспределением внутри нанорешетки немигрировавшей части однозарядных катионов. В областях, образованных скоплениями наноразмерных пор, формируются обогащенные щелочными оксидами узкие участки шириной 15-20 нм, а дальнейшее тепловое воздействие приводит к образованию в них кристаллических фрагментов, соответствующих фазе  $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ . При этом увеличение концентрации  $\text{R}_2\text{O}$ , а также увеличение ионного радиуса катиона-модификатора, приводит к росту минимального количества импульсов, необходимого для образования нанорешетки.
4. Исследовано влияние параметров лазерного излучения (энергии, количества импульсов) на характеристики двулучепреломления нанорешеток, образованных в щелочносиликатных, титаносиликатных и боросиликатных стеклах. Характер зависимости фазового сдвига от параметров лазерного излучения для стекол системы  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  аналогичен зависимостям, ранее полученным для кварцевого стекла. Для щелочносиликатных и боросиликатных стекол зависимость фазового сдвига от энергии характеризуется наличием локального максимума. Во всех

изученных стеклах увеличение количества импульсов приводит к увеличению фазового сдвига нанорешеток.

5. Показано, что в боросиликатных стеклах со смешанным боросиликатным каркасом формируются нанорешетки с периодом менее 100 нм, в то время как в силикатных стеклах систем  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{R}_2\text{O-SiO}_2$  период нанорешетки составляет 200-300 нм.

6. Возможность формирования нанорешеток в объеме многокомпонентных промышленных стекол позволяет распространить ряд применений, таких как микрофлюидика и фазовые оптические элементы, на более технологичные по сравнению с кварцевым стеклом. В данной работе в объеме промышленного боросиликатного стекла AF32 сформирован конвертер поляризации – оптический элемент, преобразующий падающий пучок свет с линейной поляризацией в выходной пучок с радиальной поляризацией. Использование таких элементов на основе стекла обладает преимуществами перед жидкокристаллическими устройствами за счет более высокой энергии оптического пробоя материала.

## Список использованной литературы

1. C.D. Schaffer, A. Brodner, E. Mazur. Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses // Meas. Sci. Technol. 2001. Vol. 1. P. 1784-94.
2. P. Balling, J. Schou. Femtosecond-laser ablation dynamics of dielectrics: basics and applications for thin films // Rep. Prog. Phys. 2013. Vol. 76. P. 023502.
3. R.R. Gatass, E. Mazur. Femtosecond laser micromachining in transparent materials // Nature Photonics 2008. №2. P. 219-25.
4. J.R. Qiu, K. Miura, K. Hirao. Femtosecond laser-induced microfeatures in glasses and their applications // Journal of Non-Crystalline Solids 2008. №354. P. 1100-11.
5. K. Itoh, W. Watanabe, Nolte S., C. Schaffer. Ultrafast processes for bulk modification of transparent materials // MRS Bull 2006. №31, P. 620-5.
6. B. Poumellec, L. Sudrie, M. Franco, B. Prade, A. Mysyrowicz. Femtosecond laser irradiation stress induced in pure silica // Opt. Express 2003. №11, P.1070-9.
7. J.R. Qiu, X.W. Jiang, C.S. Zhu, M. Shirai, J.H. Si, N. Jiang. Manipulation of gold nanoparticles inside transparent materials // Agnew Chem. Int. Ed. 2004. №43. P. 2230-4.
8. Y. Shimotsuma, P.G. Kazansky, J.R. Qiu, K. Hirao. Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses // Phys. Rev. Lett. 2003. № 91. P.247405.
9. S. Kanehira, K. Miura, K. Hirao. Ion exchange in glass using femtosecond laser irradiation // Appl. Phys. Lett. 2008. №93, P. 023112.
10. S. Kanehira, J.H. Si, J.R. Qiu, K. Fujita, K. Hirao. Periodic nanovoid structures via femtosecond laser irradiation // Nano Lett. 2005. №5. P. 1591-5.
11. J. Zhang, M. Gecevicius, M. Beresna, P.G. Kazansky. Seemingly unlimited lifetime data storage in nanostructured glass // Phys. Rev. Lett. 2014. №112, P. 033901.



12. M. Beresna, M. Gecevicius, P.G. Kazansky, T. Gertus, Radially polarized optical vortex converter created by femtosecond laser nanostructuring of glass // *Appl. Phys. Lett.* 2011. №98. P. 201101.
13. S. Richter, C. Miese, S. Doring, F. Zimmermann, M.J. Withford, A. Tunnermann, S. Nolte. Laser induced nanogratings beyond fused silica - periodic nanostructures in borosilicate glasses and ULE<sup>TM</sup> // *Opt. Mat. Exp.* 2013. №3, P. 1161.
14. S. Richter, D. Moncke, F. Zimmermann, E.I. Kamitos, L. Wondraczek, A. Tunnermann, S. Nolte. Ultrashort pulse induced modifications in ULE – from nanograting formation to laser darkening // *Opt. Mat. Exp.* 2015. №5. P. 1834
15. F. Zimmermann, A. Plech, S. Richter, A. Tunnermann, S. Nolte. Ultrashort laser pulse induced nanogratings in borosilicate glass // *Appl. Phys. Lett.* 2014. №104. P. 211107
16. F. Zhang, H. Zhang, G. Dong, J. Qiu. Embedded nanograting in germanium dioxide glass induced by femtosecond laser direct writing // *J. Opt. Soc. Am. B* 2014. Vol. 31.
17. M. Lancry, J. Canning, K. Cook, M. Heili, D.R. Neuville, B. Poumellec. Nanoscale femtosecond laser milling and control of nanoporosity in the normal and anomalous regimes of GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses // *Opt. Mat. Exp.* 2016. Vol. 6. P. 321-330.
18. N.W. Ashcroft, N.D. Mermin. *Solid State Physics*. New York, 1976.
19. B.C. Stuart, M.D. Feit, S. Herman, A.M. Rubenchik, B.W. Shore, M.D. Perry. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics // *Phys. Rev. B* 1996. №53. P. 1749-1761.
20. C. Florea, K.A. Winick. Fabrication and characterisation of photonic devices directly written in glass using femtosecond laser pulses // *J. Lightwave Technol.* 2003. №21. P. 246-253.
21. K. Miura, J.R. Qiu, H. Inouye, T. Mitsuyu, K. Hirao. Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser // *Appl. Phys. Lett.* 1997. №71. P. 3329-3331.

22. L. Sudrie, M. Franco, B. Prade, A. Mysyrewicz. Writing of permanent birefringent microlayers in bulk fused silica with femtosecond laser pulses // *Opt. Commun.* 1999. №171. P. 279-284.
23. L. Sudrie, M. Franco, B. Prade, A. Mysyrowicz. Study of damage in fused silica induced by ultra-short IR laser pulses // *Opt. Commun.* 2001. №191. P. 333-339.
24. E.N. Glezer, E. Milosavljevic, L. Huang, R.J. Finlay, T.H. Her, J.P. Callan, E. Mazur. Three-dimensional optical storage inside transparent materials // *Opt. Lett.* 1996. №21. P. 2023-2025.
25. E.N. Glezer, E. Mazur. Ultrafast-laser driven micro-explosions in transparent materials // *Appl. Phys. Lett.* 1997. №71. P. 882-884.
26. C.B. Schaffer, A.O. Jamisonm, E. Mazur. Morphology of femtosecond laser-induced structural changes in bulk transparent materials // *Appl. Phys. Lett.* 2004. №84. P. 1441-1443.
27. J.W. Chan, T. Huser, S. Risbud, D.M. Krol. Structural changes in fused silica after exposure to focused femtosecond laser pulses // *Opt. Lett.* 2001. №26. P. 1726 – 1728.
28. A.M. Streltsov, N.F. Borrelli. Study of femtosecond-laser-written waveguides in glasses // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2002. №19. P. 2496-2504.
29. R. Osellame, M. Lobino, N. Chiodo, M. Marangoni, G. Cerullo, R. Ramponi, H.T. Bookey, R.R. Thompson, N.D. Psaila, A.K. Kar. Femtosecond laser writing of waveguides in periodically poled lithium niobate preserving the nonlinear coefficient // *Appl. Phys. Lett.* 2007. №90. P. 241107.
30. J.W. Chan, T. Huser, S. Risbud, J.S. Hayden, D.M. Krol. Waveguide fabrication in phosphate glasses using femtosecond laser pulses // *Appl. Phys. Lett.* 2003. №82. P. 2371-2373.
31. J.W. Chan, T. Huser, S. Risbud, D.M. Krol. Modification of the fused silica glass network associated with waveguide fabrication using femtosecond laser pulses // *Appl. Phys. Lett. A* 2003. P. 367-372.

32. S. Nolte, J. Burghoff, M. Will, A. Tuennermann. Femtosecond writing of high-quality waveguides inside phosphate glass and crystalline media using a bifocal approach // Proc. SPIE 2004. №5340. P. 164.
33. E. Bricchi, B.G. Klappauf, P.G. Kazansky. Form birefringence and negative index change created by femtosecond direct writing in transparent materials // Opt. Lett. 2004. №29. P. 119-121.
34. R. Taylor, C. Hnatovsky, E. Simova. Applications of femtosecond laser induced self-organized planar nanocracks inside fused silica glass // Laser Photonics Rev. 2008. №2. P. 26-46.
35. J.R. Qui, K. Miura, K. Hirao. Three-dimensional optical memory using glasses as a recording medium through a multi-photon absorption process // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. №37. P. 2263-2266.
36. T. Gorelik, M. Will, S. Nolte, A. Tuennermann, U. Glatzel. Transmission electron microscopy studies of femtosecond laser induced modifications in quartz // Appl. Phys. A 2003. P. 309-311.
37. P.G. Kazansky, H. Inouye, T. Mituyu, K. Miura, J. Qiu, and K. Hirao. Anomalous anisotropic light scattering in Ge-doped silica glass // Phys. Rev. Lett. 1999. №82. P. 2199.
38. C. Hnatovsky, R.S. Taylor, E. Simova, P.P. Rajeev, D.M. Rayner, V.R. Bhardwaj, P.B. Corkum. Fabrication of microchannels in glass using focused femtosecond laser radiation and selective chemical etching // Appl. Phys. A. 2006. P. 47-61.
39. W. Yang, E. Bricchi, P.G. Kazansky, J. Bovatsek, Alan Y. Arai. Self-assembled periodic sub-wavelength nanostructures // Optics Express 2006. №14. P. 10117.
40. R. Taylor, C. Hnatovsky, E. Simova. Applications of femtosecond laser induced self-organized planar nanocracks inside fused silica glass // Laser&Photon. Rev. 2008. №2. P. 26-46.
41. M. Lancry, F. Brisset, B. Poumellec. In the heart of nanogratings made up during femtosecond laser irradiation. Bragg Gratings, Photosensitivity, and Poling in Glass Waveguides, OSA Technical Digest (CD) (Optical Society of America, 2010), ISBN 978-1-55752-896-4.

42. J. Canning, M. Lancry, K. Cook, A. Weickman, F. Brisset, B. Poumellec, Anatomy of a femtosecond laser processed silica waveguide // *Optical Materials Express* 2011. №1. P. 998 – 1008.
43. F. Zimmermann, A. Plech, S. Richter, A. Tunnermann, S. Nolte. The onset of ultrashort pulse-induced nanogratings // *Laser&Photonics Reviews* 2015.
44. F. Zimmermann, A. Plech, S. Richter, S. Doring, A. Tunnermann, S. Nolte. Structural evolution of nanopores and cracks as fundamental constituents of ultrashort pulse-induced nanogratings // *Appl. Phys. A* 2014.
45. M. Lancry, B. Poumellec, J. Canning, K. Cook, J. Poulin, F. Brisset. Ultrafast nanoporous silica formation driven by femtosecond laser irradiation // *Laser Photonics Review* 2013. P. 1-10.
46. E. Bricchi, P.G. Kazansky, Extraordinary stability of anisotropic femtosecond direct-written structures embedded in silica glass // *Appl. Phys. Lett.* 2006. №88. P. 111119.
47. R. Desmarchelier, B. Poumellec, F. Brisset, S. Mazerat, M. Lancry. In the heart of femtosecond laser induced nanogratings: from porous nanoplanes to form birefringence. *WJNSE*
48. R. Drevinskas, M. Gecevicius, M. Beresna, Y. Bellouard, and P.G. Kazansky. Tailored surface birefringence by femtosecond laser assisted wet etching // *Opt. Express* 2015. №23. P.1428.
49. Y. Bellouard, A. Said, M. Dugan, P. Bado. Fabrication of high-aspect ratio, micro-fluidic channels and tunnels using femtosecond laser pulses and chemical etching // *Optics Express* 2004. №12. P. 2120.
50. R.S. Taylor, C. Hnatovsky, E. Simova, P.P. Rajeev, D.M. Rayner, and P.B. Corkum. Femtosecond laser erasing and rewriting of self-organized planar nanpcracks in fused silica // *Opt. Lett.* 2007. №32. P. 2888.
51. M. Gecevicius, M. Beresna, J. Zhang, W. Yang, H. Takebe, P.G. Kazansky. Extraordinary anisotropy of ultrafast laser writing in glass // *Optics Express* 2013. №21. P. 3959.

52. V.R. Bhardwaj, E. Simova, P.P. Rajeev, C. Hnatovsky, R.S. Taylor, D.M. Rayner, P.B. Corkum. Optically produced arrays of planar nanostructures inside fused silica // *Phys. Rev. Lett.* 2006. №96. P. 057404.
53. C. Hnatovsky, R.S. Taylor, P.P. Rajeev, E. Simova, V.R. Bhardwaj, D.M. Rayner, P.B. Corkum. Pulse duration dependence of femtosecond-laser-fabricated nanogratings in fused silica // *Appl. Phys. Lett.* 2005. №87. P. 014104.
54. T. Asai, Y. Shimotsuma, T. Kurita, A. Murata, S. Kubota, M. Sakakura, K. Miura, F. Brisset, B. Pommellec, M. Lancry. Systematic control of structural changes in GeO<sub>2</sub> glass induced by femtosecond laser writing // *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. №1.
55. M. Beresna, M. Gecevicius, P.G. Kazansky. Discovering new properties and applications of ultrafast laser nanostructuring in transparent materials // *Proc. of SPIE* 2011. P. 8204.
56. Y. Shimotsuma, M. Sakakura, P.G. Kazansky, M. Beresna, J. Qiu, K. Miura, K. Hirao. Ultrafast manipulation of self-assembled form birefringence in glass // *Adv. Mater.* 2010. №22. P. 4039.
57. S. Akturk, X. Gu, E. Zeek, R. Trebino. Pulse-front tilt caused by spatial and temporal chirp // *Optics Express* 2004. №12. P. 4399.
58. P.G. Kazansky, W. Yang, E. Bricci, J. Bovatsek, A. Arai, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao. “Quill” writing with ultrashort light pulses in transparent materials // *Appl. Phys. Lett.* 2007. №90. P. 151120.
59. D.N. Vitek, E. Block, Y. Bellouard, D.E. Adams, S. Baskus, D. Kleinfeld, C.D. Durfee, J.A. Squier. Spatio-temporal focused femtosecond laser pulses for nonreciprocal writing in optically transparent materials // *Optics Express* 2010. №18. P. 24673.
60. P.G. Kazansky, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, M. Beresna, M. Gecevicius, Y. Svirko, S. Akturk, J. Qiu, K. Miura, K. Hirao. Photosensitivity control of an isotropic medium through polarisation of light pulses with tilted intensity front // *Optics Express* 2011. №19. P. 20657.
61. R. Thomson, C. Leburn, D. Reid. *Ultrafast nonlinear optics.* Springer. 2013

62. S.M. Eaton. Contrasts in thermal diffusion and heat accumulation effects in the fabrication of waveguides in glasses using variable repetition rate femtosecond laser. PhD thesis, Graduate Department of Electrical and Computer Engineering University of Toronto, 2008.
63. T. Yoshino, Y. Ozeki, M. Matsumoto, K. Itoh. In situ micro-Raman investigation of spatio-temporal evolution of heat in ultrafast laser microprocessing of glass // Japanese journal of applied physics 2012. №51. P. 102403.
64. S. Richter, F. Hashimoto, F. Zimmermann, Y. Ozeki, K. Itoh, A. Tunnermann, S. Nolte. Spatial and temporal temperature distribution of ultrashort pulse induced heat accumulation in glass // Proc. of SPIE 2015. №9355. P. 935515-1.
65. Long D.A. The Raman Effect: A unified treatment of the theory of Raman Scattering by molecules. Wiley Online Library, 2002.
66. P.P. Rajeev, M. Gerstvolff, C. Hnatovsky, E. Simova, R.S. Taylor, P.B. Corkum, D.M. Rayner, V.R. Bhardwaj. Transient nanoplasmonics inside dielectrics // J. Phys. B, At. Mol. Opt. Phys. 2007. №40. P. S272.
67. P.P. Rajeev, M. Gerstvolff, E. Simova, C. Hnatovsky, R.S. Taylor, D.M. Rayner, P.B. Corkum. Memory in nonlinear ionization of transparent solids // Phys. Rev. Lett. 2006. №97. P. 253001.
68. D.G. Papazoglou, I. Zergioti, S. Tzortzakis. Plasma strings from ultraviolet laser filaments drive permanent structural modification in fused silica // Opt. Lett. 2007. Vol. 32. P. 2055.
69. M. Beresna, M. Gecevicius, P.G. Kazansky, T. Taylor, A.V. Kavokin. Exciton mediated self-organization in glass driven by ultrashort light pulses // Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 101. P. 053120.
70. D. Grojo, M. Gerstvolff, S. Lei, T. Barillot, D.M. Rayner, P.B. Corkum. Exciton-seeded multiphoton ionization in bulk SiO<sub>2</sub> // Phys. Rev. B 2010. Vol.81. P. 212301.
71. S.T. Gulati, M.J. Edwards. ULE – Zero Expansion, low density and dimensionally stable material for lightweight optical systems // Advanced Materials for Optics and Precision Structures 1997. P. 107-136.

72. Y. Liu, B. Zhu, L. Wang, Y. Dai, H. Ma, J.R. Qiu. Femtosecond laser induced coordination transformation and migration of ions in sodium borate glasses // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 92. P. 121113.
73. Y. Dai, G. Yu, M. He, H. Ma, X. Yan, G. Ma. High repetition rate femtosecond laser irradiation-induced elements redistribution in Ag-doped glass // *Appl. Phys. B* 2011. Vol. 103. P. 663–7.
74. Y. Liu, M. Shimizu, B. Zhu, Y. Dai, B. Qian, J.R. Qiu. Micromodification of element distribution in glass using femtosecond laser irradiation // *Opt. Lett.* 2009. Vol. 34. P. 136–8.
75. Y. Teng, J.J. Zhou, G. Lin, J.J. Hua, H.P. Zeng, S.F. Zhou. Ultrafast modification of elements distribution and local luminescence properties in glass // *J Non-Cryst Solids* 2012. Vol. 358. P. 1185–9.
76. X. Wang, M. Sakakura, Y. Liu, J.R. Qiu, Y. Shimotsuma, K. Hirao. Modification of long range order in germanate glass by ultra fast laser // *Chem. Phys. Lett.* 2011. Vol. 511. P. 266–9.
77. Z.F. Tu, Y. Teng, J.J. Zhou, S.F. Zhou, H.P. Zeng, J.R. Qiu. Raman spectroscopic investigation on femtosecond laser induced residual stress and element distribution in bismuth germinate glasses // *J. Raman Spectrosc.* 2013. №44. P. 307–11.
78. F.F. Luo, B. Qian, G. Lin, J. Xu, Y. Liao, J. Song. Redistribution of elements in glass induced by a high-repetition-rate femtosecond laser // *Opt. Express* 2010. Vol. 18. P. 6262–9.
79. F.F. Luo, J. Song, X. Hu, H.Y. Sun, G. Lin, H.H. Pan. Femtosecond laser-induced inverted microstructures inside glasses by tuning refractive index of objective's immersion liquid // *Opt. Lett.* 2011. Vol. 36. P. 2125–7.
80. D. Tan, K.N. Sharafudeen, Y. Yue, J. Qui. Femtosecond laser induced phenomena in transparent solid materials: Fundamentals and applications // *Progress in Materials Science* 2016. Vol. 76. P. 154-228. 2016.
81. Technical Glasses, Physical and Technical Properties, SCHOTT North America, Inc. [http://www.us.schott.com/tubing/english/download/schott-brochure-technical-glasses\\_us.pdf](http://www.us.schott.com/tubing/english/download/schott-brochure-technical-glasses_us.pdf).

82. J. Cao, B. Poumellec, L. Mazerolles, F. Brisset, A. Helbert, S. Surble, X. He, M. Lancry. Nanoscale Phase Separation in Lithium Niobium Silica Glass by Femtosecond Laser Irradiation // Journal of the American Ceramic Society 2016. P. 1-8.
83. W.H. Zachariasen. The atomic arrangement in glass // Journal of American Chemical Society 1932. Vol. 54. P. 3841.
84. R.L. Mozzi, Warren B.E. The structure of vitreous silica // Journal of Applied Crystallography 1969. Vol. 2. P. 164-172.
85. M. Misawa, D.L. Price, K. Suzuki. The short-range structure of alkali disilicate glasses by pulsed neutron total scattering // Journal of Non-Crystalline Solids 1980. Vol. 37. P. 85-97.
86. G.S. Henderson. The structure of silicate melts: a glass perspective // The Canadian Mineralogist 2005. Vol. 43. P. 1921-1958.
87. N.M. Vedishcheva, B.A. Shakhmatkin, M.M. Shultz, B. Vessal, A.C. Wright, B. Bachra, A.G. Clare, A.C. Hannon, R.N. Sinclair. A thermodynamic, molecular dynamics and neutron diffraction investigation of the distribution of tetrahedral  $\{Si^{(n)}\}$  species and the network of modifying cation environment in alkali silicate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids 1995. Vol. 192. P. 292-297.
88. B.W.H.S. De Long, K.D. Keeper, G.E. Brown, C.M. Taylor. Polymerization of silicate and aluminate tetrahedral in glasses, melts, and aqueous-solutions. 3. Local silicon environments and internal nucleation in silicate glasses // Geochimica and Cosmochimica Acta 1981. Vol. 45. P. 1291 – 1308.
89. Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов. Москва.1976
90. P.C. Schutlz. Binary titania-silica glasses containing 10 to 20 wt%  $TiO_2$  // Journal of the American Ceramic Society 1976. Vol. 59. P. 214-219.
91. D.R. Sandstrom, F.W. Lytle, P.S.P. Wei. Coordination of Ti in  $TiO_2$ - $SiO_2$  glass by X-ray absorption spectroscopy // Journal of Non-Crystalline Solids 1980. Vol. 41. P. 201-207.



92. В.Н. Сигаев. Структура оксидных стекол и процессы их кристаллизации с образованием изотропных текстурированных стеклокристаллических материалов на основе полярных фаз: дис. ... док. хим. наук. М., 1997.
93. Параметры регенеративного фемтосекундного усилителя ТЕТА:  
<http://www.avesta.ru/pagesrus/femtosecond-laser-systems/44-.htm>
94. R. Oldenbourg. A new view on polarization microscopy. Nature 1996 Vol. 381. P. 811-812.
95. R. Oldenbourg. Polarization microscopy with the LC-PolScope // NY: Cold Spring Harbor Laboratory Press 2005.
96. S.B. Mehta, M. Shribak, Oldenbourg. Polarized light imaging of birefringence and diattenuation at high resolution and high sensitivity // Journal of Optics 2013. Vol. 15. P. 094007.
97. K. Mishik. Ultrafast laser-induced modification of optical glasses: a spectroscopy insight into the microscopic mechanisms. PhD thesis, Jean Monnet University – Saint Etienne 2012.
98. R.B. Laughlin, J.D. Joannopoulos. Phonons in amorphous silica // Physical Review B 1977. Vol. 16. P. 2942 – 2952.
99. M. Shimizu, M. Sakakura, S. Kanehira, M. Nishi, Y. Shimotsuma, K. Hirao, K. Miura. Formation mechanism of element distribution in glass under femtosecond laser irradiation // Opt. Lett. 2011. Vol. 36. P. 2161.