

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Ветчинников Максим Павлович

**Формирование в объеме оксидных стекол
оптических микроструктур на основе
металлических и полупроводниковых
наночастиц фемтосекундным лазерным
излучением**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата

химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., профессор Сигаев В.Н.

Москва – 2019

Содержание

Введение	4
1 Обзор литературы	9
1.1 Особенности металлических и полупроводниковых наноструктур.....	9
1.2 Спектрально-люминесцентные свойства стекол, содержащих нанокластеры и наночастицы металлов и полупроводников	15
1.3 Методы синтеза стекол, содержащих нанокластеры и наночастицы металлов или полупроводников	27
1.3.2 Золь-гель технология получения стекол.....	33
1.3.3 Формирование наноразмерных частиц в пористых стекломатрицах.....	33
1.3.4 Метод ионного обмена.....	34
1.3.5 Метод ионной имплантации.....	35
1.4 Формирование металлических и полупроводниковых наноструктур при термообработке стекол	37
1.5 Модифицирование стекол фемтосекундным лазерным излучением	44
1.5.1 Фундаментальные основы метода фемтосекундного лазерного модифицирования	44
1.5.2 Эффекты, возникающие при модифицировании стекол фемтосекундным лазерным пучком	48
1.5.3 Развитие подходов к формированию металлических и полупроводниковых наночастиц фемтосекундным лазерным излучением в объеме оксидных стекол	51
1.6 Выводы из обзора литературы	61
2 Методическая часть	64
2.1 Синтез и изготовление образцов стекол с добавками серебра или сульфида кадмия.....	64
2.2 Термическая обработка образцов синтезированных стекол.....	72
2.3 Облучение образцов синтезированных стекол импульсами фемтосекундного лазера.....	73
2.4 Методы исследования структуры и свойств синтезированных стекол и лазерно-индуцированных микроструктур	75

2.4.1	Измерение плотности стекол.....	75
2.4.2	Дифференциально-сканирующая калориметрия.....	76
2.5.3	Рентгенофазовый анализ.....	77
2.5.4	Спектроскопия комбинационного рассеяния	77
2.5.5	Оптическая микроскопия.....	78
2.5.6.	Исследование спектрально-люминесцентных свойств	80
2.5.7	Оптическая поляризационная микроскопия.....	81
2.5.8	Электронная микроскопия.....	82
3	Результаты исследований и их анализ	84
3.1	Характеристика синтезированных оксидных стекол, содержащих добавки серебра или сульфида кадмия	84
3.2	Спектрально-люминесцентные свойства и структура силикатных и фосфатных стекол, допированных серебром или сульфидом кадмия.....	87
3.2.1	Установление влияния содержания введенных добавок на свойства синтезированных стекол.....	87
3.2.2	Влияние условий термообработки на спектрально-люминесцентные и структурные характеристики стекол	94
3.3	Облучение стекол фемтосекундным лазерным излучением	108
3.4	Влияние параметров лазерного излучения на оптические свойства лазерно-индуцированных микроструктур	128
3.4.1	Влияние энергии и количества импульсов	128
3.4.2	Влияние частоты следования и длительности импульсов	135
3.5	Особенности морфологии оптических микроструктур на основе нанокластеров и наночастиц серебра или сульфида кадмия	145
	Выводы	158
	Список литературы	160

Введение

Интенсивное развитие и доступность мощных лазерных систем за последние двадцать лет привело к возникновению новой научной области, рассматривающей процессы, происходящие при воздействии плотно сфокусированного пучка фемтосекундного лазера на оптически прозрачные материалы. Ввиду нелинейного характера поглощения сверхкоротких лазерных импульсов с высокой пиковой интенсивностью, происходящего по многофотонному механизму, структура и, как следствие, свойства облучаемого материала претерпевают сильные изменения в области фокусировки лазерного пучка. По этой причине метод фемтосекундного лазерного модифицирования (ФЛМ) сегодня рассматривается в качестве одного из наиболее перспективных способов прецизионной микро- и нанообработки оптических материалов с целью разработки принципиально новых или усовершенствования существующих устройств фотоники и оптоэлектроники.

Особый интерес для ФЛМ представляют оксидные стекла, содержащие добавки благородных металлов или полупроводниковых соединений. Отличительной чертой таких материалов является зависимость их спектрально-люминесцентных свойств от размера нанокластеров и/или наночастиц металлов или полупроводников, образование и рост которых является следствием ряда физико-химических процессов, протекающих в ходе термической обработки синтезированных стекол. Контроль среднего размера наноразмерных частиц, как правило, достигается путем изменения концентрации введенных добавок или температурно-временных условий термообработки исходных стекол. Применение метода ФЛМ к оксидным стеклам, содержащим добавки благородных металлов или полупроводниковых соединений, предоставляет широкие возможности для локального формирования в их объеме различных трехмерных оптических микроструктур, свойства которых будут определяться формой, количеством и размером нанокластеров и/или наночастиц, образующихся в области воздействия лазерного пучка. Управление оптическими характеристиками получаемых структур микронного размера может быть реализовано за счет изменения степени нагрева

модифицируемой области стекла, регулируемой путем варьирования энергии, числа, частоты следования и длительности сфокусированных лазерных импульсов. Создание подобных микроструктур в объеме оксидных стекол открывает путь к разработке новых миниатюрных устройств фотоники, оптоэлектроники, фотовольтаики, интегральной оптики и хранения информации.

Тем не менее, предлагаемые в течение последних двадцати лет подходы к ФЛМ стекол, допированных благородными металлами или полупроводниковыми соединениями, не обеспечивают возможности формирования оптических структур, обладающих одновременно управляемыми люминесценцией и поляризационно-зависимым двулучепреломлением. Более того, формирование металлических или полупроводниковых наночастиц в модифицируемых областях стекол зачастую требует дополнительного нагрева образцов в процессе или после воздействия сфокусированного пучка фемтосекундного лазера, что приводит к усложнению конструкции установки для лазерного модифицирования стекол или к значительному возрастанию энергетических и временных затрат, соответственно. При проведении ФЛМ стекол, содержащих добавки благородных металлов или полупроводников, ранее почти не уделялось внимания проблеме установления зависимости между оптическими свойствами формируемых областей, химическим составом подобных стекол и параметрами лазерной экспозиции.

Целью диссертационной работы является разработка научных подходов к одностадийному формированию оптических микроструктур, обладающих люминесценцией и поляризационно-зависимым двулучепреломлением, в оксидных стеклах, содержащих добавки серебра или сульфида кадмия, путем воздействия сфокусированного пучка фемтосекундного лазера, открывающих возможности создания новых микроструктурированных функциональных материалов.

Для достижения поставленной цели в работе решены следующие **задачи**:

1. Разработка методики синтеза и получение оптически однородных образцов силикатных и фосфатных стекол, содержащих серебро и сульфид кадмия;

2. Исследование структуры и спектрально-люминесцентных свойств синтезированных стекол в зависимости от концентрации введенных добавок и условий их термической обработки;
3. Разработка методики прямой лазерной записи оптических микроструктур, обладающих люминесценцией и поляризационно-зависимым двулучепреломлением, в объеме синтезированных силикатных и фосфатных стекол;
4. Установление взаимосвязи между концентрацией введенных добавок серебра или сульфида кадмия, параметрами лазерного излучения (энергия, количество, частота следования и длительность лазерных импульсов) и оптическими характеристиками формируемых микроструктур;
5. Изучение свойств и морфологии лазерно-индуцированных микрообластей, описание процессов формирования и роста нанокластеров и наночастиц серебра или сульфида кадмия в модифицируемых областях стекла.

Научная новизна работы:

1. Впервые показана возможность локального формирования оптических микроструктур, обладающих одновременно люминесценцией и поляризационно-зависимым двулучепреломлением, реализуемая путем модифицирования оксидных стекол, содержащих серебро или сульфид кадмия, плотно сфокусированным пучком фемтосекундного лазера;
2. Обнаружен новый тип двулучепреломления лазерно-индуцированных микроструктур, природа которого обусловлена не возникновением нанопериодических структур («нанорешеток»), а формированием металлических или полупроводниковых наночастиц;
3. Установлено, что воздействие лазерного излучения инициирует одновременное формирование нанокластеров и наночастиц серебра или сульфида кадмия в области воздействия лазерного излучения, количественное соотношение между которыми определяет оптические свойства образуемых модификаций в стекле;
4. Определены параметры лазерного излучения, варьирование которыми предоставляет возможность управления характеристиками (размер, окраска,

параметры люминесценции и поляризационно-зависимого двулучепреломления) оптических микроструктур, сформированных в объеме оксидных стекол, содержащих добавки серебра или сульфида кадмия.

Практическая значимость работы:

1. Определены составы стекол на основе систем $K_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ и $ZnO-P_2O_5$, содержащих добавки серебра или сульфид кадмия, перспективных для осуществления модифицирования фемтосекундным лазерным излучением, и разработана методика их синтеза;
2. Разработан экспресс-метод одностадийного формирования нанокластеров и наночастиц серебра или сульфида кадмия в объеме оксидных стекол под действием фемтосекундных лазерных импульсов, который может применяться для сверхплотного оптического кодирования данных и создания калибровочных пластин для флуоресцентной микроскопии. Предложенный метод не требует проведения дополнительных термообработок стекол в процессе или после лазерного облучения;
3. Определены условия лазерного облучения силикатных и фосфатных стекол, содержащих добавки серебра или сульфида кадмия, которые обеспечивают достижение наибольших значений отношения сигнал/шум (ОСШ) люминесценции и фазового сдвига двулучепреломления образуемых микроструктур.
4. Предложена методика локального «стирания» микрообластей на основе наночастиц CdS с возможностью их последующей перезаписи в объеме стекол составов ОС-CdS. Разработанная методика демонстрирует широкие перспективы использования стекол с полупроводниковыми наночастицами в технологии многомерной перезаписываемой памяти.

Личный вклад автора заключается в планировании и осуществлении экспериментов, обработке и анализе полученных результатов, а также подготовке текстов тезисов конференций, статей, и заявок на патенты.

Апробация работы. Основные результаты диссертации представлены на конференциях: Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2016, 2017, 2018), XV Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике (Иркутск, 2016), 2nd

International scientific conference «Science of the future» (Казань, 2016), Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (Саранск, 2016), Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы» (Москва, 2017), Международная конференция со школой и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов» (Москва, 2017), Laser optics & photonics and atomic & plasma science (Prague, Czech Republic, 2018), ICG Annual Meeting (Yokohama, Japan, 2018), XII Конкурс проектов молодых ученых (Москва, 2018), IX Международная конференция Российского химического общества имени Д.И. Менделеева (Москва, 2018), 20-я Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике» (Санкт-Петербург, 2018). По материалам диссертации опубликовано 23 печатных работы, из них 6 статей в журналах, рецензируемых ВАК (3 – в российском журнале, 3 – в международных), получен патент на изобретение, подана заявка на получение патента РФ «Способ лазерного модифицирования стекла». Работа выполнена при поддержке проектов Минобрнауки (грант 14.Z50.31.0009), Совета по грантам при президенте РФ (грант МК-9290.2016.3) и РФФИ (гранты 18-33-00595 и 19-32-80032).

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы из 184 источников. Работа изложена на 178 страницах и содержит 80 рисунков и 9 таблиц.

1 Обзор литературы

1.1 Особенности металлических и полупроводниковых наноструктур

В последнее время объектами исследований все чаще становятся наноматериалы, размер которых составляет не более 100 нм. Широкий интерес исследователей по всему миру к наноразмерным материалам вызван их уникальными свойствами, значительно отличающимися от аналогичных характеристик макро- и микрообъемных тел. Активные исследования свойств, строения и методов получения наночастиц способствовали разработке новых или усовершенствованию существующих полифункциональных материалов и устройств, используемых в энергетике, электронике, медицине, промышленности, экологии и других сферах [1].

В зависимости от геометрической формы и размерности структурных элементов все наноматериалы можно разделить на нульмерные (0D), одномерные (1D), двухмерные (2D), и трехмерные (3D). К группе нульмерных нанокристаллических материалов относятся нанокластеры и наночастицы. Под нанокластерами обычно понимают частицы размером 0,5-3 нм, состоящие из малого числа (до $\sim 10^3$) взаимодействующих атомов. Наночастицами являются более крупные агрегаты размером 5-100 нм, состоящие из 10^3 - 10^8 атомов. По сути нанокластеры и наночастицы представляют собой промежуточное звено между отдельными атомами или молекулами и объемными телами. [2]. Широкий интерес к нанокластерам и наночастицам обусловлен существованием зависимости между их свойствами и размерами (числом атомов). Наиболее чувствительными к изменению размера являются линейные и нелинейные оптические свойства наночастиц. Яркими примерами структур, свойства которых определяются их размерами, являются нанокластеры и наночастицы металлов и полупроводников [3].

Возникновение уникальных свойств нульмерных наноматериалов связано с их особым энергетическим строением. Согласно зонной теории твердых тел, все объемные материалы делятся на проводники, полупроводники и диэлектрики (рисунок 1). Структура проводников (металлы) характеризуется перекрыванием

валентной зоны и зоны проводимости, благодаря чему электроны могут легко переходить из одной зоны в другую при приложении внешнего электрического поля. В случае полупроводников валентная зона и зона проводимости не пересекаются - их разделяет запрещенная зона, ширина E_g которой составляет порядка 3 эВ. Благодаря наличию запрещенной зоны полупроводники обладают более слабой проводимостью. Схожее энергетическое строение наблюдается у диэлектриков, которые обладают большей шириной запрещенной зоны ($E_g > 4$ эВ), а при нагреве могут испытывать полупроводниковый механизм проводимости.

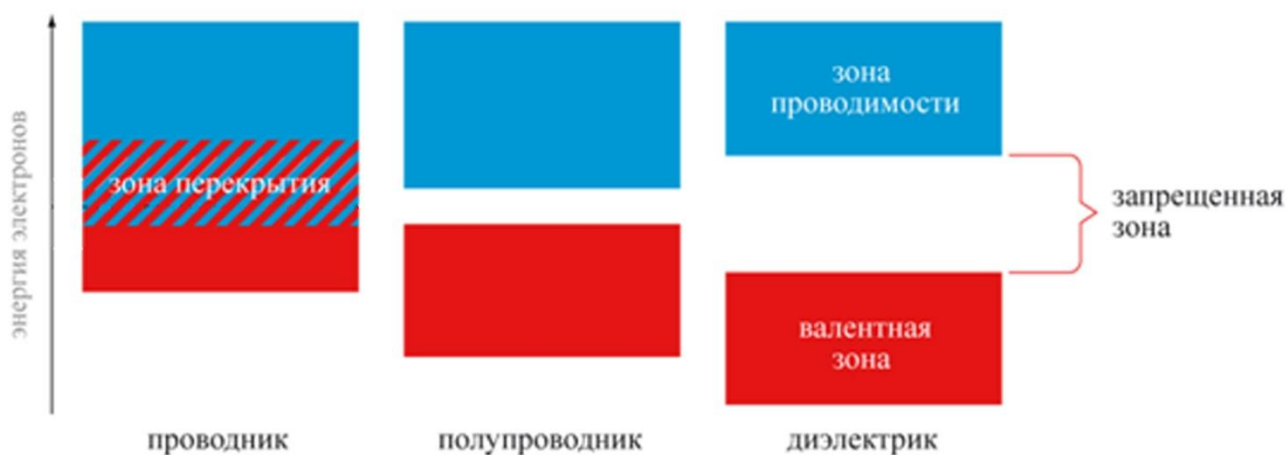


Рисунок 1 - Упрощенные зонные диаграммы металлов, полупроводников и диэлектриков

Энергетические зоны объемного материала характеризуются непрерывной плотностью состояний, т.е. энергетические уровни в этих зонах расположены бесконечно близко друг к другу. По этой причине свойства объемных материалов практически не зависят от их размера. При уменьшении размеров тела до состояния наночастиц его энергетический спектр претерпевает сильные изменения, вызванные ограничением области движения электронов, окруженных потенциальным барьером. Число направлений, по которым происходит ограничение движение носителей заряда, может быть различным. В случае нульмерных структур, называемых также квантовыми точками, ограничение движения носителей зарядов происходит во всех трех направлениях, благодаря чему их энергетический спектр представляет собой набор дискретных уровней. Для квантовых ям (2D-структур) и квантовых нитей (1D-структур) ограничение движения электронов происходит в

одном и двух направлениях, соответственно, поэтому им свойственен иной энергетический спектр (рисунок 2).

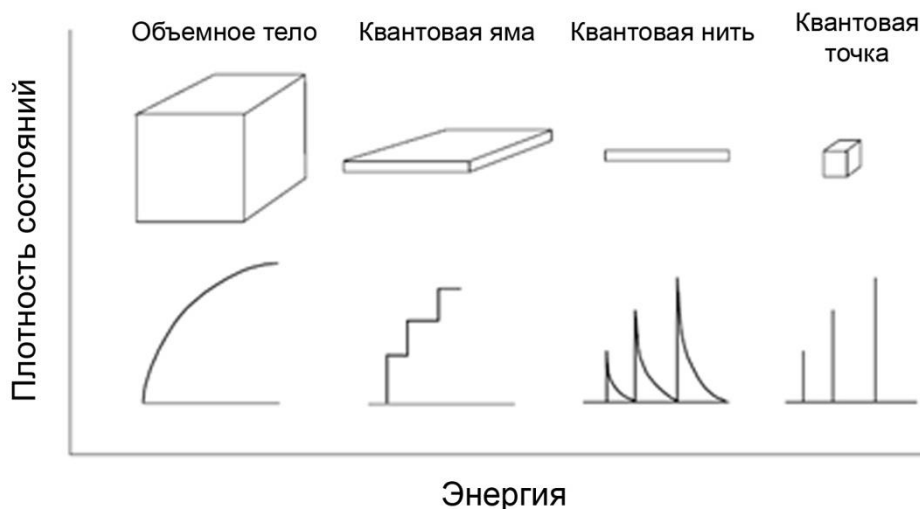


Рисунок 2 – Плотность состояний объемного материала (а), квантовой ямы (б), квантовой нити и квантовой точки [4]

Данный эффект, известный как квантовое ограничение, обуславливает существование размерной зависимости энергетического строения и, как следствие, свойств металлических и полупроводниковых наноструктур. Процесс трансформации энергетического спектра при увеличении размеров металлов и полупроводников можно описать следующим образом (рисунок 3). Энергетический спектр атома представляет собой набор отдельных энергетических уровней, которые разделены энергетическим зазором.

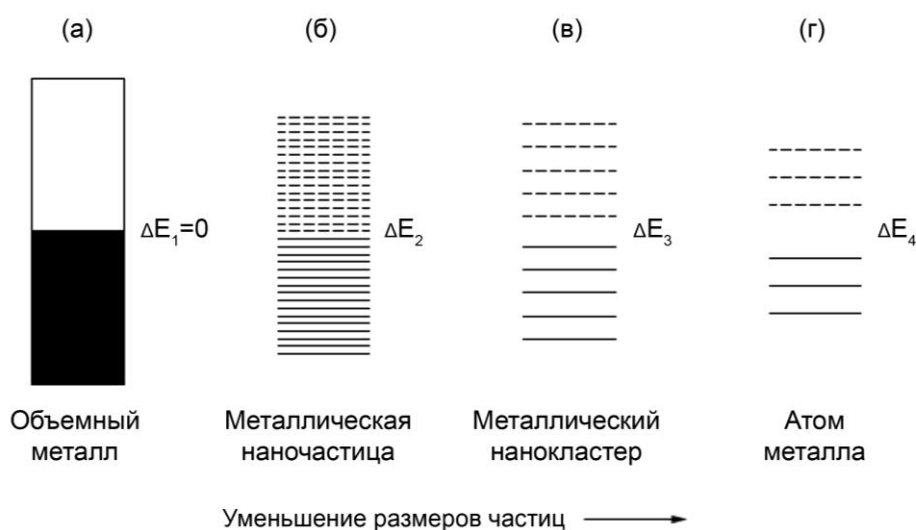


Рисунок 3 - Влияние размера металлических тел на их энергетическое строение [5]

При образовании нанокластеров, состоящих из нескольких атомов, и наночастиц данные уровни расщепляются на несколько подуровней, число которых будет возрастать с увеличением размера наноструктур. Величина энергетического зазора при этом будет сокращаться. Дальнейшее укрупнение размеров наночастиц приводит к слиянию подуровней, образованию непрерывной энергетической структуры и уменьшению (для полупроводников) или полному исчезновению (для металлов) энергетического зазора.

Процесс образования подуровней начинается с центра энергетических зон. В таком случае центральная область энергетических зон наночастиц обладает непрерывной плотностью состояний, тогда как их края характеризуются дискретной плотностью состояний (рисунок 4). Для большинства металлов плотность энергетических уровней достаточно высока, а уровень Ферми, т.е. энергетический уровень, вероятность нахождения на котором заряженной частицы равна 0,5 при любой температуре [6], расположен в центре зоны, где расстояние между энергетическими уровнями крайне мало.

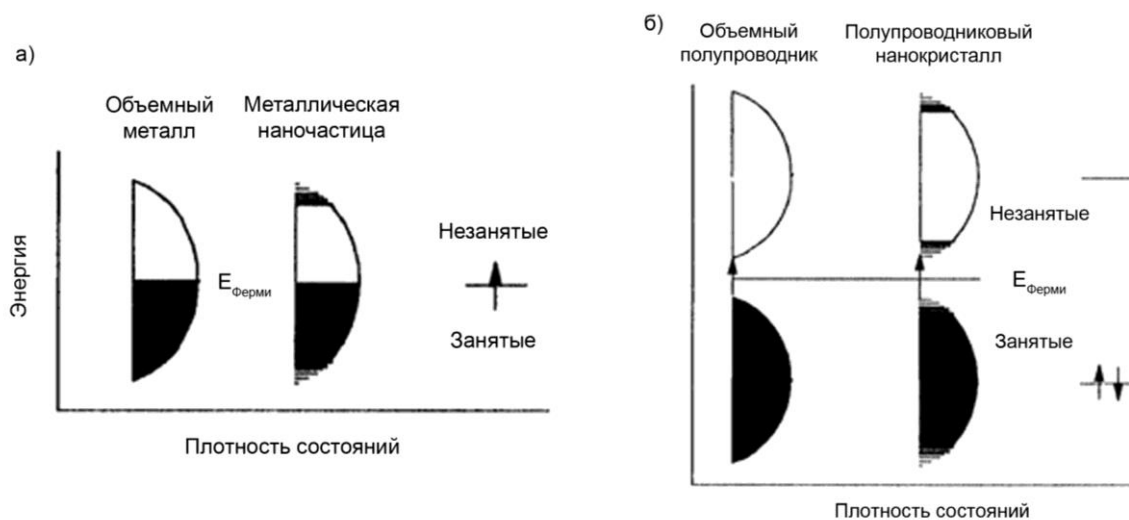


Рисунок 4 - Схематическая иллюстрация плотности состояний электронов в металлах (а) и полупроводниках (б) [7]

В случае полупроводников плотность энергетических уровней значительно меньше, а уровень Ферми лежит между энергетическими зонами, края которых обладают дискретным энергетическим спектром. По этой причине возникновение

квантово-размерных эффектов в металлах будет наблюдаться только для частиц, размер которых составляет порядка 2 нм, в то время как для полупроводников, подобные эффекты характерны частицам размером от нескольких нм до 20-30 нм [3, 7]. Исходя из этого, можно заключить, что электронно-оптические свойства нанокластеров и наночастиц полупроводников, а также нанокластеров металлов определяются их линейными размерами вследствие эффекта квантового ограничения.

Впрочем, электронно-оптические свойства наночастиц металлов также зависят от их размера. Существование подобной зависимости обусловлено явлением поверхностно-плазмонного резонанса (ППР), суть которого заключается в возникновении когерентных осцилляций электронов проводимости на поверхности наночастиц металлов. При воздействии электромагнитного поля, длина волны которого превышает размеры металлических наночастиц, свободные электроны проводимости начинают двигаться относительно ионов решетки в направлении, противоположном вектору напряженности электромагнитного поля, т.е. к поверхности наночастицы. Из-за пространственного ограничения движения носителей зарядов, положительные и отрицательные заряды будут накапливаться на противоположных сторонах наночастицы, образуя тем самым диполь, поле которого будет стремиться вернуть электроны в изначальное положение за счет кулоновских сил (рисунок 5).

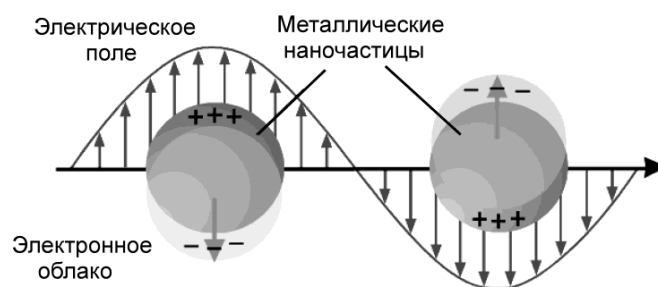


Рисунок 5 – Схематическое изображение явления поверхностно-плазмонного резонанса [8]

Благодаря этому, на поверхности наночастиц будут возникать коллективные колебания электронов, называемых поверхностными плазмонами. Существование подобных квазичастиц возможно только на границе раздела фаз «металл-диэлектрик» в области частот ω :

$$\omega < \omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_d}}, \quad (1)$$

где ω_{sp} - частота поверхностного плазмона, ω_p - плазменная частота металла, ε_d - комплексная диэлектрическая проницаемость среды, окружающая наночастицы [9]. Размер частиц при этом будет определять амплитуду колебаний и длину волны поглощения падающего излучения, что более подробно будет рассмотрено в разделе 1.2.

Развитие представлений об энергетической структуре и свойствах наноразмерных объектов сопровождалось активными исследованиями, направленными на разработку эффективных способов их синтеза. Для получения наночастиц металлов и полупроводников сегодня используется широкое разнообразие методов, наибольшее распространение среди которых получили жидкофазные (осаждение или восстановление из растворов, синтез в нанореакторах) и газофазные (химическое парофазное осаждение, вакуумное напыление) методы. Особое внимание уделяется способам получения наночастиц на поверхности или в объеме твердых тел. Превосходными кандидатами на роль подобных твердотельных сред являются неорганические оксидные стекла, преимуществами которых являются технологичность, разнообразие и гибкость используемых составов, вариативность методов формирования нанокристаллической фазы, возможность придания конечному изделию практически любой формы, высокая прозрачность, хорошая механическая прочность, термическая стабильность, а также стойкость к воздействию химических реагентов различного рода. Формирование различных микро- и нанокристаллических структур в объеме оксидных стекол позволит создавать принципиально новые полифункциональные материалы, которые будут обладать уникальными характеристиками. По этим причинам подобные стекла все

чаще становятся объектами разнообразных исследований, а также научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, число которых в последние десятилетия неуклонно растет.

1.2 Спектрально-люминесцентные свойства стекол, содержащих нанокластеры и наночастицы металлов и полупроводников

Формирование металлических или полупроводниковых наноразмерных структур в объеме диэлектрических сред, таких как оксидные стекла, происходящее в результате термоиндуцированных физико-химических процессов, является главной причиной возникновения линейных и нелинейных оптических [10, 11], электрических [12, 13], магнито-оптических [14] и ряда других свойств, зависящих от размера, геометрии, состава и однородности распределения частиц по размерам и объему стекла. Благодаря проявлению подобных свойств область применения стекол, допированных благородными металлами или полупроводниками, значительно расширилась, - их стали рассматривать в качестве перспективных материалов для разработки устройств фотоники, оптоэлектроники, фотовольтаики, передачи и обработки сигналов, а также эффективных лазерных сред. Особое внимание при изучении характеристик данных стекол уделяется спектрально-люминесцентным свойствам, которые наиболее полно отражают процессы формирования и роста нанокластеров и наночастиц металлов или полупроводников.

Известно, что термообработка исходных стекол, допированных благородными металлами, при температурах $T > T_g$ приводит к их окрашиванию, которое вызвано формированием наночастиц металлов. Например, соединения серебра окрашивают стекла в желтый или желто-коричневый цвета, соединения золота придают им розовые, красные или пурпурные оттенки, а медь способствует появлению темно-красной окраски. Формирование металлических наночастиц при этом сопровождается появлением на спектре поглощения отчетливой полосы в видимом спектральном диапазоне. Для наночастиц серебра максимум полосы поглощения наблюдается в области 410-420 нм, золота – 530-550 нм, меди – 560-570 нм (рисунок б). Природа возникновения данной полосы связана с явлением ППР, т.е. с

коллективными колебаниями плазмонов на поверхности наночастиц, осуществление которых требует поглощения энергии приложенного электромагнитного поля.

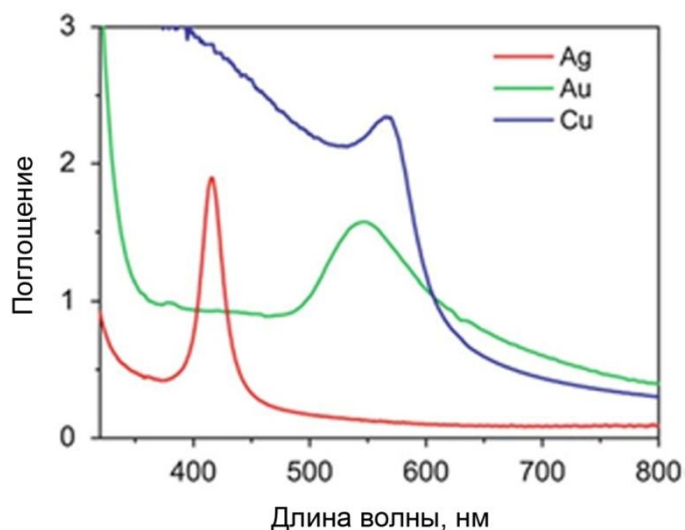


Рисунок 6 - Спектры поглощения оксидных стекол, содержащих наночастицы серебра, золота и меди сферической формы [15]

Величина коэффициента оптического поглощения α стекол, содержащих сферические наночастицы металлов, хорошо описывается теорией рассеяния Ми в электрическом дипольном приближении с помощью выражения:

$$\alpha = N \frac{9\omega}{c} \varepsilon_m^{3/2} \frac{4\pi R^3}{3} \frac{18\pi n_d^3 \varepsilon_2}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}, \quad (2)$$

где N - концентрация частиц в стекле, ω - частота падающего света, c - скорость света в вакууме, R - радиус частиц, ε_m и $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ - диэлектрическая постоянная стекла и наночастиц металла, соответственно. Согласно данному выражению, максимальное значение коэффициента поглощения достигается на резонансной частоте поверхностных плазмонов ω_{sp} , т.е. при $\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m$, а положение максимума определяется диэлектрическими постоянными стекла и наночастиц металла [16-18].

Интенсивность и ширина полосы ППР зависят от размера и формы металлических наночастиц. При увеличении размера наночастиц наблюдается возрастание интенсивности, а также уменьшение ширины полосы ППР. На практике возрастания интенсивности полосы поглощения можно достичь путем повышения

температуры и/или длительности термообработки стекол (рисунок 7 а) или концентрации введенной в состав стекол добавки благородных металлов (рисунок 7 б).

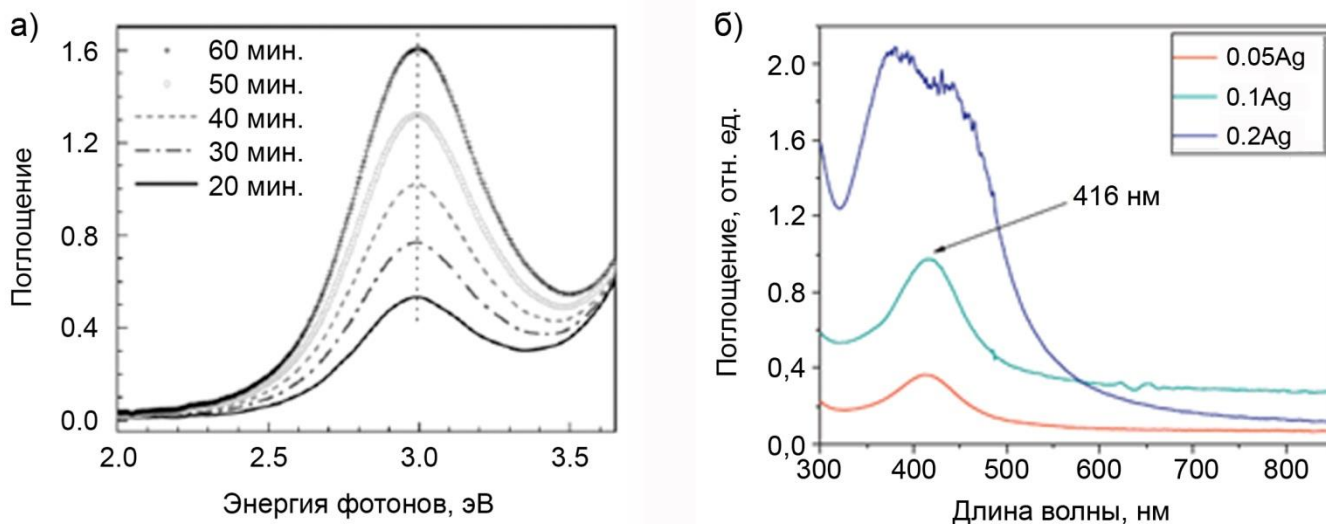


Рисунок 7 - Изменение спектров поглощения стекол, содержащих серебро, при изменении условий термообработки (а) или концентрации допанта (б) [19, 20]

При образовании достаточно крупных (~ 20-25 нм) или несферических наночастиц на спектрах поглощения можно наблюдать смещение полосы ППР в сторону больших длин волн и изменение ее интенсивности. В таких случаях на спектрах поглощения могут также появиться новые полосы поглощения. Влияние наночастиц размером 10-40 нм на спектральные характеристики стекол можно было наблюдать в работе [21], где было показано, что проведение термообработки стекла BaO-SrO-CaO-Al₂O₃-P₂O₅, содержащего добавки Ag₂O и SnO, при температурах 550-580°C в течение 2-4 часов приводило к красному смещению и снижению интенсивности полосы поглощения. Возникновение описанных явлений связано с искажением электронного облака вокруг наночастиц и возбуждением коллективных осцилляций более высокого порядка (мультипольный резонанс). В таком случае условие резонанса также претерпевает изменения:

$$\varepsilon_1 = -\frac{n-1}{n} \varepsilon_m, \quad (3)$$

где n – порядок резонанса ($n=1,2,3\dots$).

Спектры поглощения стекол, содержащих добавки благородных металлов, могут быть использованы для оценки среднего диаметра D образующихся наночастиц с использованием выражения:

$$D = \frac{2V_F}{\Delta W_{1/2}}, \quad (4)$$

где V_F - скорость электронов на уровне Ферми, $\Delta W_{1/2}$ - ширина полосы ППР на половине высоты [22]. Данное выражение однозначно устанавливает обратную пропорциональность между значениями полуширины полосы ППР и размера металлических частиц.

В силу высокой плотности энергетических уровней (рисунок 1.В б), формирование наночастиц благородных металлов сопровождается исключительно возникновением поглощения на оптических спектрах. Подобное электронное строение затрудняет как переходы электронов на более высокие энергетические уровни, так и последующую излучательную релаксацию, поэтому наночастицы металлов не обладают люминесценцией. Впрочем, данным свойством обладают нанокластеры металлов, энергетическое строение которых характеризуется более низкой плотностью состояний (рисунок 3 в), за счет чего вышеуказанные переходы осуществляются значительно легче.

Возникновение люминесценции стекол, содержащих добавки благородных металлов, сопровождается появлением полосы на спектральных кривых, геометрия которой также зависит от концентрации введенной добавки, температурно-временных условий термообработки и условий возбуждения люминесценции (рисунок 8).

Результаты исследований, описываемых в литературе, показывают, что возникновение люминесценции стекол происходит при меньших температурах и длительностях термообработки, чем для появления полосы ППР на спектрах поглощения [24-27]. Причем, появление сигнала люминесценции может быть зафиксировано как в исходных стеклах [28], так и после термообработки образцов при температурах $T < T_g$ [23]. Постепенное увеличение температуры и/или

длительности выдержки термообработки сперва приводило к возрастанию интенсивности люминесценции, а после - к ее постепенному тушению, которое сопровождалось возникновением и усилением полосы поглощения.

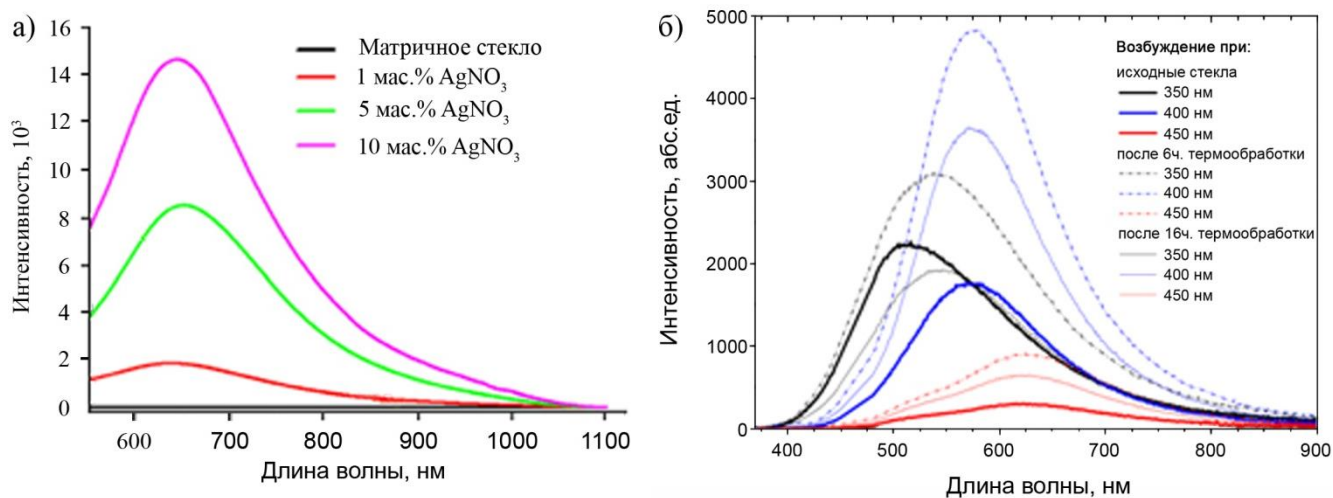


Рисунок 8 - Изменение спектров люминесценции стекол с различным содержанием серебра (а) и различных условиях термообработки и возбуждения (б) [23, 24]

Интересные результаты были получены группой американских ученых во главе с J.A. Jimenez [19, 29], которым удалось установить новый на тот момент характер взаимодействия наночастиц и ионов серебра в стекле. Проведенные исследования позволили авторам выдвинуть предположение о существовании в полученных ими стеклах нелюминесцирующих наночастиц серебра, а также люминесцирующих ионов Ag^+ и пар Ag^+-Ag^+ и Ag^+-Ag^0 . Результаты предшествующих работ [30] указывали, что введенное в состав силикатных стекол серебро существует только в трех формах: Ag^+ , Ag^0 и Ag^+-Ag^+ . В процессе термообработки стекол исследователями был обнаружен перенос энергии от люминесцирующих центров Ag^+-Ag^0 к наночастицам серебра, сопровождавшийся ухудшением интенсивности наблюдаемых ранее полос возбуждения и люминесценции, а также появлением полосы возбуждения люминесценции на длинах волн, соответствующих ППР наночастиц. Спектры люминесценции изучаемых стекол, полученные при возбуждении на 420 нм, показали наличие новой полосы при 530 нм. Таким образом, схему процесса переноса энергии можно представить как: наночастицы $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+-\text{Ag}^0 \rightarrow \text{Ag}^+-\text{Ag}^+$. В последующей работе

было выявлено, что центры Ag^+-Ag^0 также являются нуклеационными центрами для последующего образования наночастиц серебра.

Изменение спектрально-люминесцентных свойств стекол, содержащих добавки полупроводниковых соединений, является следствием квантово-размерных эффектов. В таком случае поглощение фотона света приводит к возбуждению электрона из валентной зоны в зону проводимости. При этом в валентной зоне будет образовываться дырка - квазичастица, обладающая положительным зарядом. Если электрон и дырка находятся в умеренной близости друг от друга, то сила кулоновского притяжения может способствовать образованию между ними связанного состояния, называемого экситоном. Ввиду квантового ограничения электрон и дырка могут располагаться только на дискретных уровнях в соответствующих энергетических зонах. В приближении трехмерного ограничения движения носителей заряда (квантовая точка) энергия электронных или дырочных уровней $E_{e,h}$ может быть записана как:

$$E_{e,h} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_{e,h} r^2}, \quad (5)$$

где \hbar - постоянная Планка, $n_{e,h}$ - номер электронного или дырочного уровня, $m_{e,h}$ - эффективная масса электрона или дырки, r - диаметр наночастицы. Энергия перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости E тогда будет равна:

$$E = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu r^2}, \quad (6)$$

где E_g - ширина запрещенной зоны объемного полупроводника, $\mu = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$ - приведенная масса экситона. Данное выражение однозначно указывает на связь энергии оптических переходов и размера наночастиц.

В условиях, когда переход электрона происходит с высшего энергетического уровня валентной зоны на низший уровень в зоне проводимости, энергия перехода E близка по значению ширине запрещенной зоны наночастицы ($E_g^{НЧ}$). Таким образом, изменяя размер наночастиц можно управлять величиной $E_g^{НЧ}$ и,

следовательно, длиной (частотой) волны края фундаментального поглощения стекол. Благодаря эффекту квантового ограничения $E_g^{НЧ} > E_g$, а разность между данными величинами тем больше, чем меньше размер наночастиц. Границы варьирования ширины запрещенной зоны для каждого полупроводника индивидуальны. В работе [31] были проведены теоретические расчеты, которые показали, что уменьшение объемных полупроводников до состояния наночастиц радиусом 3 нм приводит к большей разности между $E_g^{НЧ}$ и E_g для наночастиц PbS, PbSe и PbTe, чем для наночастиц CdS, CdSe и CdTe. В этой связи изменение оптических свойств нанокристаллов халькогенидов свинца происходит в более широком диапазоне длин волн, благодаря чему к данным объектам проявляется особый интерес среди ученых.

Область спектра, в котором происходят подобные изменения, определяется шириной запрещенной зоны объемного полупроводника. Для широкозонных полупроводников (полупроводники $A^I B^{VI}$, например, CuCl, CuBr; E_g более ~ 3 эВ) изменения спектрально-люминесцентных свойств стекол будут наблюдаться в ближнем ультрафиолетовом (УФ) диапазоне, для среднезонных (полупроводники $A^{II} B^{VI}$, например халькогениды кадмия) - в видимом диапазоне, а для узкозонных (полупроводники $A^{IV} B^{VI}$, например халькогениды свинца; E_g менее $\sim 0,4$ эВ) - в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне.

Не менее важным фактором, оказывающим влияние на спектральные характеристики стекол, содержащих полупроводниковые частицы, является сила кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой, величина которого также зависима от размера полупроводниковых наночастиц. Для крупных частиц расстояние между носителями заряда достаточно мало (вследствие малой ширины запрещенной зоны), поэтому сила кулоновского притяжения между ними будет велика. Наночастицы малого размера, напротив, будут характеризоваться малой степенью взаимодействия между электроном и дыркой. С учетом вклада сил кулоновского притяжения выражение б может быть записано как:

$$E = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{1,8e}{\epsilon r}, \quad (7)$$

где e - заряд электрона, ϵ - диэлектрическая постоянная полупроводника [32]. Согласно работам [33, 34], все размерные эффекты можно разделить на три группы в зависимости от степени ограничения (конфайнмента) движения носителей зарядов, определяемой соотношением радиуса полупроводниковых наночастиц r и экситона бора r_B [35]:

$$r_B = \frac{\hbar^2 \epsilon}{\mu e^2}, \quad (8)$$

Когда размер частиц $r \gg r_B$ (слабое ограничение) кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой достаточно велико. В связи с этим оптические свойства наночастиц будут определяться ограничением движения центра масс экситона. Режим промежуточного ограничения осуществляется при условии $r \sim r_B$. Размерная зависимость оптических переходов в таком случае будет определяться поведением дырки, которая локализована в центре микрокристалла в силу кулоновского взаимодействия [36]. В условиях сильного ограничения ($r \ll r_B$) кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой достаточно мало. По этой причине ограничение движения электрона и дырки происходит по отдельности, а формируемая энергетическая структура становится дискретной. Литературные данные указывают, что режим сильного ограничения характерен наночастицам CdSe, PbS и PbSe, режим промежуточного ограничения - наночастицам CuBr, а режим слабого конфайнмента - наночастицам CuCl. Интересно отметить противоречивость информации в литературе относительно режима ограничения для нанокристаллов CdS. Согласно работам А. Екимова, Ал. Эфроса, А. Онущенко и др. [36, 37], данным наночастицам могут быть характерны режимы сильного или промежуточного конфайнмента, тогда как в зарубежных публикациях, например в [38], можно встретить информацию о проявлении сильного и слабого ограничения на спектрах поглощения натриевоборосиликатных стекол с добавкой сульфида кадмия, полученных золь-гель методом.

Перечисленные особенности режимов квантового ограничения оказывают сильное воздействие на спектральные характеристики стекол, содержащих полупроводниковые наночастицы. Согласно работе [39], в режиме сильного ограничения спектры поглощения стекол характеризуются наличием двух полос, связанных с размерным квантованием экситонов, тогда как в условиях промежуточного и слабого ограничения интенсивность данных полос значительно ниже. В то же время было замечено, что размерная зависимость спектральных свойств подобных стекол, проявляющаяся в смещении полос или края поглощения при изменении размера полупроводниковых наночастиц, была характерна для всех режимов квантового ограничения.

Варьирование температурно-временных условий термообработки или концентрации введенных добавок, как и в случае стекол, содержащих наночастицы металлов, является эффективным способом управления размерами полупроводниковых наночастиц и, как следствие, оптических свойств стекол их содержащих. На рисунке 9 представлен типичный характер изменения спектров поглощения стекол, содержащих наночастицы CdS.

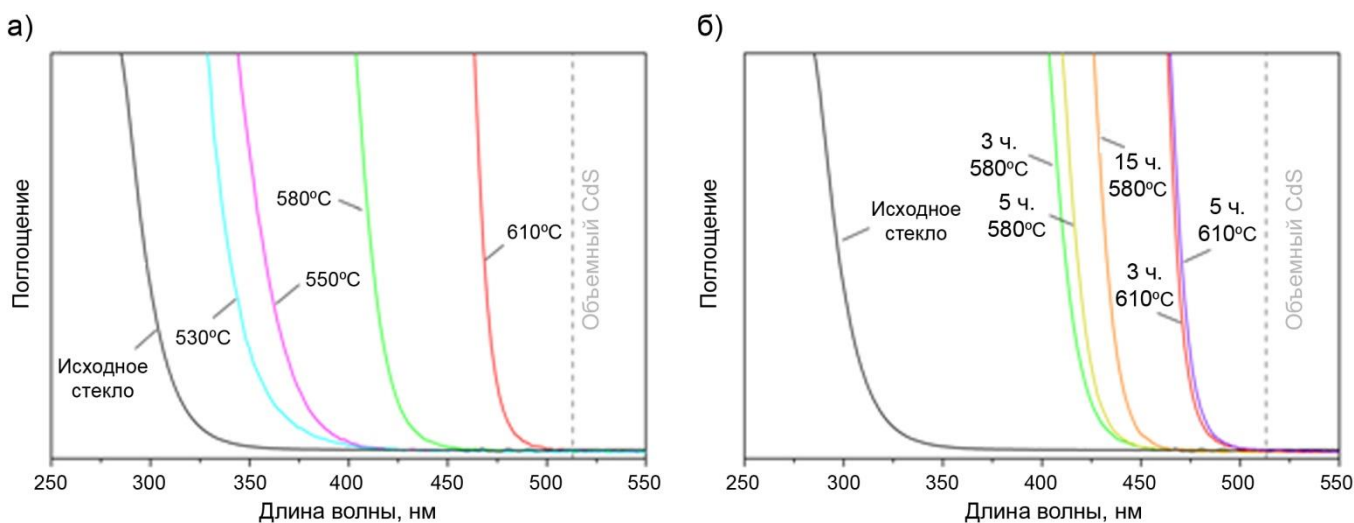


Рисунок 9 – Изменение спектров поглощения стекол, содержащих наночастицы CdS после термообработки: а) при разных температурах в течение 3 часов, б) при разной длительности [40]

Отчетливо видно, что увеличение температуры или времени термообработки стекол приводило к смещению края поглощения в сторону больших длин волн, что

свидетельствует об увеличении среднего размера наночастиц. Максимальная степень смещения края поглощения определяется величиной запрещенной зоны соответствующего объемного полупроводника. Аналогичные тенденции наблюдаются при изменении условий термообработок стекол, содержащих наночастицы узко- и широкозонных полупроводников.

Эффект квантового ограничения оказывает существенное влияние и на люминесцентные свойства стекол, содержащих наночастицы полупроводников. Возникновение люминесценции в данном случае связано с рекомбинацией электрон-дырочной пары. Осуществление данного перехода сопровождается появлением отчетливой полосы на спектрах люминесценции, положение максимума которой будет определяться шириной запрещенной зоны (размером) наночастиц, зависимой от условий термообработки стекол или концентрации вводимых в их состав добавок. Из рисунка 10 а видно, что возрастание температуры и/или длительности термообработки стекол приводит к красному смещению максимума полосы люминесценции. Условия возбуждения также могут оказывать влияние на вид спектров поглощения. Например, в работе [41] было показано, что увеличение длины волны возбуждения люминесценции с 400 до 500 нм приводит к снижению интенсивности и красному смещению полосы свечения термообработанных силикатных стекол, содержащих добавки CdS или CdO и ZnS (рисунок 10 б).

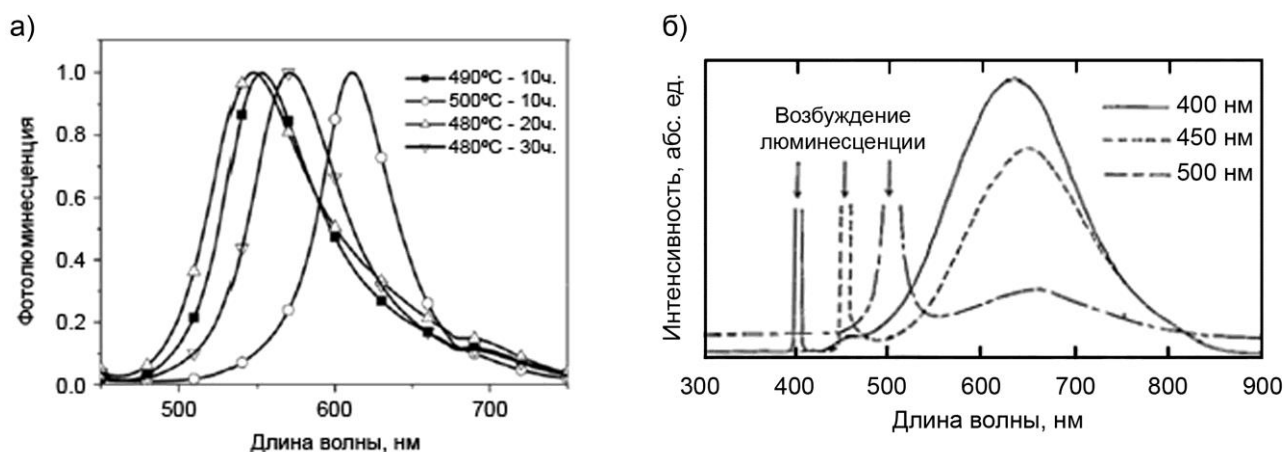


Рисунок 10 – Влияние условий термообработки (а) и длины волны возбуждения (б) на спектры люминесценции стекол, допированных CdSe и CdS, соответственно

[41, 42]

В ряде исследований сообщается о наличии дополнительных полос на спектрах люминесценции, которые, как правило, расположены на больших длинах волн относительно максимума, соответствующего рекомбинации электрон-дырочной пары [43, 44]. Обычно возникновение подобных полос связывается с существованием ловушек на границе раздела полупроводниковая наночастица - стекло, возникших из-за разорванных связей, примесей и вакансий. По этой причине при рассмотрении люминесценции стекол, допированных полупроводниковыми соединениями, нередко рассматривается случай трехуровневой системы, включающей валентную зону, зону проводимости и ловушечный уровень (рисунок 11).

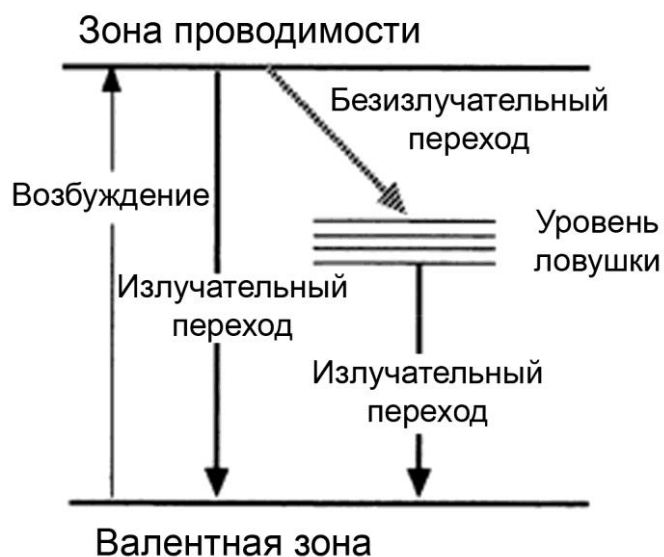


Рисунок 11 – Энергетическая диаграмма стекол, содержащих полупроводниковые наночастицы [45]

Существование ловушечных состояний негативно влияет на суммарную интенсивность и квантовый выход люминесценции. Для наночастиц, полученных жидкофазными методами, данная проблема может быть решена с помощью поверхностной пассивации наночастиц, т.е. создания органической или неорганической оболочки вокруг наночастицы, которая способствует снижению числа дефектов на границе фаз. К сожалению, вопрос о возможности поверхностной

пассивации полупроводниковых наноструктур, распределенных в объеме твердотельных оксидных стекол, на сегодняшний день остаётся открытым.

При изучении стекол, содержащих наночастицы полупроводников, большое внимание уделяется величине Стоксова сдвига, характеризующей взаимное расположение спектров поглощения и люминесценции. При малых значениях Стоксова сдвига данные спектры могут перекрываться, в результате чего интенсивность люминесценции стекол вследствие эффекта самопоглощения значительно снижается. Решением данной проблемы может стать увеличение степени однородности распределения наночастиц по размерам [46], что на сегодняшний день является крайне важной задачей при разработке подходов к синтезу стекол, содержащих как наночастицы полупроводников, так и благородных металлов.

Аналогичный характер изменения спектрально-люминесцентных свойств присущ стеклам, содержащим полупроводниковые нанокластеры. Формирование подобных структур в исходных фторофосфатных стеклах, содержащих добавки CdS или CdS, было обнаружено в работах [47, 48]. При термообработке данных стекол при температурах 100-400°C наблюдалось красное смещение края поглощения и максимума люминесценции, а также достаточно сильное возрастание интенсивности люминесценции в температурном интервале 320-380°C.

Приведенные выше сведения однозначно указывают на первостепенность влияния размера нанокластеров и наночастиц благородных металлов или полупроводников на спектрально-люминесцентные свойства оксидных стекол, содержащих соответствующие добавки. Варьирование условий теплового воздействия, а также содержания введенных добавок в свою очередь является эффективными инструментами для управления энергетической структуры и среднего размера данных наночастиц, что обеспечивает возможность управления спектрально-люминесцентными свойствами стекол.

1.3 Методы синтеза стекол, содержащих нанокластеры и наночастицы металлов или полупроводников

Развитие представлений о структуре и свойствах стекол, допированных соединениями благородных металлов или полупроводников, сопровождалось поиском эффективных методов их получения, обеспечивающих высокое качество изготавливаемого материала при минимальных временных и энергетических затратах. На сегодняшний день для получения подобных стекол могут быть использованы такие методы как пропитка пористых стеклянных матриц, метод варки стекол с последующей термообработкой, золь-гель метод, метод ионного обмена, а также метод ионной имплантации. Особенности данных методов будут рассмотрены далее.

1.3.1 Особенности технологии получения стекол методом варки

Метод варки является древнейшим способом получения стекол различного назначения. Использование данного метода позволяет синтезировать стекла как в небольших количествах в лабораторных условиях, так и в более крупных масштабах при промышленном производстве массивных изделий. Сегодня метод варки применяется рядом крупнейших компаний, таких как Schott AG, Hoya Corporation, Corning Incorporation, ОАО ЛЗОС, которые применяют данный метод при промышленном получении цветных оптических стекол, в том числе содержащих красящие добавки CdS и/или CdSe, используемых в качестве светофильтров.

Метод варки включает в себя несколько этапов: приготовление смеси сырьевых компонентов - шихты, нагрев и выдержка данной смеси при высоких температурах в стекловаренной печи с получением гомогенизированной расплава, выработка стекломассы в специально подготовленную форму и отжиг стекол, необходимый для снятия термических напряжений. Полученные в результате проведения всех этапов варки стекла, как правило, бесцветны. Для проявления окраски необходимо проведение дополнительной термообработки стекол при температурах, близких к температуре стеклования (T_g), называемой «наводкой».

Данный метод может быть использован для получения стекол, содержащих как металлические, так и полупроводниковые наноструктуры.

На сегодняшний день известно о применении метода варки для получения стекол с наночастицами металлов на основе силикатных, фосфатных, германатных и теллуридных матриц [49-52]. Наиболее часто для получения данных стекол используются известково-натрий кремнеземистые, кальциево-натриевые, натриево-калиевые, а также свинцовые составы. В данном случае химический состав стекломатрицы определяет лишь скорость роста наночастиц при термообработке стекол, а также растворимость вводимых добавок в стекломассе.

Введение красящих добавок, обеспечивающих формирование металлических наноструктур в стекле, происходит на стадии приготовления шихты. В качестве сырьевых компонентов для получения металлических наночастиц в стекле используются различные соединения - оксиды, нитраты, фосфаты и т.д. Так, при варке серебросодержащих стекол, используются соли серебра в виде нитрата (AgNO_3) или хлорида (AgCl), реже - фосфатов (Ag_3PO_4 , $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$). Для получения золотосодержащих стекол практикуется введение в шихту хлористого золота ($\text{AuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или оксида золота Au_2O_3 . Основным сырьевым материалом, необходимым для формирования наночастиц меди является оксид меди Cu_2O .

Общей проблемой для данных добавок является их низкая растворимость в стекломассе, что нередко приводит к неоднородному окрашиванию получаемых отливок стекол. Наилучшей растворимостью среди представленных допантов обладают соединения меди, наихудшей - соединения золота. По этой причине варка подобных стекол происходит при достаточно высоких температурах, определяющихся типом используемой стекломатрицы. Другим способом повышения растворимости внесенных металлов является введение в состав стекла оксида олова SnO_2 (1-2 мас.%), который может противодействовать быстрой агломерации нанокристаллов, приводящей к неоднородному окрашиванию стекла. Повышению однородности окрашивания стекол также способствует гомогенное распределение красителя в шихте, поэтому нередко добавки серебра или золота вносятся в виде растворов их солей. Интересный способ был предложен в работе

[53], где авторами было продемонстрировано успешное введение нанокластеров золота в виде золя в жидкую шихту калиевоалюмофосфатного стекла, что позволило добиться высокой однородности распределения наночастиц золота по объему отливки стекла.

Важную роль в процессе синтеза стекол, допированных соединениями благородных металлов, играют окислительно-восстановительные условия варки. Например, при варке стекол, содержащих золото, используются окислительные условия варки, создаваемые, как правило, за счет окислительной атмосферы в печи (кислород в воздухе, пламя горелки печи), бурления стекломассы кислородом или введения в шихту азотнокислых соединений. В восстановительных или слабо-окислительных условиях варки продиссоциировавшее металлическое золото плохо растворяется в стекломассе, в результате чего на дне стекловаренного сосуда или в объеме отливки стекла могут образовываться микрокристаллы золота. Варка стекол, содержащих медь или серебро, проводится в слабо восстановительных либо умеренно окислительных условиях. В первом случае медь или серебро будет присутствовать в стекле в виде атомов, во втором - в виде одновалентных ионов Cu^+ или Ag^+ [54]. При восстановительных условиях варки на дне стекловаренного сосуда и в отливке стекла могут также наблюдаться крупные включения металлических меди или серебра. Таким образом, окислительно-восстановительные условия варки будут оказывать значительное влияние на процесс формирования нанокластеров и наночастиц металлов в процессе наводки стекол.

Стекла, содержащие полупроводниковые наночастицы, могут быть получены на основе силикатных, фосфатных и германатных стекломатриц [55-57]. В отличие от стекол с наночастицами металлов состав матрицы в данном случае играет крайне важную роль, поскольку отдельные компоненты стекла участвуют в сложных физико-химических процессах образования наночастиц в процессе варки и наводки. По этой причине разработка составов подобных стекол крайне сложной задачей. Особый вклад в разработку технологии и составов стекол, содержащих добавки полупроводниковых соединений, внесли профессор и заведующий кафедрой химической технологии стекла МХТИ (ныне РХТУ) им Д.И. Менделеева Исаак

Ильич Китайгородский, а также профессор кафедры стекла ЛХТИ (ныне СПбГТИ) Владимир Владимирович Варгин, многочисленные исследования которых остаются актуальными по сей день [58, 59].

Для формирования полупроводниковых наночастиц практикуется введение в шихту стекол оксидов, сульфидов, селенидов, теллуридов тяжелых металлов, хлоридов и бромидов меди, а также кристаллических серы или селена. На практике для получения подобных стекол наиболее часто используются добавки сульфида и/или селенида кадмия или свинца. Впрочем, в последние годы данные соединения все чаще заменяются на сочетание «оксид кадмия или свинца+сульфид или селенид цинка», что способствует достижению более однородного распределения частиц по размерам [60, 61].

Процесс варки стекол, содержащих добавки полупроводниковых соединений, значительно усложнен по сравнению с другими цветными стеклами из-за необходимости предотвращения улета легколетучих соединений серы, селена и других компонентов, участвующих в образовании нанокластеров и наночастиц (рисунок 12). По этой причине данные компоненты обычно вводятся со значительным избытком. При этом учитывается, что увеличение количества вводимых добавок ведет к большим потерям вещества в процессе улета.

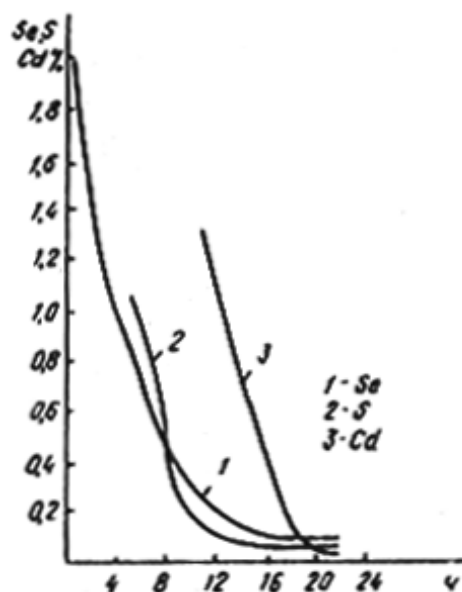


Рисунок 12 - Содержание красителей в стекле в зависимости от стадии варки в горшковой печи пламенного типа [62]

Для предотвращения улетучивания красящих компонентов в состав стекол обычно вводится значительное количество оксида цинка ZnO. При варке селеновых рубинов и желтых кадмиевых стекол содержание данного компонента может достигать порядка 18-20%. Введение оксида цинка в состав стекла приводит к стабилизации серы или селена, способствуя их удержанию в процессе осветления стекла. Цинк легко связывается с серой или селеном с образованием цинкатов серы $(\text{ZnS}_4)^{6-}$ и селена $(\text{ZnSe}_4)^{6-}$, обладающих достаточно прочными связями Zn-S и Zn-Se, что обеспечивает их высокую стабильность и сохранение в расплаве стекла. Значительно реже для выполнения подобных функций в состав стекол вводится оксид кальция CaO, однако практика исследований И.И. Китайгородского и В.В. Варгина показывает, что в таком случае удержать летучие компоненты стекла в процессе варки значительно сложнее.

Создание нейтральных или слабо восстановительных условий в процесс варки стекол, также способствует образованию слабо летучих соединений серы и/или селена, в частности цинкатов. Окислительная атмосфера в печи приводит к окислению серы или селена до соответствующих оксидов, которые легко удаляются из расплава стекла вместе с остальными газами. В сильно восстановительных условиях происходит восстановление до CdS или CdSe, которые нестойки к улетучиванию. Для обеспечения слабо восстановительных условий варки в состав стекла обычно вводится избыток кристаллической серы [54].

Основные потери серы, селена и других компонентов стекла происходят в процессе загрузки шихты, а также при выдержке стекломассы при температуре варки. По этой причине загрузка шихты производится крупными порциями в разогретый стекловаренный сосуд при высоких температурах. В подобных условиях реакции образования нелетучих соединений будут происходить гораздо активнее, а образующийся толстый слой на поверхности расплава будет препятствовать улетучиванию красящих добавок. Загрузка шихты и выдержка стекломассы при этом проводятся при минимально возможных температурах, обеспечивающих образование жидкой фазы в стекловаренном сосуде в первом случае, и гомогенизацию и осветление расплава стекла во втором.

При осуществлении варки стекол, содержащих наночастицы металлов и полупроводников, целесообразно использование горшковых электрических печей периодического действия. Выбор данных тепловых агрегатов обусловлен следующими причинами:

1) В процессе электроварки максимальная температура создается внутри стекломассы, поэтому химические реакции происходят в основном в твердом состоянии. В таком случае процесс варки протекает более интенсивно благодаря конвекционным потокам, что обеспечивает более высокую однородность распределения красящей фазы и предотвращение уноса паров летучих соединений из шихты или расплава.

2) Использование электрической стекловаренной печи способствует большему контролю за окислительно - восстановительными условиями варки стекол, поскольку нагрев печи в таком случае достигается с помощью высокотемпературных нагревательных элементов.

3) Варка стекол с использованием электрических печей дает возможность достаточно точного и автоматизированного управления температурно-временным режимом нагрева, обеспечивая более полный контроль над протеканием физико-химических процессов в шихте или расплаве стекла.

4) Электрические стекловаренные печи обеспечивают повышенную стабильность спектральных характеристик синтезируемых стекол, зависящих от режима варки, состава отходящих газов над поверхностью стекломассы, давления и разряжения, даже после проведения холодного ремонта, чего невозможно добиться при использовании пламенных горшковых печей.

Необходимо помнить, что современные стекловаренные печи являются сложными агрегатами, в которых физико-химические процессы тесно переплетаются с массообменными процессами, процессами получения и переноса тепла. По этой причине варка стекол в электрических горшковых печах требует применения конкретной технологии и особых температурно-временных режимов варки [63].

1.3.2 Золь-гель технология получения стекол

Золь-гель метод является одним из наиболее часто используемых способов для получения стекол, допированных благородными металлами или полупроводниками. Данный способ получения стекол основан на процессах гидролиза и конденсации органометаллических соединений в спиртовых растворах [64]. Получившийся в результате смешивания исходных компонентов раствор переводят в золь, а после - в гель, который впоследствии подвергается процессам сушки и высокотемпературной термообработки. В качестве основных сырьевых материалов для получения стекол золь-гель методом выступают кремнийорганические соединения, в частности тетраметоксиортосилилан (ТМОС, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) и тетраэтилортосиликат (ТЭОС, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$).

Применение золь-гель метода для получения стекол, содержащих наночастицы серебра или CdS, было описано в работах [65, 66]. В качестве прекурсора для наночастиц серебра использовался нитрат серебра, который сначала растворялся в воде, а затем в смеси ТЭОС и этанола. Для получения наночастиц CdS использовался раствор нитрата кадмия в метаноле, который смешивался с раствором ТЭОС, борной кислоты и металлического натрия. Впоследствии из данного раствора был получен гель, который обрабатывался H_2S , в результате чего полученный на предыдущих стадиях CdO переходил в CdS.

Преимуществами данного способа являются более низкие температуры синтеза стекол, по сравнению с методом варки и более высокая однородность распределения наночастиц по объему материала. В то же время, серьезным недостатком золь-гель метода является невозможность получения объемного материала, по причине высоких напряжений в получаемом стекле. Поэтому данный метод используют для получения стекол, содержащих наночастицы металлов и полупроводников, в виде тонких пленок или покрытий.

1.3.3 Формирование наноразмерных частиц в пористых стекломатрицах

Пористые стекла представляют широкий интерес для разработки нанофильтров, субстратов биологических препаратов, микрооптических

компонентов и носителей информации [67]. Технология получения пористых стекол основана на синтезе ликвирующих щелочборосиликатных стекол с последующим их травлением, в результате которого происходит удаление ликвирующей боратной фазы. Размер образующихся пор варьируется в диапазоне от нескольких до сотен нанометров и зависит от ряда технологических параметров. Пористые стекла являются превосходными матрицами для введения наночастиц металлов и полупроводников. В последние десятилетия был проведен ряд исследований по подобной тематике, которые выявили перспективность данного подхода для разработки стекол, допированных наночастицами металлов и полупроводников. Наночастицы в подобных стеклах могут оставаться в порах в виде раствора, или адсорбироваться на их внутренней поверхности [68]. Формирование наночастиц может происходить как в результате пропитки пористого стекла в коллоидных растворах наночастиц, так и при использовании пор стекла в качестве нанореакторов, в которых осуществляется синтез наночастиц. В работе [69] синтез наночастиц CdS проводился путем пропитки стекла раствором CdNO_3 и NaPO_3 и последующим сульфидированием газообразным H_2S и сушкой. Процесс повторялся несколько раз, в результате чего стекло приобрело характерную желтую окраску. Аналогичный способ получения стекол, содержащих наночастицы серебра, был применен авторами работы [70]. В данном случае пористое стекло пропитывалось раствором AgNO_3 , после чего высушивалось. Формирование наночастиц размером 5-10 нм в порах осуществлялось путем УФ облучения стекол ртутной лампой.

1.3.4 Метод ионного обмена

Метод ионного обмена широко используется для упрочнения различных стекол. На практике данный способ реализуется путем помещения стекла в расплав соли щелочного металла (натрия, калия и т.д.), в результате чего щелочные катионы, находящиеся в стекле, замещаются щелочными катионами из расплава, которые обладают большим радиусом. Ионы серебра или золота являются полными аналогами ионов лития, натрия и калия (расположены в одной группе

периодической системы химических элементов), поэтому также могут быть использованы для осуществления ионного обмена.

В работе [71] была продемонстрирована возможность внедрения ионов серебра в натрий-кальций-силикатное стекло путем ионного обмена в расплаве солей AgNO_3 и NaNO_3 в соотношении 1:2 и последующей термообработке при температурах 250-450°C или облучении ионами He^+ . На спектрах поглощения было зафиксировано появление характерной полосы ППР, а спектры люминесценции характеризовались наличием широкой полосы с максимумом при 445 нм при возбуждении на 275 и 375 нм, свойственной парам $(\text{Ag}_2)^+$. Было показано, что увеличение температуры термообработки и дозы облучения способствовало возрастанию интенсивности полосы ППР во всем изучаемом интервале температур. На спектрах люминесценции наблюдалось достижение максимальной интенсивности полосы при температуре 450°C для термообработанных образцов или практически полное ее исчезновение для облученных стекол. Данные тенденции позволяют говорить об успешном формировании нанокластеров и наночастиц серебра в ионообменном слое стекол.

Формирование полупроводниковых наночастиц в стеклах методом ионного обмена является крайне трудной задачей, из-за необходимости внедрения бинарных соединений. Тем не менее, в работе [72] был предложен способ формирования наночастиц Cu_xS в силикатном стекле методом электростимулированного ионного обмена. В качестве исходного стекла было использовано силикатное стекло с наночастицами CdS , которое подвергалось двухстадийному ионному обмену - сначала в расплаве KNO_3 , а потом в расплаве CuSO_4 . Формирование наночастиц Cu_xS было подтверждено изменениями на спектрах поглощения, связанных с эффектом размерного квантования.

1.3.5 Метод ионной имплантации

Ионная имплантация - метод, позволяющий внедрять примесные атомы в стекло, путем его бомбардировки тяжелыми заряженными частицами, ускоренными электрическим полем до энергий порядка 1 кэВ-1 мэВ. Данный способ может быть

применен для получения стекол, содержащих наноразмерные кристаллы металлов или полупроводников. Так, в работах [73-76] была продемонстрирована возможность создания стекол с наночастицами CdS или серебра. В обоих случаях было использовано кварцевое стекло, которое подвергалось облучению ионами серебра или кадмия и серы. Термообработка облученных стекол способствовала диффузии внедренных ионов и образованию металлических или полупроводниковых наноструктур, что сопровождалось появлением характеристических признаков на спектрах поглощения стекол. Кроме того, авторами данных работ была установлена зависимость между дозой имплантируемых ионов и размером частиц. Так, авторы работы [76] показали, что увеличение дозы ионов кадмия и серы с $2,5 \cdot 10^{16}$ до $1 \cdot 10^{17}$ ионов/см² приводило к уменьшению размеров наночастиц CdS в стеклах, прошедших термообработку при температурах 400-800°C. Аналогичная тенденция изменения размеров наночастиц серебра, формируемых с использованием данного метода, при возрастании дозы ионов серебра с $2 \cdot 10^{16}$ до $2 \cdot 10^{16}$ ионов/см² была показана в работе [74].

На сегодняшний день метод варки является основным способом для получения стекол, содержащих наночастицы металлов и полупроводников. Применение данного метода позволяет получать высокопрозрачные стекла практически любого размера и формы за наименьшее количество стадий. Состав синтезируемых стекол может варьироваться в широких пределах, а наночастицы металлов или полупроводников, размеры которых контролируются путем изменения условий термообработки стекол, распределяются по всему объему материала. Несмотря на более низкие температуры синтеза и высокую однородность распределения наночастиц по объему материала, золь-гель метод обладает существенным недостатком - невозможностью получения объемных стекол, поэтому данный метод используют лишь для получения пленок или покрытий. Серьезным недостатком методов ионного обмена и ионной имплантации является возможность формирования наночастиц исключительно на поверхности стекол. Использование пористых матриц является достаточно перспективным методом для получения материалов, характеризующихся высокой однородностью распределения

наночастиц металлов или полупроводников по объему стекла. Кроме того, применение данного подхода является одним из возможных путей получения стекол, содержащих наночастицы со структурой «ядро-оболочка». Однако, данные стекла обладают пониженным уровнем светопропускания вызванным наличием пор, на которых происходит рассеяние проходящего пучка света. Вдобавок, изготовление данных стекол является достаточно трудоемким процессом, требующим проведения значительно большего числа стадий, по сравнению с методом варки.

1.4 Формирование металлических и полупроводниковых наноструктур при термообработке стекол

Еще со времен античности известно, что введение в состав стекол соединений благородных металлов или полупроводников приводит к их окрашиванию. По этой причине данные стекла на протяжении нескольких веков использовались исключительно для создания различных украшений, художественных изделий, мозаик и витражей. Впоследствии стекла, допированные благородными металлами или полупроводниками, стали перспективными материалами для оптических применений, что стало возможным благодаря более полному пониманию природы окрашивания данных стекол и связанных с этим электронно-оптических эффектов.

При исследовании природы красителя, взаимодействующего с матрицей стекла, приходится иметь дело со сложными процессами разложения и взаимодействия оксидов, элементарных веществ и сложных соединений, результатом которых становится образование нанонеоднородностей. Вместе с тем, наблюдается взаимодействие самого красителя с матрицей стекла как со сложной физико-химической системой, характеризующейся неупорядоченным структурным строением. По этим причинам изучение механизмов формирования наночастиц в объеме оксидных стекол требует использования целого комплекса физико-химических методов исследования, включающего, в том числе, структурные и оптические методы анализа [62]. Причины возникновения окраски стекол, содержащих в своем составе добавки полупроводников или благородных металлов,

стали известной только в XX веке. Активные исследования структуры и свойств подобных стекол, проводившиеся на протяжении всего столетия, с использованием методов рентгено- и нейтронографии, спектрофотометрии, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и электронной микроскопии (рисунок 13), в конечном счете, позволили связать проявление необычных спектрально-люминесцентных свойств стекол с образованием и изменением размера наноразмерных частиц благородных металлов или полупроводников.

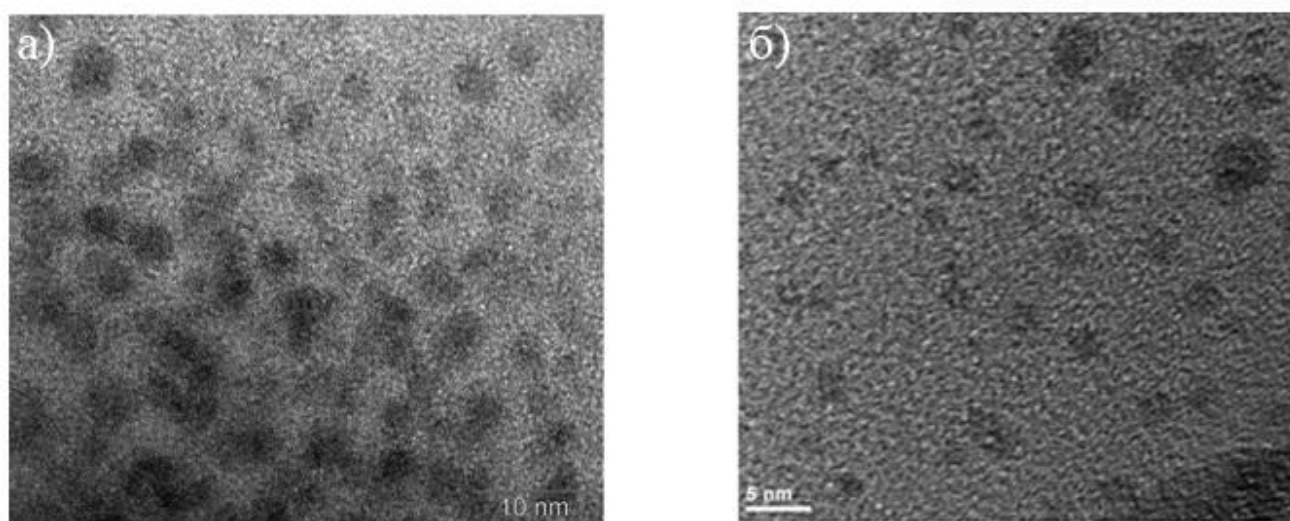


Рисунок 13 – Изображения наночастиц серебра (а) и селенида кадмия (б), полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа [77, 78]

Как уже было сказано, общей чертой, характерной для стекол, содержащих наночастицы металлов и полупроводников, является отсутствие их окраски после стадии варки. В таком случае введенные добавки существуют в стекле в виде атомов или ионов. Формирование нанокластеров и наночастиц металлов и полупроводников в объеме оксидных стекол, как правило, происходит при проведении дополнительной термообработки при температурах, близких к T_g , которые способствуют протеканию ряда физико-химических процессов, особенности которых будут разобраны далее.

Механизм формирования металлических наноструктур хорошо описывается классической теорией нуклеации и дальнейшего роста. Рассмотрим его на примере силикатных стекол, содержащих серебро. В процессе варки стекол, а именно на

стадии высокотемпературной выдержки, введенные добавки металлов полностью растворяются в стекломассе. На этапе выработки или формования расплав стекла резко переохлаждается, в результате чего стекло становится перенасыщенным по отношению к серебру [79]. Таким образом, стекло, как правило, синтезируемое при слабо восстановительных или умеренно окислительных условиях варки, содержит одновалентные ионы серебра Ag^+ , часть которых при этом может восстанавливаться до атомарного состояния Ag^0 . Термическая обработка стекол при относительно малых температурах $T < T_g$ приводит к избирательному формированию кластеров серебра, существующих димеров Ag^+-Ag^+ и Ag^+-Ag^0 . Более длительные выдержки стекла в данных температурных условиях ведут к значительному увеличению количества кластеров серебра (рисунок 14), обладающих высокой стабильностью и поэтому не склонных к растворению в объеме стекла.

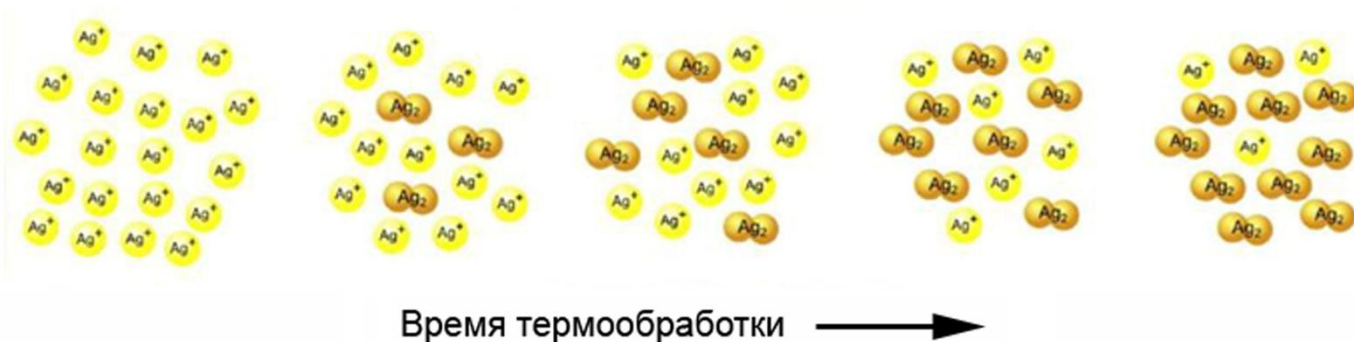
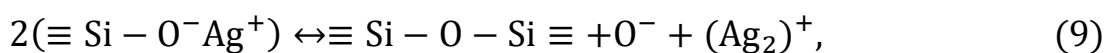
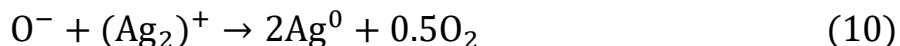


Рисунок 14 – Схематическое изображение процесса образования нанокластеров серебра в стеклах [26]

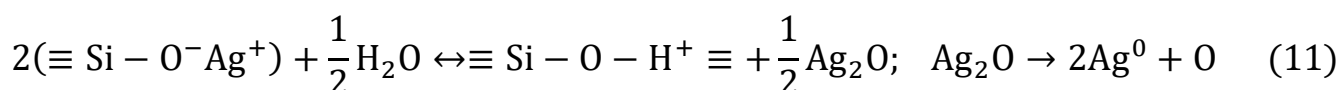
При более высоких температурах ($T > T_g$) обработки стекла скорость восстановления ионов серебра значительно выше. Однако вышеописанный процесс образования нанокластеров серебра происходит лишь при нагреве стекла до пороговой температуры. При этом часть ионов серебра восстанавливается до атомарного состояния Ag^0 в результате взаимодействия с немостиковыми атомами кислорода структурной сетки стекла, выступающих в качестве доноров электронов. Процесс восстановления ионов идет через образование промежуточного оксида серебра [80]:



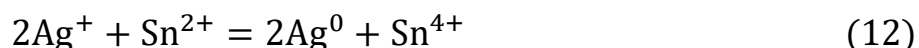
который при высоких температурах может разлагаться с образованием атомов серебра:



Согласно работе [81], в качестве доноров электронов может выступать влага из окружающей атмосферы. В таком случае процесс восстановления может быть записан следующим образом:



Переходу ионов серебра в атомарное состояние может также способствовать наличие в составе стекла восстановителя в частности, оксида олова, который при воздействии с ионами серебра, переводит ионы в состояние Ag^0 [21]:



Образующиеся атомы серебра начинают взаимодействовать с нанокластерами серебра, что приводит к формированию и постепенному росту наночастиц (рисунок 15). В таком случае нанокластеры серебра выступают в качестве зародышей для наночастиц, увеличение размеров которых до состояния наночастиц связано с протеканием диффузионно-контролируемой агрегации, вызванной термической обработкой стекла [25].

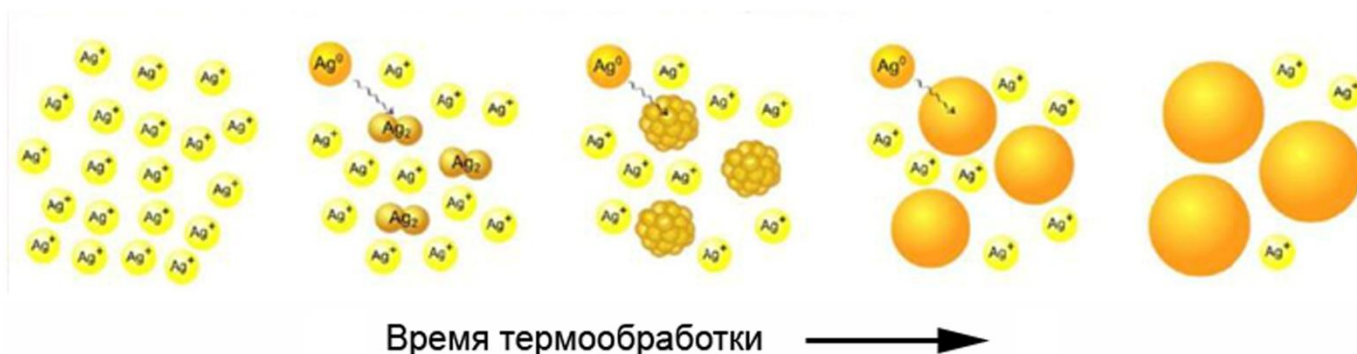
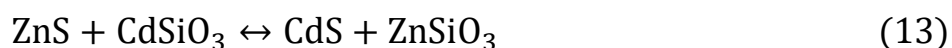


Рисунок 15 – Схематическое изображение образования наночастиц серебра в стеклах [26]

Процесс формирования и роста полупроводниковых наноструктур можно условно разделить на три этапа: образование зародышей (нуклеация), нормальный рост и конкурентный рост [82]. Рассмотрим механизм формирования полупроводниковых нанокластеров и наночастиц на примере силикатных стекол, допированных сульфидом кадмия. В процессе варки стекла высокие температуры способствуют образованию расплава, в котором происходит перераспределение красящих веществ. В подобных температурных условиях CdS легко диссоциирует на ионы Cd^{2+} и S^{2-} , которые при взаимодействии с ионами компонентов стекла образуют новые соединения - ZnS и CdSiO₃. При выработке стекломассы происходит ее резкое переохлаждение, в результате чего данные соединения образуют пересыщенный твердый раствор [83].

Проведение термообработки стекол при температурах ниже T_g или при температурах выше T_g но лишь в течение нескольких минут способствует началу первой стадии – нуклеации, которая характеризуется возникновением фазового разделения в пересыщенном твердом растворе с образованием кристаллических зародышей размером до 2 нм. В подобных температурных условиях ZnS становится малоустойчивым и легко отдает серу, в результате чего происходит смещение равновесия:



в сторону CdS, который вследствие плохой растворимости в стекломассе выделяется в виде зародышей. Ввиду малого размера формируемых нанокристаллитов получаемое стекло бесцветно.

При проведении более длительной термообработки стекол при температурах $T > T_g$ наступает стадия нормального роста. Протекание данной стадии инициировано снижением степени пересыщения твердого раствора, в результате чего происходит монотонное увеличение размеров наночастиц CdS. Количество наночастиц при этом остается неизменным. Данный процесс контролируется диффузией ионов, растворенных в стекле. В таком случае кинетика роста наночастиц в таком случае может быть описана выражением:

$$a = \left(2 \frac{c_0 - c_e}{c_p - c_e} \right)^{1/2} \cdot (D\tau)^{1/2}, \quad (14)$$

где a - средний размер наночастиц, c_0 - исходная концентрация полупроводниковой фазы, c_e - равновесная концентрация полупроводниковой фазы при температуре термообработки, c_p - концентрация полупроводниковой фазы, перешедшей в наночастицы, D - коэффициент диффузии, τ - длительность термообработки [37].

С течением времени степень пересыщения твердого раствора приближается к нулю (все ионы Cd^{2+} и S^{2-} уже включены в образованные кристаллиты), а образуемые полупроводниковые наноструктуры достигают достаточно больших размеров [84, 85]. В подобных условиях динамика роста наночастиц будет определяться поверхностным натяжением, а увеличение размеров полупроводниковых кристаллитов происходит в результате диффузионного переноса массы от меньших к более крупным частицам [86]. Математическим описанием кинетики роста наночастиц служит уравнение Лифшица-Слезова:

$$a = \left(\frac{4\sigma}{9} \right)^{1/3} \cdot (D\tau)^{1/3}, \quad (15)$$

где σ - межфазное поверхностное натяжение [87]. Таким образом, рост кристаллитов на данной стадии приводит к образованию наночастиц конечного размера, что будет сопровождаться появлением соответствующей окраски стекла.

В этом отношении интересен механизм формирования наночастиц $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, образующихся при одновременном введении в состав стекол сульфидов или селенидов кадмия и кристаллических серы или селена, что зачастую практикуется при получении оранжевых и красных оптических светофильтров. В таком случае термообработка исходных стекол приводит к изменению стехиометрического состава смешанных кристаллов в соответствии с содержанием в зоне реакции ионов S^{2-} и Se^{2-} [62]. По этой причине спектрально-люминесцентные свойства подобных стекол будут определяться именно составом нанокристаллов, а не их размерами, что было подтверждено авторами работы [43] при изучении оптических свойств ряда коммерчески доступных светофильтров.

Процесс диффузионно-контролируемого роста наночастиц металлов и полупроводников в объеме стекол нередко описывают как созревание Оствальда. Подтверждение данного суждения было получено в работах [34, 88], в которых исследователями была обнаружена кубическая зависимость размера наночастиц серебра, сульфида кадмия и хлорида меди от длительности термообработки (рисунок 16).

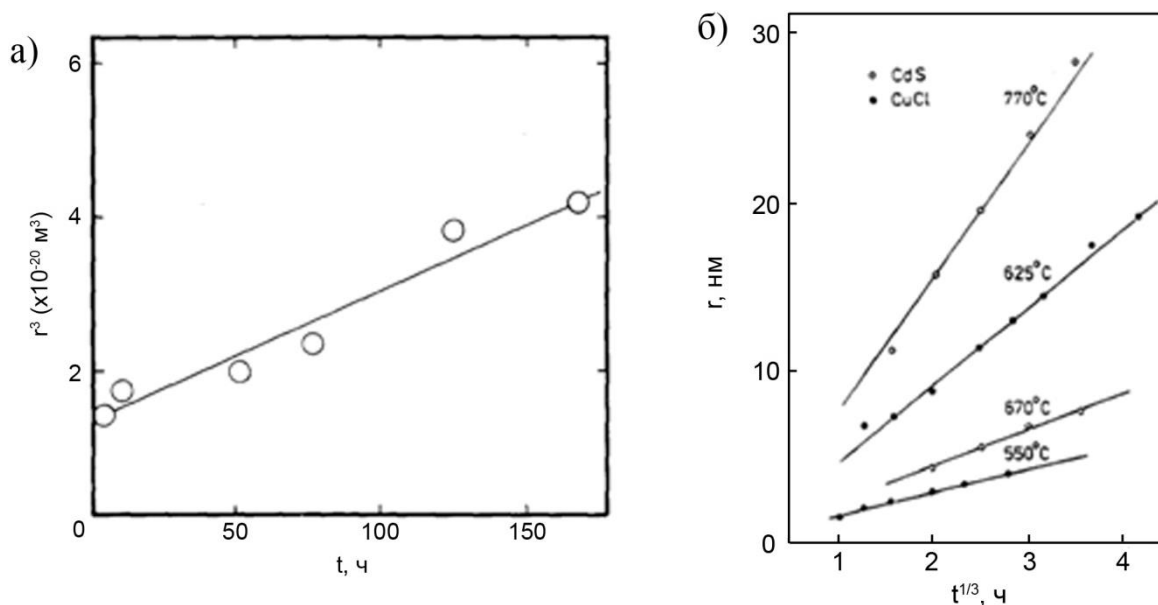


Рисунок 16. – Зависимость среднего размера r наночастиц серебра (а), сульфида кадмия и хлорида меди (б) от длительности термообработки t стекол [34, 88]

Однако, целесообразность применения Оствальдовского созревания в качестве основного механизма формирования наночастиц металлов или полупроводников в объеме стекол в последние годы стала подвергаться сомнению, поскольку данная модель является слишком простой для описания всего многообразия процессов, происходящих при формировании как зародышей (нанокластеров), так и наночастиц металлов или полупроводников. Существование подобных сомнений обуславливает необходимость проведения дополнительных экспериментальных исследований с использованием комплекса физико-химических методов исследований, направленных на создание более комплексной картины протекающих процессов [89]. Впрочем, данный вопрос на сегодняшний день является дискуссионным, а модель созревания Оствальда в большинстве научных работ остается

основополагающим механизмом формирования металлических и полупроводниковых наноструктур.

1.5 Модифицирование стекол фемтосекундным лазерным излучением

1.5.1 Фундаментальные основы метода фемтосекундного лазерного модифицирования

Обработка материалов лазерным излучением практикуется уже на протяжении нескольких десятилетий. Сегодня процессы резки, сварки, маркировки и сверления с использованием лазерных источников является неотъемлемой частью ряда современных производств. Подобные достижения стали возможными благодаря активному усовершенствованию лазерных систем, начавшегося с момента разработки первого источника лазерного излучения в 1960 году. В настоящее время широкое распространение получили ультрабыстрые, в частности фемтосекундные, лазеры, которые способны испускать сверхкороткие лазерные импульсы с высокой пиковой интенсивностью. Использование подобных устройств позволяет значительно снизить как длительность, так и область теплового воздействия жестко фокусированного пучка, что обеспечивает сверхвысокую прецизионность микро- и нанообработки материалов [90]. Достижение таких характеристик открыло возможности для создания ряда принципиально новых миниатюрных устройств на основе материалов, модифицированных фемтосекундным лазерным излучением.

Наиболее часто объектами для обработки сверхбыстрыми, в частности фемтосекундными, лазерами являются оптически прозрачные твердые материалы, такие как кристаллы, стекла, полимеры. Среди представленных материалов особое внимание уделяется стеклам, обладающих превосходными оптическими (высокая прозрачность в ближнем УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах), теплофизическими и эксплуатационными характеристиками (высокая механическая прочность, хорошая стойкость к различным химическим агентам, стабильность свойств во времени) и отличающиеся высокой технологичностью и широким разнообразием составов.

Известно, что для данных сред характер поглощения падающего светового излучения определяется его мощностью. Воздействие маломощных источников способствует линейному характеру поглощения падающего на материал света. Данный процесс обусловлен поглощением фотона с энергией $h\nu > E_g$ электроном материала и переходом последнего из валентной зоны в зону проводимости. Линейное поглощение светового потока описывается законом Бугера-Ламберта-Бера [91]:

$$I = I_0 e^{-kl} \quad (16)$$

где I и I_0 - интенсивности прошедшего и падающего света, k – коэффициент поглощения, l – толщина материала.

При воздействии более мощных источников света, в том числе излучения фемтосекундного лазера, характер поглощения светового потока становится нелинейным. В данном случае переход электрона в зону проводимости вызван поглощением группы фотонов, обладающих недостаточной энергией для преодоления запрещенной зоны ($h\nu < E_g$). Осуществление данного процесса, называемым многофотонным поглощением, происходит исключительно при использовании пучков света с высокой плотностью световой энергии.

Нелинейное поглощение света сопровождается протеканием двух процессов - фотоионизации и лавинной ионизации [92]. При облучении стекол излучением фемтосекундного лазера данные процессы происходят одновременно. Протекание фотоионизации связано с переходом электрона из валентной зоны в зону проводимости с образованием свободных (затравочных) электронов. В зависимости от интенсивности и частоты лазерного излучения фотоионизация может происходить за счет многофотонной или туннельной ионизации [93]. При использовании лазерных источников света, обладающих высокой частотой и интенсивностью $\sim 10^{13}$ Вт/см², преобладает многофотонный тип ионизации (рисунок 17 а), при котором возбуждение электронов достигается за счет поглощения электроном фотонов, количество которых обеспечивает выполнение условия его перехода в зону проводимости, т.е.:

$$nh\nu \geq E_g \quad (17)$$

где n – количество поглощенных фотонов. Применение лазеров, обладающих интенсивностью более $\sim 10^{15}$ Вт/см² и меньшей частотой, инициирует туннельный тип ионизации. В данном случае воздействие напряженного электрического поля на облучаемую среду приводит сначала к искажению, а потом и сокращению потенциального барьера электрона, в результате чего электрон может легко переходить из валентной зоны в зону проводимости (рисунок 17 б). Возможность протекания многофотонной или туннельной ионизации может быть определена из параметра Келдыша γ :

$$\gamma = \frac{\omega}{e} \sqrt{\frac{m_e c n \varepsilon_0 E_g}{I}}, \quad (18)$$

где ω – частота лазерного излучения, e – заряд электрона, m_e – эффективная масса электрона, c – скорость света, n – линейный показатель преломления, ε_0 – диэлектрическая постоянная, E_g – ширина запрещенной зоны, I – интенсивность лазерного излучения [94]. Когда значение параметра $\gamma \ll 1$ туннельная ионизация является доминирующей, при $\gamma \gg 1$ таковой является многофотонная ионизация, а при $\gamma \approx 1$ оба типа ионизации протекают вместе.

Процесс лавинной ионизации (рисунок 17 в) является результатом повторяющейся последовательности таких явлений как поглощение фотонов свободными электронами в зоне проводимости и ударная ионизация. Обязательным условием для начала лавинной ионизации является наличие свободных электронов, которые были образованы в результате фотоионизации [95]. В результате последовательного поглощения фотонов свободный электрон двигается к более высоким энергетическим уровням, где он сталкивается с электроном, занимающим наивысшее положение в валентной зоне. В результате этого взаимодействия происходит образование двух свободных электронов, обладающих энергией, соответствующей минимуму зоны проводимости [96].

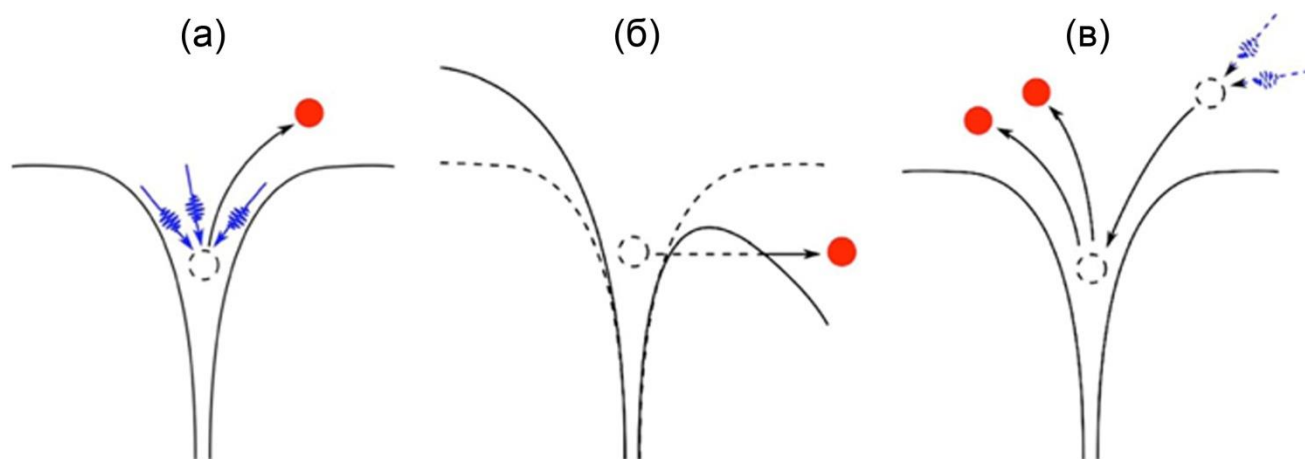


Рисунок 17 - Схематические изображения процессов нелинейного поглощения света: а - мультифотонная ионизация, б - туннельная ионизация, в - лавинная ионизация [97]

Повторяемость данного механизма приводит к значительному увеличению электронной плотности в зоне проводимости вплоть до достижения критических значений, при которых происходит образование плазмы [98]. При критической плотности электронов частота плазмы будет сопоставима с частотой лазерного излучения. В таких условиях плазма будет поглощать энергию лазерных импульсов, и передавать ее структурной сетке стекла [99]. Благодаря тепловой диффузии облучаемая область материала подвергается сильному нагреву, вызывая изменения ее структуры и свойств. Временная последовательность описанных процессов представлена на рисунке 18.

Процесс фемтосекундного лазерного модифицирования (ФЛМ) стекол проводится с использованием установок, основными элементами которых являются: источник лазерного излучения, аттенюатор - устройство для регулировки энергии лазерных импульсов, набор отражающих зеркал, фокусирующий объектив, с помощью которого лазерный пучок жестко фокусируется на поверхность или в объем образца, моторизированный столик, а также система наблюдения, позволяющая контролировать процесс облучения. Образец стекла располагается на моторизированном столике, движение которого вдоль одного, двух или трех пространственных координат (в зависимости от конструкции столика) позволяет создавать различные архитектуры с заранее заданной геометрией (рисунок 19).



Рисунок 18 - Временная шкала процессов, происходящих при облучении стекол фемтосекундным лазерным излучением [100]

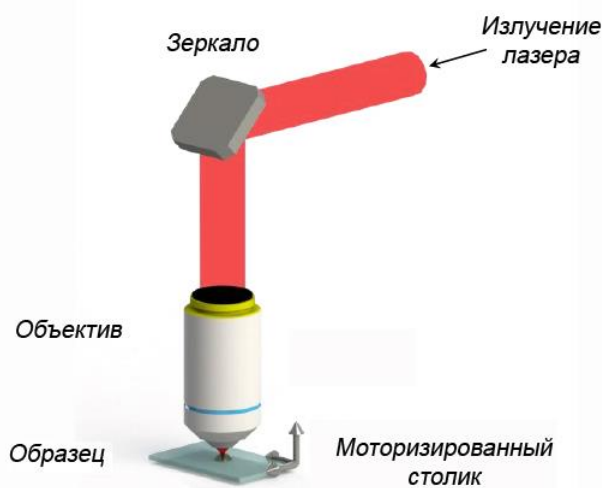


Рисунок 19 - Схема стандартной экспериментальной установки для лазерного модифицирования стекол [98]

1.5.2 Эффекты, возникающие при модифицировании стекол фемтосекундным лазерным пучком

Многочисленные исследования процессов взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения на оптически прозрачные среды, в том числе и стекла, позволили выявить ряд явлений, происходящих при поглощении материалом сверхкоротких импульсов. Одним из наиболее часто распространенных феноменов, возникающих при ФЛМ стекол, является локальное изменение показателя

преломления. Подобный эффект наблюдался в силикатных [101, 102] боратных [103], фосфатных [104, 105], халькогенидных [106] и в ряде других стекол. Причиной изменения показателя преломления может быть возникновение центров окраски и дефектов, однако этот вариант считается маловероятным, поскольку данные объекты могут быть легко устранены путем термообработки стекла при температурах, близких к T_g , без изменения показателя преломления в зоне лазерного воздействия [107]. Более реалистичным сценарием данного явления по мнению автора работы [108] является изменение плотности стекла в области воздействия лазерного пучка, которое вызвано его быстрым нагреванием и охлаждением. Эффект изменения показателя преломления, возникающий в результате воздействия фемтосекундного лазерного пучка, может быть использован при разработке оптических волноводов, дифракционных линз или лазеров с распределенной обратной связью.

Изменение показателя преломления в локальной области стекла также может быть обусловлено формированием анизотропных нанорешеток - структур, состоящих из периодически повторяющихся наноплоскостей с нанопорами и дефектами по кислороду. Впервые формирование подобных структур в силикатном стекле было продемонстрировано в 2003 году [109]. Отличительной чертой нанорешеток является перпендикулярная ориентированность медленной оси двулучепреломления формы относительно поляризации падающего лазерного излучения. Параметры двулучепреломления (фазовый сдвиг между «обыкновенной» и «необыкновенной» компонентами света и ориентация медленной оси) при этом определяются характеристиками лазерного пучка. На сегодняшний день феномен образования нанорешеток наиболее полно изучен для однокомпонентных стекол состава SiO_2 и GeO_2 , характеризующихся хорошей воспроизводимостью результатов. Аналогичные исследования проводятся и для двух- и более компонентных стекол, однако их результаты приводят к возникновению новых вопросов, касающихся сценария образования данных структур. Несмотря на существование многочисленных гипотез, установление механизма формирования нанорешеток в объеме стекол остается неразрешенной проблемой [110] и поэтому

требует не только расширения области составов изучаемых стекол, но и проведения более детальных исследований на составах стекол, в которых формирование данных объектов является установленным фактом. Вместе с тем, эффект образования нанорешеток под действием фемтосекундного лазера обладает многообещающим потенциалом для практической реализации многомерной оптической памяти в стеклах, а также создания различных фазовых элементов, в частности конвертеров поляризации лазерного излучения. Многочисленные исследования ряда научных групп, занимающихся изучением природы взаимодействия фемтосекундных лазеров на оптически прозрачные среды, направлены на решение именно этих задач [111, 112].

Описанные выше явления происходят при обработке стекол лазерными импульсами, энергия которых близка или незначительно превышает порог модификации. В свою очередь воздействие жестко сфокусированного лазерного пучка с энергиями, значительно превышающими пороговые значения, может сопровождаться микровзрывами в фокальной области стекла, ведущих к образованию пустотелых микрообластей или трещин. Несмотря на кажущуюся негативность последствий лазерного облучения в данном энергетическом режиме наблюдаемый эффект может найти применение для разработки носителей информации [113], создания микроканальных структур [114] или резки стекол [115].

Эффект иного рода был обнаружен при облучении стекол, содержащих ионы переходных металлов или редкоземельных элементов. В данном случае воздействие лазерного пучка приводит к локальному изменению степени окисления данных ионов, что способствовало изменению спектрально-люминесцентных свойств облучаемой области. В большинстве работ исследователи выдвигают предположение о том, что данный феномен вызван захватом свободных электронов, образующихся при многофотонном поглощении энергии лазерного пучка, ионами переходных металлов или редкоземельных элементов, которые в результате данного захвата восстанавливаются с понижением степени окисления, в результате чего и происходит изменение оптических свойств стекол в модифицируемой области [116, 117].

Не менее известным эффектом, наблюдаемым при воздействии фемтосекундных лазерных источников, является изменение фазового состава стекол в облучаемой области, результатом которого, как правило, становится образование новой кристаллической фазы, свойства которой отличны от характеристик окружающей диэлектрической среды. Движущей силой процесса изменения фазового состава является локальное изменение температуры материала, которое приводит к протеканию ряда фото- и физико-химических процессов, таких как окисление, восстановление, смещение термодинамического равновесия, диффузия и т.д. Современные работы по лазерной кристаллизации стекол демонстрируют значительные успехи в формировании трехмерных оптических архитектур на основе микрокристаллов LiNbO_3 , LaBGeO_5 , $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ [118-120], которые могут быть использованы в качестве активных и пассивных канальных волноводов с низкими оптическими потерями, фотонных интегральных схем, оптоэлектрических переключателей, брэгговских отражателей или конвертеров частоты излучения.

1.5.3 Развитие подходов к формированию металлических и полупроводниковых наночастиц фемтосекундным лазерным излучением в объеме оксидных стекол

Частным следствием эффекта локального изменения фазового состава стекол, возникающего при воздействии фемтосекундного лазерного излучения, является формирование нанокристаллических структур, особое внимание среди которых уделяется нанокластерам и наночастицам металлов или полупроводников. Интерес к осуществлению ФЛМ стекол, допированных благородными металлами или полупроводниковыми соединениями, обусловлен возможностью формирования в объеме диэлектрической прозрачной среды оптических трехмерных микроструктур, спектрально-люминесцентные свойства которых определяются размером формируемых наноразмерных частиц металлов или полупроводников, что открывает широкие перспективы для разработки новых устройств, применимых в нанофотонике, оптоэлектронике, фотовольтаике, плазмонике, интегральной оптике, и оптической памяти. Первые публикации по тематике ФЛМ стекол, содержащих

добавки благородных металлов или полупроводников, относятся к началу 2000-х годов. С тех пор предлагаемые исследователями подходы к формированию оптических микроструктур в объеме подобных стекол с использованием пучка фемтосекундного лазера получили достаточно серьезное развитие.

В первых работах формирование наночастиц благородных металлов достигалось с применением двухстадийной методики, заключающейся в облучении стекол лазерным пучком и их последующей термообработке [121-124]. Сперва стекла в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, содержащие добавки 0,01 – 0,1 Ag_2O или 0,1 Au_2O_3 (мол.%), подвергались облучению пучком титан-сапфирового лазера, испускающего импульсы с частотой следования 1 кГц, длительностью 120 фс на длине волны 800 нм, в результате чего происходило образование бесцветных модификаций. После этого образцы облученных стекол подвергались термообработке при температурах 300-550°C в течение 10-30 минут, что приводило к появлению окраски ранее бесцветных модифицированных областей при максимальных температурах.

Анализ спектров поглощения, записанных с лазерно-индуцированных модификаций, показал схожий характер изменений спектральных кривых. Так, в результате проведения первого этапа наблюдалось лишь возрастание уровня поглощения в видимом спектральном диапазоне, что объяснялось образованием центров окраски в обработанной области стекол. Термическая обработка стекол вызывала постепенное оформление полосы ППР на длинах волн 405-450 нм и 530 нм, что указывало на образование наночастиц серебра и золота, соответственно.

Применение подобного подхода также оказывало влияние на люминесцентные свойства стекол. Например, в работе [123] было показано, что на спектре люминесценции (длина волны возбуждения - 360 нм) исходного стекла, содержащего 0,05 мол.% Ag_2O , наблюдался малоинтенсивный максимум при 430 нм с плечом на 520 нм, что говорило о присутствии в данном стекле люминесцирующих центров Ag^+ и Ag^+-Ag^+ , соответственно. Обработка стекла пучком фемтосекундного лазера приводила к появлению широкой полосы в диапазоне длин волн 400-600 нм с максимумом при 470 нм, а дальнейшая термообработка при температуре 300°C - к усилению всей полосы люминесценции.

Подобное изменение спектральных кривых объяснялось авторами образованием нанокластеров серебра Ag_m^{n+} в результате взаимодействия центров Ag^+ и Ag^+-Ag^+ с атомами серебра. Дальнейшая термообработка стекол при температуре $500^\circ C$ приводила к агрегации кластеров Ag_m^{n+} до состояния наночастиц, в результате чего интенсивность люминесценции заметно снижалась, а на спектре поглощения наблюдалось появление полосы ППР.

Описанная методика, а также параметры лазерного облучения, были применены в работе [125] для модифицирования фосфатного стекла состава $25Na_2O-5Al_2O_3-70P_2O_5$ с добавкой $0,15Ag_2O$ (мас. %). Сформированные лазерным пучком модифицированные области обладали люминесценцией с максимумом на длине волны 565 нм при возбуждении на 320 нм. Проведение термообработки стекол при $150^\circ C$ приводило к тушению люминесценции, а при $300-400^\circ C$ - к ее полному исчезновению и возникновению слабозаметной полосы на спектре поглощения, вызванной эффектом ППР. Данные изменения на оптических спектрах позволяют говорить об идентичности сценариев образования нанокластеров и наночастиц серебра в силикатных и фосфатных стеклах при использовании двухстадийного подхода. В то же время было замечено, что на спектрах поглощения, записанных с облученной области фосфатных стекол, термообработанных при температуре $450-550^\circ C$, полоса ППР отсутствовала, что, по мнению авторов работы, могло быть связано с растворением наночастиц серебра в матрице стекла.

В более поздних работах [126-128] исследователям удалось добиться выделения наночастиц серебра в силикатных и фосфатных стеклах под действием фемтосекундного лазерного излучения без проведения термообработки. Подобный результат был достигнут за счет увеличения частоты следования лазерных импульсов до 250 кГц, что способствовало созданию более высоких температур в зоне воздействия лазерного пучка. Модифицирование стекол с использованием данного режима приводило к формированию микроструктур, окрашенных в желтый цвет. Проведение более детальных исследований позволило обнаружить сосредоточение окраски лазерно-индуцированных микроструктур в их нижней части (рисунок 20). Данное наблюдение обосновывалось авторами неоднородным

распределением энергии вдоль направления распространения лазерного пучка, благодаря чему большая часть энергии аккумулировалась именно в нижней части модификации, где происходило образование наночастиц серебра.

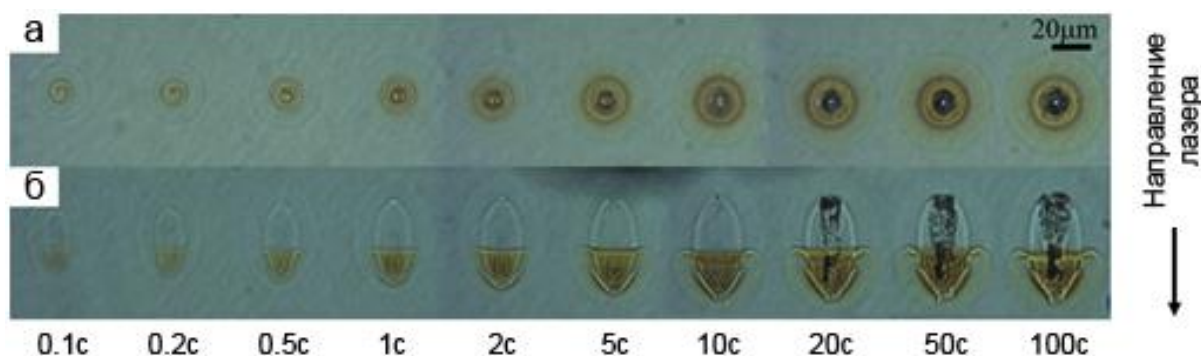


Рисунок 20 - Оптические снимки микроструктур, сформированных лазерным излучением с частотой следования импульсов 250 кГц: а) вид сверху, б) вид сбоку

[127]

Наибольшая информация о спектрально-люминесцентных свойствах структур, созданных с использованием одностадийного подхода, была приведена в работе [128]. Спектр поглощения, полученный с площадки, состоящей из набора окрашенных линий, записанных при движении лазерного пучка со скоростью 150 мкм/с на глубине 200 мкм, демонстрирует наличие полосы поглощения на длине волны 415 нм, соответствующей ППР наночастиц серебра, тогда как на спектральной кривой, полученной для исходного стекла, данная полоса отсутствовала. В то же время микроструктуры, полученные в этом же стекле путем фокусировки лазерного пучка на глубину 300 мкм и последующим его движением вглубь образца со скоростью 5 мкм/с при прочих равных условиях, не обладали окраской даже при максимальном времени облучения. Спектры люминесценции, записанные с данных областей, показали наличие двух полос при 450 и 605 нм, относящихся к люминесцентным центрам $(Ag_2)^+$ и Ag^0 , соответственно.

Весомый вклад в развитие представлений о природе взаимодействия сфокусированного пучка фемтосекундного лазера и серебросодержащих стекол внесла группа французских ученых во главе с Т. Кардиналем, основные усилия которых связаны с изучением фосфатных стекол системы $Ag_2O-Ga_2O_3-ZnO-P_2O_5$. В

обширной серии работ исследователям удалось добиться формирования люминесцирующих микроструктур (рисунок 21) на основе нанокластеров серебра при облучении стекол с высокой частотой следования импульсов (1-10 МГц). Термообработка облученных стекол при температуре 400°C ($T_g=380^\circ\text{C}$) в течение 2 часов, приводила к формированию наночастиц серебра в модифицированных областях, что подтверждалось появлением на спектрах поглощения полосы ППР с максимумом при 442 нм [129].

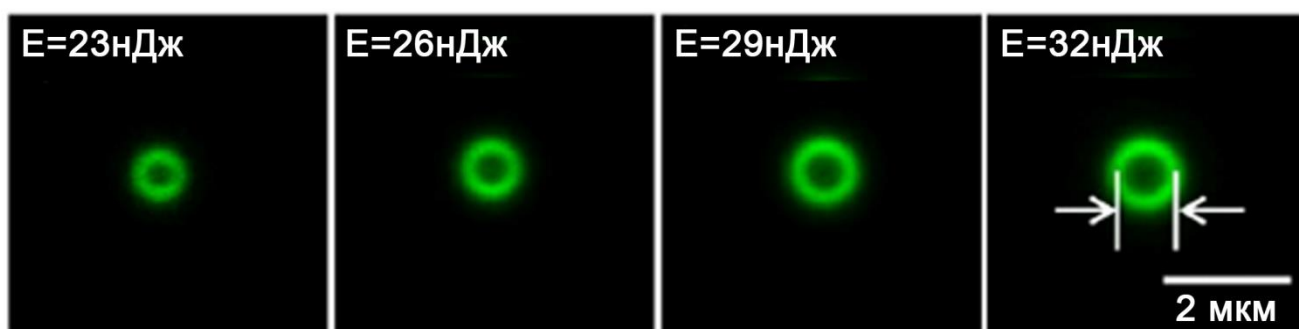


Рисунок 21 – Люминесценция лазерно-индуцированных структур, записанных с различной энергией лазерных импульсов E в цинкофосфатном стекле, содержащем 5 мол.% Ag_2O (длина волны возбуждения - 405 нм) [130]

Безусловной заслугой французских ученых является создание наиболее полного описания сценария процессов, происходящих при ФЛМ серебросодержащих стекол. При воздействии первых импульсов происходящие процессы характеризуются малой продолжительностью, равной нескольким сотням фемтосекунд. Благодаря многофотонному поглощению воздействие лазерного пучка способствует переходу электронов из валентной зоны в зону проводимости стекла. Образующиеся свободные электроны в течение нескольких пикосекунд захватываются ионами серебра, в результате чего происходит кинетическая реакция:



Образуемые центры Ag^0 могут представлять как атом серебра, так и захваченный электрон, локализованный вблизи иона серебра. Согласно работе [131], второй вариант является более вероятным. Описанный процесс сопровождается захватом

положительно заряженных дырок h^+ , образующихся в результате многофотонного поглощения, ионами серебра:



Продукт данного взаимодействия, Ag^{2+} , принимается малоподвижным из-за делокализации данных пар вблизи структурной сетки стекла. Окончание реакций (19) и (20) наступает при условии близкой к нулю концентрации свободных электронов и дырок.

Дальнейшие процессы происходят в течение нескольких микросекунд [132]. По причине высокой частоты следования импульсов в области модифицирования стекла возникает температурный градиент, который способствует диффузии центров Ag^0 и их взаимодействию с ионами Ag^+ , в результате которого происходит образование кластеров серебра:



В данном случае протекание реакции завершается, когда концентрация Ag^0 близка к нулю. По причине достаточно быстрого протекания физико-химических процессов условия прекращения реакций (19) и (20) выполняются до поступления следующих лазерных импульсов. В таком случае вышеописанные явления будут циклично повторяться от импульса к импульсу, приводя к разрушению кластеров серебра в области максимального воздействия пучка, образованию новых фотоэлектронов, миграции центров серебра в направлении от центральной зоны модификации, а также постепенному образованию более крупных частиц Ag_m^{n+} ($m \leq 10$), сконцентрированных на периферии модификаций. Схематически процесс образования нанокластеров серебра изображен на рисунке 22. Здесь необходимо отметить, что указанные на схеме значения числа лазерных импульсов и соответствующие им процессы не являются однозначными для всех видов стекол, по причине существования различий в их структурных и теплофизических характеристиках.

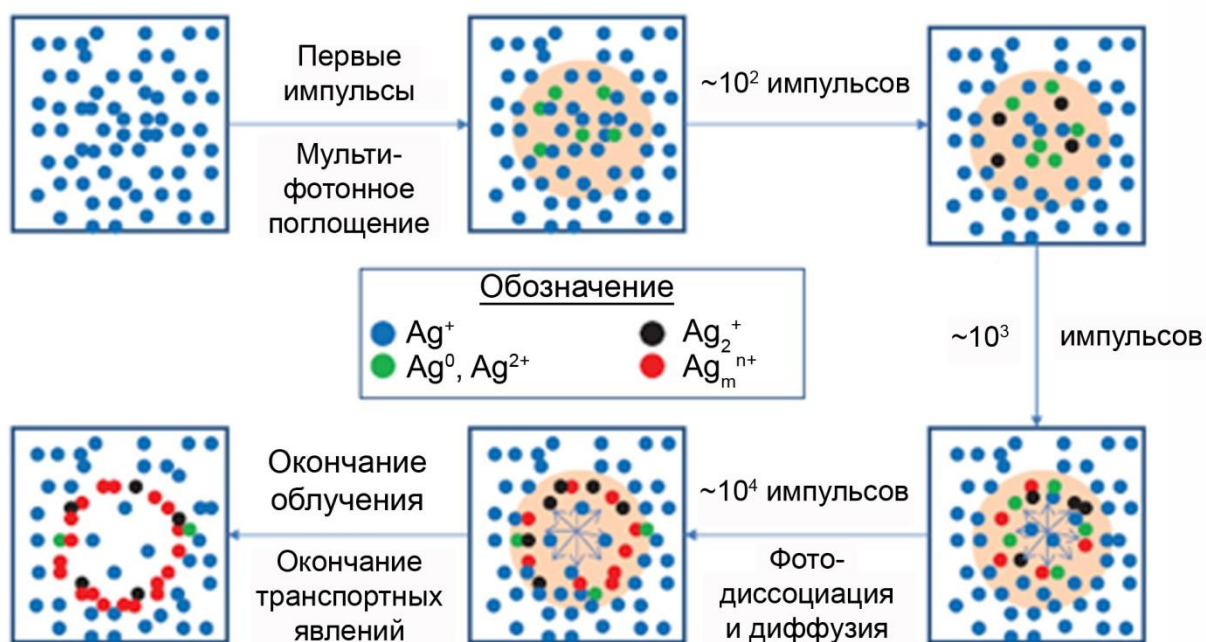


Рисунок 22 – Схема физических процессов, происходящих при лазерном модифицировании стекол, содержащих серебро [133]

Отличительной чертой исследований по ФЛМ стекол, допированных полупроводниковыми соединениями, является их сосредоточенность на силикатных матрицах. Более того, в качестве изучаемых объектов нередко выступают переплавленные образцы коммерчески доступных оптических светофильтров желто-красного спектрального диапазона. К сожалению, сведения об изучении возможности лазерно-индуцированного формирования оптических микроструктур в объеме фосфатных стекол, содержащих добавки полупроводниковых соединений, на сегодняшний день в литературе отсутствуют.

Первые работы по данной тематике не отличались высоким уровнем достижений, демонстрируя лишь изменение показателя преломления в облучаемых областях стекла [134, 135]. Чуть позднее в работе [136] была показана возможность потемнения окраски наведенных боросиликатных стекол, содержащих нанокристаллы CdS_xSe_{1-x} , в местах воздействия лазерных импульсов с частотой следования импульсов 1 кГц и длительностью 40 фс, генерируемых титан-сапфировым лазером. Впрочем, изучение модифицированных областей с использованием методов КР-спектроскопии и ПЭМ не выявило изменений состава и

размеров полупроводниковых наночастиц. На основании полученных результатов авторы сделали предположение о том, что наблюдаемые изменения спектрально-люминесцентных характеристик вызваны ионизацией нанокристаллов, вследствие нелинейного характера поглощения энергии лазерных импульсов изучаемым стеклом.

Наиболее интересные результаты по ФЛМ стекол, содержащих нанокристаллы $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, были получены в серии работ П. Мардиловича и его коллег [137-140]. В качестве объектов исследований выступали промышленные оранжевые светофильтры марки OG570 (Schott Inc.), представляющие собой боросиликатное стекло, содержащее нанокристаллы $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ($x \sim 0.7$). Для проведения лазерного модифицирования образцы данных стекол переплавлялись при температуре 1450°C с целью их обесцвечивания. Облучение стекол проводилось при изменении различных параметров лазерного излучения. Особое внимание уделялось частоте следования импульсов, значения которой варьировались в диапазоне от 1 кГц до 1 МГц. В результате серии экспериментов авторами была показана возможность локального формирования полупроводниковых наночастиц в объеме изучаемых стекол под действием фемтосекундного лазерного излучения и последующей термообработки облученных образцов при температурах $500-600^\circ\text{C}$ ($T_g=510^\circ\text{C}$) в интервале от 1 до 435 часов. Полученные модификации обладали люминесценцией в видимом спектральном диапазоне, интенсивность и длина волны максимума которой зависела от температурно-временных условий термообработки (рисунок 23).

Схожие результаты были получены в работе [141]. В данном случае исследования проводились на стекле состава $50\text{SiO}_2-35\text{Na}_2\text{O}-5\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{ZnO}$ с добавкой 1 мол.% PbS , синтезированного методом варки при температуре 1300°C . При облучении образца стекла лазерными импульсами с частотой следования 1 кГц, длительностью 184 фс и энергиями 95, 145 и 247 мкДж и последующей термообработки при $420-430^\circ\text{C}$ в течение 10-30 часов исследователям удалось выделить квантовые точки PbS , что было подтверждено путем изучения

обработанных областей методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

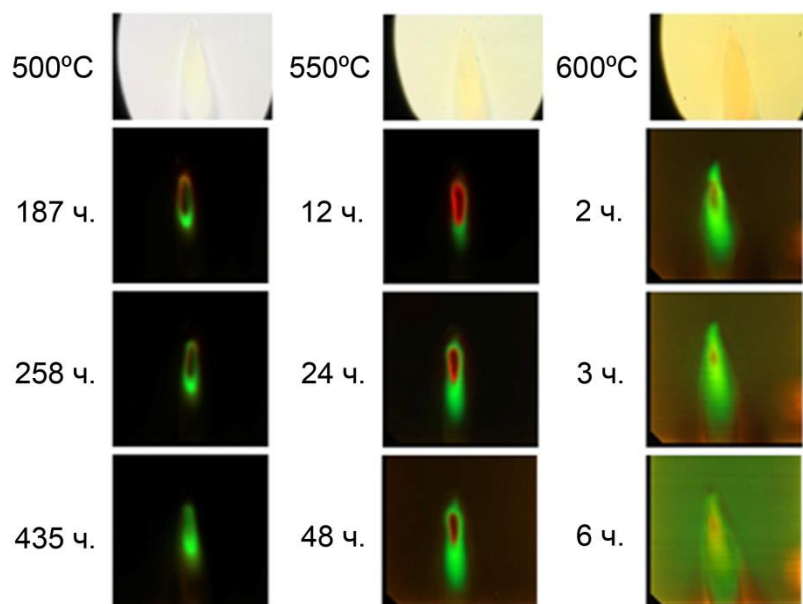


Рисунок 23 – Влияние условий термообработки облученных стекол на люминесценцию лазерно-индуцированных микроструктур. Верхняя строка – изображения с оптического микроскопа в режиме проходящего света, нижние строки – в режиме люминесценции (длина волны возбуждения – 473 нм) [139]

В последние годы основные усилия исследователей были направлены на поиск подходов, способных обеспечить одностадийное формирование полупроводниковых наночастиц в объеме оксидных стекол под действием лазерного пучка. Интересный метод решения данной задачи был предложен в работах [142, 143], в которых уменьшение количества стадий было достигнуто за счет подогрева образцов стекла в процессе облучения сфокусированным пучком фемтосекундного или непрерывного CO₂ - лазера.

Объектами данных исследований вновь выступали образцы переплавленных промышленных светофильтров OG515 или RG695 (Schott Inc.). Нагрев стекол осуществлялся с помощью трубчатой печи (рисунок 24 а) или нагревательных элементов, конструкция которых обеспечивала возможность воздействия лазерного пучка на подогреваемый образец. Обработка стекол с использованием данного подхода привела к успешному формированию наночастиц CdS_xSe_{1-x} и CdSe в

области воздействия непрерывного лазера мощностью 3 мВт или пучка фемтосекундного лазера со средней мощностью 250 мВт, частотой следования 1 кГц и длительностью 50 фс. Формирование наноструктур подтверждалось изменениями на конфокальных спектрах поглощения, люминесценции и КР, снятых с модифицируемых областей стекла (рисунки 24 б и 24 в).

Несмотря на сокращение количества стадий использование предложенного подхода не способствовало значительному сокращению временных затрат - на формирование одной микрообласти, содержащей квантовые точки, было затрачено от 20 минут до 6 часов. Другим недостатком данного метода является значительное усложнение конструкции установки для лазерного модифицирования стекол, по причине необходимости размещения не только устройств нагрева образцов, но и специальных приспособлений, обеспечивающих минимальное воздействие тепла на фокусирующую оптику.

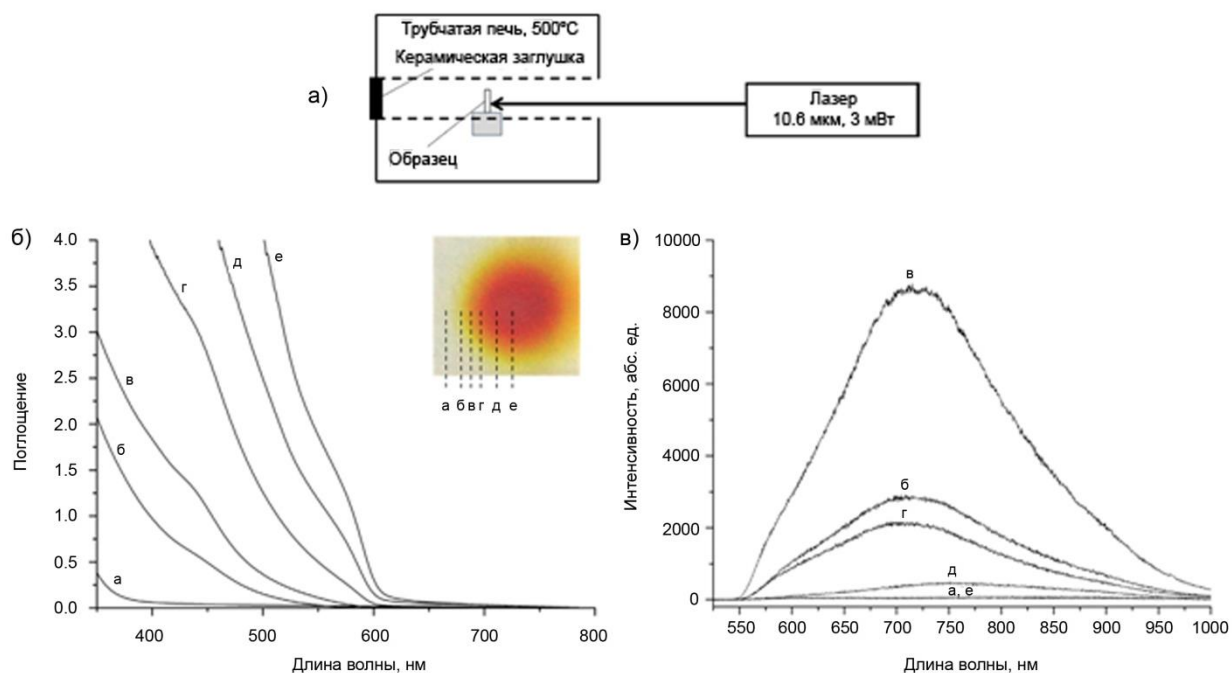


Рисунок 24 – Формирование наночастиц CdS_xSe_{1-x} по методике, предложенной в работе [142]: а) схема экспериментальной установки, б) спектры поглощения (б) и люминесценции (в), записанные с различных зон сформированной микроструктуры (изображена на вставке)

Приведенные сведения показывают, что развитие предлагаемых исследователями подходов обеспечило бóльший уровень достижений при ФЛМ стекол, допированных благородными металлами. В данных стеклах оптические микроструктуры, обладающие поглощением или люминесценцией в видимом спектральном диапазоне, могут быть получены непосредственно при воздействии лазерных импульсов, тогда как для стекол, допированных полупроводниковыми соединениями, формирование подобных структур требует дополнительного нагрева облучаемых образцов во время или после лазерного облучения. Кроме того, ни в одной из существующих работ по данной тематике не приведены сведения о возможности возникновения двулучепреломления в формируемых микроструктурах, что могло бы значительно расширить функциональность и область применений подобных стекол. В этой связи актуальным направлением исследований в области ФЛМ стекол, содержащих добавки благородных металлов или полупроводниковых соединений, является поиск составов стекол и режимов лазерного модифицирования, обеспечивающих одностадийное формирование оптических трехмерных микроструктур, одновременно обладающих управляемыми поглощением, люминесценцией и поляризационно-зависимым двулучепреломлением. Установление таких режимов и подходов имеет не только научный интерес в части исследования процессов, происходящих при локальном изменении химического и фазового состава в области лазерной модификации, но и практический интерес, связанный с возможностью повышения плотности кодирования данных, с использованием различных оптических характеристик модифицированной области.

1.6 Выводы из обзора литературы

1. Наноразмерные частицы металлов и полупроводников представляют большой интерес как с фундаментальной так и практической точек зрения, что обусловлено их уникальными электронно-оптическими свойствами, сильно отличающимися от характеристик соответствующих макроскопических объемных материалов. Подобные различия вызваны дискретным энергетическим строением

наноразмерных тел, вследствие чего свойства полупроводниковых нанокластеров и наночастиц, а также нанокластеров металлов определяются квантово-размерными эффектами, в то время как свойства наночастиц металлов обусловлены явлением ППР.

2. Формирование нанокластеров и наночастиц благородных металлов или полупроводников в объеме оксидных стекол является перспективным способом создания материалов, обладающих управляемыми спектрально-люминесцентными свойствами. В таком случае размер наноструктур, и как следствие, свойства стекол, которые их содержат, будут определяться концентрацией вводимых добавок металлов или полупроводников, а также условиями термообработки или лазерного модифицирования, инициирующих протекание ряда физико-химических процессов, таких как диссоциация, окисление и восстановление, смещение термодинамического равновесия, диффузия и др. В то же время, полная картина процессов формирования и роста металлических или полупроводниковых нанокластеров и наночастиц при термообработке или ФЛМ стекол до сих пор остается неполной.

3. Основным способом получения стекол, содержащих добавки благородных металлов или полупроводников, является метод варки с последующей термообработкой. Преимуществом данного способа является возможность получения высококачественных оптически прозрачных стекол за наименьшее количество стадий, в котором нанокластеры и наночастицы металлов или полупроводников распределены по всему объему материала. В то же время использование метода варки для синтеза подобных стекол требует решения ряда технологических задач, связанных с выбором состава стекломатрицы, подбором оптимальных температурно-временных режимов отдельных стадий, созданием необходимых окислительно-восстановительных условий в печи и др.

4. Метод ФЛМ предоставляет широкие возможности для прецизионной микро- и нанообработки оптически прозрачных материалов, что обусловлено нелинейным характером поглощения сверхкоротких лазерных импульсов, обладающих высокой пиковой мощностью, по многофотонному механизму, в результате чего происходит модифицирование структуры и свойств материала в фокальной области воздействия

сфокусированного лазерного пучка. Данный подход может быть использован для создания ряда миниатюрных многофункциональных устройств для применений в фотонике, оптоэлектронике и оптическом хранении данных.

5. За годы исследований процесса воздействия фемтосекундных лазерных источников на оптически прозрачные среды был выявлен широкий спектр явлений, особое внимание среди которых уделяется эффекту локального формирования нанокристаллических структур, в частности нанокластеров и наночастиц металлов или полупроводников. Интерес к данному эффекту обусловлен возможностью формирования различных трехмерных структур, оптическими свойствами которых можно управлять путем варьирования характеристик лазерного пучка – энергии, длительности, количества и частоты следования импульсов, что может быть использовано для создания устройств нанофотоники, оптоэлектроники, фотовольтаики, плазмоники, интегральной оптики и оптической памяти.

6. Существующие на сегодняшний день подходы не обеспечивают возможности создания оптических микроструктур, обладающих одновременно управляемым поглощением, люминесценцией и поляризационно-зависимым двулучепреломлением под действием сфокусированного излучения фемтосекундного лазера в объеме стекол, содержащих добавки благородных металлов или полупроводников. Решение данной задачи позволит не только расширить область потенциальных применений данных материалов, но и приблизиться к более полному пониманию процессов, происходящих при взаимодействии сверхкоротких лазерных импульсов и оптически прозрачных материалов.

2 Методическая часть

2.1 Синтез и изготовление образцов стекол с добавками серебра или сульфида кадмия

Синтез изучаемых стекол осуществлялся с применением метода варки, который, согласно литературному обзору, на сегодняшний день является наиболее оптимальным способом получения стекол, допированных благородными металлами или полупроводниковыми соединениями. В процессе варки стекол был предпринят комплекс мер, используемых в оптическом стекловарении, выполнение которых позволяет получить заведомо более надежные и воспроизводимые результаты, что дает возможность установления наиболее полной картины происходящих процессов формирования и роста металлических или полупроводниковых наночастиц в объеме оксидных стекол в процессе их термообработки или лазерного облучения.

В данной работе объектами исследований были выбраны стекла, относящиеся к системам $K_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ и $ZnO-P_2O_5$, в состав которых вводились добавки серебра или сульфида кадмия. Стекла первой системы известны своей технологичностью, высокой прозрачностью, хорошей химической стойкостью, малой склонностью к кристаллизации и хорошей растворимостью вводимых добавок, в частности халькогенидов кадмия, серы и селена. По этим причинам стекла данного состава применяются при промышленном изготовлении оранжевых оптических стекол (марка ОС) [144, 145]. Фосфатные стеклообразующие системы широко применяются в оптическом стекловарении для получения стекол, содержащих добавки как редкоземельных металлов [146], так и благородных металлов или полупроводниковых соединений. Безусловными преимуществами данных стекол является возможность значительного увеличения концентрации вводимых добавок, а также более низкие температуры варки. Стекла цинкофосфатной системы уже достаточно давно являются объектами многочисленных исследований, направленных на изучение их термических, оптических и структурных характеристик, а также возможности введения в их состав различных допантов [147-149]. В этом отношении примечательна

упоминаемая в литературном обзоре серия работ французских исследователей, показавших перспективность использования стекол системы $\text{Ag}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-ZnO-P}_2\text{O}_5$ для формирования нанокластеров и наночастиц серебра [150-152]. В данной работе в качестве вводимых добавок были выбраны оксид серебра и сульфид кадмия, достаточно часто используемые при синтезе стекол подобного рода. Составы изучаемых в данной работе стекол приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Составы синтезированных силикатных стекол

Обозначение	Содержание компонентов стекол						
	Матрица стекол					Добавки (сверх 100%)	
		SiO_2	B_2O_3	ZnO	K_2O	Ag_2O	CdS
OC	Мол.%	61,61	4,03	17,24	17,12	-	-
	Мас.%	52,90	4,01	20,04	23,05	-	-
OC-0.025Ag	Мол.%	61,61	4,03	17,24	17,12	0,01	-
	Мас.%	52,90	4,01	20,04	23,05	0,025	-
OC-0.05Ag	Мол.%	61,61	4,03	17,24	17,12	0,02	-
	Мас.%	52,90	4,01	20,04	23,05	0,05	-
OC-0.1Ag	Мол.%	61,61	4,03	17,24	17,12	0,03	-
	Мас.%	52,90	4,01	20,04	23,05	0,1	-
OC-1Ag	Мол.%	61,61	4,03	17,24	17,12	0,30	-
	Мас.%	52,90	4,01	20,04	23,05	1,00	-
OC-0.5CdS	Мол.%	61,61	4,03	17,24	17,12	-	0,24
	Мас.%	52,90	4,01	20,04	23,05	-	0,5
OC-1CdS	Мол.%	61,61	4,03	17,24	17,12	-	0,48
	Мас.%	52,90	4,01	20,04	23,05	-	1,00
OC-2CdS	Мол.%	61,61	4,03	17,24	17,12	-	0,97
	Мас.%	52,90	4,01	20,04	23,05	-	2,00
OC-4CdS	Мол.%	61,61	4,03	17,24	17,12	-	1,94
	Мас.%	52,90	4,01	20,04	23,05	-	4,00

Таблица 2 - Составы синтезированных фосфатных стекол

Обозначение	Содержание компонентов стекол				
		P ₂ O ₅	ZnO	Ag ₂ O	CdS
PZ	Мол.%	42,71	57,29	-	-
	Мас.%	56,52	43,48	-	-
PZ-1Ag	Мол.%	42,28	56,72	1,00	-
	Мас.%	55,31	42,55	2,14	-
PZ-4Ag	Мол.%	41,00	55,00	4,00	-
	Мас.%	51,85	39,89	8,26	-
PZ-8Ag	Мол.%	39,29	52,71	8,00	-
	Мас.%	47,58	36,60	15,82	-
PZ-16Ag	Мол.%	36,10	47,90	16,00	-
	Мас.%	40,25	30,63	29,12	-
PZ-24Ag	Мол.%	32,46	43,54	24,00	-
	Мас.%	33,60	25,84	40,56	-
PZ-32Ag	Мол.%	29,04	38,96	32,00	-
	Мас.%	28,02	21,56	50,42	-
PZ-1CdS	Мол.%	42,28	56,72	-	1,00
	Мас.%	55,76	42,90	-	1,34
PZ-4CdS	Мол.%	41,00	55,00	-	4,00
	Мас.%	53,62	41,24	-	5,14
PZ-8CdS	Мол.%	39,29	52,71	-	8,00
	Мас.%	50,59	38,92	-	10,49

Однородность полученной шихты во многом определяет оптическое качество синтезируемых стекол, поэтому при выборе сырьевых материалов для варки стекол предпочтение отдавалось оксидам, гидроксидам, карбонатам и нитратам, характеризующихся высоким содержанием основного вещества (реагенты категории хч, осч, чда). Подобные требования обусловлены необходимостью максимально возможного снижения доли нежелательных примесей в составе стекол, которые могут оказать влияние на оптические характеристики стекол и лазерно-индуцированных микроструктур. Особое внимание уделялось минимизации содержания оксида железа, который является интенсивным красителем стекол.

Кроме того, известно, что оксид железа может легко вступать во взаимодействие с серой или селеном с образованием сульфида или селенида железа, что приводит к интенсивной окраске стекол в коричневый цвет и сильным изменениям на спектрах поглощения [54]. Выбранные сырьевые материалы и их характеристики представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Сырьевые материалы для получения исследуемых стекол

№	Наименование	Категория	Содержание основного вещества, %
1	Кремния оксид аморфный ТУ 6-09-4901-80	осч 8-4	99,70
2	Ортофосфорная кислота ГОСТ 6552-80	хч	87,00
3	Борная кислота ГОСТ 9656-75	хч	99,82
4	Оксид цинка ГОСТ 10262-73	хч	99,58
5	Калий углекислый ГОСТ 4221-76	чда	99,20
6	Кадмий сернистый ТУ 6-09-17-258-88	хч	97,80
7	Серебро азотнокислое ГОСТ 1277-75	хч	99,99

Расчет шихты для составов, представленных в таблицах 1 и 2, производился на 50 г стекла. Для установления номинальной массы компонентов, вводимых через гидроксиды, карбонаты или нитраты, были использованы шихтные множители. Данные величины рассчитываются как отношение молярных масс вводимого соединения и соответствующего оксида с учетом коэффициентов в соответствующих уравнениях термического разложения. Результаты расчетов шихты на примере стекол ОС-2CdS и PZ-8Ag приведены в таблицах 4 и 5.

В данной работе для приготовления шихты силикатных и фосфатных стекол использовались разные подходы. В случае силикатных стекол приготовление шихты велось с использованием компонентов, находящихся исключительно в твердом состоянии. Необходимые сырьевые материалы отвешивались на аналитических весах с точностью $\pm 0,001$ г. в соответствии с проведенными расчетами, а затем помещались в чистую керамическую ступку в следующем порядке: SiO₂, H₃BO₃, ZnO, K₂CO₃, CdS при получении шихты стекол, содержащих добавку сульфида

кадмия или SiO_2 , AgNO_3 , H_3BO_3 , ZnO , K_2CO_3 для приготовления шихты серебросодержащих стекол.

Таблица 4 – Расчет шихты для варки стекла ОС-2CdS (на 50 г. стекла)

Сырьевой материал	Оксид	Состав, мас. %	Содержание основного вещества, %	Шихтный множитель	Масса, г
SiO_2	SiO_2	52,90	99,70	1,0000	26,48
H_3BO_3	B_2O_3	4,01	99,82	1,7762	3,57
ZnO	ZnO	20,04	99,58	1,0000	10,06
K_2CO_3	K_2O	23,05	99,20	1,4671	17,04
CdS	CdS	2,00	97,80	1,0000	1,02
-	-	$\Sigma=102,00$	-	-	$\Sigma=58,17$

Таблица 5 – Расчет шихты для варки стекла PZ-8Ag (на 50 г. стекла)

Сырьевой материал	Оксид	Состав, мас. %	Содержание основного вещества, %	Шихтный множитель	Масса, г
H_3PO_4	P_2O_5	47,58	87,00	1,3803	26,48
ZnO	ZnO	36,60	99,58	1,0000	10,06
AgNO_3	Ag_2O	15,82	99,99	1,4700	1,02
-	-	$\Sigma=102,00$	-	-	$\Sigma=58,17$

Для повышения однородности распределения нитрата серебра в шихте, масса которого зачастую составляла не более 0,1 г., данный компонент предварительно истирался с навеской оксида кремния (массой около 5 г.) в агатовой ступке, после чего полученная смесь перемещалась в керамическую ступку для смешивания с остальными компонентами. Процесс совместного измельчения и перемешивания вводимых реагентов велся в течение 15-20 минут до получения однородного тонкодисперсного порошка (рисунок 25 а).

Первые стадии приготовления шихты фосфатных стекол аналогичны. Сухие компоненты (оксид цинка, нитрат серебра и сульфид кадмия) отвешивались на аналитических весах согласно проведенным расчетам шихты соответствующих стекол и смешивались в керамической ступке до получения однородной смеси.

Ортофосфорная кислота, представляющая собой при обычных условиях маслянистую бесцветную жидкость, отщепивалась отдельно в чистом пластиковом стакане. Далее подготовленная смесь сухих компонентов небольшими порциями добавлялась в ортофосфорную кислоту. Для предотвращения процессов пенообразования, нагрева и цементации смешение сухой части шихты с ортофосфорной кислотой производилось при непрерывном перемешивании смеси с помощью керамической ложки. По окончании данного процесса получившаяся масса оставлялась в закрытой пластиковой таре на несколько часов, что способствовало ее полному затвердеванию. После этого, застывшая смесь легко извлекалась из тары и измельчалась в керамической ступке до порошкообразного состояния (Рисунок 25 б).

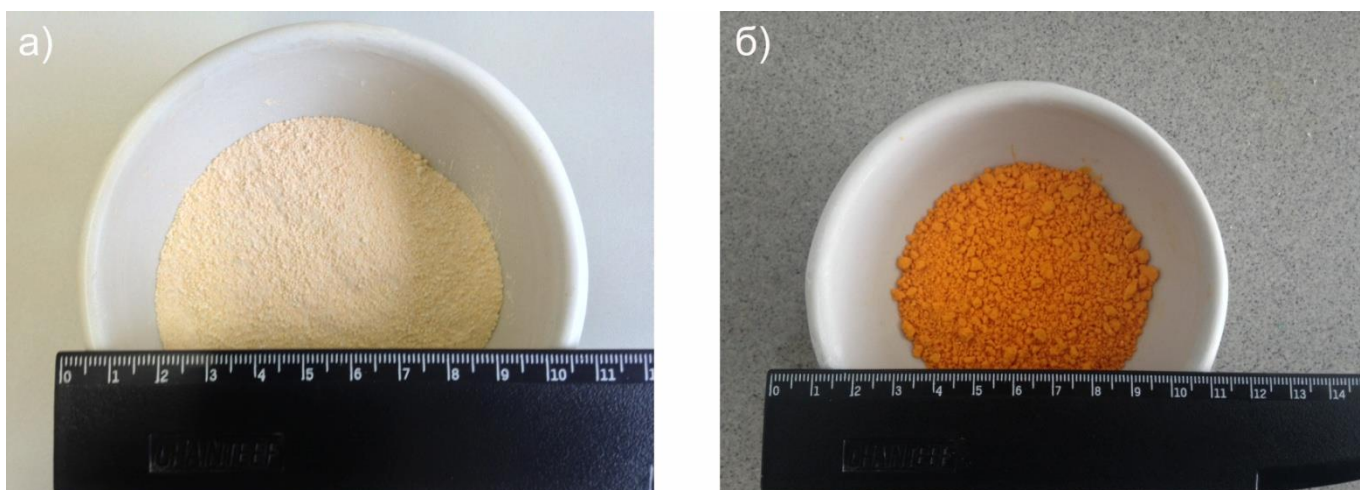


Рисунок 25 - Внешний вид шихты силикатных (а) и фосфатных стекол, содержащих добавки сульфида кадмия

Варка стекол проводилась в лабораторной электрической печи шахтного типа с карбидокремневыми (SiC) нагревателями (исунок 26 а и б). Конструктивные особенности данной печи позволяют осуществлять варки различных стекол в корундовых, кварцевых или платиновых тиглях объемом до 300 мл при температурах до 1500-1550°С с возможностью перемешивания или бурления стекломассы. В качестве стекловаренных сосудов были выбраны корундовые тигли объемом до 100 мл, накрытые крышкой из кварцевого стекла. Регулировка температурно-временного режима варки стекол осуществлялась в автоматическом

режиме с использованием программируемого термоконтроллера, подключенного к термопаре печи. Графическая интерпретация режимов варки изучаемых стекол представлена на рисунке 27.

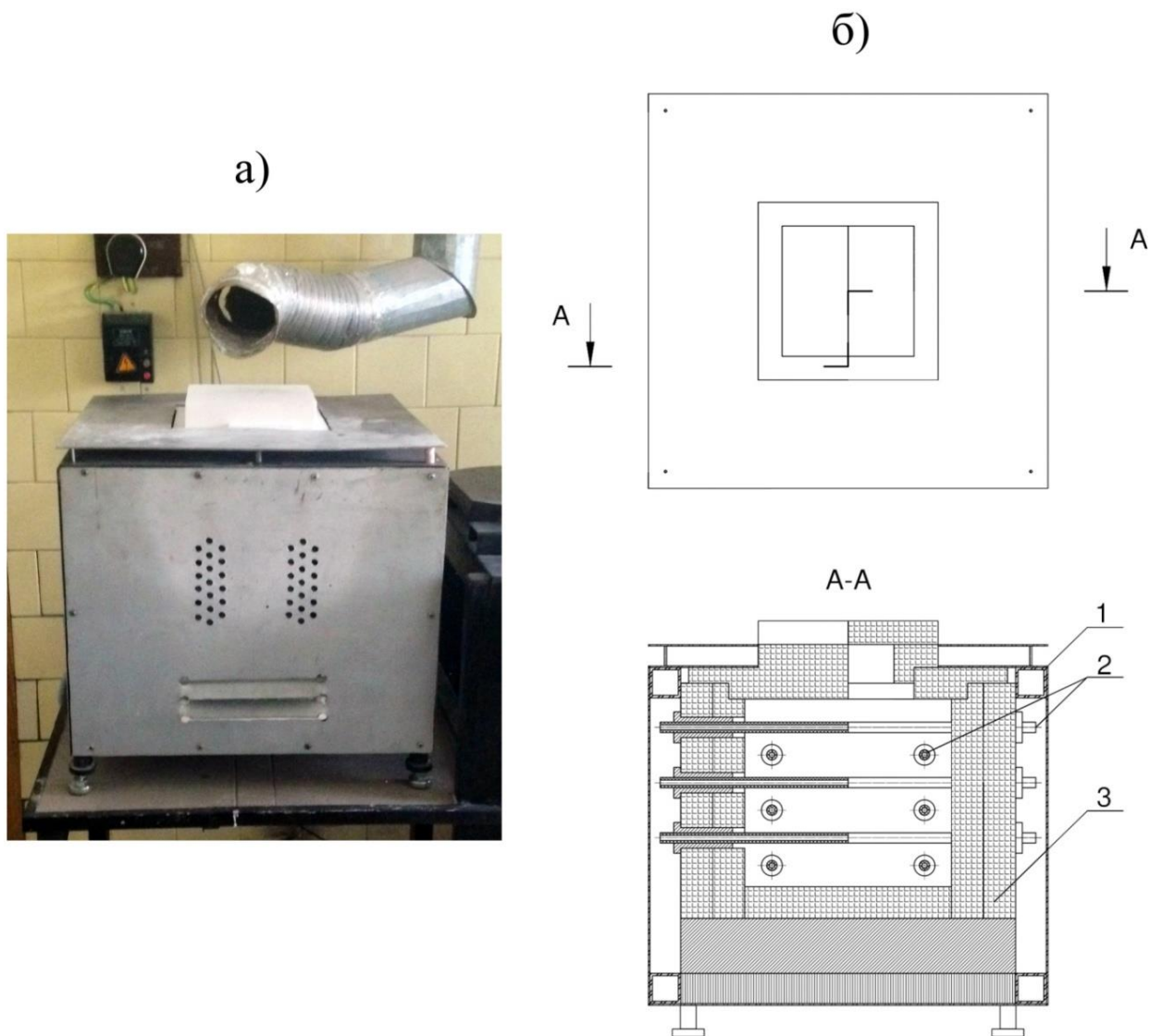


Рисунок 26 – Внешний вид (а) и эскиз (б) лабораторной электрической печи для варки стекол: 1 – корпус печи, 2 – карбидокремниевые нагреватели, 3 – футеровка печи

Перед началом варки пустой тигель, очищенный от пыли или других включений, устанавливался в центре рабочей камеры печи на керамическую подставку, заполненную на 2/3 кварцевым песком. После включения установки температура в печи поднималась до 275°C (для фосфатных стекол) или 1100°C (для силикатных стекол).

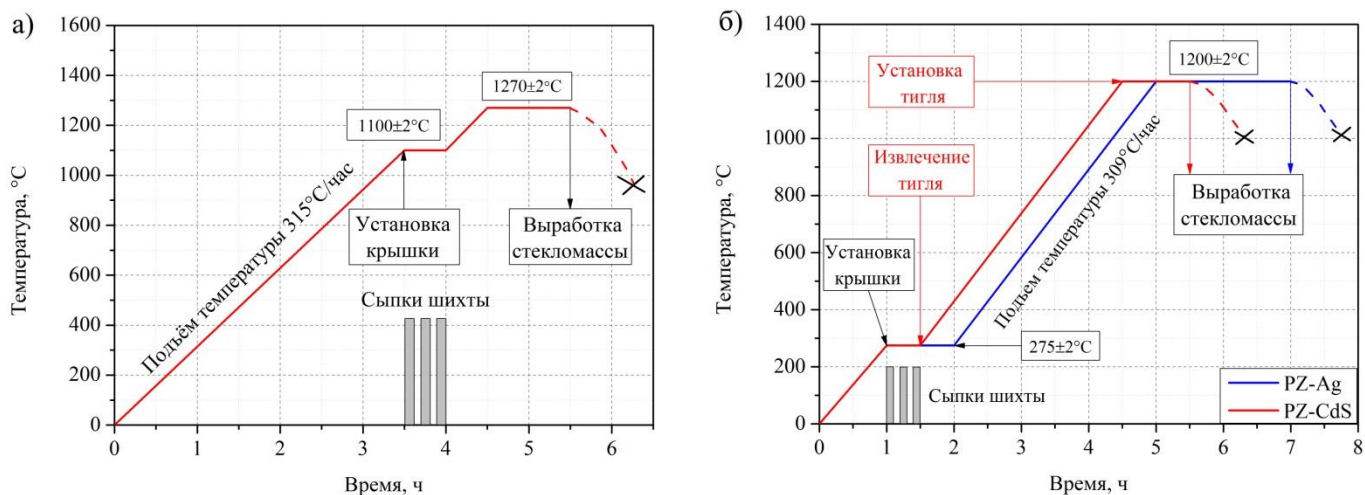


Рисунок 27 – Температурно-временной режим варки силикатных (а) и фосфатных стекл (б)

При достижении данных температур заранее подготовленная шихта стекл загружалась в подогретый тигель крупными порциями, не допуская просыпания материала за пределы стекловаренного сосуда. По окончании сыпок шихты температура в печи поднималась до температуры провара стекл - 1200°C для фосфатных стекл, 1270°C для силикатных стекл. На время подъема температуры тигли с оплавленной шихтой стекл PZ-CdS изымались из печи с целью минимизации улета серы. В остальных случаях подобная операция не производилась. Выдержка стекломассы при данных температурах осуществлялась в течение 1 часа для стекл групп ОС-Ag, ОС-CdS и PZ-CdS, или 2 часов стекл PZ-Ag.

По окончании времени выдержки тигель с расплавом стекла с помощью клещей вынимался из печи, а полученная стекломасса выливалась в подогретую металлическую форму размером 120x80x15 мм. Перед началом процесса варки форма тщательно зачищается от грязи, окалины и остатков стекла от предыдущих варок. После выработки отливка стекла охлаждалась на воздухе в течение 1-2 минут, а затем вместе с металлической формой помещалась в нагретую муфельную печь с целью проведения отжига - операции, необходимой для релаксации термических напряжений в стекле, возникших в результате выработки стекломассы. Отжиг полученных стекл производился при температуре 325°C (для

фосфатных стекол) и 500°C (для силикатных стекол) в течение 4 часов с последующим инерционным охлаждением печи до комнатной температуры. Для проведения дальнейших исследований полученные отливки стекол были подвержены механической обработке для изготовления образцов в виде пластин или порошков.

Необходимо отметить, что варка матричного стекла ОС производилась в соответствии с температурно-временным режимом, представленным на рисунке 27 а. В то же время, для получения более корректных результатов, варка матричного стекла PZ производилась дважды с использованием обоих режимов, представленных на рисунке 27 б.

Распиловка полученных отливок стекол проводилась с помощью отрезного станка, оснащенного алмазным диском. Измельчение стекол до порошкообразного состояния осуществлялось в агатовой ступке. Шлифовка и полировка стекол осуществлялась на шлифовально-полировальных машинах Hitech Europe AP и Allied Multiprep с использованием коммерчески доступных дисков с различной степенью абразивности и водной суспензии тонкодисперсного порошка на основе CeO_2 в качестве полировального агента.

2.2 Термическая обработка образцов синтезированных стекол

С целью установления возможности формирования металлических или полупроводниковых наноразмерных частиц образцы синтезированных стекол были подвержены термической обработке в муфельной печи Nabertherm. Данный тепловой агрегат позволяет проводить программируемую термическую обработку образцов в диапазоне от 30 до 3000°C.

В качестве образцов были использованы тщательно отшлифованные пластины стекол, содержащих добавки серебра или сульфида кадмия, размером до 15x10x3 мм. Перед загрузкой в печь образцы изучаемых стекол укладывались в стандартные керамические лодочки ЛЗ 1 (ГОСТ 9147-80). Установка образцов осуществлялась в разогретую до температуры термообработки рабочую камеру печи на равноудаленном расстоянии от нагревательных элементов. Термообработка

силикатных стекол проводилась в течение 2 часов при температурах 325-600°C для силикатных стекол и 550-700°C для фосфатных стекол. Диапазон температур и длительность обработки были выбраны на основании значений T_g синтезированных стекол. По окончании времени термической обработки образцы стекол в керамических лодочках извлекались из печи с помощью щипцов и оставлялись остывать на воздухе до достижения комнатной температуры.

2.3 Облучение образцов синтезированных стекол импульсами фемтосекундного лазера

Для проведения экспериментов по ФЛМ образцов синтезированных стекол, была сконструирована установка на базе фемтосекундного лазера Pharos SP (Light Conversion Ltd.), технические характеристики которого представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Технические характеристики фемтосекундного лазера Pharos SP

Средняя выходная мощность	6 Вт
Длина волны излучения	1030±2 нм
Диапазон изменения длительности лазерных импульсов	~180 фс-10 пс
Диапазон изменения частоты следования лазерных импульсов	1 кГц-1 МГц
Диапазон изменения энергии лазерных импульсов	до 0,8 мДж
Качество пучка	TEM ₀₀ , M ² <1,3
Поляризация лазерного пучка	Линейная, горизонтальная

Используемая лазерная система построена на стандартном принципе чирпированного усиления импульсов с использованием модулей осциллятора, регенеративного усилителя на основе кристаллов KGW:Yb и компрессора/расширителя лазерных импульсов. Накачка среды усилителя осуществляется с помощью двух модулей твердотельных диодов. Наличие двух ячеек Поккельса в лазерной системе позволяет генерировать лазерное излучение с заданным количеством и частотой следования импульсов. Конструктивным

преимуществом используемого в данной работе источника лазерного излучения является расположение всех модулей лазерной системы внутри прочного и термостабилизированного металлического корпуса, что обеспечивает устойчивость функционирования лазера к изменениям внешних условий работы.

Внешний вид и схема установки для лазерного модифицирования образцов стекол приведена на рисунке 28. Генерируемое лазером излучение с заданными параметрами (частота следования, длительность, энергия и число импульсов) проходило через систему отражающих диэлектрических зеркал и ослабитель мощности, предназначенных для регулировки направления распространения и мощности лазерного пучка, соответственно, и фокусировалось вглубь образца с помощью объективов Olympus LCPLN20XIR (числовая апертура $N.A. = 0.45$) и Olympus LCPLN50XIR ($N.A. = 0.65$).

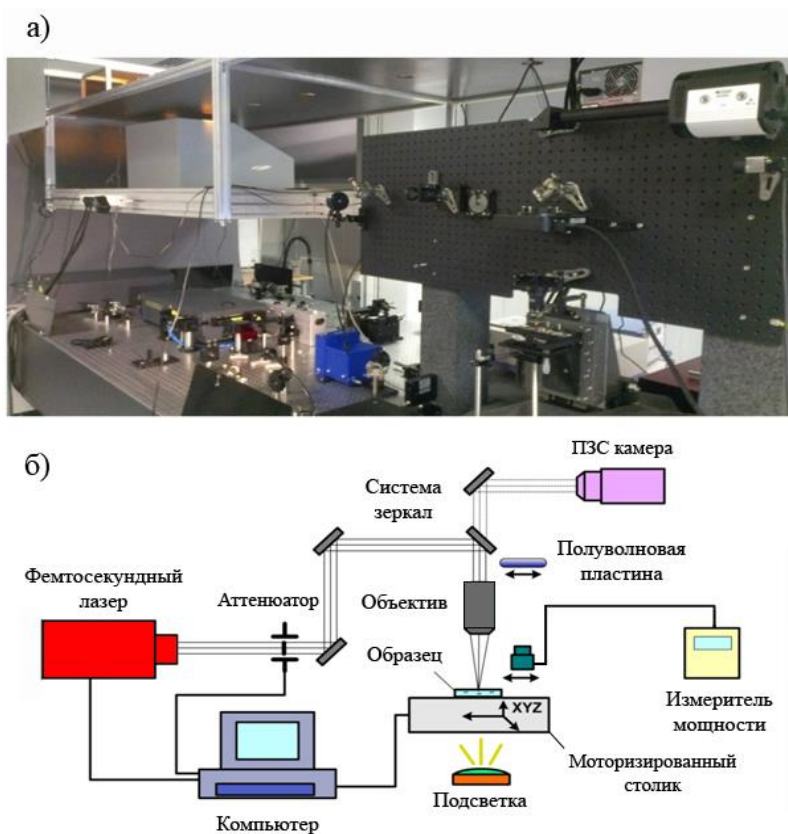


Рисунок 28 – Установка для проведения экспериментов по ФЛМ образцов стекол:
а – внешний вид, б – оптическая схема

Облучаемые образцы стекла, представляющие собой плоскопараллельные полированные пластины размером до 15x10x1,5 мм или штабики размером не более 15x3x3 мм, устанавливались на трехкоординатном моторизованном столике Aerotech ABL100 на воздушной подушке, движение которого осуществлялось в соответствии с заданным алгоритмом в программе SCA Professional. Регулировка поляризации лазерного пучка осуществлялась с помощью полуволновой пластины, закрепленной в моторизованном держателе с программируемым вращением. Визуальный контроль над процессом лазерного модифицирования образцов стекол осуществлялся с помощью 14-битной камеры «Retiga» с высоким разрешением. Определение энергии и длительности импульсов лазерного излучения осуществлялось с помощью измерителя мощности OPHIR Pulsar 2 с измерительной головкой Ophir 12A-P и автокоррелятора APE PulseCheck 50, соответственно. Перед началом экспериментов по ФЛМ производилась юстировка положения отражающих зеркал и фокусирующего объектива (с использованием анализатора профиля лазерного пучка Ophir Spiricon SP620U, лепестковых диафрагм и визуализаторов лазерного излучения), а также очистка поверхности образцов стекол от следов пыли, грязи и отпечатков пальцев во избежание нежелательных искажений лазерного излучения пучка.

2.4 Методы исследования структуры и свойств синтезированных стекол и лазерно-индуцированных микроструктур

2.4.1 Измерение плотности стекол

Определение плотности изучаемых стекол осуществлялось методом гидростатического взвешивания на аналитических платформенных весах Sartorius GC803S-0CE. Масса образцов измерялась поочередно в воздушной среде и в дистиллированной воде. Температура дистиллированной воды определялась с помощью ртутного термометра. Расчет плотности стекол производился по формуле (22):

$$\rho = \frac{W(a) \cdot [\rho(fl) - \rho(a)]}{0.99983 \cdot G} + \rho(a), \quad (22)$$

где ρ - плотность образца, $W(a)$ - масса образца на воздухе, $\rho(fl)$ - плотность дистиллированной воды при температуре проведения измерений, $\rho(a)$ - плотность воздуха при нормальных условиях, G - выталкивающая сила. Итоговое значение плотности стекол определялось как среднее из результатов трех измерений.

2.4.2 Дифференциально-сканирующая калориметрия

Метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) является одним из наиболее чувствительных способов изучения физико-химических процессов, происходящих в объеме или поверхности стекол при их нагревании. Данный метод позволяет зарегистрировать такие явления как переход стекла из твердого в вязкопластичное состояние, объемная или поверхностная кристаллизация, фазовое разделение, а также плавление стекла или его отдельных фаз. В данной работе метод ДСК применялся для определения T_g синтезированных стекол и установления зависимости данной величины от концентрации введенных допантов.

Термические характеристики силикатных и фосфатных стекол, допированных серебром или сульфидом кадмия, были исследованы с помощью прибора синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F3 Jupiter, который позволяет проводить измерения массы и термических эффектов различных материалов в температурном диапазоне от - 150 до 2400°C. В качестве образцов использовались шлифованные пластины стекол округлой формы диаметром 3-4 мм, толщиной ~0,5 мм и массой 10-15 мг, которые перед началом измерений помещались в платиновый тигель, расположенный на корундовой трубке-подставке прибора. Исследования проводились в режиме равномерного подъема температуры со скоростью 10°C/мин в температурном диапазоне 250-1000°C. Определение характеристических температур осуществлялось посредством программного обеспечения прибора.

2.5.3 Рентгенофазовый анализ

Использование дифракционных методов исследования позволяет получить информацию о фазовом составе, степени аморфизации, сингонии, пространственной группе симметрии, параметрах элементарной ячейки, а также размерах кристаллических твердых веществ. Метод рентгенофазового анализа (РФА) подразумевает облучение изучаемого материала рентгеновскими лучами с длиной волны 10^{-2} - 1 нм, образующихся при бомбардировке металлической мишени электронами высоких энергий. Данный способ широко применяется для исследования структуры стекол и кристаллических включений, образующихся в их объеме или на поверхности. Изучение синтезированных стекол методом качественного РФА производилось с использованием дифрактометра Brucker D2 Phaser (линия CuK_α , никелевый фильтр). Измерения проводились при нормальных условиях в диапазоне углов $2\theta = 10$ -60 град. при скорости вращения детектора 1/4 град./мин. Съемка дифрактограмм производилась с порошков стекол дисперсностью 40-50 мкм, полученных путем тщательного измельчения объемного образца или его поверхностного слоя. Определение кристаллических фаз осуществлялась путем сопоставления относительных интенсивностей Брэгговских отражений и соответствующих им межплоскостных расстояний (d_{hkl}) на полученных рентгенограммах стекол с данными электронной картотеки JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

2.5.4 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Изучение структурных особенностей объемных стекол и лазерно-индуцированных микроструктур методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) производилось с использованием зондовой нанолаборатории «ИНТЕГРА Спектра» (рисунок 29), конструкция которой совмещает атомно-силовой микроскоп и конфокальный микроспектрометр.

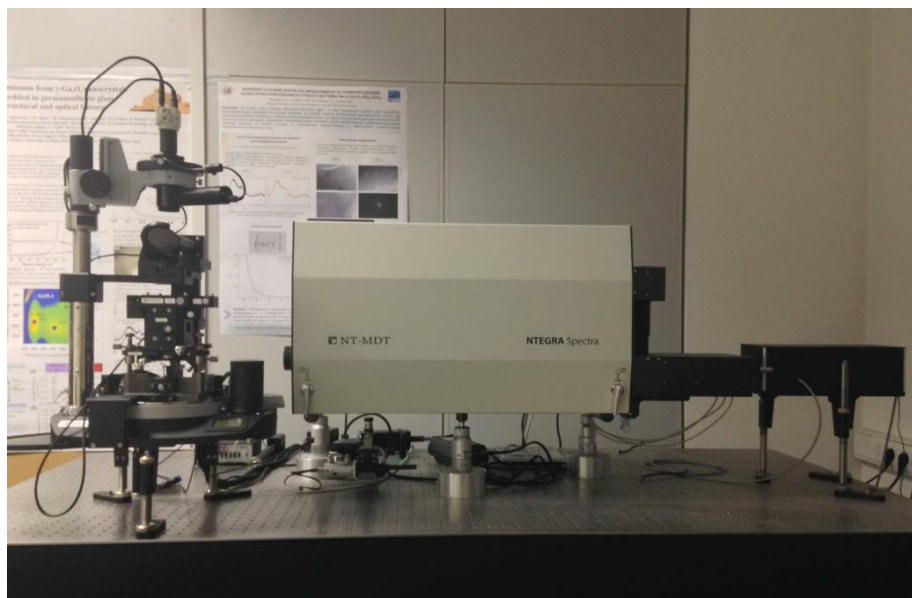


Рисунок 29 – Внешний вид зондовой нанолaborатории «ИНТЕГРА Спектра»

Возбуждение спектров КР осуществлялось за счет излучения аргонового лазера на длинах волн 488 и 514 нм, которое фокусировалось в пятно размером около 1,1 мкм с помощью объектива Mitutoyo M Plan APO50X (N.A.=0.55). Фокусировка лазерного пучка обеспечивала возможность съемки спектров КР с микрометровых участков исследуемых стекол, в том числе с областей, модифицированных жестко сфокусированным излучением фемтосекундного лазера. Регистрация рассеянного света осуществлялась с помощью ПЗС-камеры, охлаждаемой перед началом исследований до температуры -60°C . Имеющийся набор дифракционных решеток позволял осуществлять исследование в спектральном диапазоне $150\text{-}2400\text{ см}^{-1}$. Запись спектров КР велась с полированных образцов стекол в виде тонких пластин или штабиков.

2.5.5 Оптическая микроскопия

Метод оптической микроскопии является универсальным способом для визуализации и изучения объектов микронного размера в объеме или на поверхности стекол и стеклообразных материалов, в том числе модификаций, возникших в результате воздействия сфокусированного пучка фемтосекундного лазера. Изучение объемных микроструктур, сформированных в объеме синтезированных силикатных и фосфатных стекол, содержащих серебро или

сульфид кадмия, осуществлялось с помощью оптического микроскопа Olympus BX51, оснащенного ПЗС камерой DP73, позволяющей получать цветные изображения высокого разрешения (рисунок 30 а). Оптические снимки микроструктур были получены в режимах проходящего света и люминесценции.

В качестве источника света в данном микроскопе выступает галогеновая лампа, свечение которой собирается конденсором и попадает на образец стекла. Для получения оптических снимков в режиме люминесценции микроскоп оборудован ртутной лампой и шестипозиционной люминесцентной турелью, содержащей набор люминесцентных кубов, каждый из которых состоит из трех основных элементов - возбуждающего и запирающего интерференционных фильтров и дихроичного зеркала (рисунки 30 б и в).

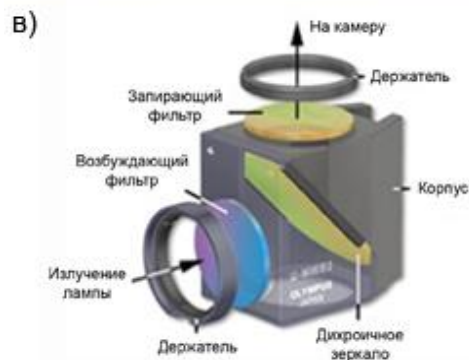
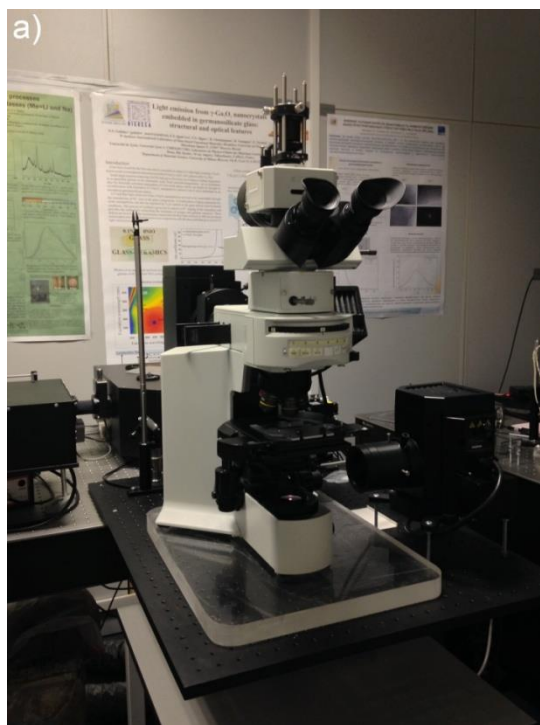


Рисунок 30 – Оптический микроскоп Olympus BX51: а – внешний вид, б, в – внешний вид и схема устройства люминесцентного куба

Для достижения наилучших результатов область пропускания возбуждающих фильтров должна совпадать с интенсивной полосой свечения ртутной лампы. Пршедший через возбуждающий фильтр свет попадает на дихроичное зеркало, отражается от него под углом $\sim 90^\circ$ и, проходя через линзы объектива, попадает на образец, возбуждая в его объеме люминесценцию. Свечение образца собирается

линзами объектива, проходит через дихроичное зеркало и попадает на барьерный фильтр, который не пропускает излучение на длинах волн возбуждения люминесценции. Прошедший через барьерный фильтр свет поступает на окуляры микроскопа или ПЗС камеру. Для изучения люминесценции сформированных микроструктур были использованы стандартные люминесцентные кубы U-MWU2 и U-MNV2.

Визуализация и съемка оптических изображений, а также калибровка ПЗС камеры микроскопа осуществлялась с помощью программного обеспечения Olympus Stream Motion. Обработка полученных изображений с целью установления отношения сигнал/шум (ОСШ) люминесценции микроструктур производилась в программе ImageJ.

2.5.6. Исследование спектрально-люминесцентных свойств

Оптическая абсорбционная и люминесцентная спектроскопия являются одними из основных способов исследования стекол, допированных благородными металлами или полупроводниковыми соединениями. Получаемые спектральные кривые несут подробную информацию о влиянии размера нанокластеров и наночастиц на их энергетическое строение и, как следствие, на характеристики оптических переходов, возникающих в результате поглощения фотонов падающего света.

Спектры оптического поглощения образцов синтезированных стекол были получены с помощью спектрометра Shimadzu UV-3600. Преимуществом использования данного прибора является двухлучевая оптическая схема с двойным монохроматором, что позволяет повысить точность измерений и сократить длительность регистрации спектров. Спектральный диапазон съемки спектрометра находится в области 185-3300 нм, спектральное разрешение - 1 нм. Запись спектров поглощения велась с плоскопараллельных полированных образцов исходных и термообработанных стекол в спектральном диапазоне 200-800 нм.

Регистрация спектров люминесценции стекол осуществлялась с помощью спектрально-аналитического комплекса на базе монохроматора/спектрографа

SOLAR MS3504i (SOL Instruments), обладающего ассиметричной оптической схемой Черни-Тернера с компенсацией астигматизма. Измерения производились при комнатной температуре в спектральном диапазоне 300-800 нм при возбуждении на длинах волн 260 и 365 нм. В качестве исследуемых образцов были взяты полированные пластины исходных и термообработанных силикатных и фосфатных стекол, используемых ранее для снятия спектров поглощения.

Измерение спектрально-люминесцентных характеристик модифицированных фемтосекундным лазерным пучком областей стекол производилось с помощью оптического микроскопа Olympus BX51, соединенного с монохроматором/спектрографом SOLAR MS3504i с помощью кварцевого волокна и спектрофотометра Shimadzu UV-3600. Запись спектров поглощения производилась в диапазоне 400-700 нм. Для возбуждения и регистрации люминесценции микрообластей был использован люминесцентный куб U-MWU2.

2.5.7 Оптическая поляризационная микроскопия

Метод оптической поляризационной микроскопии был использован для установления и количественного анализа поляризационно-зависимого двулучепреломления в сформированных микроструктурах. Данные исследования были проведены с использованием оптического микроскопа Olympus BX61, оборудованного системой анализа двулучепреломления CRi Abrio Microbirefringence (рисунок 31), позволяющей проводить количественные измерения фазового сдвига и ориентации медленной оси двулучепреломления с точностью ± 2 нм и $\pm 2^\circ$, соответственно.

Неполяризованный свет галогеновой лампы проходит через круговой поляризатор, совмещенный с интерференционным фильтром (546 нм). Результирующий монохроматический поток света с круговой поляризацией фокусируется конденсором микроскопа на образец.

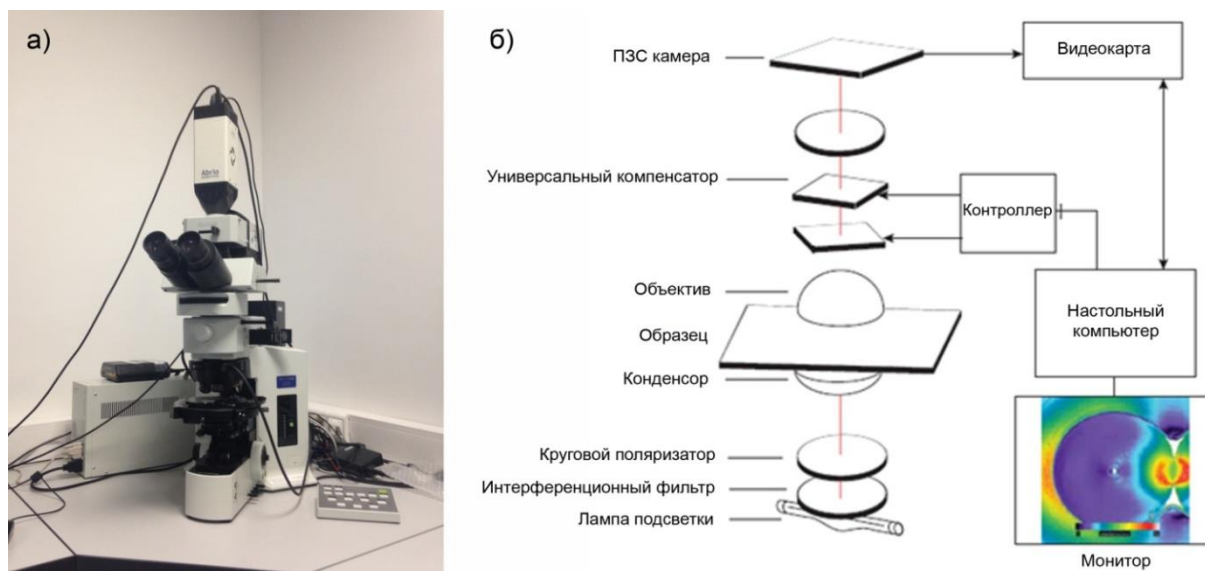


Рисунок 31 – Внешний вид и упрощенная оптическая схема микроскопа Olympus BX61, оснащенного системой микроанализа двулучепреломления

Прошедший через толщу образца стекла свет собирается объективом микроскопа и попадает на ПЗС камеру через универсальный компенсатор, состоящий из двух жидкокристаллических пластин, расположенных по отношению друг к другу под углом 45° . Вращение данных пластин создает однородную фазовую задержку, регулируемую с помощью контроллера, подключенного к компьютеру. Полученный ПЗС камерой сигнал обрабатывается программным обеспечением микроанализатора, что дает возможность визуализации и количественного измерения параметров двулучепреломления в каждом пикселе изображения, выведенного на экран монитора [153].

2.5.8 Электронная микроскопия

Методы просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей (СЭМ) электронной микроскопии являются продуктивными способами для идентификации различных микро- и наноразмерных структур, сформировавшихся в объеме оптически прозрачных стекол в результате термической или лазерной обработки. Подготовка образцов для проведения исследований с использованием данных методов производилась следующим образом. Сначала в объеме плоскопараллельной пластины стекла на глубине ~ 150 мкм производилась запись набора микроструктур

при одинаковых параметрах лазерного пучка – энергии, длительности, частоты следования, количества импульсов и поляризации лазерного пучка. Полученный массив модификаций выводился на поверхность образца путем тонкой шлифовки и полировки. Изучение сформированных микроструктур методом СЭМ производилось с помощью растрового электронно-ионного микроскопа Helios Nanolab 600I (FEI) при ускоряющем напряжении 15кВ. Для исследования лазерно-индуцированных микроструктур методом ПЭМ была использована установка Titan 80-300 S/TEM (FEI), объединяющую в своей конструкции просвечивающий электронный микроскоп и ионную пушку. Последняя фокусируется в область стекла с записанной микроструктурой и производит вырезание образца в форме пластины толщиной ~50-60 нм, пригодного для исследований методом ПЭМ. Исследования проводились при ускоряющем напряжении 300 кВ и использовании детектора светлого поля и кольцевого детектора темного поля. Данная установка была также использована для изучения локального элементного анализа микрообластей методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС).

3 Результаты исследований и их анализ

3.1 Характеристика синтезированных оксидных стекол, содержащих добавки серебра или сульфида кадмия

Обязательным условием применимости метода ФЛМ является выполнение высоких требований к качеству облучаемых стекол, которые должны отличаться высокой прозрачностью, однородностью химического состава, а также отсутствием крупных пузырей, свилей и кристаллических включений. Решение технологических задач, направленных на получение оптически прозрачного и однородного материала, характеристики которого соответствуют вышеперечисленным условиям, является залогом получения добротных и стабильных характеристик микроструктур, образуемых при воздействии сфокусированного пучка фемтосекундного лазера. По этой причине большое внимание в данной работе было уделено разработке технологических принципов получения изучаемых стекол, включающих в себя подбор состава, сырьевых компонентов, а также температурно-временных условий варки и отжига, которые смогли бы обеспечить получение материала оптического качества в лабораторных условиях.

Проведение серий лабораторных варок с использованием методики, подробно описанной в главе 2.1, позволило добиться получения отливок силикатных и фосфатных стекол, содержащих добавки оксида серебра или сульфида кадмия, которые характеризовались высокой прозрачностью и отсутствием кристаллических включений. Исключениями из наблюдаемой тенденции стали стекла с высоким содержанием серебра - ОС-1Ag, PZ-24Ag и PZ-32Ag, отливки которых были окрашены в слабо желтый или желто-коричневый цвет и обладали низким светопропусканием ввиду интенсивного глушения. Начало кристаллизации стекол PZ-24Ag и PZ-32Ag происходило на стадии выработки стекломассы в подогретую металлическую форму, тогда как для стекла ОС-1Ag образование кристаллов, по всей видимости, происходило при охлаждении до температур отжига. Наличие слабозаметной желтой окраски, не приводящей к потере прозрачности стекол, было обнаружено у составов ОС-4CdS и PZ-16Ag. Подобное наблюдение говорит о

достаточно высоком содержании введенных допантов, благодаря чему образование наноразмерных частиц сульфида кадмия или серебра происходит уже на стадии отжига данных стекол. Внешний вид нескольких отливок стекол, полученных путем варки и последующим отжигом, представлен на рисунке 32.

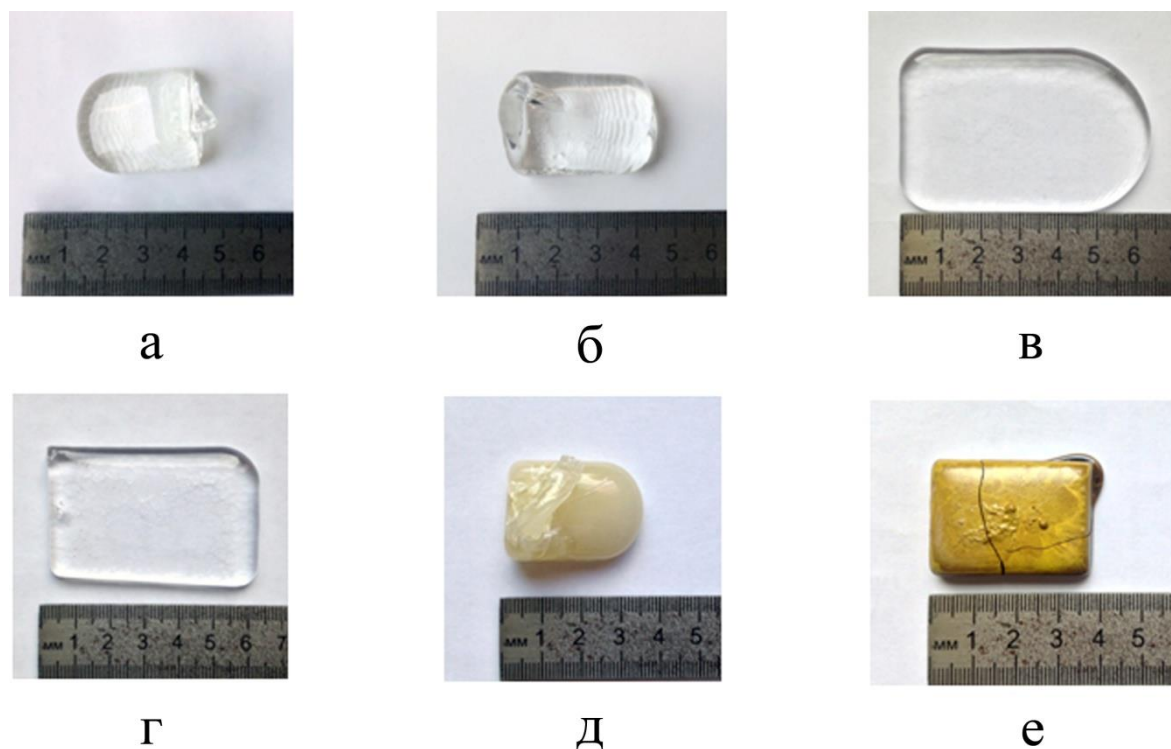


Рисунок 32 – Изображения полученных стекол ОС-0.1Ag (а), ОС-0.5CdS (б), PZ-4Ag (в), PZ-1CdS (г), ОС-1Ag (д), PZ-32Ag (е)

Исследование порошков прозрачных стекол методом качественного РФА показало их полную рентгеноаморфность и отсутствие признаков ликвационных процессов (рисунок 33 а). В свою очередь, рентгенограммы глушенного стекла (рисунок 33 б) могли содержать как рентгеноаморфное гало (для стекла ОС-1Ag), так и значительного числа полос, соответствующих кристаллическим включениям (у стекол PZ-24Ag и PZ-32Ag). Отсутствие признаков кристаллических фаз в первом случае, очевидно, вызвано крайне малым размером кристаллитов, образование которых приводит к окрашиванию и глушению стекла. Обработка полученных дифрактограмм стекол PZ-24Ag и PZ-32Ag с использованием электронной базы данных JCPDS позволила идентифицировать основные кристаллические фазы - фосфат серебра $Ag_3(PO_4)$ и дифосфат цинка $Zn_2P_2O_7$.

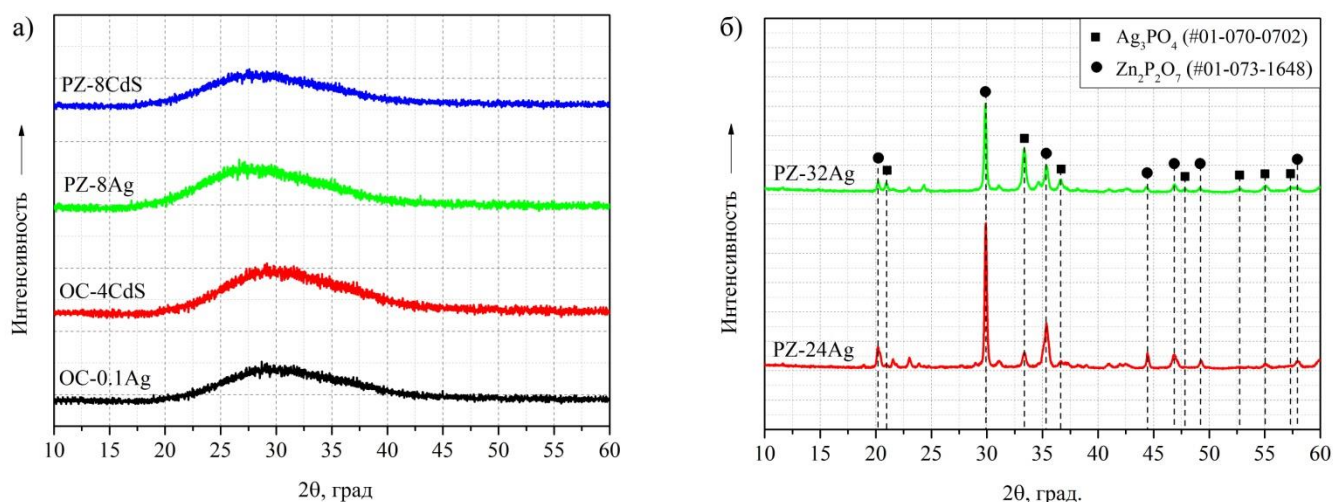


Рисунок 33 – Рентгенограммы прозрачных (а) и глушенных (б) стекол

Исследование полученных отливок стекла с помощью оптического микроскопа, позволило выявить повышенное по сравнению с остальными стеклами количество мелких пузырей в стеклах серии ОС-Ag. Причинами образования данных дефектов могли стать недостаточно высокие температуры варки стекол, использование крышки, препятствующей удалению газов из расплавленной стекломассы, а также отсутствие осветлителей в составе стекла. Значительно меньшее количество мелкого пузыря в схожих по составу стеклах серии ОС-CdS можно объяснить наличием в их составе серы, которая, согласно работе [154], может выступать в качестве осветлителя стекломассы.

Оценка массового выхода стекломассы, осуществляемая путем взвешивания отливок стекол и стекловаренных сосудов до и после проведения варки каждого стекла, позволила выявить положительный эффект от использования кварцевой крышки в процессе варки. Результаты измерений и последующих расчетов показали, что наибольшая эффективность данного приема была достигнута при варке фосфатных стекол, для которых установка крышки на тигель обеспечила повышение суммарного выхода по массе на 20-25% в условиях неизменности температурно-временных условий синтеза. Для силикатных стекол увеличение суммарного выхода составляло не более 5%, что можно объяснить меньшим содержанием компонентов стекол, обладающих пониженной стойкостью к улетучиванию при высоких температурах.

Приведенные выше наблюдения позволяют сделать вывод о том, что для проведения последующих исследований, связанных с изучением оптических и структурных характеристик стекол, а также осуществлением экспериментов по ФЛМ целесообразно использование образцов всех синтезированных силикатных и фосфатных стекол, кроме составов ОС-0.1Ag, PZ-24Ag и PZ-32Ag по причине их крайне низкой прозрачности.

3.2 Спектрально-люминесцентные свойства и структура силикатных и фосфатных стекол, допированных серебром или сульфидом кадмия

Изучение физико-химических свойств полученных стекол является крайне значимым этапом данной работы. Проведение подобных исследований обусловлено необходимостью полного понимания совокупности процессов, возникающих при формировании и росте в изучаемых стеклообразующих системах наноразмерных частиц серебра или сульфида кадмия. Выявленные в ходе данных экспериментов закономерности являются весьма ценной информацией, которая может быть использована для определения природы явлений, возникающих при воздействии фемтосекундного лазерного пучка на синтезированные стекла.

3.2.1 Установление влияния содержания введенных добавок на свойства синтезированных стекол

Плотность образцов синтезированных стекол была измерена с применением метода гидростатического взвешивания согласно методике описанной в главе 2.4.1. Полученные результаты измерений демонстрируют достаточно слабую зависимость плотности силикатных стекол от концентрации введенных добавок (рисунок 34 а и б). Максимальная разность между значениями плотности матричных (т.е. не содержащих добавок серебра или сульфида кадмия) и допированных стекол составляет не более $0,03 \text{ г/см}^3$. В случае цинкофосфатных стекол наблюдается более интенсивный рост плотности при возрастании содержания добавок Ag_2O или CdS . Так, увеличение содержания Ag_2O в составе стекол с 0 до 16 мол.% приводило к

росту плотности стекол на $0,93 \text{ г/см}^3$, а изменение содержания CdS с 0 до 8 мол.% способствовало повышению их плотности на $0,28 \text{ г/см}^3$ (рисунок 34 в и г).

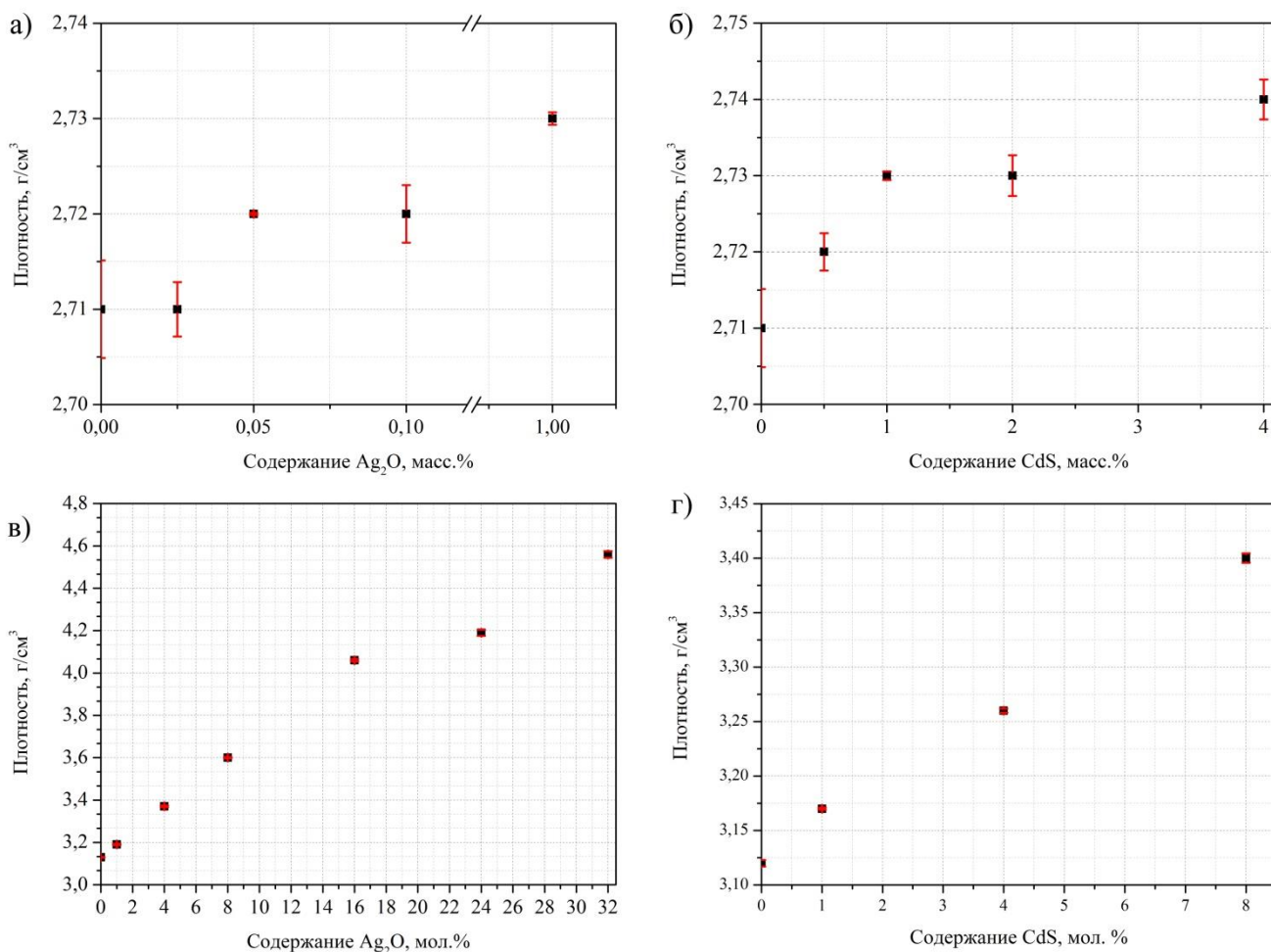


Рисунок 34 – Зависимости плотности образцов синтезированных стекол составов ОС-Ag (а), ОС-CdS (б), PZ-Ag (в), PZ-CdS (г) от содержания оксида серебра или сульфида кадмия

Схожие тенденции были отмечены при анализе кривых ДСК синтезированных оксидных стекол. Рисунок 35 наглядно демонстрирует, что возрастание содержания оксида серебра способствует уменьшению температуры стеклования, тогда как допирование стекол сульфидом кадмия ведет к противоположному эффекту. Обработка полученных результатов показала, что изменение концентрации вводимых в состав стекол ОС-Ag, ОС-CdS и PZ-CdS допантов приводит к относительно слабому изменению температуры T_g . Максимальное изменение данной величины для вышеуказанных серий стекол не превышало $3-5^\circ\text{C}$, что близко к величине погрешности измерений используемого калориметра. Наиболее

интенсивное изменение величины T_g было характерно цинкофосфатным стеклам серии PZ-Ag, в которых возрастание содержания серебра до 16 мол.% приводило к изменению температуры T_g на $74 \pm 2^\circ\text{C}$.

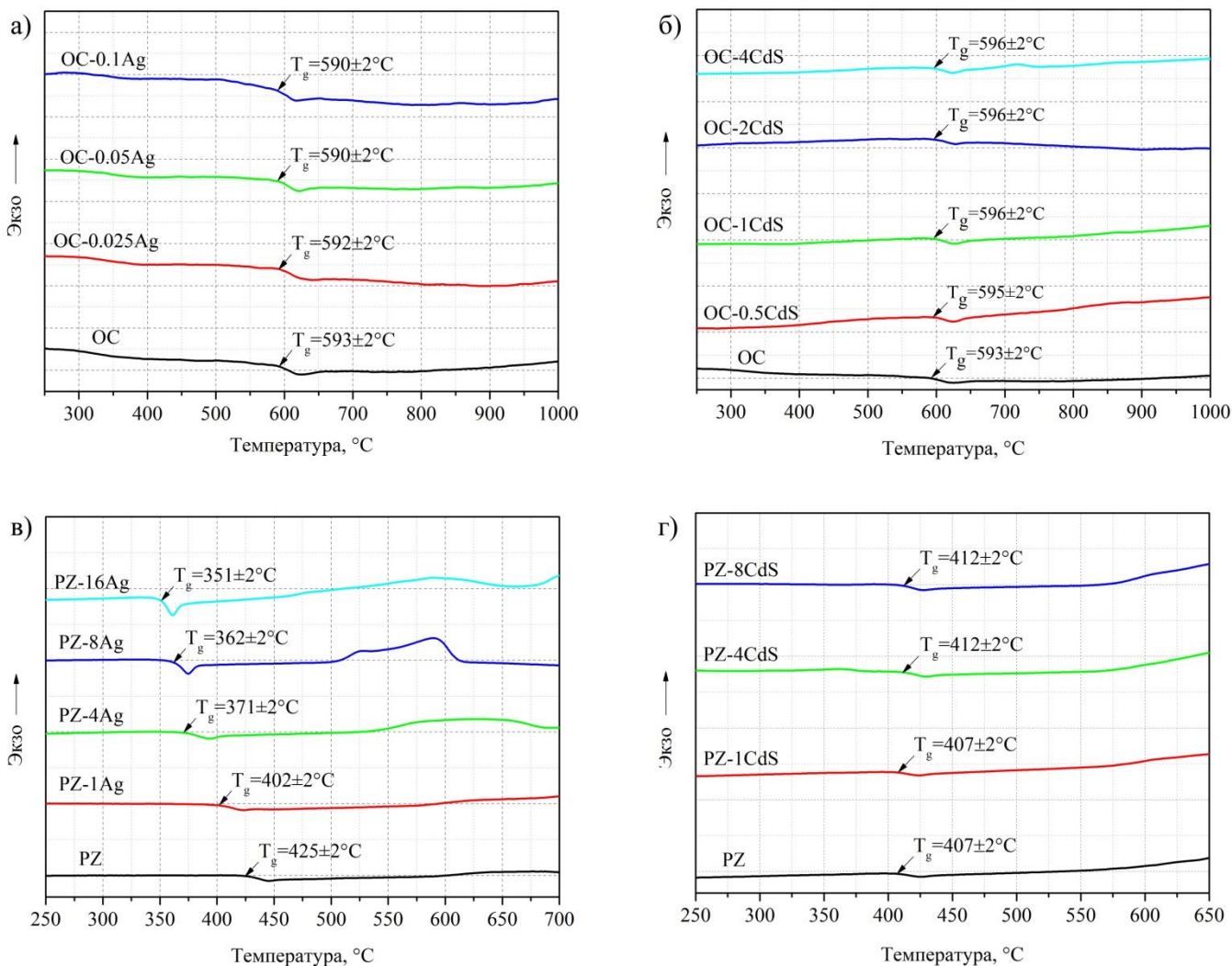


Рисунок 35 – Кривые ДСК стекол составов OC-Ag (а), OC-CdS (б), PZ-Ag (в), PZ-CdS (г) с различным содержанием добавок серебра или сульфида кадмия

Описанные изменения плотности и температуры стеклования связаны с трансформациями в структуре изучаемых стекол, которые происходят при введении в их состав добавок серебра или сульфида кадмия. На рисунках 36 а и б представлены спектры КР образцов силикатных стекол OC-Ag и OC-CdS, которые демонстрируют неизменность или крайне слабую степень изменений в их структуре независимо от содержания введенных добавок. Установление данной закономерности позволяет сделать предположение о том, что ионы вводимых

добавок преимущественно заполняют полости в пространственной сетке стекол, практически не влияя на ее степень связанности. По этой причине введение серебра или сульфида кадмия в состав стекол приводит к возрастанию их плотности и практически не влияет на температуру T_g . Обратная картина наблюдалась на спектрах КР образцов цинкофосфатных стекол. Из рисунков 36 в и г видно, что введение добавок серебра или сульфида кадмия способствует уменьшению расстояния между полосами в областях 710-752 и 1058-1200 см^{-1} , соответствующих симметричным колебаниям связей P-O-P [148, 149] и O-P-O [156, 157]. Из литературы известно, что наблюдаемые трансформации на спектрах КР говорят о деполимеризации структурной сетки фосфатных стекол [158]. Особо интенсивное сужение расстояния между данными полосами характерно стеклам PZ-Ag, для которых увеличения содержания оксида серебра в стеклах свыше 4 мол.% приводит к замещению метафосфатных структурных единиц Q^2 с двумя мостиковыми кислородами на пирофосфатные Q^1 с одним мостиковым кислородом. Подобная тенденция к снижению степени связанности структурной сетки цинкофосфатных стекол с возрастанием содержания серебра во многом объясняет высокую склонность к кристаллизации стекол составов PZ-24Ag и PZ-32Ag. В свою очередь процесс деполимеризации цинкофосфатного каркаса стекол PZ-CdS идет менее активно и не приводит к образованию значительного числа терминальных структурных единиц Q^1 . Наблюдаемые изменения в структуре стекол находятся в соответствии с полученными ранее результатами измерений плотности и T_g стекол. По всей видимости, ионы серебра принимают активное участие в деполимеризации сетки стекол, инициируя значительное снижение T_g и возрастание плотности фосфатных стекол. Введенный в состав цинкофосфатных стекол сульфид кадмия, в свою очередь, способствует значительно меньшему уровню изменений в структурном каркасе стекол, малому изменению T_g стекол и возрастанию их плотности. В этом отношении нельзя не отметить более высокие значения плотности стекол PZ-Ag при одинаковом мольном содержании серебра и сульфида кадмия в цинкофосфатных стеклах, что вызвано не только изменениями в их структуре, но и более высокой молярной массой вводимого оксида серебра.

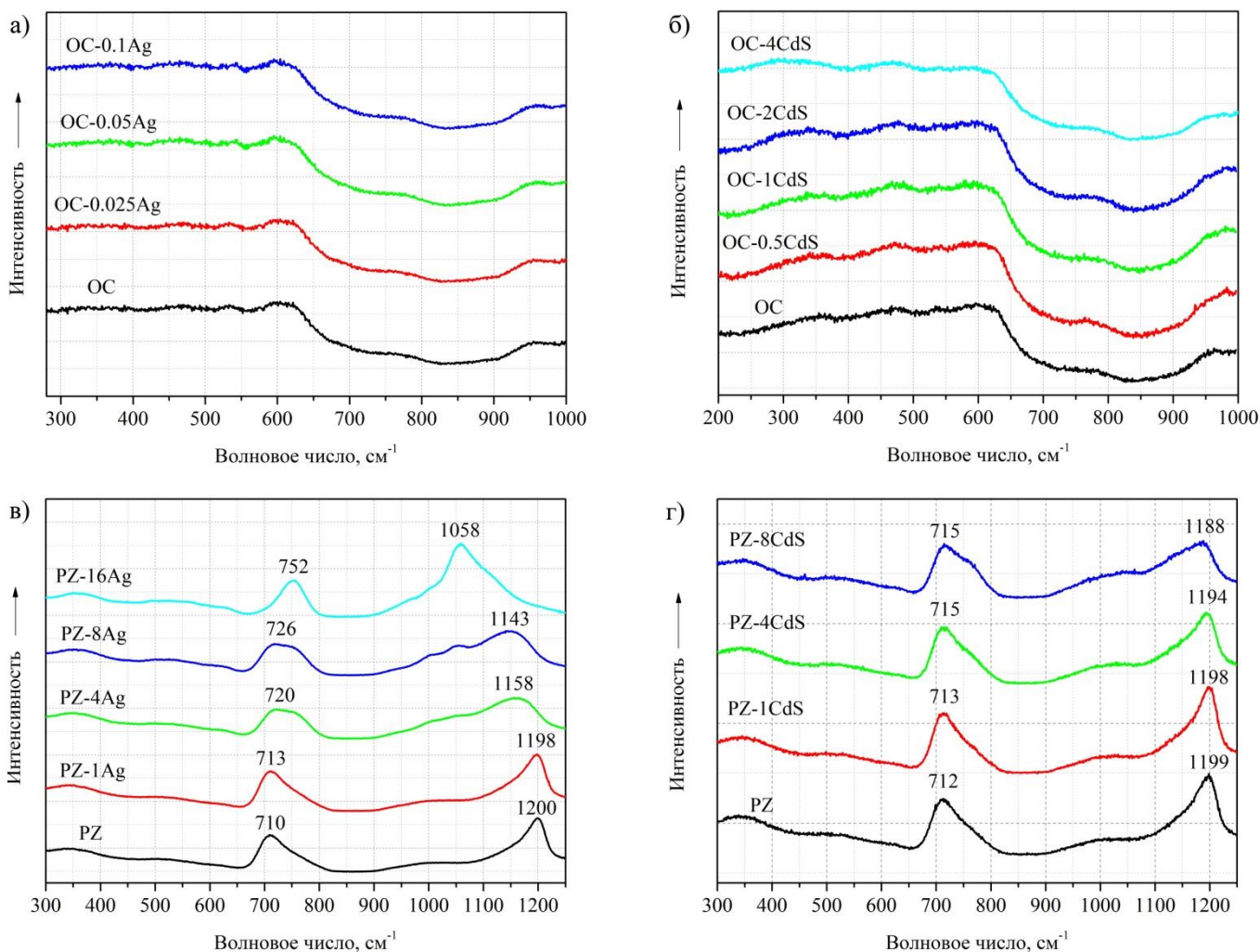


Рисунок 36 – Спектры КР образцов исходных стекол составов ОС-Ag (а), ОС-CdS (б), PZ-Ag (в), PZ-CdS (г)

Изучение оптических характеристик синтезированных стекол проводилось с использованием методов оптической и люминесцентной спектроскопии. Спектры поглощения, полученные для изучаемых стекол, представлены на рисунке 37. Для стеклов ОС-Ag с различным содержанием серебра (рисунок 37 а) можно наблюдать отсутствие изменений на спектральных кривых. Наличие полосы ППР наночастиц серебра при этом также не зафиксировано. Подобная картина может быть вызвана достаточно малым содержанием допанта в синтезированных стеклах, что является лимитирующим фактором для протекания процессов формирования нанокластеров серебра в процессе отжига при выбранном температурно-временном режиме. Напротив, увеличение содержания оксида серебра и сульфида кадмия в стеклах ОС-CdS, PZ-Ag и PZ-CdS (рисунки 37 б-г) приводит к смещению края поглощения в

сторону больших длин волн более чем на 30 нм. В таком случае можно говорить о достаточном содержании оксида серебра и сульфида кадмия в соответствующих стеклах для инициирования процессов формирования и увеличения размеров нанокластеров серебра или сульфида кадмия на стадии отжига стекол. Увеличение содержания добавок в данных стеклах приводит к более выраженному смещению края поглощения относительно спектра матричного стекла, что говорит об интенсификации процессов образования нанокластеров серебра или сульфида кадмия.

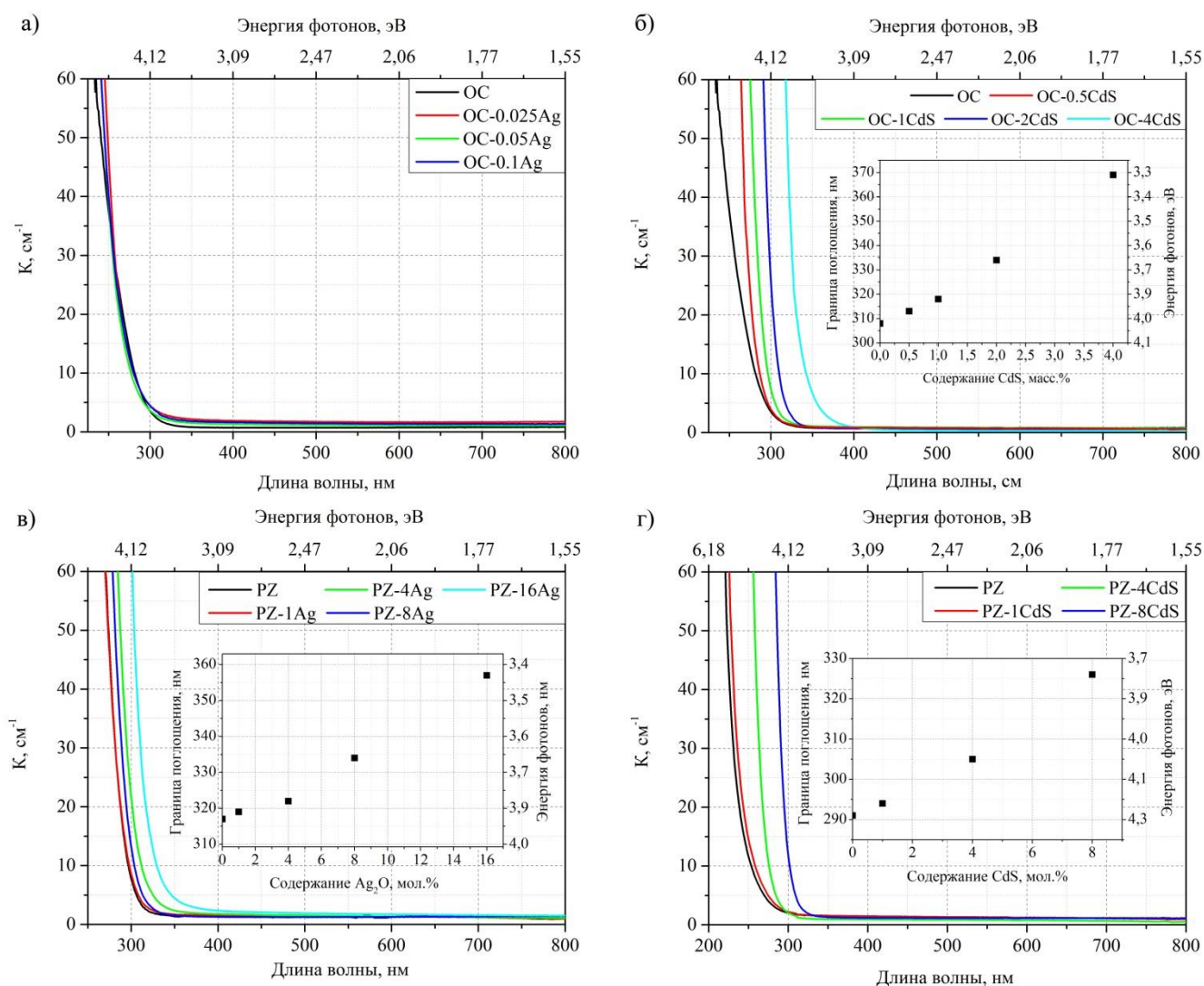


Рисунок 37 – Оптические спектры поглощения образцов исходных стекол составов OC-Ag (а), OC-CdS (б), PZ-Ag (в), PZ-CdS (г). На вставках к рисункам б, в и г представлены зависимости края поглощения стекол от содержания вводимой добавки

На спектрах люминесценции серебрясодержащих стекол, полученных при возбуждении на длине волны 260 нм (рисунок 38 а и в), присутствует полоса с максимумом при 370-380 нм. Возникновение подобной полосы связано с электронным переходом $d^{10} \rightarrow d^9s^1$ изолированных ионов Ag^+ [150]. Возрастание содержания серебра в силикатных и фосфатных стеклах приводит к возрастанию интенсивности полосы люминесценции вплоть до достижения пороговой концентрации, равной 0.01 мол.% (сверх 100%) или 8 мол.% для стекол групп ОС-Ag и PZ-Ag, соответственно. Очевидно, что превышение данных концентраций ведет к образованию более крупных нанокластеров, свойства и энергетическое строение которых становятся близкими к соответствующим наночастицам.

Возникновение люминесценции в синтезированных стеклах, допированных сульфидом кадмия, было зафиксировано только в образце стекла состава ОС-4CdS (рисунок 38 б и г). В совокупности с выявленным ранее длинноволновым смещением края поглощения стекол серий ОС-CdS и PZ-CdS, зависимого от концентрации введенных добавок, полученный результат подтверждает существование в стекле ОС-4CdS люминесцирующих нанокластеров. Для всех остальных стекол отсутствие изменений на спектрах люминесценции, возможно связано с чрезвычайно малым размером образующихся наноразмерных частиц, обладающих крайне малым для регистрации спектрометром уровнем люминесценции.

Говоря о свойствах синтезированных стекол нельзя не отметить существование различий в структуре и свойствах матричных стекол PZ, варка которых производилась с использованием разных температурно-временных режимов. Подобный эффект на примере стекол системы $Ag_2O-P_2O_5$ ранее был показан авторами работы [159], обнаруживших несоответствие в значениях T_g и ионной проводимости стекол, сваренных при различных длительностях выдержки при температурах 700, 900 и 980°C. Возникновение данного эффекта предположительно обусловлено отклонениями в химическом составе синтезируемых стекол, вызванных улетучиванием отдельных компонентов стекломассы или ее взаимодействием с материалом стекловаренного тигля.

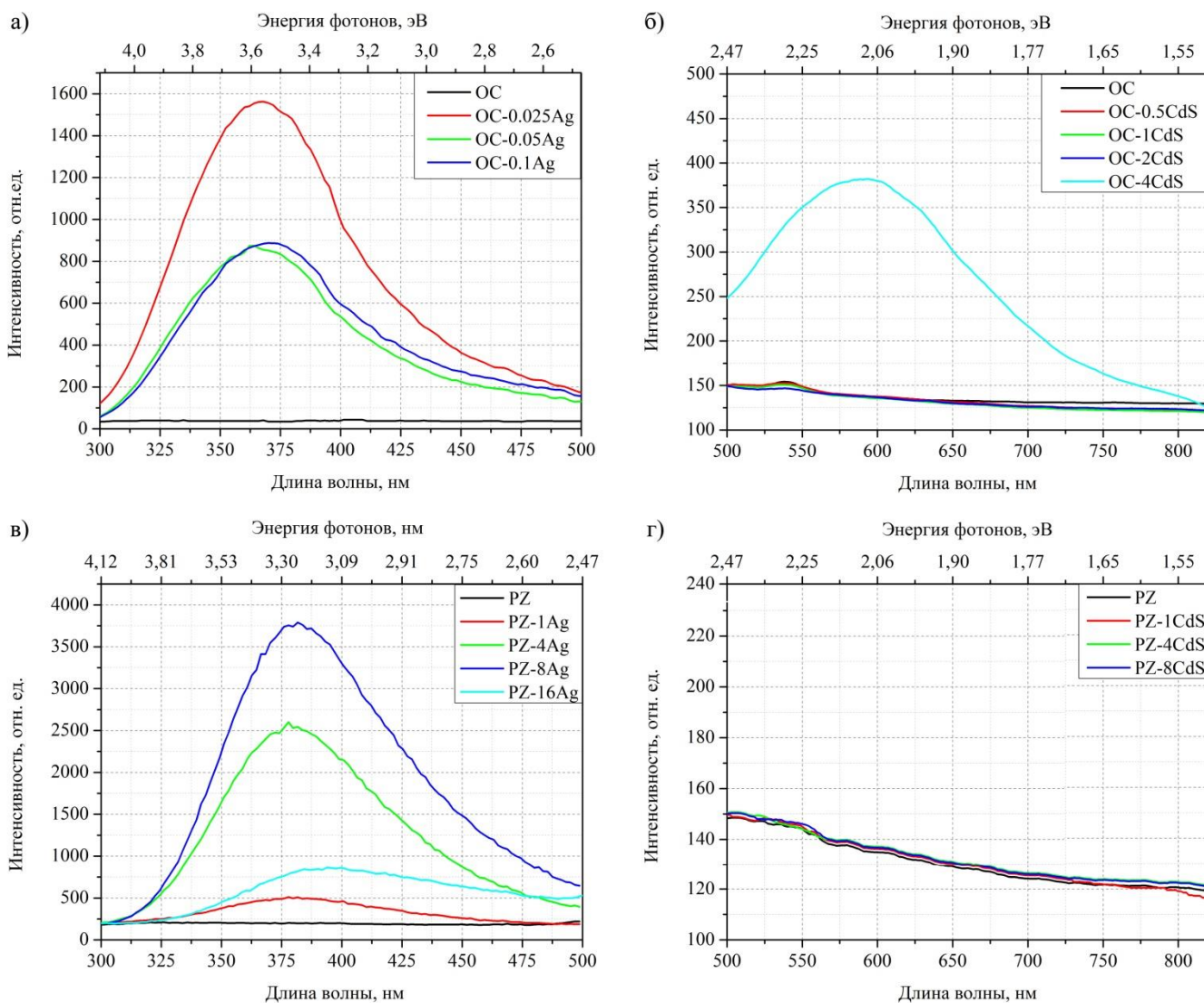


Рисунок 38 – Спектры люминесценции образцов стекол ОС-Ag (а), ОС-CdS (б), PZ-Ag (в), PZ-CdS (г). Длина волны возбуждения люминесценции для стекол ОС-Ag и PZ-Ag составляла 260 нм, для стекол ОС-CdS и PZ-CdS – 365 нм

3.2.2 Влияние условий термообработки на спектрально-люминесцентные и структурные характеристики стекол

Согласно обзору литературных данных, проведение термической обработки стекол, содержащих добавки благородных металлов или полупроводниковых соединений, при температурах, близких к T_g , способствует формированию наночастиц, размер которых зависит от температурно-временного режима данного процесса, а также от концентрации введенных в состав стекол добавок. Подобные изменения размера металлических или полупроводниковых наноструктур

определяют окраску и спектрально-люминесцентные свойства стекол. При этом необходимо учитывать, что проведение термообработки стекол может инициировать изменения структуры стекол, которые обусловлены возникновением и ростом наночастиц. Исходя из этого, проведение подобных исследований позволит определить не только характер изменения спектрально-люминесцентных и структурных характеристик синтезированных стекол, но и сделать вывод об перспективности их использования для формирования металлических или полупроводниковых наноструктур путем воздействия сфокусированного лазерного излучения.

В данной работе выбор режима термообработки производился на основании результатов, полученных методом ДСК. В результате термической обработки было замечено, что образцы стекол ОС-Ag, ОС-CdS и PZ-Ag приобретают характерную желтую или желто-коричневую окраску при температурах, близких к T_g (рисунок 39). Более того, для стекол PZ-8Ag и PZ-16Ag, характеризующихся высоким содержанием введенных добавок серебра, появление окраски образцов происходило в результате их термообработки при 340°C , что говорило о возможности образования наночастиц серебра при температурах $T < T_g$. Интересно отметить, что для достижения интенсивного окрашивания образцов стекла ОС-4CdS, обладающих слабо выраженной желтой окраской, потребовалось проведение термообработки при температуре 650°C . При этом в стеклах с меньшей концентрацией CdS добиться изменения окраски образцов при выбранных температурно-временных условиях обработки не удалось. Отсутствие окраски было также замечено при термообработке образцов стекол серии PZ-CdS при температурах, близких к T_g . Впрочем, ее появления удалось добиться путем повышения температуры термообработки до $550\text{-}600^\circ\text{C}$ (рисунок 39 г). Согласно кривым ДСК, данная температурная область находится вблизи кристаллизационного пика, по всей видимости, связанного с кристаллизационными процессами в цинкофосфатной стекломатрице. Проведение анализа наблюдений, полученных в ходе визуального осмотра термообработанных образцов, позволило выявить общую тенденцию к интенсификации окрашивания стекол при увеличении температуры термообработки

и содержания введенных добавок, что хорошо согласуется с общепринятыми теоретическими представлениями [54].

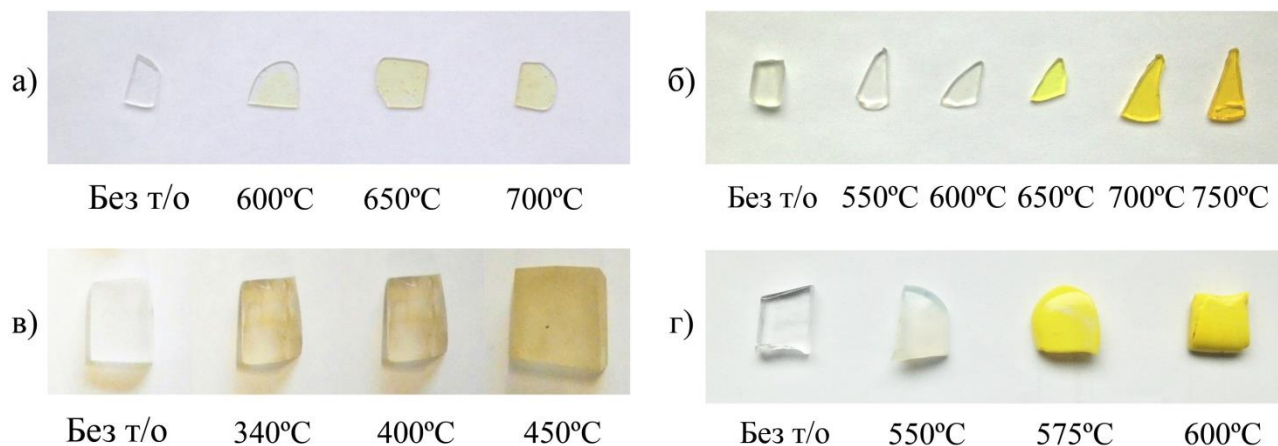


Рисунок 39 – Изменение окраски образцов стекол OC-0.1Ag (а), OC-4CdS (б), PZ-8Ag (в) и PZ-8CdS (г)

В процессе шлифовки и полировки образцов термообработанных цинкофосфатных стекол было выявлено, что проведение подобных операций приводит к потере их окраски. Анализ литературы показал, что схожие наблюдения были ранее зафиксированы в работе [160] при термообработке цинкофосфатных стекол с добавкой CdSe.

Для изучения подобного явления была произведена дополнительная термообработка образцов стекол PZ-8Ag и PZ-8CdS при температурах 450 и 600°C. Рентгенограммы, снятые с поверхностного слоя данных образцов, показали появление большого числа пиков (рисунок 40), которые можно связать с образованием кристаллических фаз. Расшифровка полученных данных с наибольшей долей вероятности позволяет говорить о соответствии наиболее интенсивных пиков кристаллическим фазам пирофосфата цинка $Zn_2P_2O_7$ и гидратированного фосфата цинка $Zn_4(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 3H_2O$. При этом, на рентгенограммах исходных и термообработанных образцов стекол после их полировки, наличия данных пиков обнаружено не было.

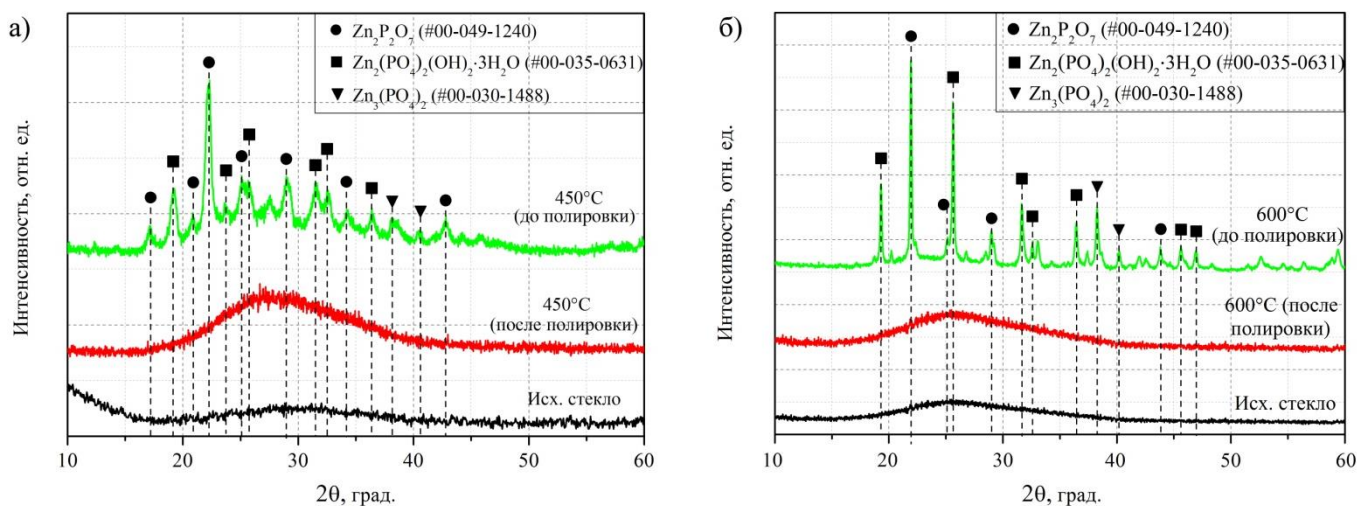


Рисунок 40 – Рентгенограммы, снятые с поверхности образцов стекол PZ-8Ag (а), PZ-8CdS (б), термообработанных при различных температурах в течение 2 часов

Схожие результаты были получены при изучении поверхностного слоя термообработанных образцов стекол составов PZ-8Ag и PZ-8CdS с применением метода КР-спектроскопии. Полученные спектры КР (представлены на рисунке 41) демонстрируют, что термическая обработка изучаемых стекол приводит к сильным трансформациям структуры поверхностного слоя, что выражается появлением ряда полос, относящихся преимущественно к колебаниям связей P-O-P, O-P-O и P-O-Zn (таблица 7). При этом полос, указывающих на образование наночастиц серебра или сульфида кадмия на поверхности стекол, обнаружено не было. В то же время на спектре стекла PZ-8CdS было замечено появление полосы при 312 см^{-1} , соответствующей нанокристаллам состава $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, образующимся вследствие термической диффузии цинка в нанокристаллы CdS. Используя данные, приведенные в работе [161], состав полученных нанокристаллов был определен как $\text{Cd}_{0.81}\text{Zn}_{0.19}\text{S}$. Протекание подобных процессов, очевидно, связано с высоким содержанием в составе изучаемых стекол оксида цинка, играющего важную роль при образовании полупроводниковых наночастиц. Спектры КР, снятые с поверхности термообработанных образцов стекол после их полировки демонстрируют идентичность спектрам исходных стекол, что хорошо согласуется с данными РФА и говорит о поверхностном характере кристаллизации стекол. Таким образом, данные, полученные при изучении поверхности термообработанных

цинкофосфатных стекол методами РФА и КР-спектроскопии, подтверждают их низкую стабильность к поверхностной кристаллизации при термообработке при температурах, превышающих температуру T_g . Вместе с тем, появление желтой окраски стекол на их поверхности, может быть связано с формированием кристаллических фаз серебра или сульфида кадмия, трудно идентифицируемых методами РФА и КР-спектроскопии.

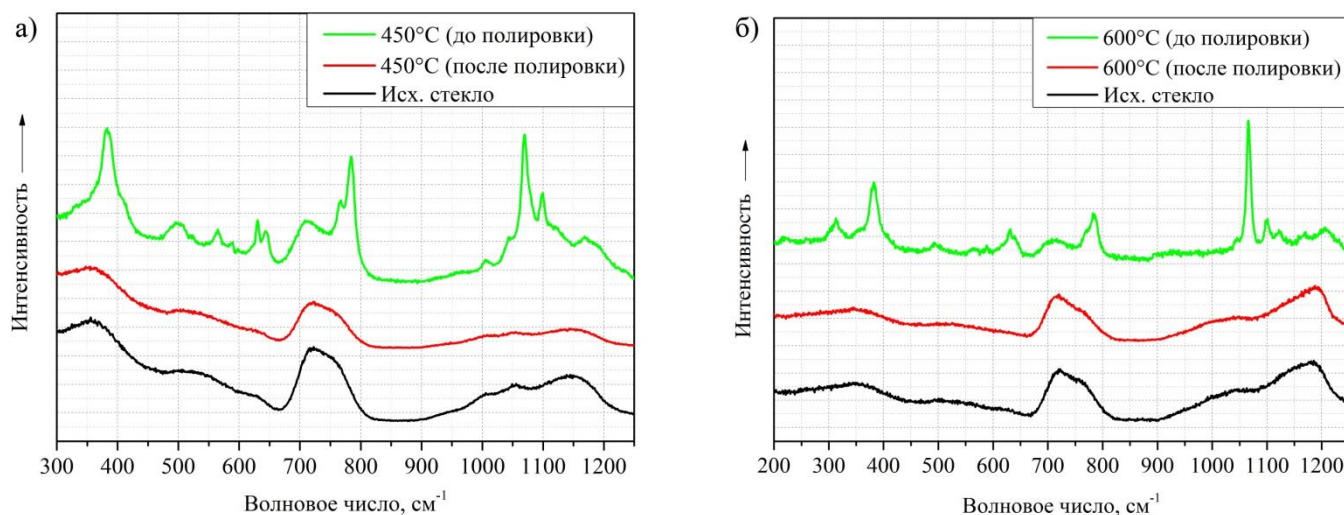


Рисунок 41 – Спектры КР, снятые с поверхности стекол PZ-8Ag (а) и PZ-8CdS (б).

Длина волны возбуждения для стекол PZ-Ag составляла 488 нм, для стекол PZ-CdS – 514 нм

Таблица 7 – Расшифровка спектров КР, снятых с поверхности стекол PZ-8Ag и PZ-8CdS, термообработанных при 450°C и 600°C, соответственно, в течение 2 часов

Волновое число, см^{-1}	Описание
312	Фононная полоса микрокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ [161]
383	Поперечная мода ZnO [162]
492, 495	Крутящая мода P-O-Zn [163]
564, 589, 631	Изгиб связей в структурах PO_4^{3-} [164-166]
706-1206	Симметричные колебания или растяжения связей P-O-P и O-P-O в метафосфатных (Q^2) и дифосфатных (Q^1) структурах [148, 156, 157, 167-169]

Для изучения процессов формирования и роста наночастиц серебра или сульфида кадмия термообработанные образцы исследуемых стекол были изучены с применением методов оптической и люминесцентной спектроскопии. Результаты измерений поглощения света в спектральном диапазоне 250-800 нм показали, что термическая обработка стекол ОС-Ag при температурах 600-700°C приводит к возникновению полосы поглощения с максимумом при 411 нм, которую можно отнести к ППР наночастиц серебра. При этом было выявлено, что увеличение температуры термообработки стекол приводит к возрастанию интенсивности данной полосы (рисунок 42 а) не зависимо от содержания введенной добавки серебра. Сопоставление спектров поглощения образцов стекол с различным содержанием оксида серебра, термообработанных в одинаковых температурно-временных условиях, позволило выявить идентичный характер изменения спектральных кривых (рисунок 42 б). По всей видимости, увеличение температуры и содержания вводимой добавки способствует образованию большего числа ионов Ag^+ в стекле и сокращению расстояния между ними, что приводит к интенсификации диффузионных процессов роста наночастиц серебра до более крупных размеров.

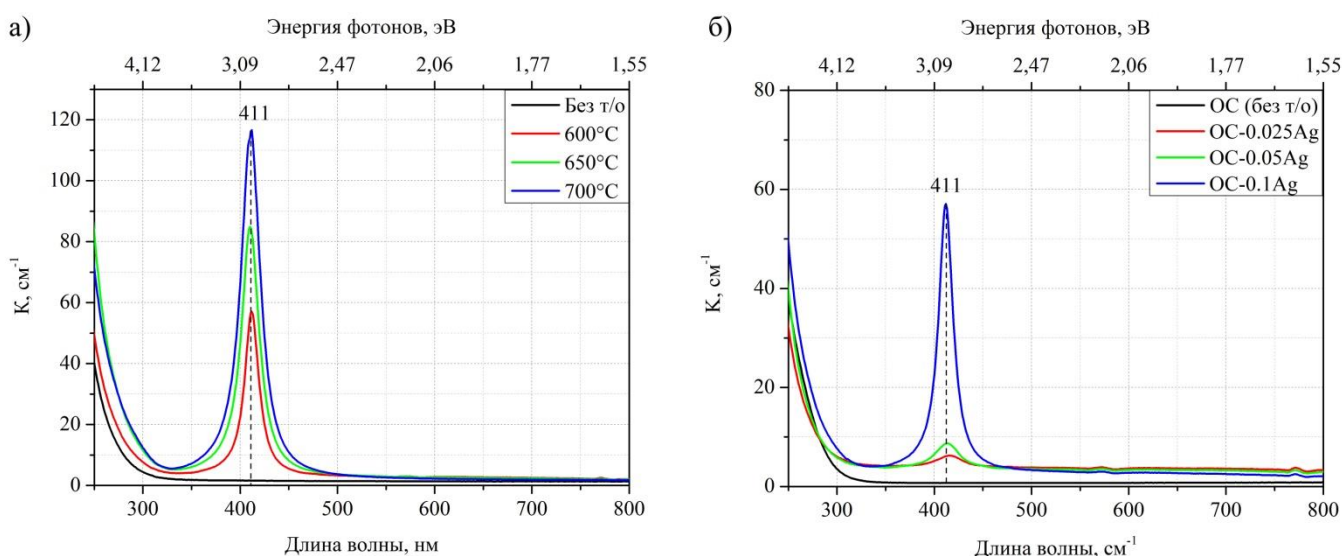


Рисунок 42 – Изменение спектров поглощения образцов стекла ОС-0.1Ag, термообработанных при различных температурах (а), и образцов стекол с различным содержанием оксида серебра, термообработанных при 600°C (б).

Длительность термообработки – 2 часа.

Аналогичное исследование было проведено для образцов термообработанных силикатных стекол, содержащих добавку сульфида кадмия. Анализ и обработка данных, полученных для термообработанных образцов стекол ОС-0.5CdS, ОС-1CdS и ОС-2CdS (рисунок 43 а) показал практически полное отсутствие изменений на спектрах поглощения данных стекол. Наиболее вероятной причиной наблюдения подобного эффекта является недостаточное время температурной обработки данных стекол для инициализации протекания физико-химических процессов образования наночастиц сульфида кадмия из соответствующих зародышей (нанокластеров). В то же время значительные изменения характера спектров поглощения были обнаружены для образцов стекол состава ОС-4CdS. Из рисунка 43 б отчетливо видно постепенное смещение положения края поглощения с 340 до 510 нм, причиной которого является образование и увеличение размеров наночастиц сульфида кадмия. Оценка среднего размера наночастиц по полученным спектрам поглощения с использованием выражения (6) также подтвердила рост наночастиц сульфида кадмия в стекле ОС-4CdS с ~ 2 до 11 нм при увеличении температуры термообработки с 550 до 750°C (таблица 8).

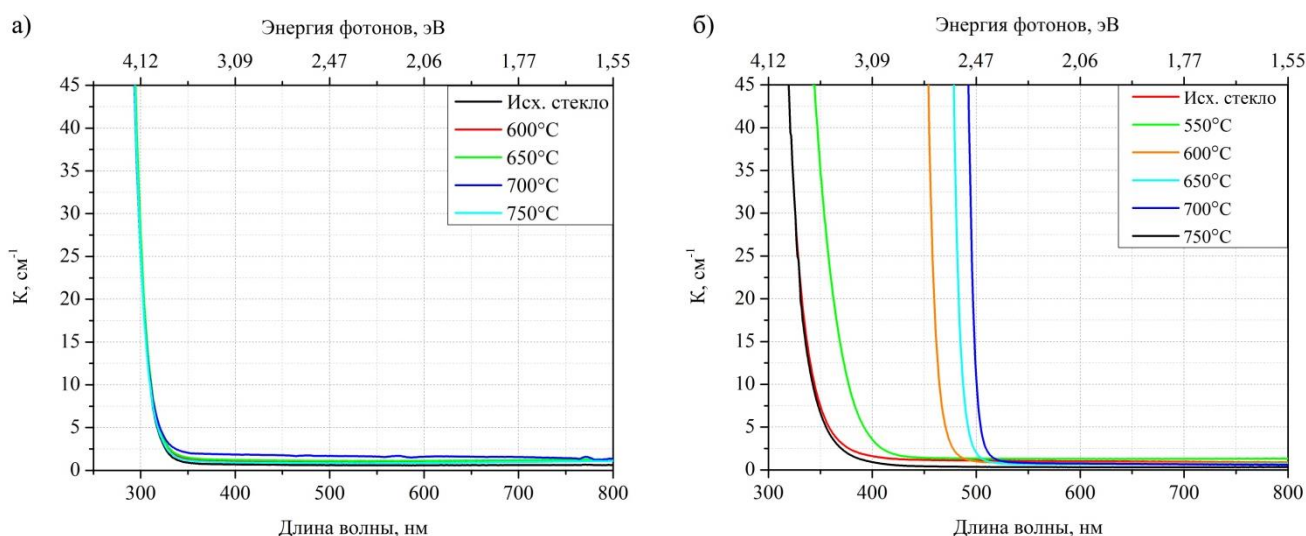


Рисунок 43 - Изменение спектров поглощения образцов стекол ОС-2CdS (а) и ОС-4CdS (б), термообработанных при различных температурах в течение 2 часов. Длина волны возбуждения люминесценции – 365 нм

Таблица 8 - Расчетные значения среднего радиуса наночастиц сульфида кадмия для образцов термообработанных стекол ОС-4CdS

T, °C	$\lambda_{гр.}$, нм	E, эВ	ΔE , нм	R, нм
Исх. стекло	370	3,35	0,93	1,43
550	376	3,30	0,88	1,47
600	414	2,99	0,57	1,81
650	479	2,59	0,17	3,35
700	502	2,47	0,05	6,17
750	510	2,43	0,01	13,08

Полученные результаты измерений спектральных кривых поглощения хорошо согласуются с наблюдениями, отмеченными при визуальном осмотре образцов после их термообработки. Возникновение красного смещения края поглощения было зафиксировано только для образцов стекол, которые приобрели окраску в результате термообработки, что служит еще одним доказательством суждения, связывающего появление окраски стекол с образованием полупроводниковых наночастиц.

Исчезновение окраски термообработанных образцов цинкофосфатных стекол, содержащих добавки серебра или сульфида кадмия, происходящее в результате их механической обработки нашло отражение на спектрах поглощения. Сопоставление полученных данных показало отсутствие различий между спектрами исходных и термообработанных стекол независимо от концентрации введенных допантов или температуры термообработки (рисунок 44). Установление данной закономерности позволяет говорить о том, что образование наночастиц серебра или сульфида кадмия в процессе термообработки цинкофосфатных стекол происходит преимущественно на поверхности образцов, что хорошо согласуется с результатами исследований поверхностного слоя термообработанных образцов стекол PZ-8Ag и PZ-8CdS.

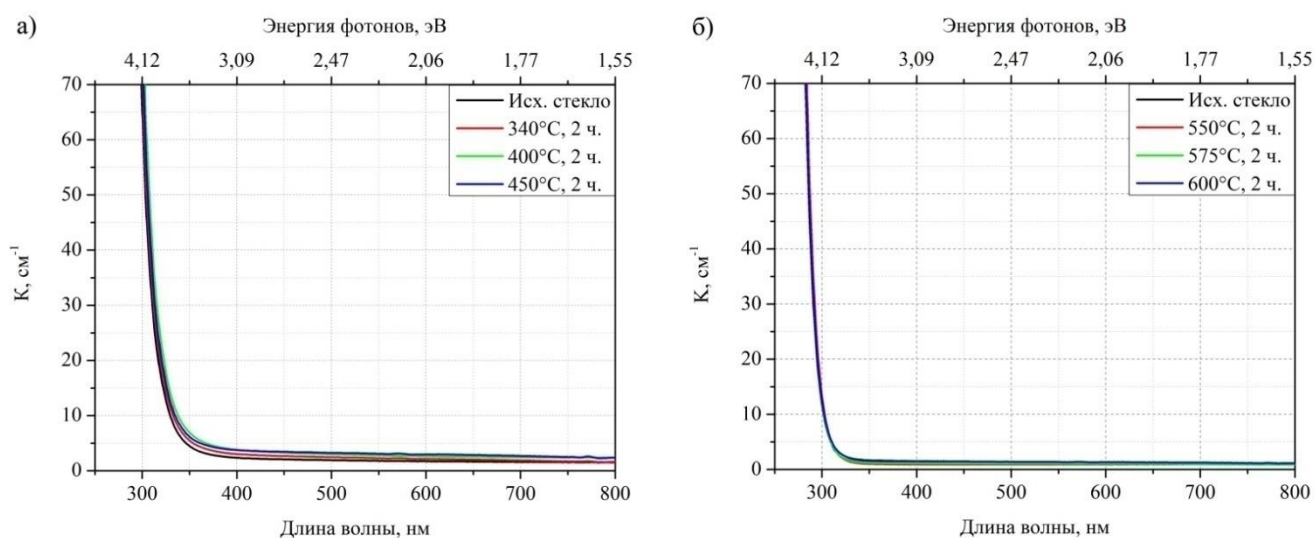


Рисунок 44 – Изменение спектров поглощения образцов стекол PZ-16Ag (а) и PZ-8CdS (б), термообработанных при различных температурах в течение 2 часов.

Измерение спектров люминесценции стекол группы ОС-Ag позволило выявить общую тенденцию к снижению интенсивности люминесценции с ростом температуры термообработки. В качестве примера на рисунке 45 приведены спектры люминесценции, полученные для образцов стекла ОС-0.025Ag, термообработанных в температурном интервале 600-700°C.

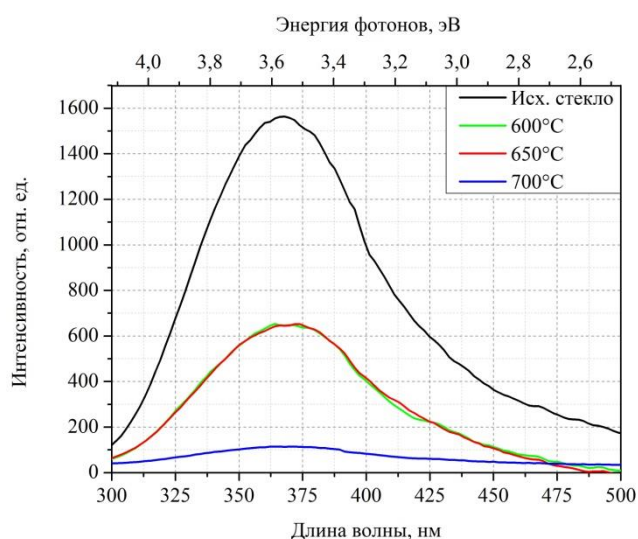


Рисунок 45 – Изменение спектров люминесценции образцов стекол ОС-0.025Ag, термообработанных при различных температурах в течение 2 часов.

Длина волны возбуждения люминесценции – 260 нм.

Обнаруженное тушение люминесценции, скорее всего, вызвано образованием наночастиц серебра, не склонным к люминесценции. Возрастание содержания введенной добавки серебра, при этом, приводит к более активному снижению уровня сигнала люминесценции, что хорошо согласуется с наблюдаемым изменением окраски стекол и возрастанием интенсивности полосы ППР на спектрах поглощения (рисунок 42).

Для стекол серии ОС-CdS возникновение изменений на спектрах люминесценции термообработанных образцов стекол было обнаружено лишь для стекла состава ОС-4CdS, что хорошо согласуется с полученными ранее спектрами поглощения термообработанных образцов стекол данной серии (рисунок 43). Согласно рисунку 46 а увеличение температуры термообработки стекла ОС-4CdS приводит к красному смещению максимума полосы люминесценции, возникновение которого обусловлено квантово-размерными эффектами увеличивающихся в размерах наночастиц сульфида кадмия. Кроме того, смещение максимума люминесценции сопровождается возрастанием интенсивности люминесценции при увеличении температуры термообработки образцов до 650°C и ее последующим тушением при больших значениях температуры. Подобные зависимости говорят о том, что максимальные значения интенсивности люминесценции в стекле данного состава достигаются при среднем радиусе частиц, равном около 3-4 нм. Изменений на спектрах люминесценции термообработанных образцов стекол с меньшим содержанием введенной добавки не было обнаружено даже при максимальной температуре обработки стекол (рисунок 46 б).

Наличие изменений на спектрах люминесценции стекол после их термической обработки было также обнаружено для стекол группы PZ-Ag. Подобный результат может говорить о том, что проведение термообработки способствует протеканию физико-химических процессов формирования и роста наноразмерных частиц серебра не только на поверхности стекол, но и в их объеме.

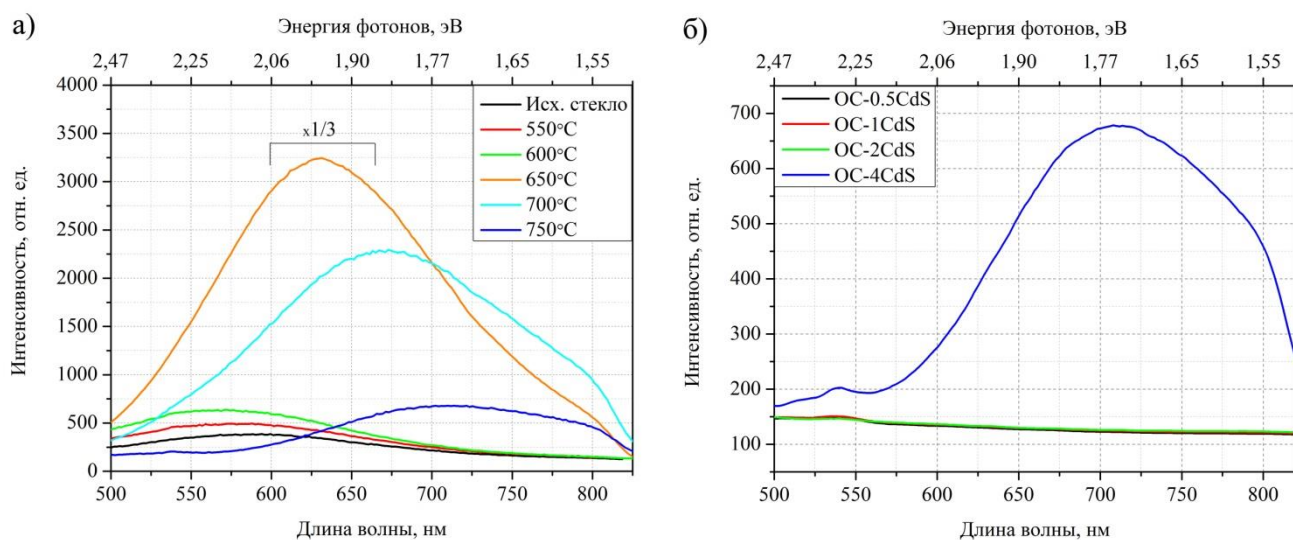


Рисунок 46 – Изменение спектров люминесценции образцов стекол OC-4CdS, термообработанных при различных температурах (а), и OC-0.5CdS, OC-1CdS, OC-2CdS и OC-4CdS, термообработанных при температуре 750°C. Длительность термообработки - 2 часа. Длина волны возбуждения люминесценции – 365 нм.

Анализ полученных результатов позволил выделить два типа сценария изменений на спектральных кривых стекол в зависимости от содержания введенной добавки. Для стекол PZ-1Ag и PZ-4Ag увеличение температуры термообработки до 400°C приводило к возрастанию интенсивности ранее обнаруженной полосы люминесценции с максимумом на длине волны около 380 нм. Дальнейшее увеличение температуры приводило к достаточно сильному тушению люминесценции, что хорошо видно на примере спектров, полученных для стекол PZ-1Ag (рисунок 47 а). Проведение термической обработки стекол с большим содержанием серебра при температуре 340°C способствовало достаточно резкому падению интенсивности люминесценции, что особенно хорошо было заметно для стекла PZ-16Ag (рисунок 47 б). Увеличение температуры термообработки стекол при этом достаточно слабо влияло на изменение интенсивности максимума люминесценции. Более низкий уровень сигнала люминесценции для образца стекла PZ-16Ag, прошедшего термическую обработку при температуре 340°C в течение 2 часов по всей видимости обусловлен различиями габаритных размеров подготовленных для термообработки в муфельной печи образцов стекол, а также в глубине механической обработки каждой из обрабатываемых поверхностей

материала. В условиях склонности стекол к поверхностной кристаллизации, а также существования температурного градиента, возникающего в толще образцов при их остывании, вышеуказанные факторы должны оказывать существенное влияние на объемную однородность роста люминесцирующих наноразмерных частиц серебра и, как следствие, на характеристики получаемых спектральных кривых. Важно отметить, что для стекол составов PZ-CdS проведение термообработки, напротив, не способствовало возникновению каких-либо изменений на спектрах люминесценции.

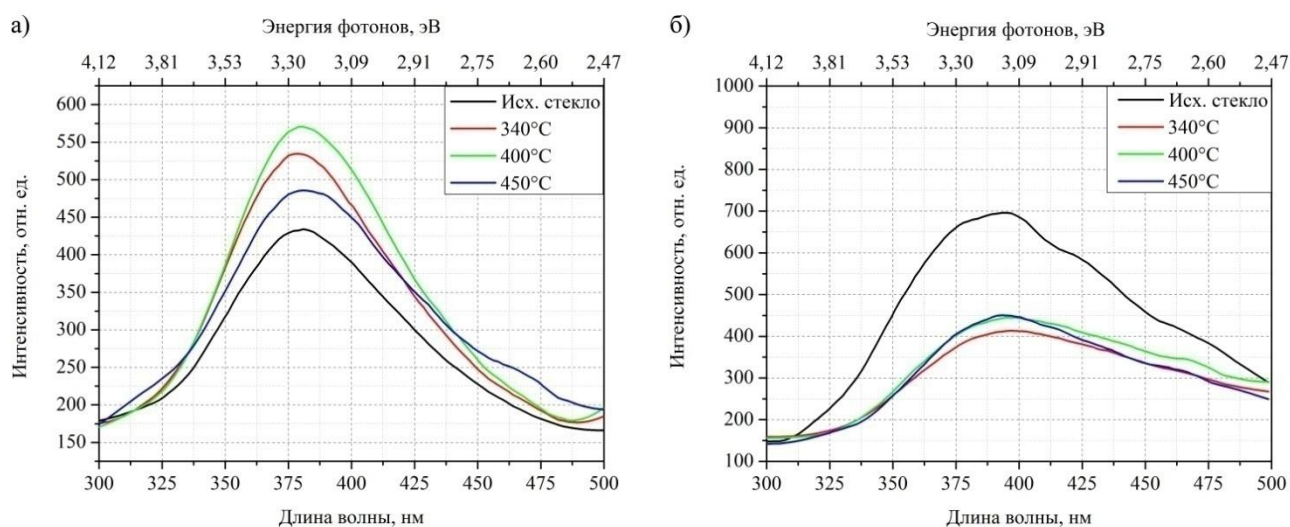


Рисунок 47 – Изменение спектров люминесценции образцов стекол PZ-1Ag (а) и PZ-16Ag (б), термообработанных при различных температурах в течение 2 часов. Длина волны возбуждения люминесценции – 260 нм.

С целью установления структурных перестроек, вызванных образованием металлических или полупроводниковых наноразмерных частиц, образцы термообработанных стекол были изучены методом КР-спектроскопии. Результаты измерений показали практически полное отсутствие изменений на спектральных кривых для всех стекол групп ОС-Ag и ОС-CdS (рисунки 48 и 49 а), за исключением состава ОС-4CdS, на спектрах которого было зафиксировано появление и уширение двух основных полос при 306 и 611 см^{-1} , относящихся к продольным колебаниям CdS [170] и двух менее интенсивных полос при 216 и 256 см^{-1} , связанных с поверхностными модами CdS [171] при температурах 700 и 750°C (рисунок 49 б). Наблюдаемая картина позволяет говорить о формировании и росте наночастиц CdS [172] в стекле ОС-4CdS в процессе термообработки, что хорошо согласуется с

данными, полученными при изучении их спектрально-люминесцентных свойств. При этом необходимо отметить, что формирование данных полупроводниковых наночастиц в данном случае не сопровождается протеканием структурных перестроек в структурном каркасе стекла.

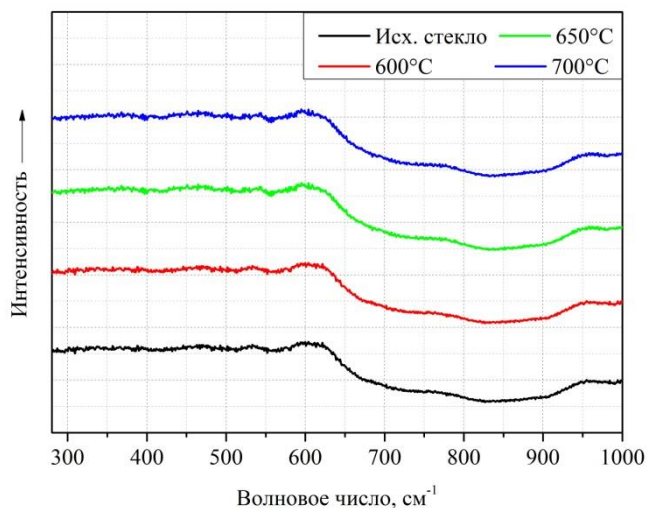


Рисунок 48 – Спектры КР образцов стекла ОС-0.1Ag, термообработанных при различных температурах в течение 2 часов. Длина волны возбуждения – 488 нм

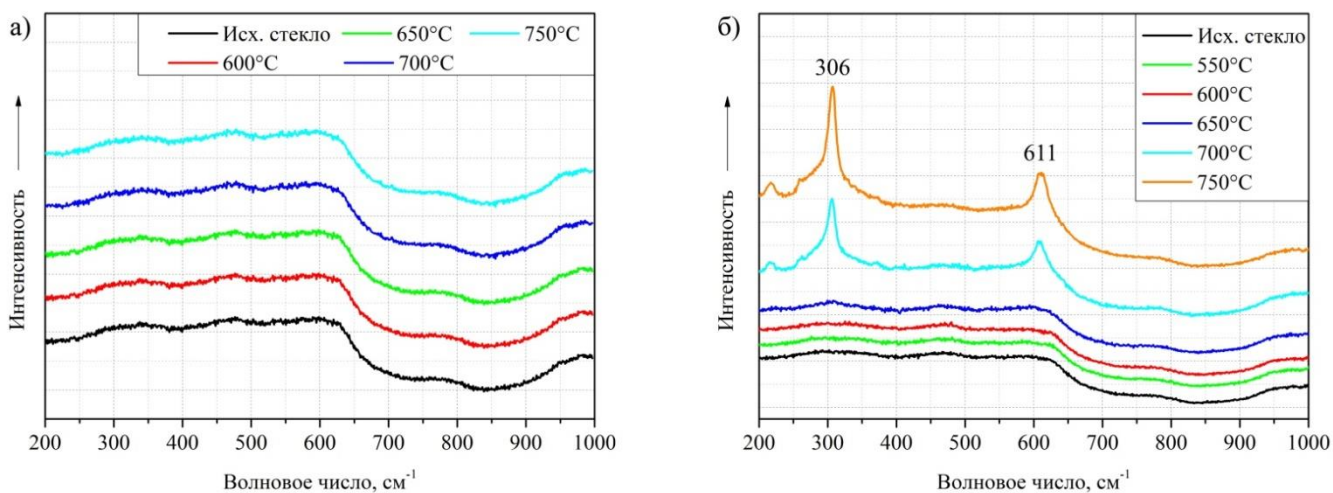


Рисунок 49 – Спектры КР образцов стекол ОС-2CdS (а), ОС-4CdS (б), термообработанных при различных температурах в течение 2 часов. Длина волны возбуждения – 514 нм

На спектрах КР термообработанных образцов цинкофосфатных стекол можно было наблюдать развитие тенденций, отмеченных при изучении исходных стекол с различным содержанием введенных добавок серебра или сульфида кадмия. Для всех

составов стекол проведение термообработки стекол неизменно вело к уменьшению расстояния между полосами с максимумами при 710-720 и 1057-1200 см^{-1} . Более заметные изменения были характерны стеклам с меньшим содержанием введенной добавки, тогда как для стекол с максимальной концентрацией полученные спектры были практически идентичны независимо от температуры обработки, что хорошо видно из рисунка 50.

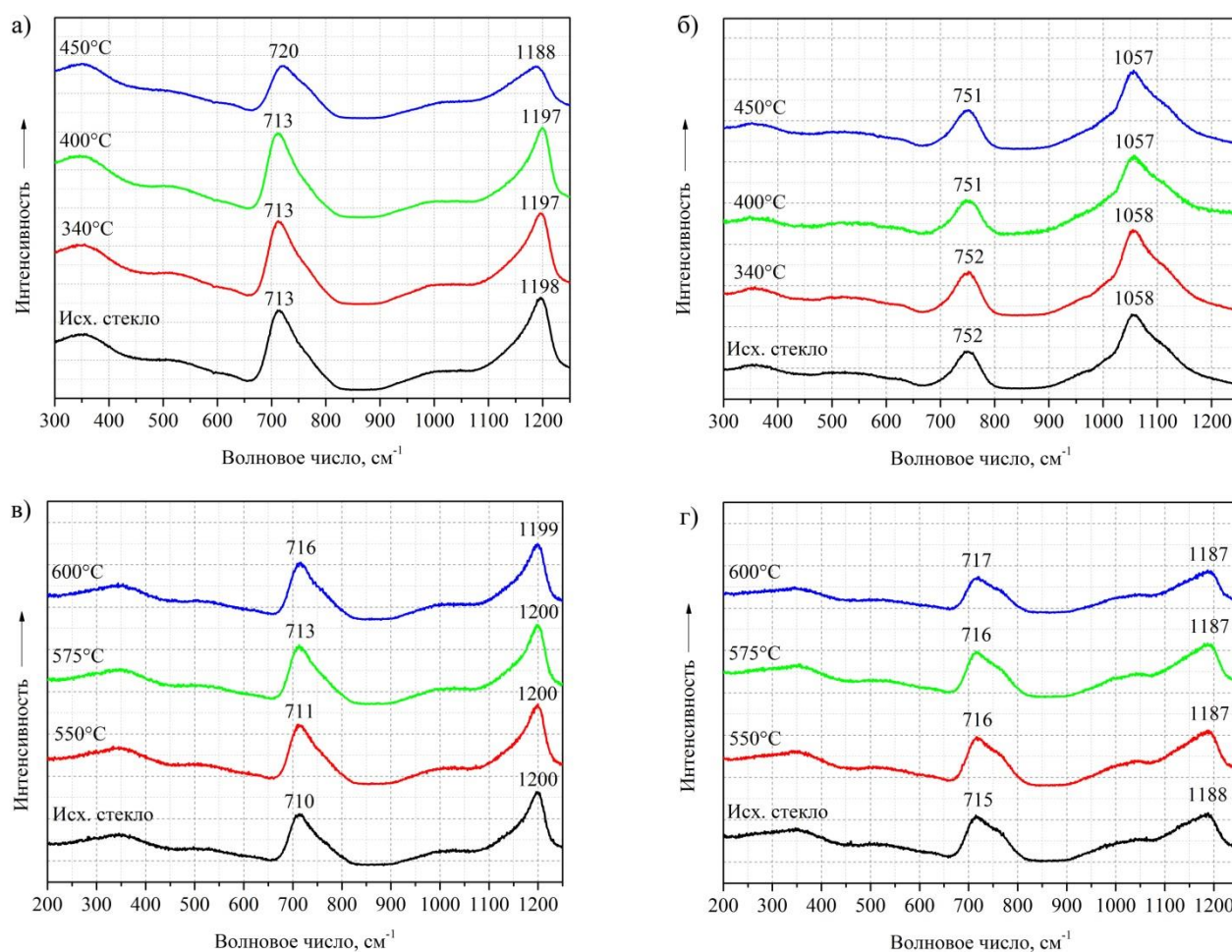


Рисунок 50 – Изменение спектров КР образцов стекол PZ-1Ag (а), PZ-16Ag (б), PZ-1CdS (в), PZ-8CdS (г), термообработанных при различных температурах в течение 2 часов. Длина волны возбуждения для стекол PZ-Ag составляла 488 нм, для стекол OC-CdS – 514 нм.

Выявленные закономерности свидетельствуют о продолжении процесса деполимеризации структурной сетки цинкофосфатных стекол при их термообработке. При этом обнаруженный эффект встраивания ионов вводимых добавок в цинкофосфатный каркас стекол, судя по всему, является причиной

одновременного формирования кристаллических фаз, содержащих серебро или сульфид кадмия и фосфатов цинка на поверхности стекол в результате их термической обработки.

Совокупность полученных результатов исследований структуры и свойств силикатных и фосфатных стекол, содержащих добавки серебра или сульфида кадмия, позволяет сделать вывод о значительных изменениях, протекающих в синтезированных стеклах при температурной обработке. В связи с этим, можно утверждать, что проведение экспериментов по ФЛМ этих стекол позволит локально формировать в их объеме различные трехмерные микроструктуры с управляемыми оптическими характеристиками.

3.3 Облучение стекол фемтосекундным лазерным излучением

Для проведения исследований по ФЛМ были использованы полированные образцы нетермообработанных силикатных и фосфатных стекол, за исключением составов ОС-1Ag, PZ-24Ag и PZ-32Ag, которые ранее были признаны непригодными для осуществления лазерного модифицирования, по причине их низкой прозрачности (см. главу 3.1). При осуществлении записи массивов микроструктур пучок фемтосекундного лазера фокусировался в объем подготовленных пластин стекол с помощью объективов Olympus LCPLNIR с N.A. = 0,45 или 0,65 на глубину ~150 мкм. В первом случае модифицирование образцов всех изучаемых стекол осуществлялось при частоте следования импульсов 100 кГц/1 МГц, энергии импульсов 20-440 нДж, количестве импульсов - 10^1 - 10^6 и длительности импульсов 180 фс. При использовании второго объектива эксперименты по ФЛМ были проведены только для стекол составов PZ-Ag, которые были подвержены воздействию $1,25 \cdot 10^5$ - $1 \cdot 10^6$ лазерных импульсов с частотой повторения 100 кГц, длительностью 600 фс и энергией от 18 до 144 нДж.

В результате экспериментов по ФЛМ в объеме изучаемых образцов были сформированы наборы микрообластей, характеризующиеся кольцевидной формой, что хорошо видно из оптических снимков, представленных на рисунках 51-55.

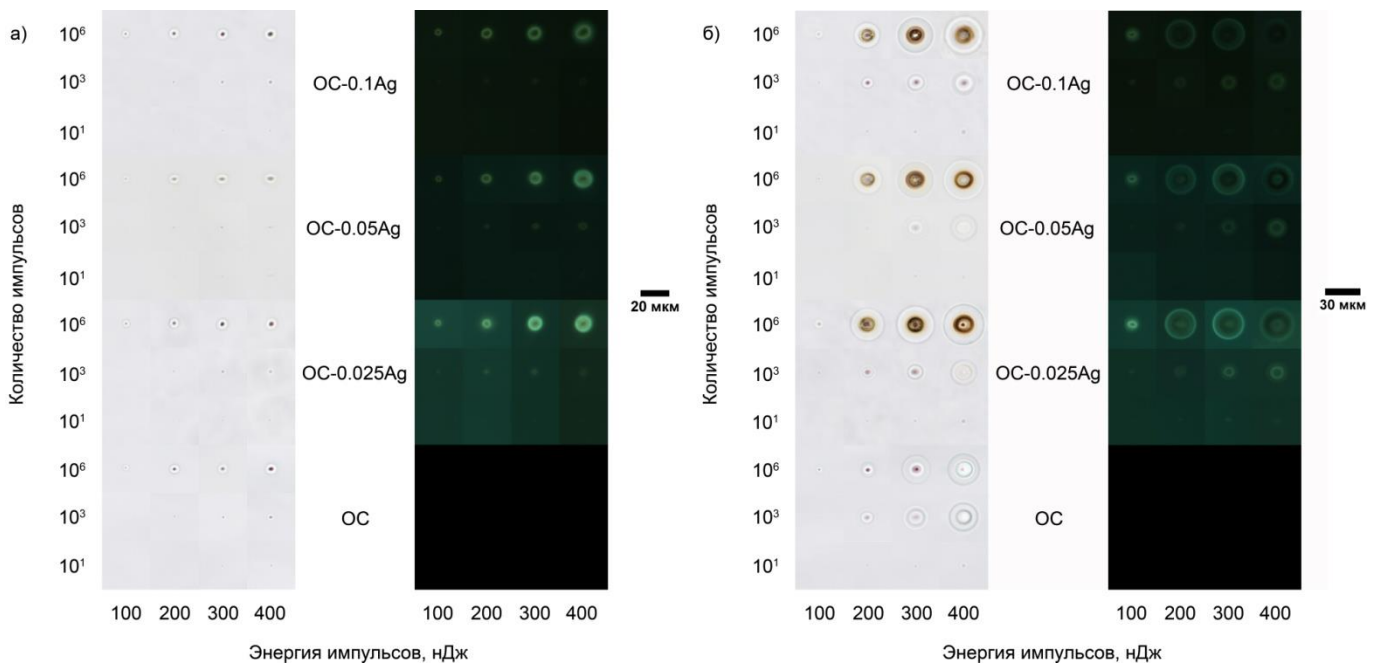


Рисунок 51 – Оптические снимки массивов микрообластей, записанных с помощью объектива 20X в стеклах ОС-Аg при частотах следования импульсов 100 кГц (а) и 1 МГц (б), в режимах проходящего света (слева) и регистрации люминесценции (справа; возбуждение при 400-410 нм)

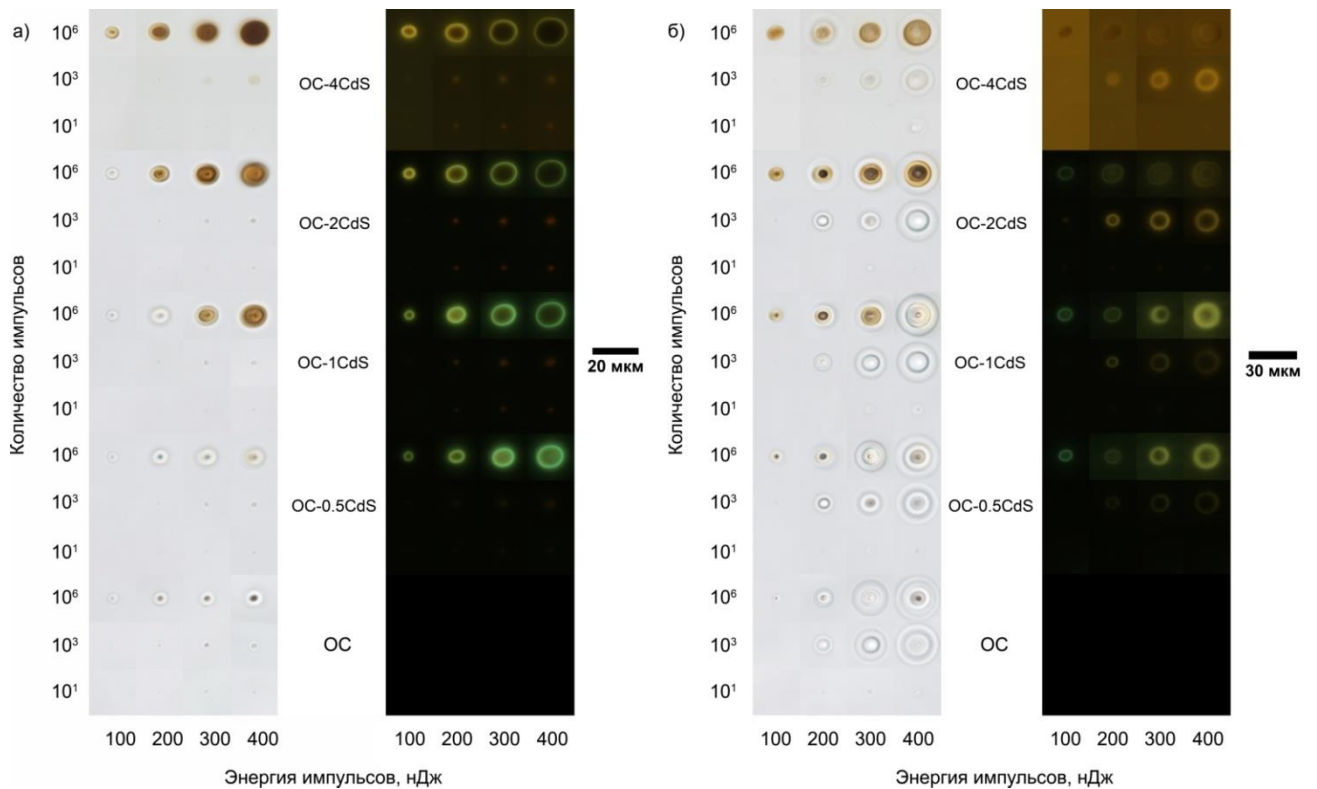


Рисунок 52 – Оптические снимки микрообластей, записанных с помощью объектива 20X в стеклах ОС-CdS при частотах следования импульсов 100 кГц (а) и 1 МГц (б), в режимах проходящего света (слева) и регистрации люминесценции (справа; возбуждение при 400-410 нм)

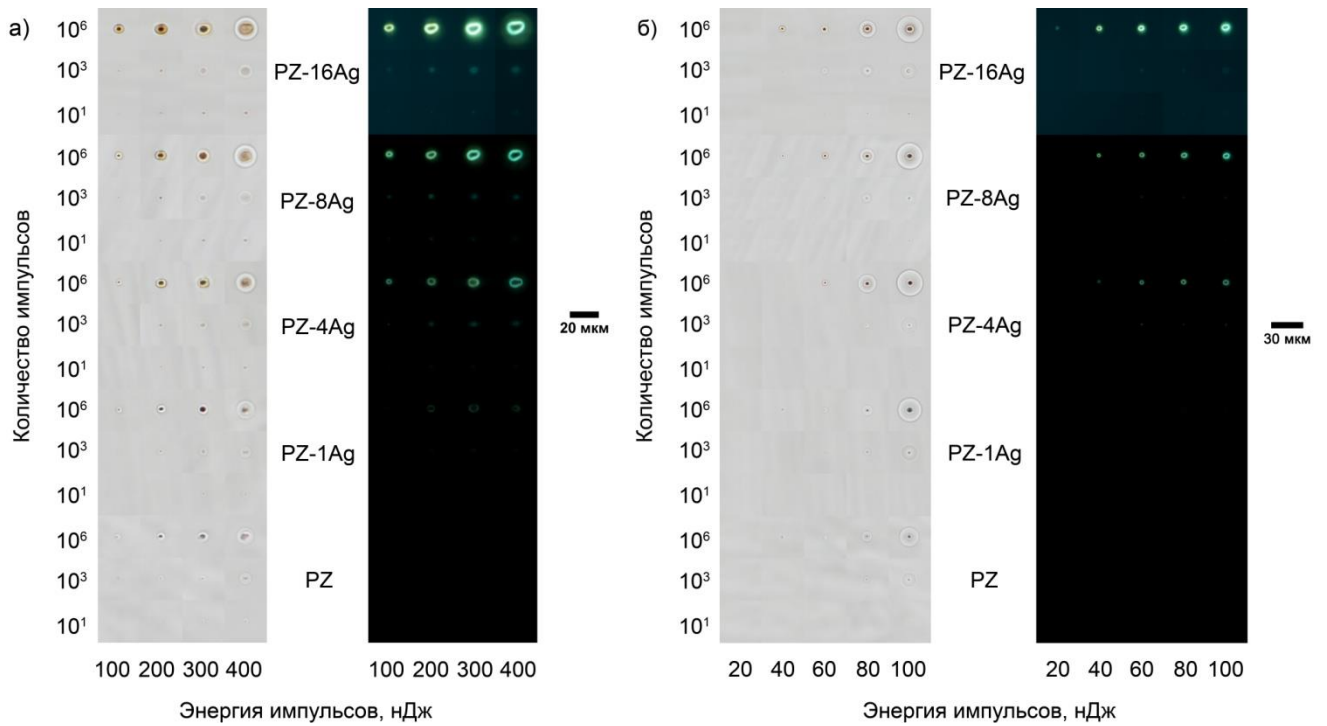


Рисунок 53 – Оптические снимки микрообластей, записанных с помощью объектива 20X в стеклах PZ-Ag при частотах следования импульсов 100 кГц (а) и 1 МГц (б), в режимах проходящего света (слева) и регистрации люминесценции (справа; возбуждение при 400-410 нм)

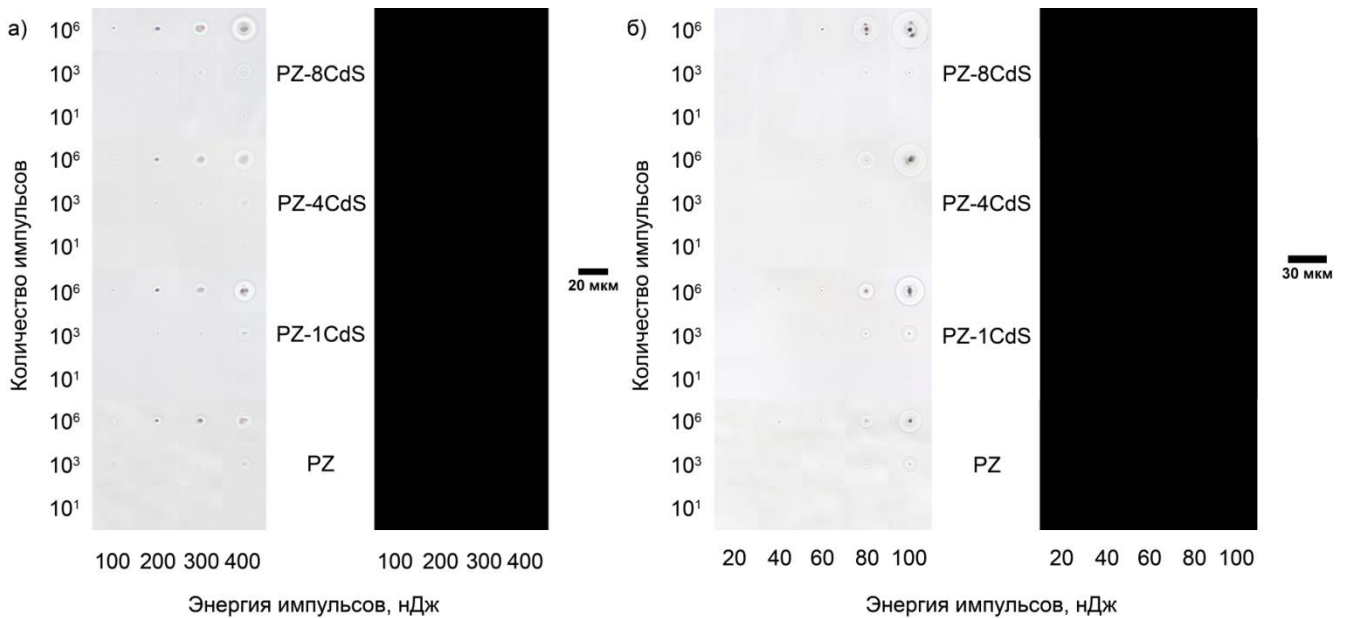


Рисунок 54 – Оптические снимки микрообластей, записанных с помощью объектива 20X в стеклах PZ-CdS при частотах следования импульсов 100 кГц (а) и 1 МГц (б), в режимах проходящего света (слева) и регистрации люминесценции (справа; возбуждение при 400-410 нм)

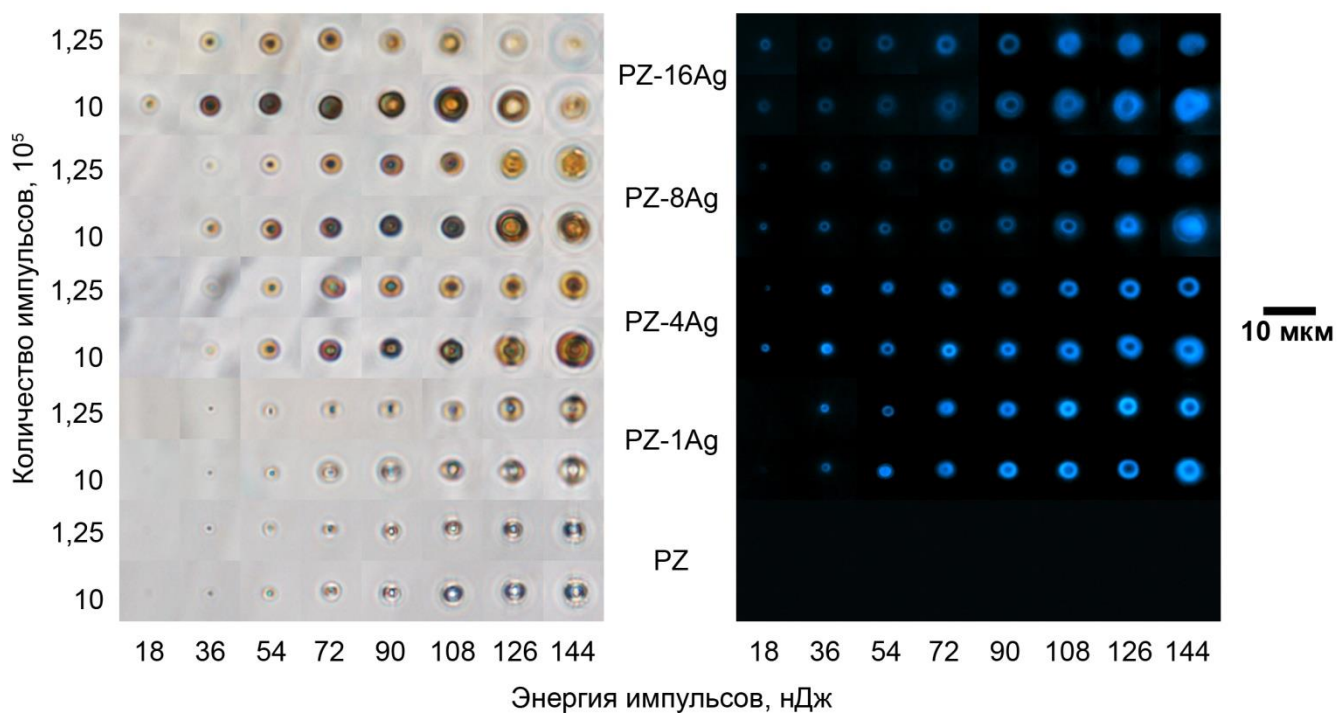


Рисунок 55 – Оптические снимки микрообластей, записанных с помощью объектива 50X в стеклах PZ-Ag при частоте следования импульсов 100 кГц (а), в режимах проходящего света (слева) и регистрации люминесценции (справа; возбуждение при 330-385 нм)

В процессе модифицирования стекол излучением фемтосекундного лазера в условиях высокой частоты повторения, энергии и количества импульсов нередко наблюдалось разрушение однородной структуры микрообластей вплоть до образования трещин в стекле (оптический пробой). При обнаружении подобных эффектов запись массива модификаций прекращалась путем принудительной остановки выполнения заданного алгоритма на управляющем компьютере. Анализ оптических снимков, полученных в режиме проходящего света, позволил выявить зависимость пороговых значений параметров лазерного пучка, при которых наблюдается возникновение подобных явлений, от типа используемой матрицы стекла и/или характеристик фокусирующего объектива (таблица 9). В то же время модифицирование образцов силикатных и фосфатных стекол 10^1 - 10^2 лазерными импульсами с энергией 20-80 нДж, с использованием объектива с N.A. = 0,45, напротив, приводило к формированию крайне мелких и трудно различимых микроструктур в фокальной области пучка.

Таблица 9 – Пороговые значения параметров лазерного пучка для возникновения оптического пробоя

Стекло	Объектив	Частота следования импульсов	Длительность импульсов	Энергия импульсов	Количество импульсов
OC-Ag, OC-CdS	LCPLN20XIR (N.A. = 0.45)	1 МГц	180 фс	420 нДж	10^5
PZ-Ag, PZ-CdS	LCPLN20XIR (N.A. = 0.45)	1 МГц	180 фс	120 нДж	10^4
PZ-Ag	LCPLN50XIR (N.A. = 0.65)	100 кГц	600 фс	108 нДж	$1,25 \cdot 10^5$

Измерение диаметра сформированных микрообластей, показало, что данная величина находится в пределах от ~ 1 до ~ 30 мкм и зависит не только от условий лазерного модифицирования (что будет более подробно рассмотрено в главе 3.4), но и от концентрации введенных в состав стекол добавок серебра или сульфида кадмия. Сопоставление и анализ оптических снимков модификаций, записанных в силикатных и фосфатных стеклах с различным содержанием серебра или сульфида кадмия при одинаковых параметрах лазерного пучка, показало линейную зависимость диаметра микрообластей от концентрации введенных добавок (рисунок 56). Более того, полученные результаты указывают на высокую согласованность между изменением размера микрообластей и концентрации серебра или сульфида кадмия в стеклах. Так, увеличение содержания серебра в стеклах OC-Ag с 0 до 0,03 мол.% (сверх 100%) сопровождается изменением размеров модификаций, записанных при частоте следования импульсов 100 кГц не более чем на 3 мкм, тогда как при возрастании доли сульфида кадмия в стеклах серии OC-CdS с 0 до 1,94 мол.% (сверх 100%) приводило к росту диаметра микрообластей на ~ 7 мкм.

Наблюдаемая закономерность может быть объяснена изменением теплофизических характеристик силикатных и фосфатных стекол, обусловленным введением в их состав серебра или сульфида кадмия. Возрастание содержания данных добавок, обладающих высокой молярной массой, приводит к снижению теплоемкости стекол, и, следовательно, к уменьшению удельного количества

энергии, необходимого для их нагрева лазерным пучком на единицу температуры. В таком случае осуществление процесса ФЛМ при одинаковых условиях облучения будет приводить к возникновению бóльших температур в области модифицирования стекол с более высоким содержанием введенных допантов. Не меньшее влияние на размер лазерно-индуцированных микрообластей оказывает величина T_g синтезированных стекол. Описанные ранее исследования стекол методом ДСК показали тенденцию к снижению данной величины при увеличении содержания серебра в составе стекол и относительно малому ($\leq 5^\circ\text{C}$) ее увеличению при допировании стекол сульфидом кадмия, что также могло способствовать возникновению наблюдаемых зависимостей.

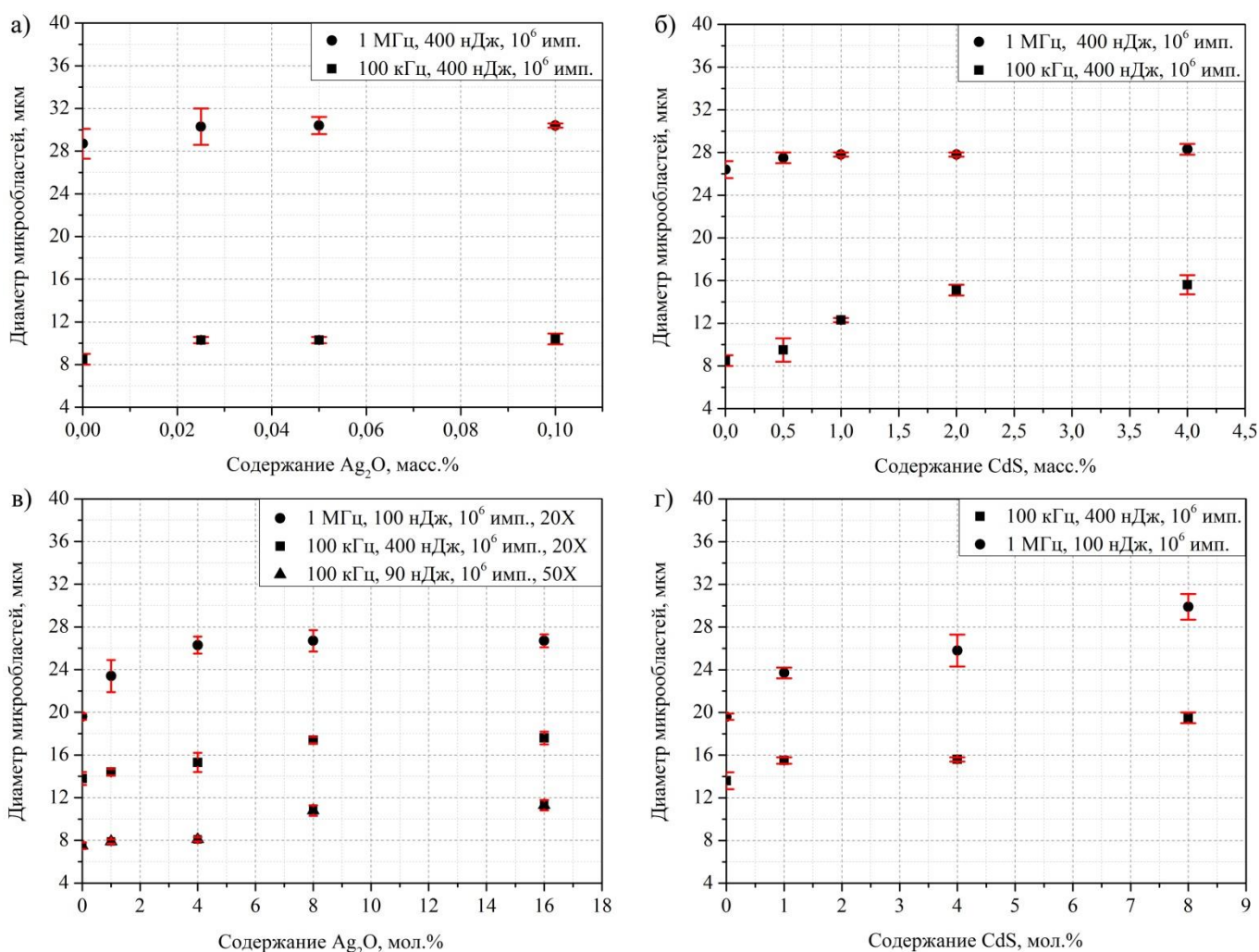


Рисунок 56 – Влияние концентрации введенных добавок на диаметр микрообластей, сформированных в стеклах ОС-Ag (а), ОС-CdS (б), PZ-Ag (в), PZ-CdS (г)

С другой стороны, природа данного феномена может быть также связана с лазерно-индуцированным образованием металлических или полупроводниковых наночастиц, а также дефектов, число которых будет расти с увеличением концентрации вводимых добавок, тем самым оказывая непосредственное влияние на физико-химические характеристики формируемых модификаций, в том числе и на их размер.

Появление желтой или желто-коричневой окраски было обнаружено для лазерно-индуцированных модификаций, сформированных в объеме стекол составов ОС-Ag (при частоте повторения импульсов 1 МГц), ОС-CdS и PZ-Ag. В то же время микроstructures, полученные в стеклах группы PZ-CdS, а также в матричных стеклах ОС и PZ, не обладали окраской. Сравнение оптических снимков позволило установить, что концентрация введенных добавок оказывала серьёзное влияние на окрашивание формируемых микроstructures, - для стекол групп ОС-Ag, ОС-CdS и PZ-Ag увеличение концентрации введенных добавок способствовало появлению окраски микрообластей при меньших значениях энергии и количества импульсов при прочих равных условиях. Так, например, облучение стекла состава ОС-0.5CdS при частоте следования импульсов 100 кГц не приводило к проявлению заметной окраски сформированных микроstructures даже при максимальных значениях энергии и количества импульсов. При этом было установлено, что повышение содержания допантов значительно влияет как на окрашивание микроstructures, так и на снижение пороговых значений параметров лазерного излучения, необходимых для их формирования. Так, формирование окрашенных микрообластей в образце стекла состава ОС-1CdS достигалось при использовании параметров облучения: 10^6 импульсов с энергией >200 нДж, а в образце стекла состава ОС-4CdS – при воздействии 10^3 импульсов с энергией >300 нДж.

Наблюдаемый эффект демонстрирует полное сходство с зафиксированным ранее явлением приобретения окраски стекол в результате их термообработки, что позволяет сделать предположение о формировании в окрашенных микроstructures наночастиц серебра или сульфида кадмия. С целью подтверждения данного суждения в объеме стекол PZ-4Ag и ОС-4CdS была произведена запись

дополнительных модификаций, впоследствии использованных для получения разностных спектров поглощения. В первом случае на глубине 45 мкм от поверхности образца была сформирована площадка, состоящая из набора параллельных линий, находящихся на расстоянии 5 мкм друг от друга, записанных путем сканирования сфокусированного объективом LCPLN50XIR пучка лазера (частота повторения импульсов – 1 МГц, энергия импульсов – 75 нДж) со скоростью 1 мкм/с, что согласно выражению:

$$v = \frac{fd}{N} \quad (23)$$

где v – скорость сканирования лазерного пучка, d – диаметр перетяжки лазерного пучка, N – количество импульсов соответствовало облучению стекла $1,25 \cdot 10^5$ импульсами на точку. Во втором случае была произведена запись отдельных линий сканирующим лазерным пучком со скоростью 3000, 300, 30 и 3 мкм/с (что соответствует 10^6 , 10^5 , 10^4 и 10^3 импульсам на точку) с энергией импульсов 300 нДж и частотой повторения импульсов 1 МГц на глубине 150 мкм от поверхности образца. Записанные спектры приведены на рисунке 57.

Результаты спектральных измерений и их последующая обработка позволила выявить различия между спектральными кривыми, полученными для модифицированных и исходных областей изучаемых стекол. Разностный спектр поглощения (рисунок 57 а) площадки в образце PZ-4Ag, демонстрирует наличие относительно широкой полосы поглощения в диапазоне 400-600 нм с максимумом при 445 нм. В свою очередь, на спектральных кривых, записанных с линий в образце стекла ОС-4CdS (рисунок 57 б) установлено наличие широкой полосы, максимум и интенсивность которой смещается в сторону больших длин волн с увеличением скорости сканирования лазерного пучка. Отмеченные изменения на спектральных кривых подтверждают образование наночастиц серебра или сульфида кадмия в сформированных микроструктурах.

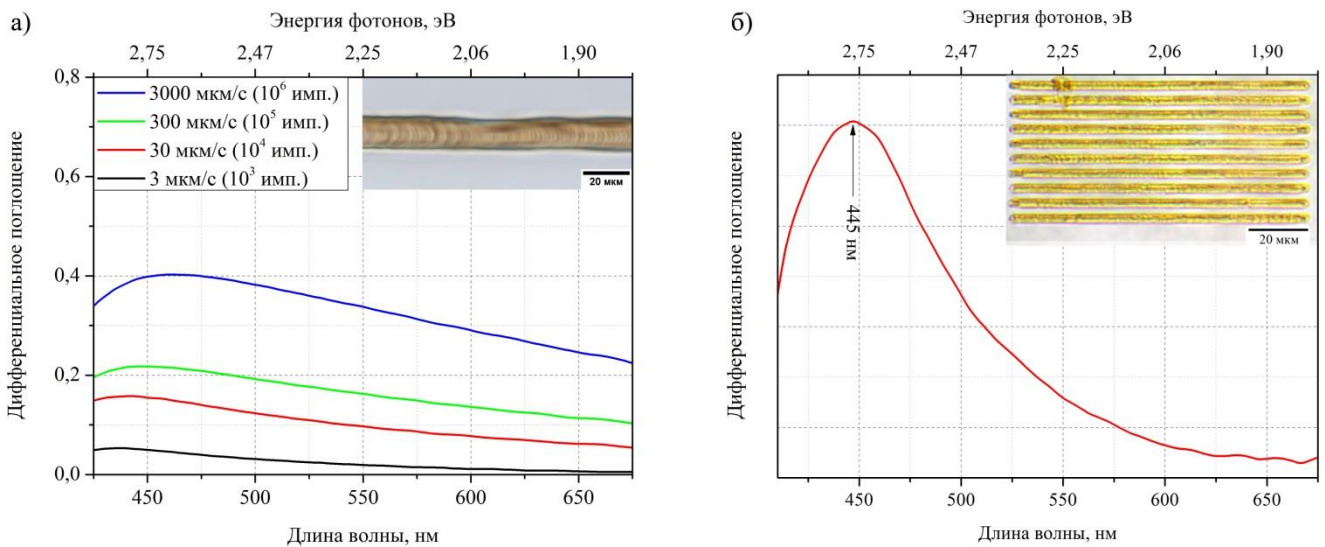


Рисунок 57 – Разностные спектры поглощения, записанные с модифицированных областей в стеклах ОС-4CdS (а) и PZ-4Ag (б). На вставках приведены оптические снимки сформированной площадки в стекле PZ-4Ag и линии в стекле ОС-4CdS (скорость сканирования 300 мкм/с) [173, 174]

Использование метода люминесцентной микроскопии позволило выявить наличие сигнала люминесценции в видимом спектральном диапазоне для микрообластей, сформированных лазерным излучением с частотами следования импульсов 100 кГц и 1 МГц в стеклах ОС-Ag, ОС-CdS и PZ-Ag (рисунки 51-55) при возбуждении как на 330-385 нм, так и на 400-410 нм. В стеклах группы PZ-CdS, а также матричных стеклах ОС и PZ наличие свечения в областях воздействия лазерного пучка можно было наблюдать только при использовании высоких значений экспозиции в процессе съемки. Полученные результаты позволяют выдвинуть предположение о формировании в модифицируемых областях стекол ОС-Ag, ОС-CdS и PZ-Ag люминесцирующих нанокластеров серебра или сульфида кадмия. Причиной возникновения люминесцентного сигнала в микроструктурах, полученных в стеклах PZ-CdS, ОС и PZ, по всей видимости, является образование большого числа дефектов.

С целью более детального анализа люминесценции была осуществлена запись соответствующих спектров с модифицированных областей стекол ОС-4CdS и PZ-4Ag, которые ранее были использованы при измерении спектров поглощения.

Полученные спектры, записанные с линий в образце стекла ОС-4CdS (рисунок 58 а), демонстрируют изменение интенсивности полосы люминесценции и смещение ее максимума в красную область спектра, что однозначно говорит об увеличении размеров наночастиц сульфида кадмия с ростом скорости сканирования лазерного пучка. Появление полосы люминесценции с максимумом при 458 нм было обнаружено на спектре, записанном с модифицированной области в стекле PZ-4Ag (рисунок 58 б). Согласно работе [151], возникновение подобной полосы на спектральной кривой при возбуждении на длине волны 360 нм свидетельствует о люминесценции кластеров Ag^0 - Ag^+ (Ag_2)⁺.

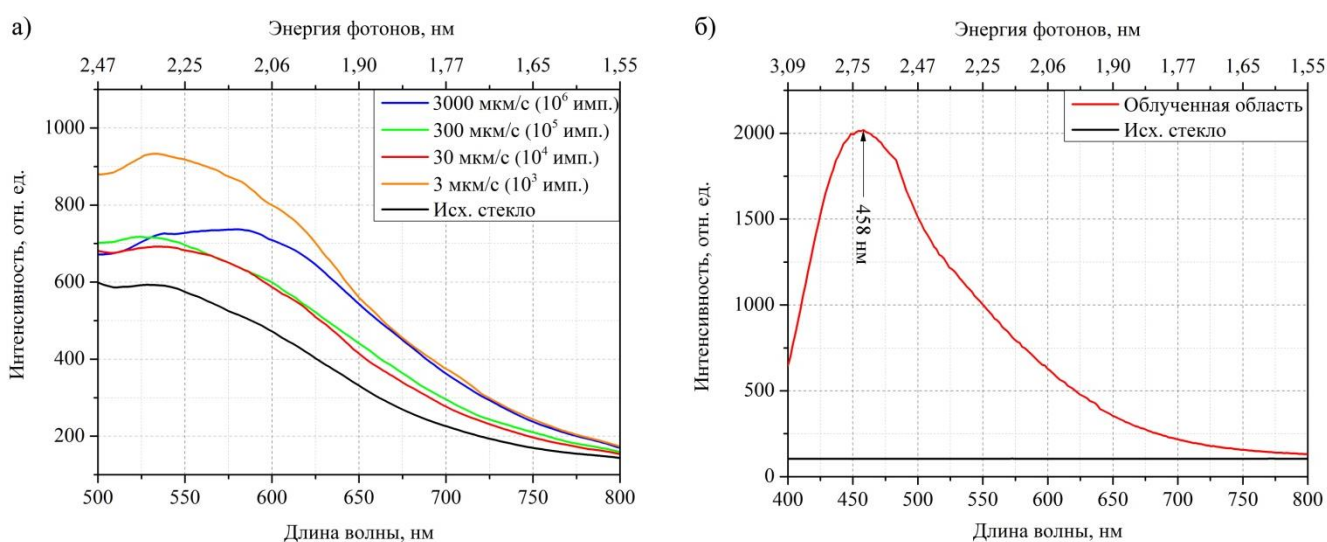


Рисунок 58 – Спектры поглощения, записанные с модифицированных областей в стеклах ОС-4CdS (а) и PZ-4Ag (б). Длина волны возбуждения люминесценции – 365 нм

Необходимо отметить, что сигнал люминесценции микрообластей, фиксируемый при помощи оптического микроскопа в режиме люминесценции, характерен не только для окрашенных, но и для бесцветных микрообластей (рисунки 51-55). Можно предположить, что в результате лазерного модифицирования стекол возможно формирование как микрообластей, содержащих только люминесцентные нанокластеры, так и микрообластей, содержащих одновременно нанокластеры и наночастицы серебра или сульфида кадмия, что

проявляется в появлении их окраски и люминесценции в видимом спектральном диапазоне.

С целью установления влияния концентрации введенных допантов на интенсивность люминесценции сформированных микроструктур был произведен расчет средней интенсивности люминесценции для каждого записанного массива микрообластей, равной отношению суммы максимальных значений интенсивностей люминесценции всех модифицированных областей в массиве к их количеству. Измерения производились только для массивов микроструктур, записанных в одинаковых диапазонах энергии, числа, частоты и длительности импульсов. Результаты измерений показали, что максимальные значения рассчитываемой величины достигались в стеклах с наибольшим (OC-4CdS и PZ-16Ag) или наименьшим (OC-0.025Ag) содержанием введенных добавок серебра или сульфида кадмия, что хорошо видно из рисунка 59.

Однако получение более корректной оценки люминесценции сформированных микроструктур также требует учета уровня люминесценции в областях стекла, окружающих зону модификации. Наличие сигнала в данной области может быть связано с люминесценцией исходного стекла, а также наличием дефектов или неоднородностью распределения введенной добавки. В процессе изучения сформированных микрообластей был также сделан вывод о том, что в процессе ФЛМ, в условиях высоких частот следования импульсов, имеет место нагрев стекла в областях, окружающих зону модифицирования. Подобный эффект вызван диффузионным переносом тепла и приводит к формированию нанокластеров металлов или полупроводников и, следовательно, к возникновению люминесценции в данных областях. Экспериментально данное суждение было подтверждено путем термообработки образце стекла OC-0.5Ag при температуре 600°C в течение 0,5 часа, в котором был предварительно записан набор микрообластей при частоте повторения импульсов 1 МГц. В результате данной процедуры было обнаружено появление желтой окраски в областях, окружающих лазерно-индуцированные микроструктуры, интенсивность окрашивания которых была значительно выше по сравнению с более удаленными участками стекла.

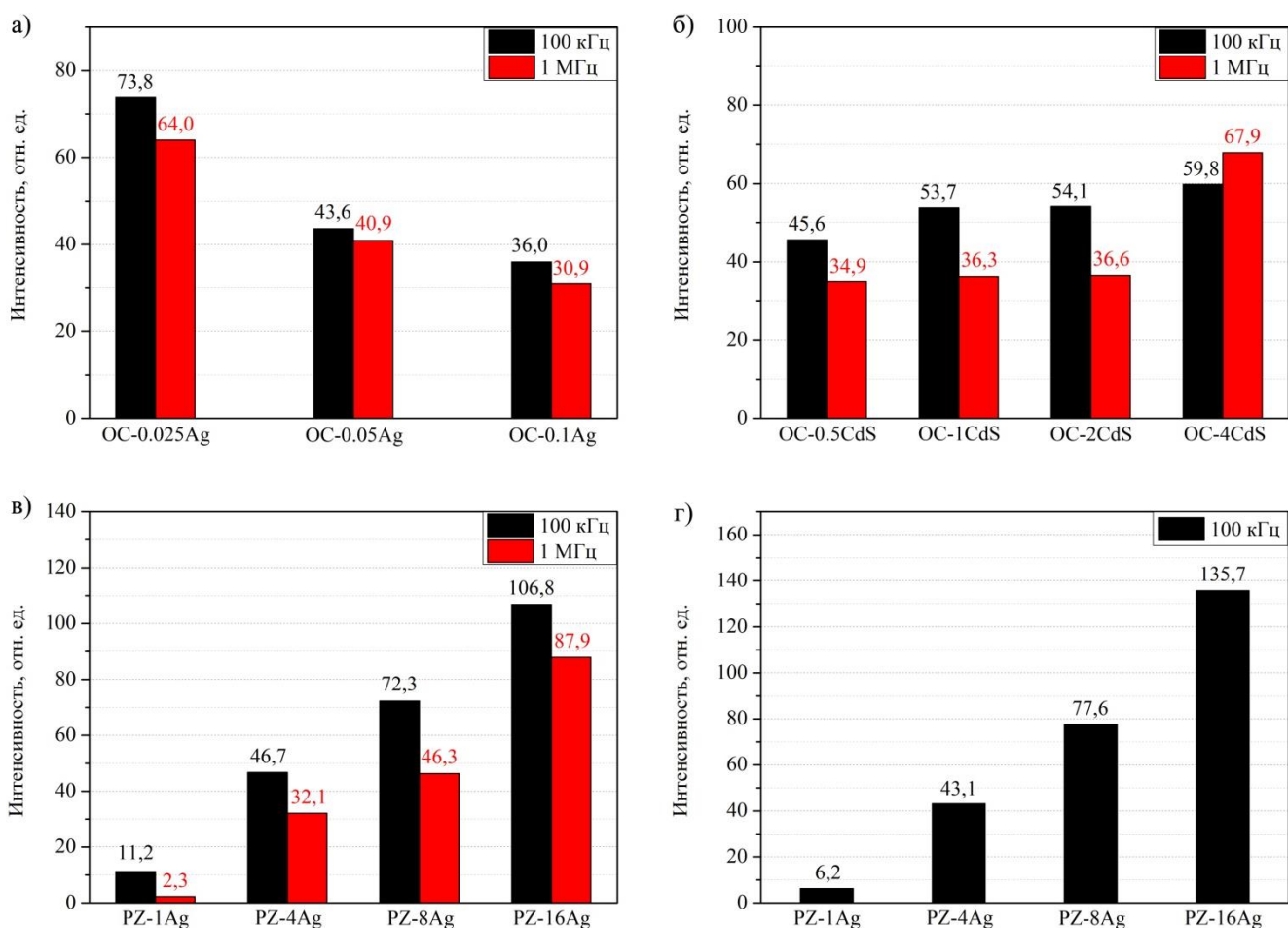


Рисунок 59 – Влияние концентрации введенных добавок на интенсивность люминесценции микрообластей, сформированных в стеклах OC-Ag (а), OC-CdS (б), PZ-Ag (объектив LCPLN20XIR, в), PZ-Ag (объектив LCPLN50XIR, г). Длина волны возбуждения люминесценции – 400-410 нм, регистрации – 455-800 нм

По этой причине в качестве оценочной величины было выбрано отношение сигнал/шум (ОСШ) люминесценции, значение которого равно частному между максимальными интенсивностями люминесценции сформированной микроструктуры и окружающей ее области стекла. Учет уровня шума люминесценции привел к изменению характера наблюдаемых ранее зависимостей интенсивности люминесценции от концентрации введенных добавок. Наибольшее среднее значение ОСШ люминесценции массива записанных модификаций в рамках групп составов OC-Ag, OC-CdS и PZ-Ag было обнаружено для стекол составов OC-0.1Ag, OC-2CdS и PZ-8Ag (рисунок 60).

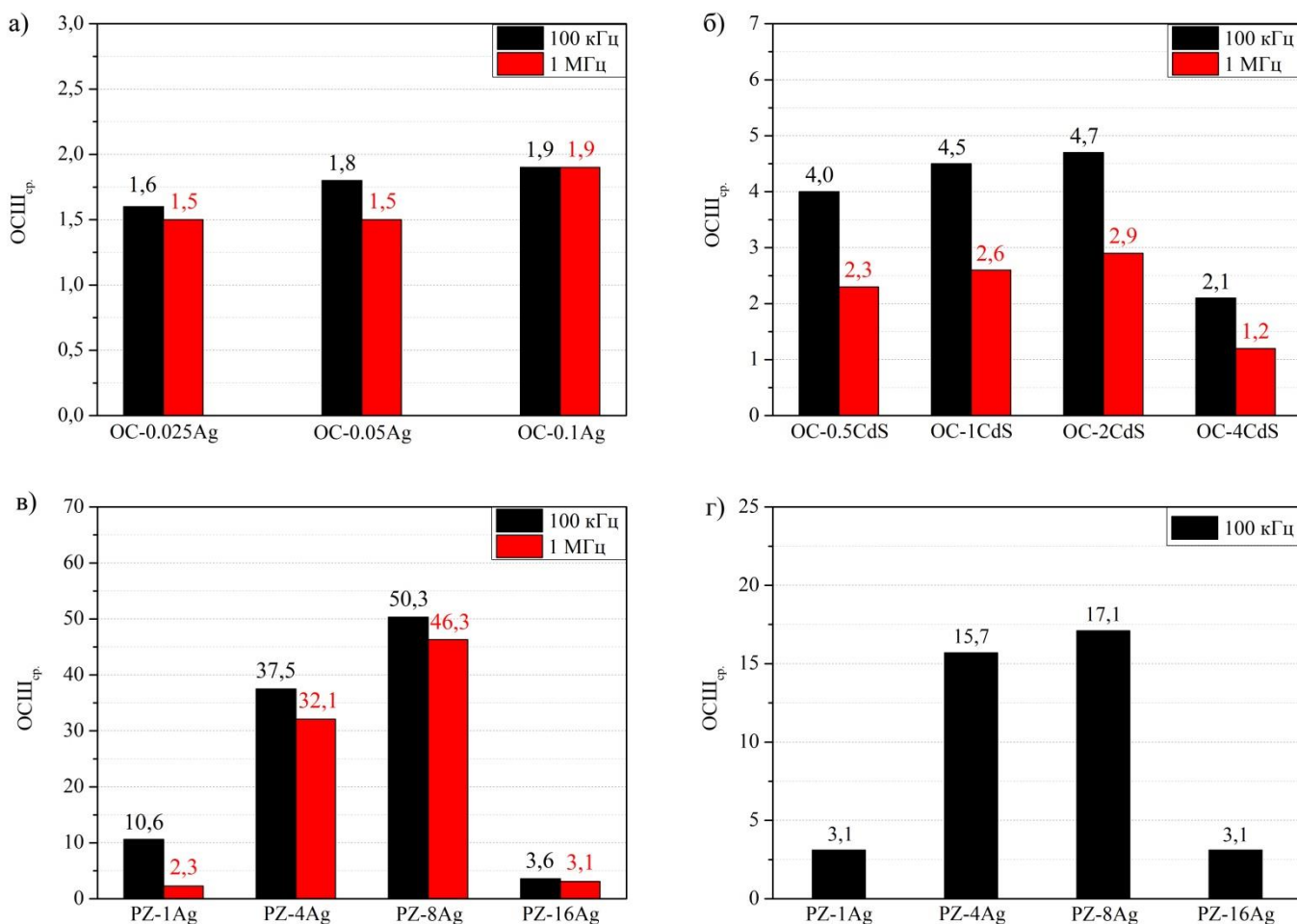


Рисунок 60 – Влияние концентрации введенных добавок на ОСШ люминесценции микрообластей, сформированных в стеклах ОС-Аg (а), ОС-СdS (б), PZ-Аg (объектив LCPLN20XIR, в), PZ-Аg (объектив LCPLN50XIR, г). Длина волны возбуждения люминесценции – 400-410 нм, регистрации – 455-800 нм

В то же время нельзя не отметить достаточно близкие значения средней величины ОСШ для массивов модификаций, полученных в стеклах ОС-Аg как при частоте следования импульсов 100 кГц, так и 1 МГц. Образцы стекол составов ОС-0.025Ag, ОС-4CdS, PZ-16Ag, для которых проведение ФЛМ приводило к образованию массивов микрообластей, обладающих наивысшей интенсивностью люминесценции, напротив, характеризовались одним из наименьших значений ОСШ в исследуемых концентрационных рядах. Причиной возникновения данного явления стало выявленное в ходе анализа оптических снимков и полученных численных значений возрастание уровня шума люминесценции с ростом концентрации введенных добавок. Таким образом, можно заключить, что введение

больших концентраций допанта в стекла ОС-CdS и PZ-Ag или меньших добавок серебра в стекла ОС-Ag приводит к образованию большего числа соответствующих нанокластеров как в области воздействия лазерного пучка, так и в прилегающих областях стекол, благодаря чему происходит увеличение интенсивности люминесценции модифицируемых областей и снижение величины ОСШ люминесценции.

Сопоставление полученных данных позволило также выявить различия в характере изменения люминесцентных характеристик микрообластей, записанных при одинаковых условиях лазерного модифицирования в стеклах с разным содержанием добавок сульфида кадмия или серебра. Так, например, для стекол PZ-Ag максимальные значения ОСШ люминесценции микрообластей, записанных при частоте следования импульсов 100 кГц, энергии импульсов 200 нДж и количестве импульсов 10^3 , достигаются в стекле PZ-4Ag, тогда как увеличение энергии импульсов до 300 нДж приводит к тому, что максимум данной величины наблюдается в стекле PZ-8Ag. Отличные тенденции изменения ОСШ люминесценции микрообластей наблюдались и в стеклах группы ОС-CdS. Для микрообластей, записанных 10^1 - 10^3 импульсами с частотой повторения 100 кГц и 1 МГц и энергией в диапазоне 20-400 нДж, наибольшее значение ОСШ было замечено в стекле ОС-2CdS. В то же время, увеличение числа импульсов до 10^6 способствовало сильному изменению интенсивностей свечения как самих модификаций, так и окружающих их областей, в результате чего максимальные значения данной величины были обнаружены для микроструктур, записанных в стеклах ОС-0.5CdS и ОС-1CdS.

Наблюдаемые изменения объясняются связью температурных условий, создаваемых в области модифицирования стекла, при изменении параметров лазерного пучка и концентрацией введенных добавок. Высокое содержание допантов в составе стекол будет способствовать формированию наночастиц при меньших температурах, создаваемых лазерным пучком в фокальной области. Благодаря этому проведение ФЛМ с использованием более «жестких» режимов облучения будет способствовать образованию микрообластей, обладающих

наибольшей интенсивностью люминесценции и величиной соотношения сигнал/шум в стеклах с меньшим содержанием допанта. В свою очередь облучение стекол с применением «мягких» режимов приводит к противоположной картине. Увеличение степени нагрева облучаемой области стекла также объясняет наблюдающееся в большинстве случаев снижение значений ОСШ люминесценции микроструктур, при возрастании частоты повторения импульсов со 100 кГц до 1 МГц. Более подробно влияние режимов облучения стекол на ОСШ люминесценции формируемых микрообластей будет рассмотрено в следующей главе.

Сформированные микроструктуры были также изучены с помощью системы микроанализа двулучепреломления Abris. В ходе наблюдений было обнаружено, что лазерно-индуцированные микроструктуры, сформированные 10^4 - 10^6 лазерными импульсами, в стеклах ОС-CdS и PZ-Ag обладают двулучепреломлением, медленная ось которого зависит от поляризации лазерного излучения. Исходя из проведенного анализа литературы, можно заключить, что подобное явление для данных стекол наблюдается впервые.

Сопоставление оптических снимков микрообластей, полученных в режиме проходящего света и псевдоцветовых карт, полученных при помощи системы микроанализа Abris (рисунок 61), показало, что двулучепреломление, зависящее от поляризации лазерного пучка, свойственно только окрашенным микроструктурам. Исходя из этого, можно выдвинуть предположение о том, что причиной возникновения поляризационно-зависимого двулучепреломления в модифицированных областях исследуемых стекол является образование наночастиц серебра или сульфида кадмия. Другим фактором, указывающим на справедливость данной гипотезы, является концентрационная зависимость двулучепреломления, которая будет рассмотрена далее для каждой из двух групп стекол отдельно.

В случае стекол серии PZ-Ag наличие двулучепреломления, зависящего от поляризации лазерного пучка, было замечено для микроструктур, полученных при количестве импульсов 10^5 - 10^6 . Однако при воздействии 10^5 лазерных импульсов, сфокусированных объективом с $N.A. = 0,45$, образуемые модификации в стекле

характеризуются достаточно слабым двулучепреломлением как при частоте следования импульсов 100 кГц, так и при частоте 1 МГц. В этой связи объектами данного исследования были микрообласти, сформированные воздействием 10^6 импульсов.

На примере псевдоцветовых карт микроструктур, сформированных лазерным пучком с использованием объектива LCPLN20X, (рисунок 61 а) видно, что в результате ФЛМ стекла PZ-1Ag происходит образование микроструктур, которые обладают достаточно слабым поляризационно-зависимым двулучепреломлением, тогда как для стекол PZ-4Ag, PZ-8Ag и PZ-16Ag наблюдается обратная картина. Визуальное сравнение силы двулучепреломления микрообластей, образованных при частоте следования импульсов 100 кГц и прочих одинаковых условиях лазерного облучения, показывает, что при энергии импульсов 100 нДж наибольшим двулучепреломлением обладают микрообласти сформированные в стекле PZ-16Ag, а при 300 нДж – в стекле PZ-4Ag. Причем, для всех составов стекол модифицирование лазерным пучком с энергией 400 нДж приводит образованию микроструктур, обладающих достаточно слабым двулучепреломлением. Наблюдаемые изменения хорошо согласуются с изменением интенсивности окраски микрообластей. Для стекол с наибольшим содержанием оксида серебра наиболее интенсивная окраска и двулучепреломление микрообластей наблюдается при меньших энергиях импульсов, тогда как в стеклах с меньшим содержанием серебра наблюдается противоположная тенденция. Аналогичные выводы были сделаны при изучении микроструктур, сформированных лазерными импульсами с частотами повторения 100 кГц (при использовании объектива LCPLN50X) и 1МГц (при использовании объектива LCPLN20X). В то же время необходимо отметить, что в последнем случае возникновение поляризационно-зависимого двулучепреломления было зафиксировано только для модифицированных микрообластей, записанных лазерными импульсами с энергиями в диапазоне 40-60 нДж. Возрастание энергии лазерных импульсов приводило к появлению радиально направленных напряжений в модифицируемых областях стекол.

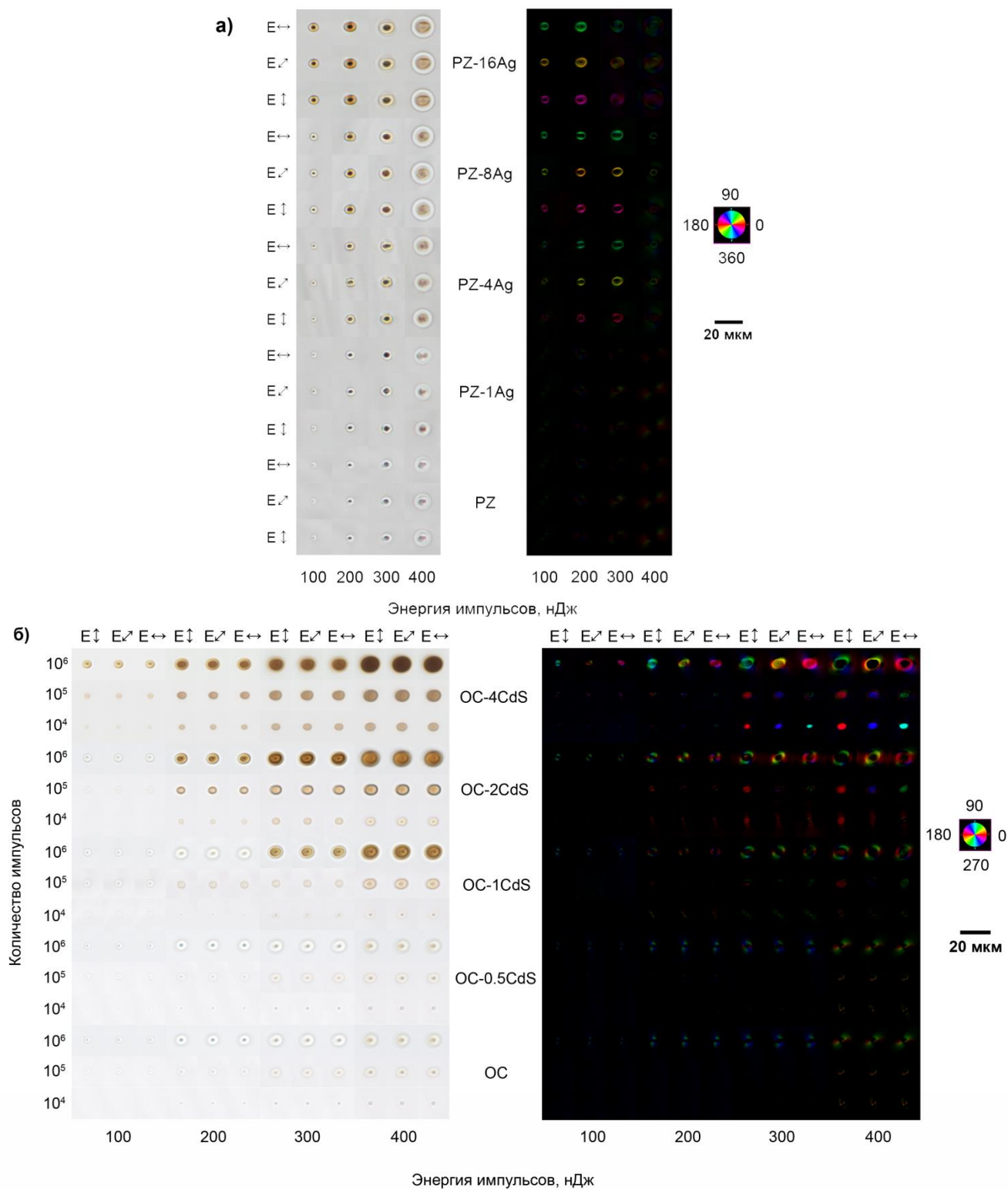


Рисунок 61 – Снимки массивов микрообластей, записанных в образцах стекл составов PZ-Ag (а) и OC-CdS (б) при частоте повторения импульсов 100 кГц, полученные при помощи оптической микроскопии в проходящем свете (на светлом фоне) и системы анализа двулучепреломления Abrio в режиме анализа медленной оси двулучепреломления (на темном фоне)

Возникновение поляризационно-зависимого двулучепреломления микрообластей в стеклах ОС-CdS можно было наблюдать при облучении образца 10^4 - 10^6 лазерными импульсами с частотой повторения 100 кГц. Изменение количественного содержания введенной добавки сульфида кадмия также оказывало значительное влияние на наличие поляризационно-зависимого двулучепреломления. На рисунке 61 б можно отчетливо наблюдать, что возрастание содержания сульфида кадмия в исследуемых стеклах приводит к расширению диапазонов энергий и количества лазерных импульсов, способствующих возникновению двулучепреломления. Говоря о поляризационно-зависимом двулучепреломлении микроструктур, сформированных в стеклах ОС-2CdS и ОС-4CdS, нельзя не отметить проявление феномена поворота ориентации медленной оси двулучепреломления при возрастании числа импульсов с 10^5 до 10^6 , природа которого может быть связана с достижением особо крупных размеров наночастиц сульфида кадмия (ввиду отсутствия данного явления в стеклах с меньшим содержанием введенных добавок), или изменением их кристаллографических характеристик. Несмотря на выдвинутые предположения обнаруженный эффект требует проведения более тщательных исследований с применением методов электронной микроскопии высокого разрешения. При облучении стекол составов ОС-CdS лазерным излучением с частотой следования импульсов 1 МГц наблюдалось лишь возникновение микрообластей, обладающих двулучепреломлением, медленная ось которого направлена по радиусу, связанным с возникновением сильных напряжений в зоне модификации.

Количественная оценка влияния концентрации введенных допантов на величину двулучепреломления была осуществлена путем расчета и дальнейшего сопоставления средних значений фазового сдвига двулучепреломления массивов микрообластей, сформированных 10^6 импульсов с частотой повторения 100 кГц и энергиями в диапазоне 20-400 нДж, сфокусированных объективом с увеличением 20X. Сопоставление полученных значений, показало, что стекла PZ-8Ag и ОС-4CdS является наиболее предпочтительными среди прочих стекол в группах PZ-Ag и ОС-

CdS, соответственно, для создания двулучепреломляющих оптических микроструктур (рисунок 62).

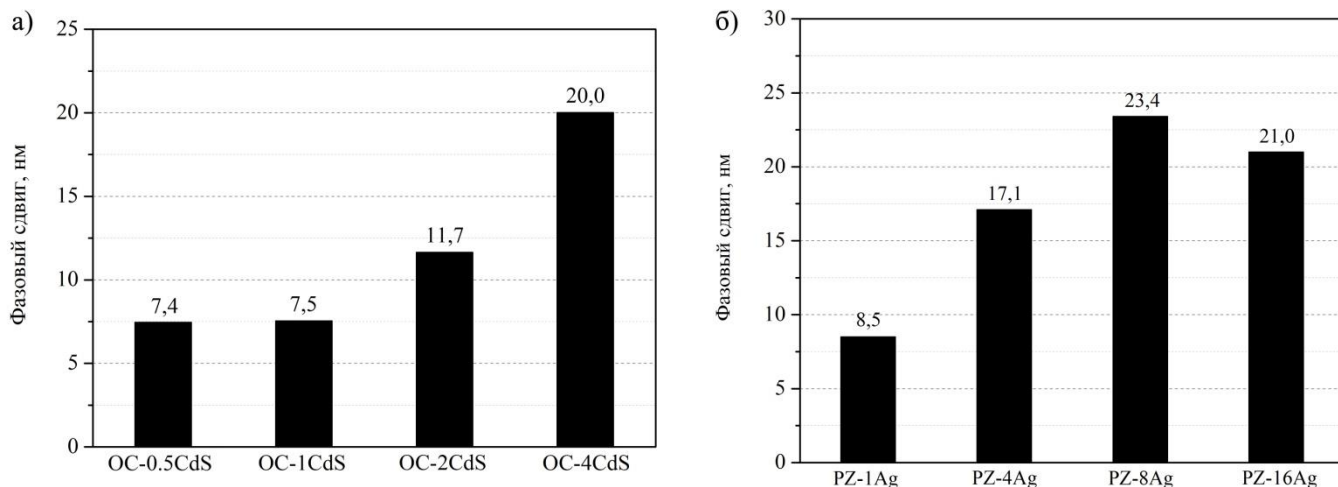


Рисунок 62 – Влияние концентрации введенных добавок на величину фазового сдвига микрообластей, сформированных в стеклах OC-CdS (а) и PZ-Ag (б)

Тепловой эффект воздействия пучка фемтосекундного лазера также был применен для осуществления «стирания» сформированных микроструктур в стеклах серии OC-CdS с возможностью их повторной записи (рисунок 63). Стирание записанных ранее микроструктур осуществлялось путем перемещения образца стекла относительно сфокусированного пучка по «зигзагообразной» траектории, задаваемой скоростью перемещения в диапазоне 10-30 мкм/с, диаметром от 30 до 100 мкм и частотой осцилляций вдоль оси, перпендикулярной направлению перемещения, в плоскости, перпендикулярной направлению падения записывающего лазерного пучка, равной 20 Гц. Для осуществления данного процесса был использован пучок фемтосекундного лазера с энергией импульсов 100-400 нДж, длительностью импульсов 180-600 фс и частотой следования импульсов 50-500 кГц. Процесс стирания микроструктур обусловлен значительным повышением температуры, приводящим к растворению образованных ранее наночастиц в оплавленной области стекла. Вместе с тем достаточно высокая скорость перемещения лазерного пучка препятствует осаждению новых наночастиц сульфида кадмия в процессе стирания микроструктур. Повторная запись микрообластей в стертой области осуществлялась при локальном облучении импульсами фемтосекундного лазера с использованием параметров,

используемых при записи исходных микрообластей. Описанный способ открывает широкие перспективы использования стекол, допированных полупроводниковыми соединениями, в многомерной перезаписываемой оптической памяти.

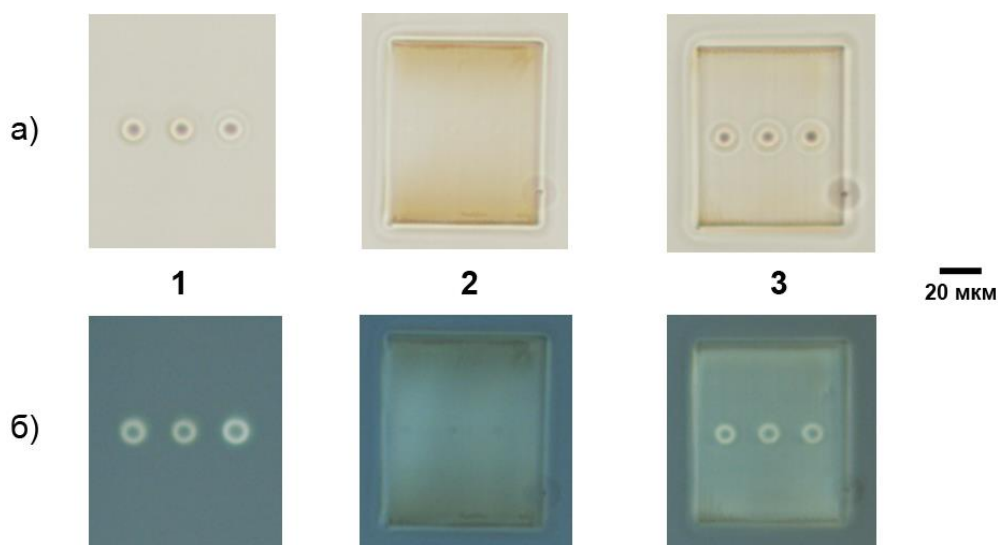


Рисунок 63 – Оптические снимки микрообластей, сформированных (1), стертых (2) и перезаписанных (3) фемтосекундным лазерным пучком полученных в режимах проходящего света (а) и люминесценции (б). Режим записи: количество импульсов 10^3 , энергия импульсов 300 нДж, длительность импульсов 180 фс, частота следования импульсов 1 МГц. Режим стирания: энергия импульсов 300 нДж, длительность импульсов 180 фс, частота следования импульсов 500 кГц

Таким образом, можно заключить, что используемый в данной работе метод достаточно эффективен для формирования сфокусированным пучком фемтосекундного лазера оптических микроструктур на основе нанокластеров и наночастиц серебра или сульфида кадмия в объеме оксидных стекол. Более того, при формировании подобных объектов может быть использована различная фокусирующая оптика, что было продемонстрировано на примере стекол группы PZ-Ag. Однако в таком случае важно помнить, что увеличение плотности мощности лазерного излучения, возникающее при использовании объективов с большим увеличением и числовой апертурой, будет приводить к возрастанию пиковой температуры облучаемой области материала при его облучении в одинаковых условиях и, как следствие, к изменению размера и оптических характеристик

микрообластей. В то же время нельзя не отметить достаточно значительное влияние химического состава стекол и, прежде всего, содержания введенных добавок на оптические свойства лазерно-индуцированных микроструктур, что также необходимо учитывать при осуществлении процесса ФЛМ для подобных стекол.

3.4 Влияние параметров лазерного излучения на оптические свойства лазерно-индуцированных микроструктур

Важной особенностью оксидных стекол, содержащих добавки благородных металлов или полупроводников, является возможность управления их оптическими свойствами за счет изменения размеров нанокластеров и наночастиц соответствующего состава. Зачастую управление размерами наночастиц металлов и полупроводников осуществляется путем варьирования температуры и/или времени термической обработки стекол. Формирование данных наноразмерных частиц в стекле с использованием метода ФЛМ предоставляет возможность контролируемого изменения уровня нагрева локальной области стекла, осуществление которого происходит с помощью изменения параметров лазерного излучения - энергии, количества, частоты следования и длительности лазерных импульсов, что в перспективе может быть использовано для формирования трехмерных микроструктур на основе нанокластеров и наночастиц благородных металлов или полупроводников с заданными оптическими свойствами. По этой причине проведение исследований по установлению взаимосвязи между данными параметрами лазерного излучения и свойствами модифицированных областей в синтезированных стеклах вызывает обширный интерес не только с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

3.4.1 Влияние энергии и количества импульсов

Варьирование энергии лазерных импульсов целиком и полностью связано с изменением их пиковой мощности, увеличение которой будет способствовать большему нагреву материала в фокальной точке. Согласно выражению 24, пиковая мощность лазерных импульсов W находится в прямой зависимости от их энергии E :

$$W = \frac{E}{\tau \cdot S}, \quad (24)$$

где τ – длительность лазерного импульса, S – площадь облучаемого материала. Отсюда следует, что увеличение энергии лазерных импульсов ведет к возрастанию как пиковой мощности излучения, так и возрастанию степени нагрева облучаемой области стекла.

С теоретической точки зрения изменение числа лазерных импульсов является не менее значимым способом регулирования уровня теплового воздействия лазерного излучения на облучаемый материал. Исходя из существующих представлений [175], увеличение числа импульсов способствует кумулятивному нагреву облучаемой области стекла при значениях частоты следования импульсов от 200-250 кГц и выше, тогда как воздействие лазерных импульсов с меньшими частотами не способствует подъему средней температуры ввиду быстрого рассеивания тепла. Тем не менее, данные зависимости не являются универсальными и справедливы исключительно для ряда отдельных одно- и двухкомпонентных силикатных стекол. Более того, возникновение тепловых эффектов зависит не только от числа компонентов стекла, но и от степени связанности структурной сетки, теплопроводности, T_g и множества других факторов. По этой причине возрастание числа импульсов может приводить к кумулятивному нагреву облучаемой области стекла и при меньших частотах повторения импульсов, что было наглядно показано в работе [176].

Для проведения исследований, направленных на установление влияния энергии и количества импульсов на оптические свойства формируемых микроструктур, были использованы массивы микрообластей, сформированные на предыдущей стадии исследований по лазерному модифицированию в стеклах составов ОС-0.1Ag, ОС-2CdS, ОС-4CdS, PZ-8Ag и PZ-8CdS при частоте следования импульсов 100 кГц (объектив LCPLN20XIR). Выбор данных составов и режимов их лазерного облучения для проведения экспериментов был обусловлен наивысшими значениями фазового сдвига поляризационно - зависимо двулучепреломления и/или ОСШ люминесценции сформированных микроструктур.

Обработка оптических снимков, полученных в режиме проходящего света, позволила выявить общую тенденцию к возрастанию диаметра модифицируемых областей стекол с ростом энергии и количества лазерных импульсов (рисунок 64). Максимальный диаметр микрообластей во всех случаях достигался при облучении стекол 10^6 импульсов с энергией 400 нДж. В свою очередь, образование микрообластей с наименьшим диаметром происходило при облучении стекол 10^1 - 10^2 импульсами с энергией 20-80 нДж. Выявленная зависимость также была справедлива и для остальных составов стекол, что отчетливо видно на оптических снимках микрообластей, представленных на рисунках 51-55. Установленные изменения диаметра и окраски микрообластей объясняются ростом уровня нагрева в фокальной области воздействия лазерного пучка при увеличении энергии и количества импульсов, приходящихся на одну микрообласть. В подобных условиях возникает и растет градиент температур между облученной и необлученной зонами стекла, который приводит к интенсификации процесса тепловой диффузии подвижных атомов, и, как следствие, увеличению области нагрева стекла под действием лазерного пучка.

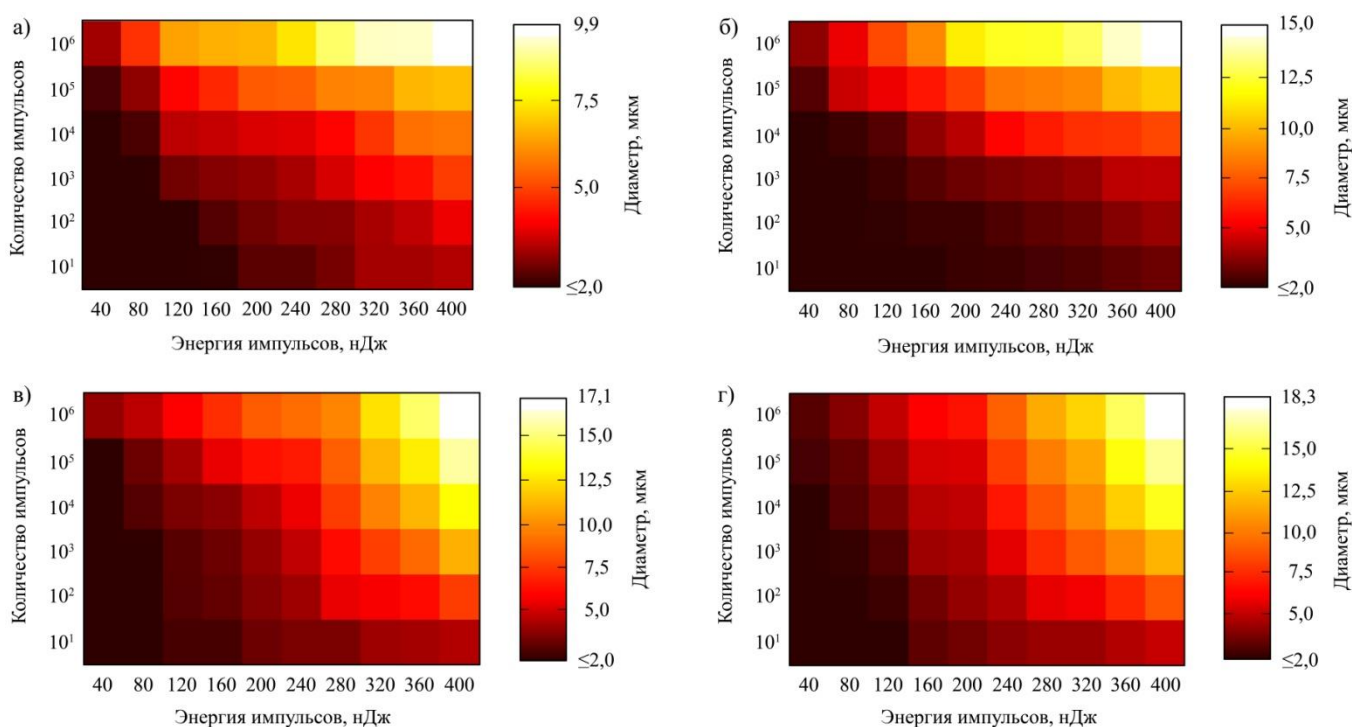


Рисунок 64 – Зависимость диаметра микрообластей от энергии и количества импульсов в стеклах ОС-0.1Ag (а), ОС-2CdS (б), PZ-8Ag (в), PZ-8CdS (г)

Схожая закономерность наблюдалась при изучении влияния энергии и количества лазерных импульсов на проявление окраски микрообластей, сформированных в стеклах ОС-2CdS и PZ-8Ag. Возникновение данного феномена для микроструктур в стекле ОС-2CdS наблюдалось при воздействии 10^4 - 10^6 импульсов с энергией более 300 нДж. Увеличение энергии и длительности импульсов приводило к усилению интенсивности окраски, вызванной возрастанием уровня теплового воздействия лазерного пучка и ростом наночастиц CdS. Для микроструктур, записанных в стекле PZ-8Ag, окраска была характерна при количестве импульсов 10^5 - 10^6 в диапазоне энергий 80-400 нДж. Причем, наибольшая интенсивность окраски модификации была замечена при 160-200 нДж. Превышение данных энергий приводило постепенному перемещению окраски в центральную зону микрообластей и сопровождалось падением ее интенсивности. Очевидно, что возрастание энергии до 160-200 нДж приводило к росту локальных температур и увеличению размеров наночастиц серебра. Однако дальнейшее повышение энергии способствовало изменению морфологии формируемых микроструктур и перераспределению наночастиц серебра по объему микроструктуры.

Увеличение энергии и количества импульсов также способствовало изменению люминесцентных характеристик микрообластей. Результаты расчетов ОСШ люминесценции микрообластей, сформированных в образцах стекол составов ОС-0.1Ag, ОС-2CdS и PZ-8Ag приведены в виде диаграмм на рисунке 65. Для микрообластей, записанных в стекле PZ-8CdS, исследования подобного рода не проводились ввиду достаточно слабой интенсивности люминесценции.

В стекле ОС-0.1Ag (рисунок 65 а) увеличение количества импульсов приводило к росту ОСШ люминесценции во всем изучаемом диапазоне энергий импульсов. В то же время, нельзя не отметить, что в диапазоне 10^1 - 10^3 импульсов значения данной величины изменяются достаточно слабо, что можно связать с относительно малым изменением размеров нанокластеров серебра при данных условиях облучения. Увеличение энергии импульсов от 20 до 300-320 нДж также способствовало возрастанию величины ОСШ люминесценции, независимо от

количества лазерных импульсов. Однако при дальнейшем повышении энергии импульсов наблюдалось снижение значений ОСШ люминесценции микроструктур.

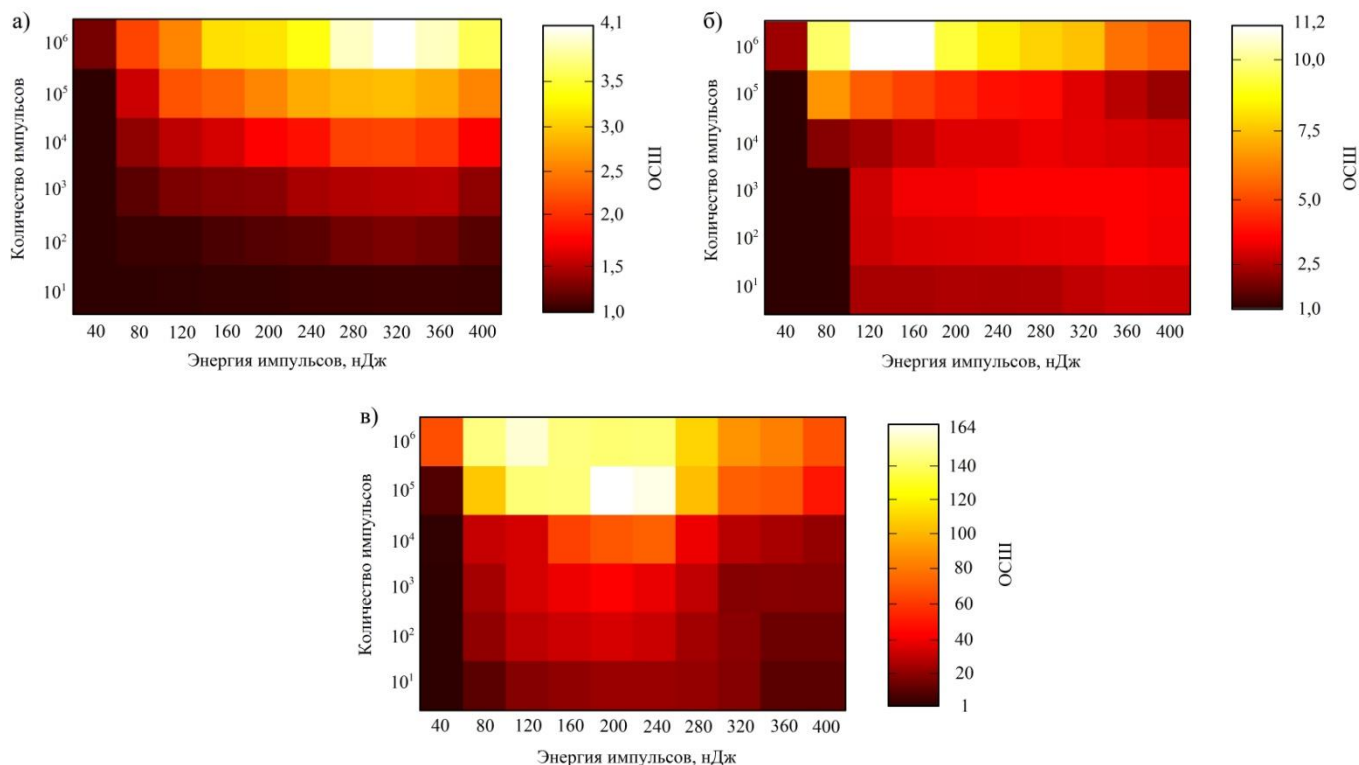


Рисунок 65 – Зависимость ОСШ люминесценции микрообластей от количества и энергии импульсов в стеклах ОС-0.1Ag (а), ОС-2CdS (б), PZ-8Ag (в). Диапазон длин волн возбуждения – 400-410 нм, регистрации – 455-800 нм

Сопоставление полученных результатов со снимками микрообластей, полученных в режиме проходящего света, позволяет связать наблюдаемые изменения уровней люминесценции и шума с увеличением количества и размеров нанокластеров серебра в микрообластях, сформированных при энергии импульсов 20-280 нДж и количестве импульсов 10¹-10⁶. Превышение данных значений энергии импульсов, очевидно, способствует началу процесса агломерации нанокластеров серебра до состояния мелких наночастиц, сопровождающегося увеличением объема формируемых микроструктур, что приводит к тушению их люминесценции. Подобный ход событий способствовал достижению максимального значения ОСШ люминесценции при энергии импульсов 320 нДж и количестве импульсов 10⁶.

К достаточно малому изменению значений ОСШ люминесценции приводило и облучение стекла ОС-2CdS 10¹-10³ импульсами с энергиями 100-400 нДж, что

хорошо видно из рисунка 65 б. Тем не менее, увеличение энергии и количества импульсов в вышеуказанных диапазонах способствовало возрастанию увеличению ОСШ люминесценции. Как и в случае со стеклом ОС-0.1Ag причиной наблюдаемых явлений является относительно малое изменение размеров нанокластеров сульфида кадмия. Увеличение числа импульсов для формирования одной микрообласти, по всей видимости, способствовало возрастанию среднего размера полупроводниковых частиц за счет начала процессов формирования более крупных наночастиц сульфида кадмия. Данное предположение хорошо объясняет снижение уровня люминесценции при увеличении числа импульсов с 10^3 до 10^4 . В этой связи интересно отметить существование отличий в цветовой гамме люминесценции микроструктур, сформированных 10^3 до 10^4 (рисунок 52), что также свидетельствовало об изменении среднего размера образующихся наноразмерных частиц.

Максимальные значения ОСШ люминесценции для микрообластей, сформированных 10^1 - 10^4 импульсами в стекле ОС-2CdS, были получены при записи в диапазоне энергий импульсов 280-400 нДж, тогда как при воздействии 10^5 - 10^6 импульсов максимальные значения ОСШ люминесценции были получены в значительно меньшем интервале энергий - 80-160 нДж. Очевидно, что возникновение подобных зависимостей связано с возрастанием температуры в облучаемой области стекла, приводящим к формированию большого числа крупных наночастиц и, как следствие, к тушению люминесценции при облучении образца 10^5 - 10^6 импульсами с энергией более 120-160 нДж. В то же время увеличение числа импульсов с 10^5 до 10^6 с меньшими энергиями способствовало возрастанию ОСШ люминесценции, что с большой долей вероятности позволяет говорить о том, что образование крупных частиц сопровождается возрастанием числа соответствующих нанокластеров. Максимальные значения ОСШ люминесценции наблюдались для микрообластей стекла, модифицированных 10^6 импульсов с энергией 120 нДж.

Изменение люминесцентных характеристик также было характерно для микроструктур, записанных в стекле PZ-8Ag (рисунок 65 в). Было замечено, что повышение энергии импульсов приводило к возникновению максимумов ОСШ

люминесценции в области 220-240 нДж при количестве импульсов 10^1 - 10^5 , а также на 120 нДж при 10^6 импульсов. В свою очередь, увеличение числа лазерных импульсов приводило к усилению люминесценции при энергиях импульсов 20-120 нДж и 280-400 нДж или возникновению максимальных значений ОСШ на 10^5 импульсов в диапазоне энергий 160-260 нДж.

Наблюдаемые явления также связаны с тепловым эффектом лазерного пучка, определяющим средний размер металлических наноструктур. При энергиях импульсов 20-120 нДж и количестве импульсов 10^1 - 10^6 происходит рост нанокластеров серебра, сопровождающийся ростом ОСШ. Однако воздействие 10^6 импульсов с энергиями 160-400 нДж способствует появлению и перераспределению окраски микроструктур, формированию наночастиц серебра и, как следствие, тушению люминесценции. Возможно, причиной выявленной тенденции служит изменение морфологии образуемых микроструктур в условиях повышения температур в облучаемой области стекла. При меньшем уровне нагрева, т.е. при количестве импульсов 10^1 - 10^5 , повышение энергии импульсов до 220-240 нДж будет способствовать дальнейшему росту нанокластеров серебра. Благодаря этому максимальные значения интенсивности и ОСШ люминесценции достигаются при количестве импульсов 10^5 . Впрочем, дальнейшее увеличение энергии импульсов приводит к падению ОСШ люминесценции, которое можно связать с прекращением роста нанокластеров в условиях увеличивающегося объема микроструктур при $\sim 10^1$ - 10^3 импульсов и началом образования наночастиц серебра при воздействии $\sim 10^4$ - 10^5 импульсов.

Определение влияния энергии и количества импульсов на параметры поляризационно-зависимого двулучепреломления проводилось на массивах микроструктур, записанных в стеклах ОС-4CdS и PZ-8Ag (рисунок 66). Анализ проведенных измерений показал, что увеличение энергии импульсов способствовало возрастанию фазового сдвига двулучепреломления микрообластей, полученных в образце стекла ОС-4CdS. Таким образом, максимальные значения фазового сдвига были получены при энергии импульсов 400 нДж. В случае образца стекла PZ-8Ag увеличение энергии приводило к возникновению максимума при

160 нДж. Наблюдаемые тенденции хорошо согласуются с результатами оптической микроскопии в режиме проходящего света, согласно которым микроструктуры, полученные при данных условиях лазерного облучения, обладают наиболее интенсивной окраской. Подобные совпадения являются еще одним доказательством того, что возникновение двулучепреломления в лазерно-индуцированных микроструктурах связано именно с формированием наночастиц серебра или сульфида кадмия. Причем, чем больше их размер и количество, тем выше значения фазового сдвига двулучепреломления. Интересное явление было зафиксировано для микроструктур, образованных в стекле ОС-4CdS 10^4 импульсами с энергиями в диапазоне 280-400 нДж. В противовес наблюдаемому ходу изменений фазового сдвига двулучепреломления уменьшение числа импульсов с 10^5 до 10^4 привело к резкому возрастанию величины фазового сдвига, вплоть до достижения максимальных значений во всем записанном массиве. В настоящий момент данный феномен тщательно изучается.

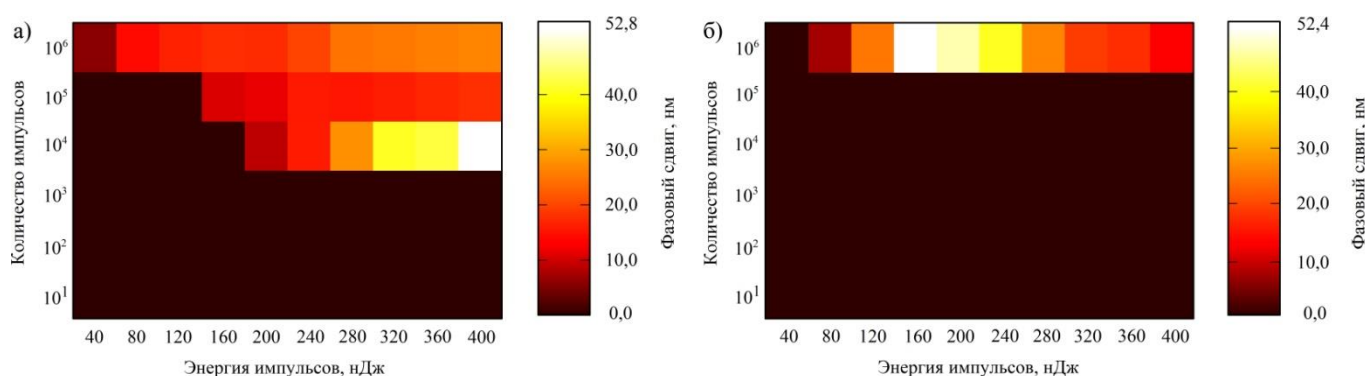


Рисунок 6б - Зависимость фазового сдвига двулучепреломления микрообластей от количества и энергии импульсов в стеклах ОС-4CdS (а) и PZ-8Ag (б)

3.4.2 Влияние частоты следования и длительности импульсов

Уровень нагрева облучаемой области стекла может также контролироваться путем варьирования частоты следования или длительности лазерных импульсов. Известно, что возрастание величины первого параметра приводит к возникновению эффекта аккумуляции тепла [175, 177]. При воздействии лазерного излучения с высокой частотой повторения импульсов температура в модифицируемой области

стекла не успевает значительно снижаться до момента воздействия следующего импульса. Таким образом, воздействие каждого следующего импульса лазера будет способствовать постепенному локальному нагреву материала и изменению его структуры и свойств.

Изменение температурных характеристик облучаемой области стекла, достигаемое за счет изменения длительности импульсов, по сути, является обратным случаем варьирования энергии импульсов. Исходя из выражения 24, длительность импульсов также связана с их пиковой мощностью. Однако, увеличение длительности импульсов будет уменьшению пиковой мощности излучения, что приведет к снижению уровня нагрева материала в области воздействия сфокусированного лазерного пучка.

Для изучения влияния частоты следования и длительности импульсов на оптические характеристики формируемых микроструктур была осуществлена запись новых массивов модификаций в стеклах ОС-0.1Ag, ОС-2CdS, PZ-8Ag и PZ-8CdS. Облучение осуществлялось при следующих параметрах лазерного излучения: энергия импульсов - 100 нДж, количество импульсов - 10^6 , частота следования импульсов - от 50 кГц до 1 МГц, длительность импульсов - от 180 до 2000 фс. Для установления характера изменения двулучепреломления лазерно-индуцированных структур данная операция была дополнительно произведена в стекле состава ОС-4CdS при тех же экспериментальных условиях, за исключением энергии импульсов, величина которой составляла 400 нДж. Оптические снимки микрообластей, полученные в режимах проходящего света и люминесценции, представлены на рисунке 67.

При наблюдении сформированных микроструктур в оптический микроскоп в режиме проходящего света было отмечено отсутствие изменений в их внешнем виде относительно записанных ранее массивов. Наличие желтой окраски было обнаружено для микрообластей, полученных в образцах стекол ОС-2CdS и PZ-8CdS. В первом случае окраска наблюдалась при частотах повторения импульсов в диапазоне от 250 кГц до 1 МГц. Увеличение данного параметра сопровождалось расширением граничных значений длительности импульсов, при которых данный

эффект был отчетливо заметен. Так, при частоте следования импульсов 1 МГц окраска областей наблюдалась во всем изучаемом диапазоне, при 500 кГц – в области 180-1200 фс, а при 250 кГц - в области 180-600 фс. Для стекла PZ-8Ag появление отчетливой окраски было заметно только при малых значениях длительности импульсов - 180 и 600 фс и частотах повторения импульсов, превышающих величину 100 кГц. Очевидно, что возникновение окраски данных микроструктур вызвано подходящими температурными условиями в облучаемых лазером областях для формирования наночастиц серебра или сульфида кадмия.

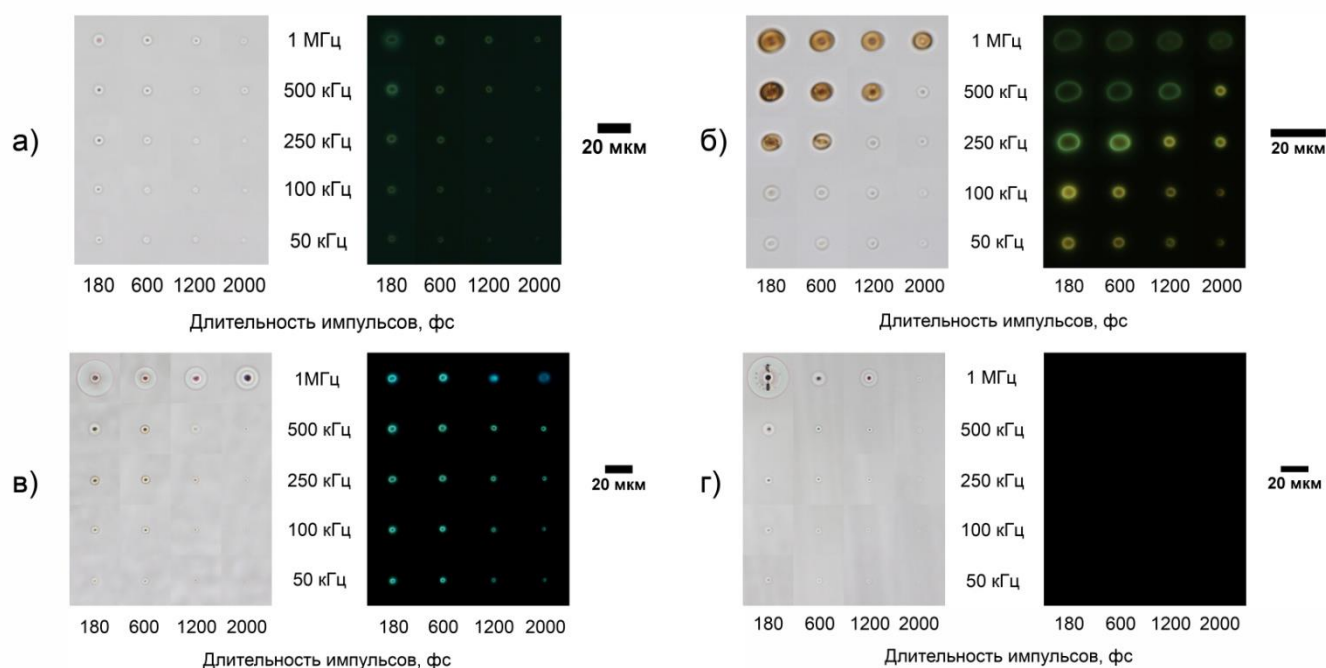


Рисунок 67 – Оптические (слева) и флуоресцентные (справа) изображения микрообластей, сформированных лазерным излучением с разной частотой и длительностью импульсов в стеклах ОС-0.1Ag (а), ОС-2CdS (б), PZ-8Ag (в), PZ-8CdS (г) (возбуждение при 400-410 нм)

Единый ход изменения диаметра формируемых микрообластей был характерен для всех изучаемых стекол. Подобная тенденция коррелирует с результатами проведенных ранее исследований по установлению влияния энергии и количества лазерных импульсов на размер формируемых микроструктур. Из рисунка 68 отчетливо видна тенденция к увеличению диаметра микрообластей с ростом частоты следования импульсов и снижении их длительности. Таким

образом, максимальный диаметр микрообластей наблюдался при частоте повторения 1 МГц и длительности импульсов 180 фс, а минимальный - при 50 кГц и 2000 фс. Отношение между данными значениями для силикатных стекол составило около 2,5-3, а для более легкоплавких цинкофосфатных стекол - около 7-9.

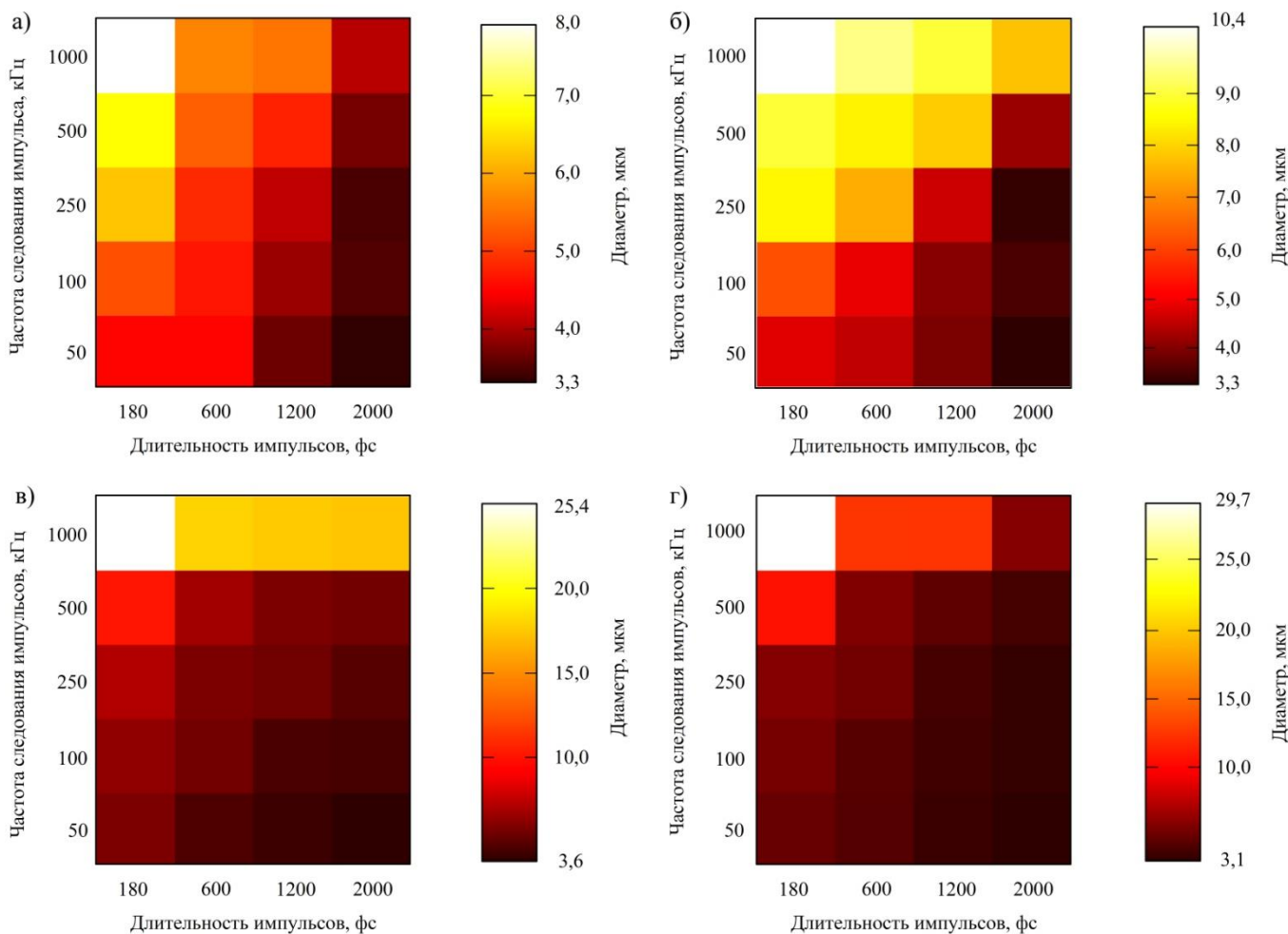


Рисунок 68 – Зависимость диаметра микрообластей от частоты следования и длительности импульсов в стеклах ОС-0.1Ag (а), ОС-2CdS (б), PZ-8Ag (в), PZ-8CdS (г)

Наблюдаемый ход изменения диаметра микрообластей хорошо согласуется с теоретическими представлениями об изменении степени нагрева модифицируемой области стекла при изменении частоты повторения и длительности импульсов. В условиях лазерной обработки стекла, способствующих достижению больших температур в облучаемой области и интенсификации тепловой диффузии,

происходит образование структур большего диаметра, тогда как меньший нагрев в фокальной области стекла обеспечивает образование менее крупных модификаций.

Наличие люминесценции в видимом диапазоне при возбуждении на длинах волн 400-410 нм было замечено у микрообластей, записанных в стеклах ОС-0.1Ag, ОС-2CdS и PZ-8Ag (рисунок 67). В стекле PZ-8CdS люминесценция наблюдалась исключительно при высоких значениях экспозиции съемки, что также было отмечено в главе 3.3. По этой причине изучение люминесцентных характеристик микроструктур, записанных в данном стекле, не проводилось. Диаграммы изменения ОСШ люминесценции микроструктур представлены на рисунке 69.

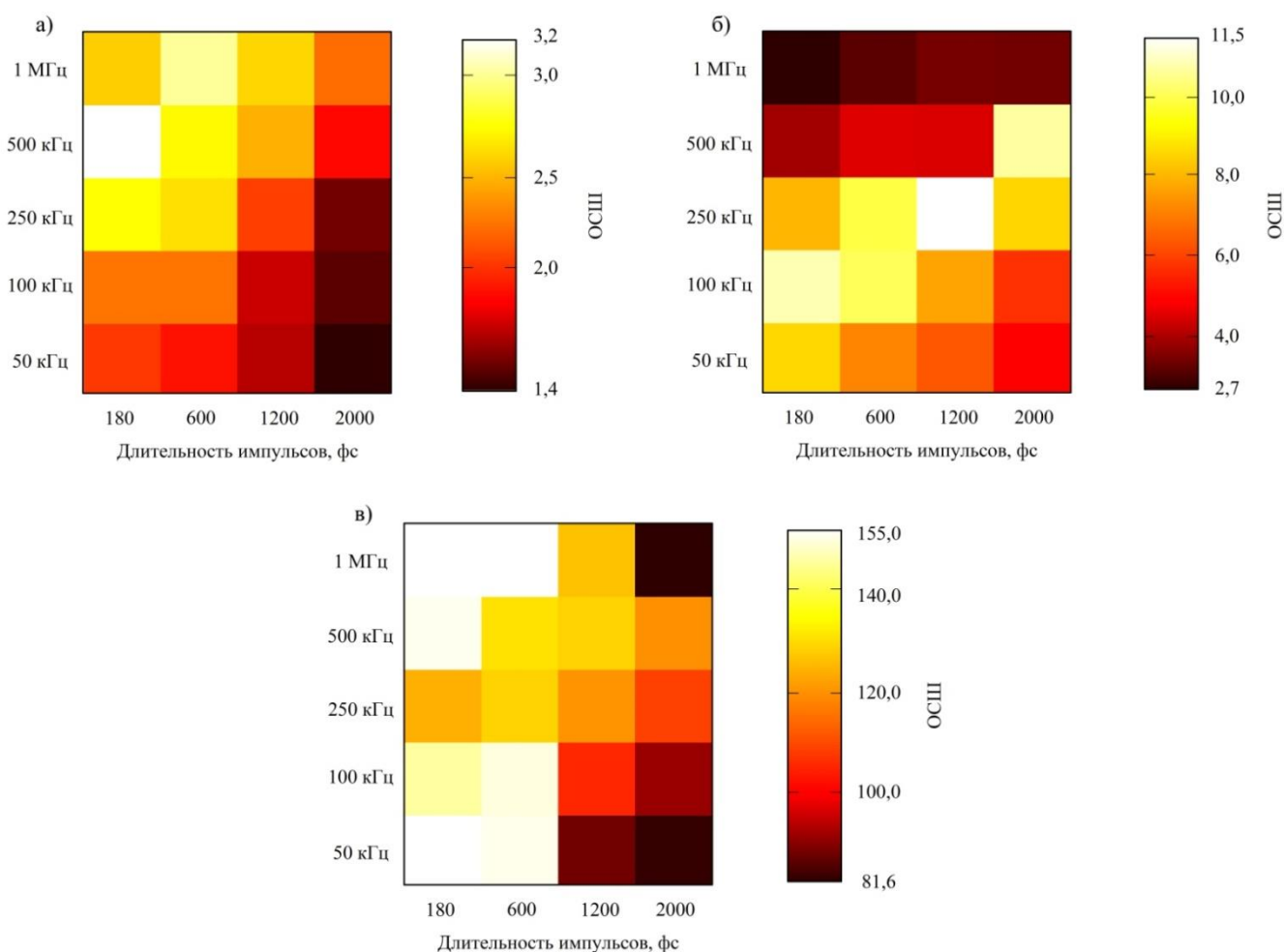


Рисунок 69 – Зависимость ОСШ люминесценции микрообластей от частоты следования и длительности импульсов в стеклах ОС-0.1Ag (а), ОС-2CdS (б), PZ-8Ag (в)

Измерение величины ОСШ люминесценции для сформированных областей в стекле ОС-0,1Ag (рисунок 69 а) показало, что увеличение частоты следования импульсов способствует росту данной величины, а повышение длительности импульсов – её падению. Данное правило справедливо для микроструктур, образованных лазерными импульсами с длительностью 600-2000 фс и частотой их повторения 50-500 кГц. Ввиду отсутствия окраски данных лазерно-индуцированных структур наблюдаемое изменение люминесцентных характеристик в указанных диапазонах объясняется ростом нанокластеров серебра при увеличении интенсивности теплового воздействия лазерного излучения. В случае возрастания длительности импульсов при частоте 1 МГц максимальные значения ОСШ были замечены при 600 фс. Увеличение частоты следования импульсов с длительностью 180 фс в свою очередь вело к достижению наибольших значений изучаемой характеристики для всего массива микроструктур в данном стекле при частоте повторения импульсов 500 кГц. Данные закономерности вызваны падением интенсивности люминесценции микрообластей, записанных импульсами лазера с частотой 1 МГц и длительностью 180 фс. Вероятно, использование данного режима ФЛМ приводит к началу процесса формирования плазмонных наночастиц серебра и увеличению габаритов модификации, что в совокупности обеспечивает снижение интенсивности люминесценции записанной микрообласти.

Для стекла состава ОС-2CdS наблюдался несколько иной характер изменения ОСШ люминесценции микрообластей (рисунок 69 б). Было выявлено, что рост частоты следования импульсов способствовал достижению максимумов изучаемой величины при частотах 100 кГц (длительность импульсов - 180-600 фс), 250 кГц (1200 фс) и 500 кГц (2000 фс). Более того, облучение образца данного стекла с лазерными импульсами с частотой повторения 250 кГц и длительностью 1200 фс приводило к достижению наибольшего значения ОСШ люминесценции для всего записанного массива. Возникновение пиковых значений ОСШ связано с образованием и дальнейшим укрупнением наночастиц сульфида кадмия в условиях более высоких температур, достигаемых при увеличении частоты повторения импульсов. Смещение максимумов в сторону больших частот можно связать с

уменьшением среднего размера наночастиц, которое, по всей видимости, происходит в результате ослабления температурного воздействия лазерного пучка при увеличении длительности импульсов.

Характер изменения ОСШ микрообластей, сформированных в стекле ОС-2CdS, при возрастании длительности импульсов также зависел от частоты следования импульсов. С возрастанием длительности импульсов наблюдалось снижение изучаемой величины при частотах 50-100 кГц, ее увеличение в условиях облучения в режимах 500 кГц и 1 МГц и появление максимума ОСШ люминесценции на 1200 фс при 250 кГц. Описанный ход изменения ОСШ люминесценции объясняется уменьшением размеров нанокластеров или наночастиц сульфида кадмия с ростом длительности лазерных импульсов. При малых значениях частоты следования импульсов полученные модификации содержат преимущественно нанокластеры CdS, уменьшение размеров которых приводит к ослаблению люминесценции. Напротив, при высоких значениях частоты следования импульсов лазерно-индуцированные структуры содержат преимущественно наночастицы CdS, поэтому уменьшение их размера способствует возрастанию интенсивности люминесценции. При частоте 250 кГц возникновение максимума обусловлено достижением наибольшего размера нанокластеров CdS при длительности импульсов 1200 фс.

Варьирование изучаемых параметров лазерного излучения также способствовало изменению люминесцентных характеристик микроструктур и в стекле PZ-8Ag (рисунок 69 в). Увеличение длительности импульсов приводило к сокращению ОСШ при частотах следования импульсов 50 кГц, 500 кГц и 1 МГц либо возникновению максимума при 600 фс при частотах 100 и 250 кГц. Интересный характер изменения ОСШ наблюдался при увеличении частоты повторения импульсов. В условиях малых длительностей импульсов (180-600 фс) было замечено, что микрообласти, записанные при частоте 250 кГц обладают наименьшими значениями изучаемой величины, тогда как при 1200-2000 фс наблюдался максимум на 500 кГц. Наибольшие значения ОСШ люминесценции

были характерны микроструктурам, сформированным лазерными импульсами с длительностью 180 фс и частотами повторения 50 кГц и 1 МГц.

Очевидно, что наблюдаемый ход изменения люминесцентных характеристик микрообластей связан с уменьшением среднего размера наноразмерных частиц серебра при увеличении длительности и частоты следования лазерного излучения. Возникновение минимумов или падение ОСШ люминесценции, наблюдаемые в области 180-600 фс, можно объяснить образованием наночастиц серебра, сопровождающееся появлением наиболее интенсивной желтой окраски данных модифицированных областей. По этой же причине наблюдается ухудшение люминесцентных характеристик при увеличении частоты следования импульсов с 500 кГц до 1 МГц при длительностях импульсов в диапазоне 1200-2000 фс.

Изучение сформированных микроструктур методом оптической поляризационной микроскопии не выявило наличия поляризационно-зависимого двулучепреломления в массивах, сформированных в образцах стекол ОС-0.1Ag и PZ-8CdS. Напротив, появление данного эффекта было обнаружено для микрообластей в стеклах ОС-2CdS, ОС-4CdS и PZ-8Ag. Ввиду более высоких значений фазового сдвига, основная часть исследований была проведена на образцах стекол ОС-4CdS и PZ-8Ag.

В первом случае возникновение поляризационно - зависимого двулучепреломления было обнаружено при частотах повторения импульсов 50-100 кГц (рисунок 70 а). При более высоких значениях частот наблюдалось возникновение радиально направленного двулучепреломления, вызванного аксиально симметричными напряжениями, возникшими в результате облучения образца стекла. Увеличение длительности импульсов в указанном диапазоне частот способствовало снижению фазового сдвига, что особо хорошо было заметно для микроструктур, полученных лазерными импульсами с частотой повторения 1 МГц.

Наличие поляризационно - зависимого двулучепреломления в микроструктурах, записанных в стекле PZ-8Ag, напротив, было замечено во всем изучаемом диапазоне частот повторения или длительности импульсов (рисунок 70 б). В процессе анализа фазового сдвига двулучепреломления было отмечено, что

снижение длительности импульсов приводит к сокращению данной величины при частотах следования импульсов в диапазоне 50-250 кГц или возникновению максимума на 600 фс при частотах 500 кГц и 1 МГц. В свою очередь увеличение частоты следования импульсов приводило к возникновению максимумов на 250 и 500 кГц при длительности импульсов 180 и 600 фс, соответственно, либо постепенному росту фазового сдвига двулучепреломления при 1200 и 2000 фс.

Как и на предыдущем этапе исследования, возникновение поляризационно - зависимого двулучепреломления было характерно исключительно тем микроструктурам, которые обладали интенсивной желтой или желто-коричневой окраской, вызванной образованием наночастиц серебра или сульфида кадмия. Причем возрастание фазового сдвига двулучепреломления хорошо согласовывалось с увеличением интенсивности окраски микроструктур, сформированных как в образце стекла состава ОС-4CdS, так и состава PZ-8Ag. Максимальное значение фазового сдвига в таком случае достигалось при частоте повторения импульсов 100 кГц и длительности 180 фс для стекла ОС-4CdS и 250 кГц и 180 фс для стекла PZ-8Ag.

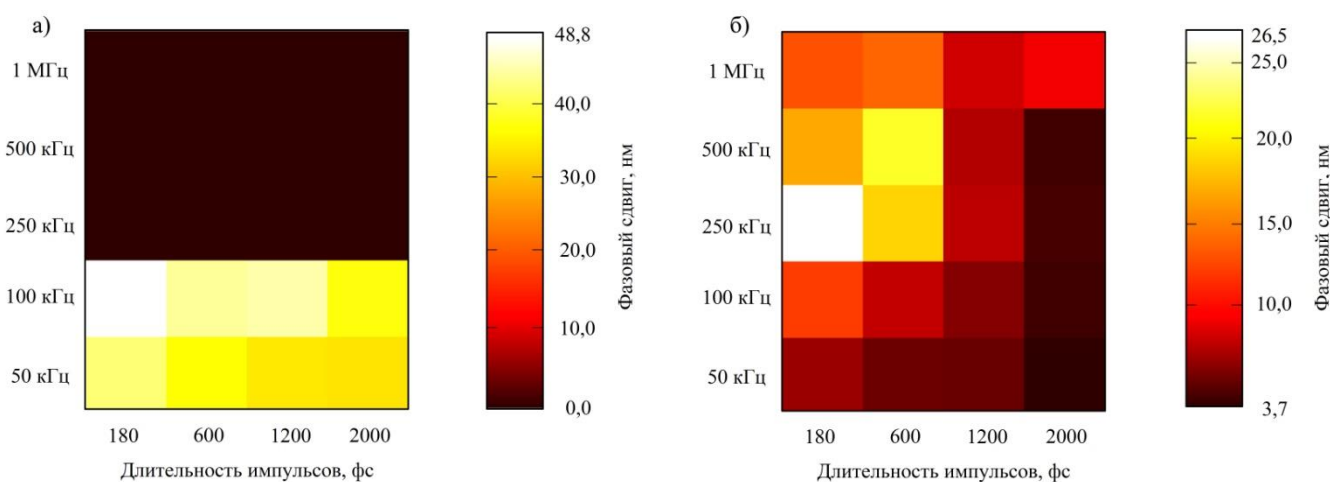


Рисунок 70 – Зависимость фазового сдвига двулучепреломления микрообластей от частоты следования и длительности импульсов в стеклах ОС-4CdS (а) и PZ-8Ag (б)

Полученные в ходе данных исследований результаты наглядно свидетельствуют о возможности управления линейным размером, степенью окрашивания, интенсивностью люминесценции и фазового сдвига

двулучепреломления микроструктур, формируемых в объеме оксидных стекол, содержащих добавки серебра или сульфида кадмия путем варьирования параметрами лазерного излучения. Данный результат несет крайне важную практическую ценность и может быть использован при создании различных микроархитектур с заданными оптическими свойствами. Наиболее резкие изменения во внешнем виде и свойствах модифицируемых областей стекла были замечены в условиях варьiruемой частоты повторения импульсов, что объясняется эффектом аккумуляирования тепла. Выявленные в ходе данного исследования тенденции позволяют говорить о целесообразности использования режимов лазерного излучения с частотой следования импульсов в диапазоне 100-250 кГц для получения микроструктур с наивысшими значениями ОСШ люминесценции и/или фазового сдвига двулучепреломления за более короткий промежуток времени для каждого из изучаемых составов стекла. Изменение значений остальных параметров лазерного излучения может быть использовано для прецизионного управления свойствами формируемых микроструктур в соответствии с желаемыми требованиями. При этом получение необходимых свойств формируемых модификаций требует учета теплофизических характеристик используемого оксидного стекла, а также состава и концентрации вводимых добавок в виде соединений благородных металлов или полупроводников.

В заключение к данной главе необходимо отметить основные сходства и особенности изменения спектрально-люминесцентных характеристик объемных стекол и оптических микроструктур при варьировании режимов как термической обработки, так и лазерного облучения. Для силикатных стекол осуществление термообработки или ФЛМ приводит к формированию металлических и полупроводниковых наночастиц в объеме исследуемых образцов. Подобное наблюдение с большой долей вероятности говорит о схожести процессов формирования и роста нанокластеров и наночастиц серебра или сульфида кадмия при термообработке и ФЛМ изучаемых силикатных стекол. В случае фосфатных стекол серии PZ-Ag проведение термической обработки в широком интервале температур приводит лишь к поверхностной кристаллизации стекол с выделением

фосфатов и гидрофосфатов цинка, в то время как лазерная обработка данных стекол предоставляет возможность пространственно-селективного формирования нанокластеров или наночастиц серебра, что является несомненным преимуществом метода ФЛМ.

3.5 Особенности морфологии оптических микроструктур на основе нанокластеров и наночастиц серебра или сульфида кадмия

Установление природы физико-химических процессов формирования и роста металлических или полупроводниковых наноразмерных частиц, инициируемых воздействием сфокусированного пучка фемтосекундного лазера на изучаемые оксидные стекла, требует проведения более подробных исследований структурных особенностей модифицированных областей.

Анализ оптических снимков, полученных в режиме проходящего света (рисунки 51-55, 67), показал, что независимо от составов матрицы стекол и введенных добавок, воздействие сфокусированного лазерного пучка приводит к образованию модифицированных областей кольцевидной формы с ярко выраженными центральной, периферийной и внешней (с измененным показателем преломления) зонами. Возникновение окраски микроструктур, характерной для стекол составов ОС-CdS и PZ-Ag, в большинстве случаев происходит в области периферии, что позволяет говорить о преимущественном образовании наночастиц сульфида кадмия или серебра именно в этой зоне. Вместе с этим, изучение оптических снимков микроструктур в режиме люминесценции (рисунки 51-55, 67), а также псевдоцветовых карт, полученных с помощью системы микроанализа двулучепреломления (рисунок 61), позволило выявить схожие тенденции в распределении интенсивности сигнала люминесценции (рисунок 71) и силы поляризационно-зависимого двулучепреломления, максимумы которых сосредоточены в зоне периферии микроструктур.

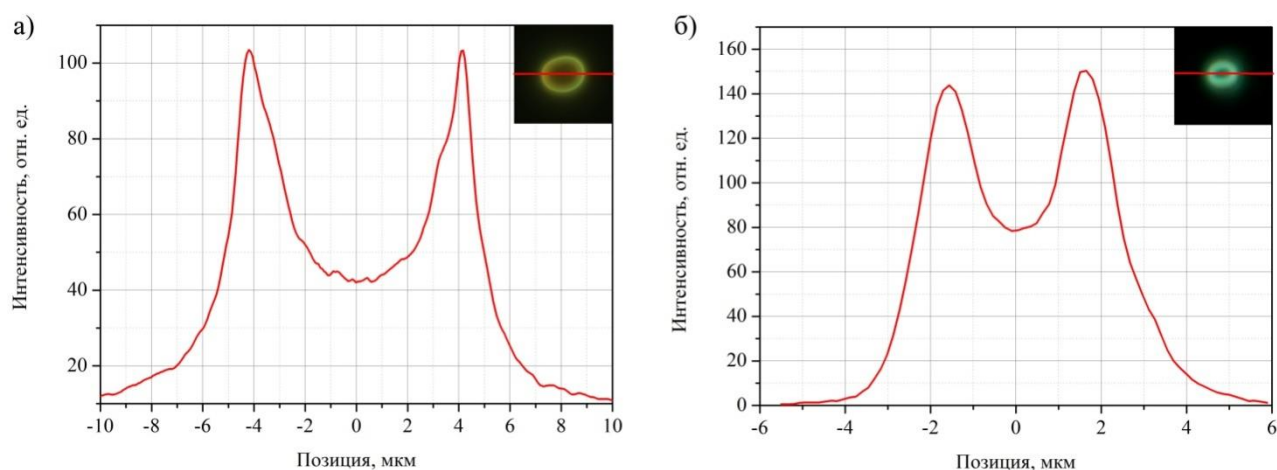


Рисунок 71 – Профили изменения интенсивности люминесценции микрообластей, сформированных в образцах стекол составов ОС-2CdS (а) и PZ-Ag (б) 10^6 лазерных импульсов с частотой следования импульсов 100 кГц и энергиями 200 и 100 нДж, соответственно

Исследование поперечного сечения сформированных структур с помощью оптического микроскопа в режимах проходящего света и люминесценции позволило выявить их каплеобразную структуру, вытянутую вдоль направления распространения лазерного пучка. Глубина модифицируемых областей сильно зависит от условий лазерного облучения. Например, при увеличении частоты следования импульсов с 50 до 250 кГц глубина микроструктур, сформированных в стекле ОС-4CdS при воздействии 10^6 лазерных импульсов с длительностью 180 фс и энергией 400 нДж, возрастает с ~ 20 до 50 мкм. Подобный результат, очевидно, вызван увеличением температуры в зоне перетяжки лазерного пучка, который приводит к увеличению линейных размеров микроструктур. Окраска и свечение люминесценции микроструктур, сформированных в стеклах составов ОС-CdS и PZ-Ag, при этом были сосредоточены в их периферийной зоне по всей глубине (рисунки 72 и 73), что хорошо согласуется с ранее описанными наблюдениями.

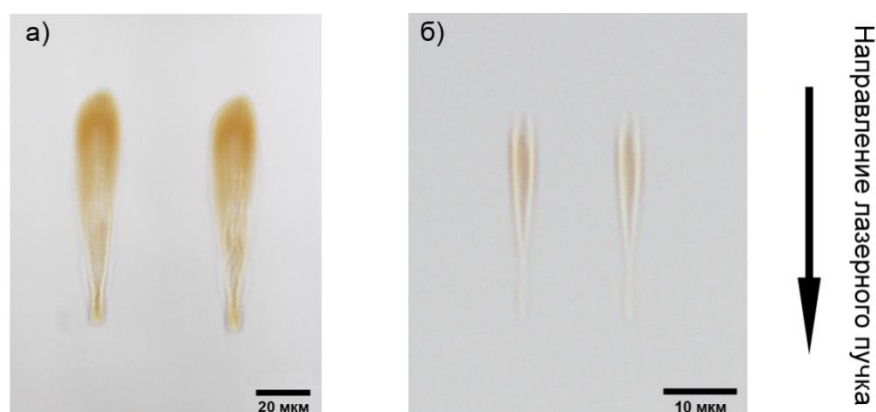


Рисунок 72 – Оптические снимки поперечного среза микрообластей, сформированных при воздействии 10^6 лазерных импульсов с поляризацией 0° (слева) и 90° (справа) в стеклах составов ОС-4CdS (а, параметры облучения - 250 кГц, 180 фс, 400 нДж, объектив LCPLN20XIR) и PZ-8Ag (б, параметры облучения - 100 кГц, 600 фс, 10^6 импульсов, 90 нДж, объектив LCPLN50XIR), полученные в режиме проходящего света

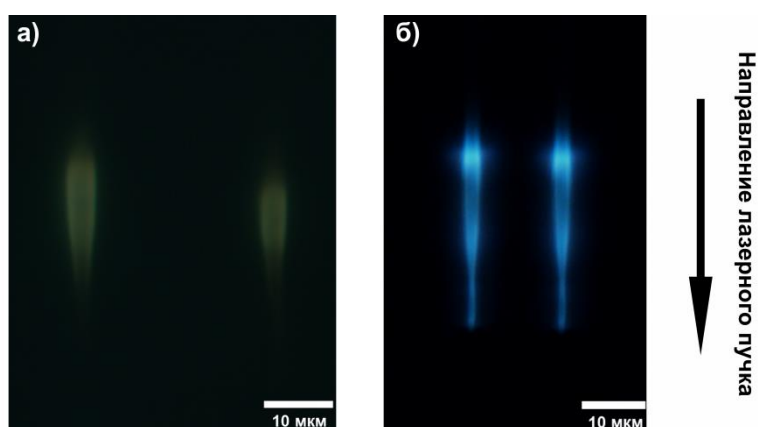


Рисунок 73 – Оптические снимки поперечного среза микрообластей, сформированных при воздействии 10^6 лазерных импульсов с поляризацией 0° (слева) и 90° (справа) в стеклах составов ОС-2CdS (а, параметры облучения - 100 кГц, 180 фс, 200 нДж, объектив LCPLN20XIR) и PZ-8Ag (б, параметры облучения - 100 кГц, 600 фс, 10^6 импульсов, 90 нДж, объектив LCPLN50XIR), полученные в режиме люминесценции (возбуждение при 400-410 нм (а), 330-385 нм (б))

Возникновение описанной формы микроструктур связано с Гауссовым распределением энергии в лазерном пучке, согласно которому, максимальная

энергия излучения сконцентрирована в его центральной области, тогда как на краях наблюдается значительное снижение интенсивности излучения. Очевидно, что подобное распределение энергии по профилю лазерного пучка, будет способствовать возникновению градиента температур с максимумом в центральной зоне облучаемой области, что было подтверждено рядом существующих теоретических моделей распределения температуры [175, 178, 179]. В таком случае, возникающий в области воздействия лазерного пучка температурный градиент будет способствовать формированию металлических и полупроводниковых наночастиц на периферии микрообластей, где создаются наиболее благоприятные условия для протекания процессов их формирования и роста.

Использование метода КР спектроскопии позволило инструментально подтвердить формирование наночастиц CdS на периферии лазерно-индуцированных микроструктур. Конфокальные спектры КР, записанные с различных зон микроструктуры, сформированной в стекле ОС-4CdS при облучении 10^6 импульсами с частотой следования 1 МГц, энергией 400 нДж и длительностью 180 фс, представлены на рисунке 74.

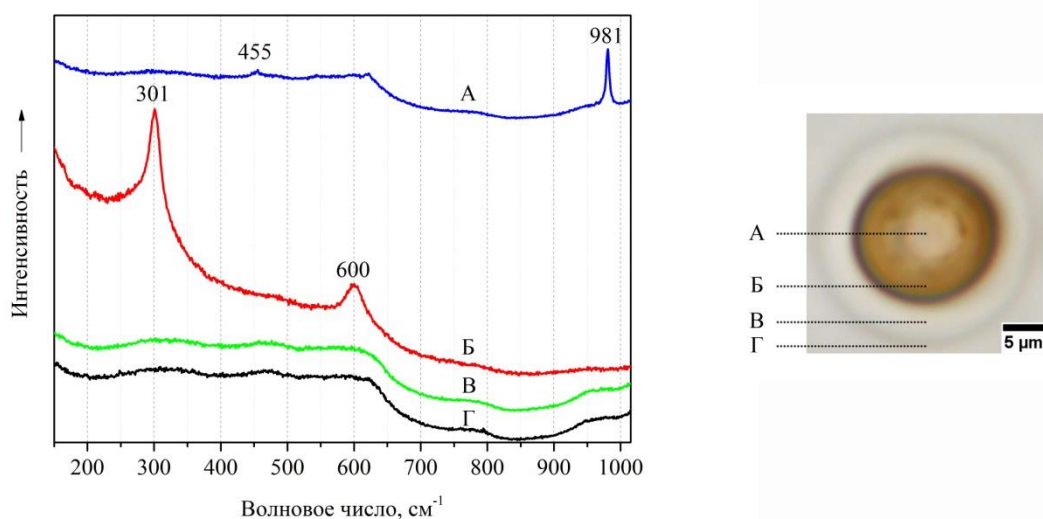


Рисунок 74 – Спектры комбинационного рассеяния, снятые с различных зон микроструктуры, сформированной в стекле ОС-4CdS 10^6 импульсов с энергией 400 нДж (изображена на рисунке справа) [174]

Возникновение полос при 301 и 600 см^{-1} , соответствующих продольным колебаниям CdS было замечено на спектрах КР, снятых с периферийной зоны Б, для которой ранее было зафиксировано появление интенсивной желтой окраски и максимальные значения интенсивности люминесценции и фазового сдвига двулучепреломления. В то же время отчетливо видно, что спектры КР, снятые для зон В и Г, являются аналогичными друг другу и не содержат каких-либо узких полос. Интересный случай был замечен при изучении зоны А, спектр КР которой характеризовался наличием полос при 455 и 981 см^{-1} , и отсутствием полос, относящихся к колебаниям сульфида кадмия. Обнаруженные полосы относятся к симметричным колебаниям связей O-S-O и S-O в тетраэдрических группировках $[\text{SO}_4]^{2-}$ [180]. Данные полосы были также замечены на спектрах КР, снятых с центральной зоны микрообластей, сформированных в стеклах OC-2CdS, OC-1CdS и OC-0.5CdS при тех же условиях лазерного облучения (рисунок 75). При этом нужно отметить, что уменьшение содержания сульфида кадмия в стекле сопровождается исчезновением полосы при 455 см^{-1} и падением интенсивности полосы при 981 см^{-1} .

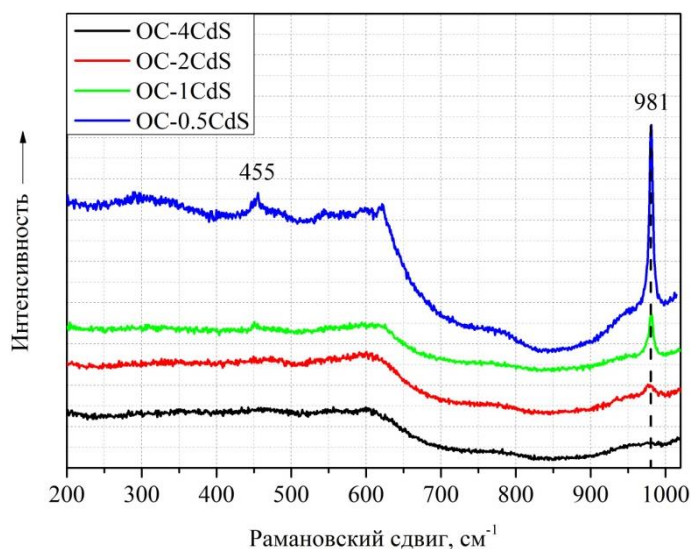


Рисунок 75 - Спектры КР, снятые с центральной зоны микрообластей, сформированных в стеклах OC-CdS при воздействии 10^6 импульсов с частотой повторения 1 МГц, энергией 400 нДж и длительностью 180 фс

Возникновение подобных группировок, а также концентрационная зависимость интенсивности их характеристических полос могут свидетельствовать в пользу

образования кристаллических сульфатов K_2SO_4 , $ZnSO_4$ или $CdSO_4$ [181] в центральной зоне микроструктур. Формирование данных соединений, очевидно, связано с процессом перераспределения элементов в модифицируемой области стекла, в результате чего центральная зона модификации становится насыщенной кислородом [182]. В условиях высоких температур кислород может способствовать окислению серы и образованию вышеперечисленных кристаллов. Необходимо отметить, что установление точного состава образующихся кристаллов методом КР-спектроскопии не представляется возможным, поскольку их характеристические полосы практически идентичны друг другу и поэтому требует проведения исследований с применением других методов. Использование метода КР-спектроскопии для изучения структуры модифицированных областей, сформированных в серебросодержащих стеклах, оказалось малопродуктивным по причине достаточно сильного влияния люминесценции микроструктур, возбуждаемой используемым для исследования лазерным пучком.

Более подробное изучение строения микроструктур с применением методов электронной микроскопии было осуществлено для стекла PZ-4Ag. Изображения с СЭМ микрообластей, сформированных $2,5 \cdot 10^5$ импульсами с частотой повторения 100 кГц, энергией 90 нДж и длительностью 600 фс (объектив LCPLN50XIR) представлены на рисунке 76.

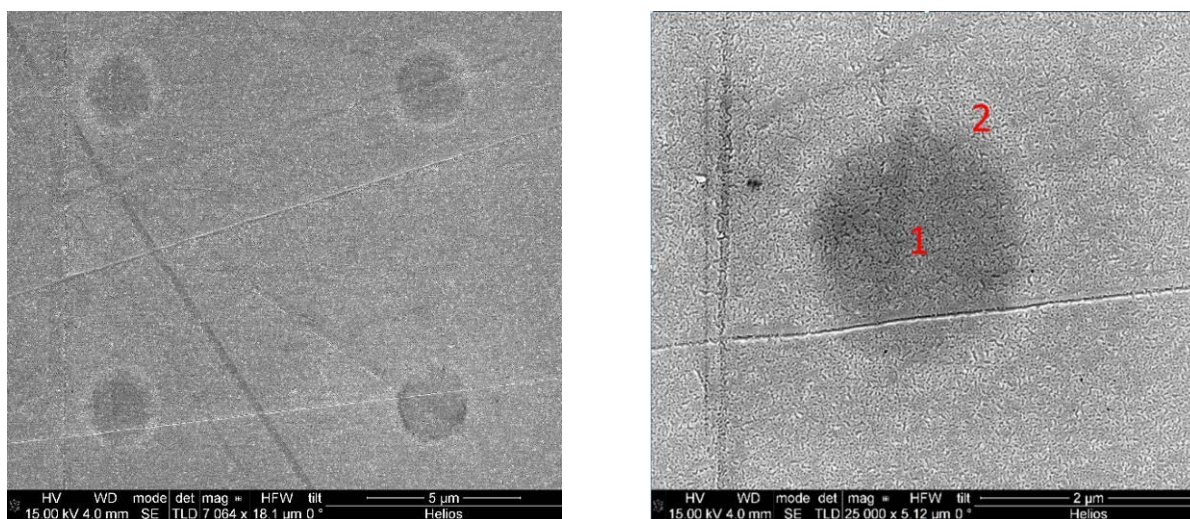


Рисунок 76 – Изображения с СЭМ микрообластей, сформированных в образце стекла PZ-4Ag. Цифрами обозначены зоны с различным химическим контрастом

На снимках четко видно, что каждая микрообласть состоит из двух зон (обозначены цифрами 1 и 2 на рисунке 76), отличающихся химическим контрастом. Зона 2 представляет собой периферийный регион микрообласти. Ширина области с измененным химическим составом равняется в среднем 400 нм. Полученные результаты коррелируют с данными оптической и люминесцентной микроскопии, где также каждая микрообласть представляет собой кольцевидную структуру, с периферийным регионом, отличающимся по свойствам. Ранее косвенными методами было показано, что образование данных периферийных регионов обусловлено формированием нанокластеров и наночастиц серебра.

Изучение поперечного среза сформированных микроструктур в стекле PZ-4Ag с использованием метода ПЭМ позволило выявить наличие малых и крупных сферических наночастиц размером 1-4 нм и 5-30 нм, соответственно (рисунок 77).

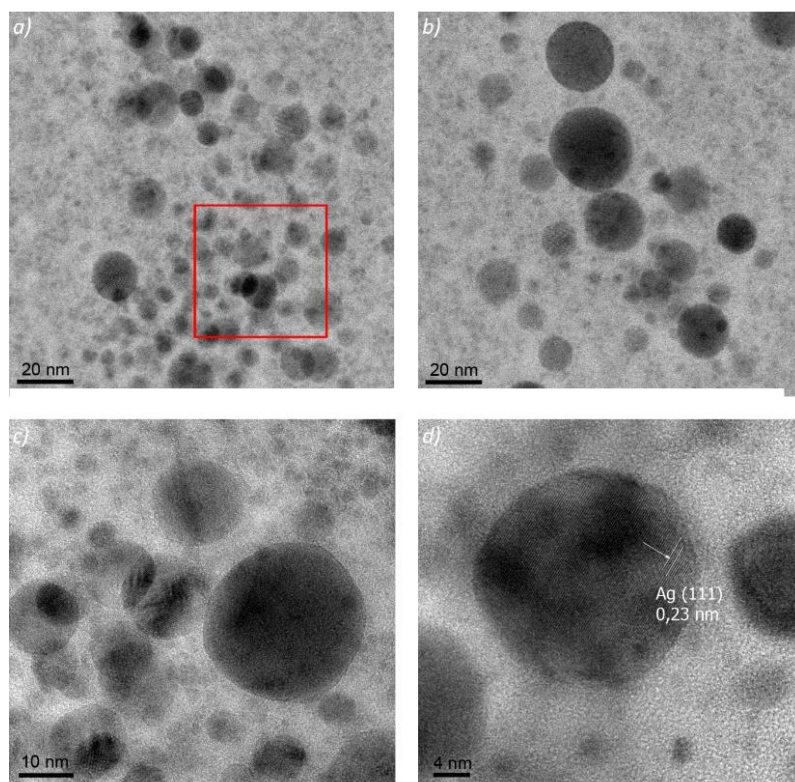


Рисунок 77 – Изображения с ПЭМ наночастиц серебра, сформированных на периферии лазерно-индуцированной микроструктуры в образце стекла состава PZ-4Ag [173]

Причем малые частицы зачастую находятся в непосредственной близости к крупным. Анализ кристаллической решетки крупных наночастиц показал, что ее шаг равен 0,23 нм, что характерно для отдельных кристаллических структур Ag (111). Подтверждение формирования наночастиц серебра было также получено при изучении отмеченной на рисунке 77 области методом ЭДРС. Согласно рисунку 78, на полученной спектральной кривой можно заметить наличие отчетливых полос около 3 кЭв, которые можно отнести к серебру. В то же время, необходимо отметить присутствие на данном спектре полос вблизи 1,5 кЭв, которые говорят о наличии алюминия в данной области. Появление данного компонента в составе изучаемого стекла, по всей видимости, обусловлено химическим взаимодействием между расплавленной стекломассой и используемым в данной работе для варки стеклокорундовым тиглем. Расчеты показали, что содержание алюминия в модифицируемой области данного стекла составляет около 5 мол. %.

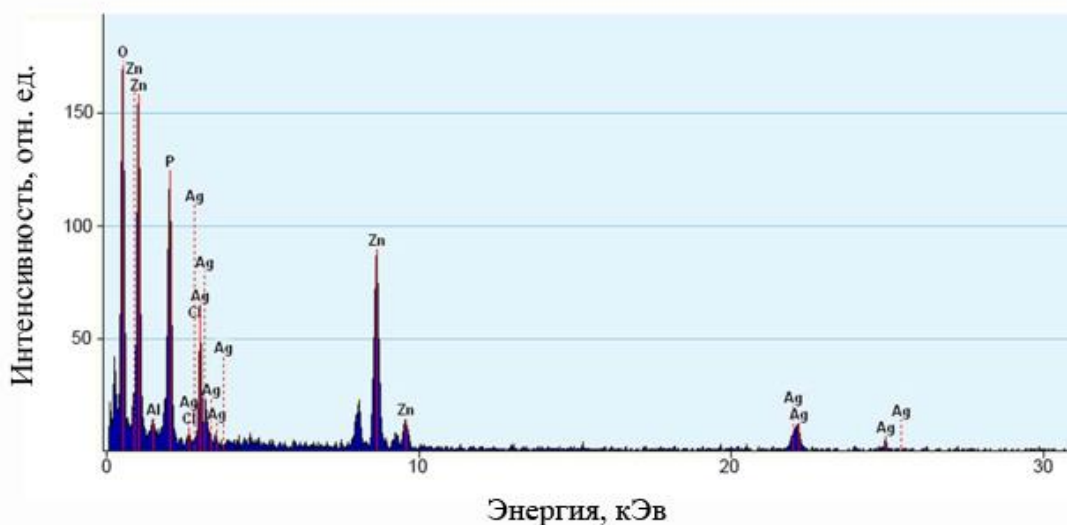


Рисунок 78 – Спектр ЭДРС, полученный для области стекла состава PZ-4Ag, (выделена красным цветом на рисунке 77) [173]

На рисунке 79 можно в подробностях рассмотреть структуру сформированной в образце стекла PZ-4Ag микрообласти в поперечном разрезе. Исходя из химического контраста видно, что центральная часть микрообласти является более плотной зоной, а периферия – менее плотной. На периферии хорошо различимы

зоны толщиной 300-400 нм, которые, как показано выше, соответствуют зонам формирования кластеров и наночастиц серебра.

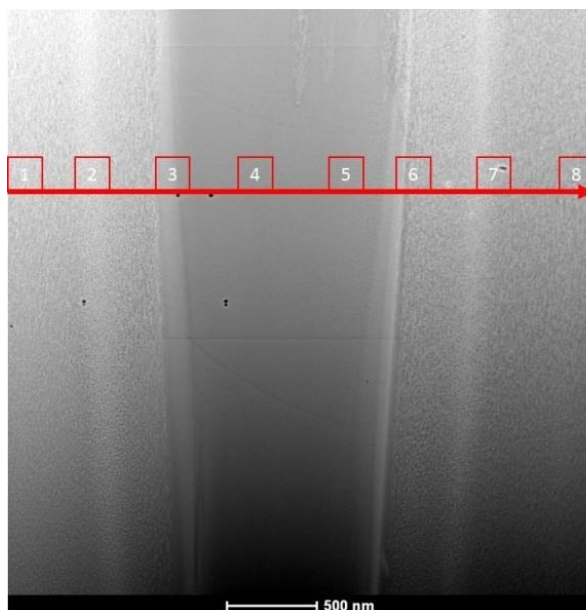


Рисунок 79 – Изображение с ПЭМ поперечного сечения микрообласти, записанной в образце стекла PZ-4Ag. Стрелкой показано направление изучения химического состава, цифрами – зоны анализа (методом ЭДРС).

В то же время исследование элементного анализа показало, что в результате лазерной модификации стекла происходит процесс миграции атомов. Из рисунка 80 видно, что концентрация атомов серебра слегка возрастает в периферийных зонах микроструктуры и значительно падает в ее центральной зоне. Аналогичный эффект наблюдается для атомов алюминия, однако он менее заметен, вследствие малой концентрации алюминия в стекле. Обратная динамика характерна атомам цинка, максимальная концентрация которых наблюдается в центральной зоне микроструктуры. Схожая тенденция была обнаружена для концентрации атомов фосфора (не приведена на рисунке 80).

Полученные результаты хорошо согласуются как с литературными данными [133, 183], так и с полученными ранее в данной работе экспериментальными данными. Можно сделать вывод, что в фосфатном стекле при фемтосекундном лазерном воздействии происходят значительные процессы миграции атомов и ионов.

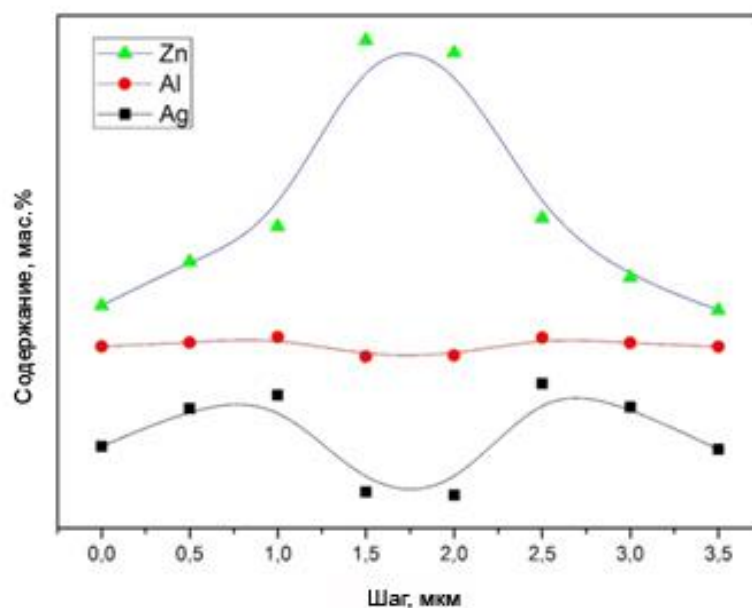


Рисунок 80 – Результаты измерения элементного состава образца PZ-4Ag методом ЭДРС в направлении, показанном на рисунке 79. Линии проведены для визуализации

Установлено, что стеклообразователи (фосфор и в данном случае цинк, в силу высокой концентрации в стекле) мигрируют в центральную зону модификации, соответствующую повышенной температуре. Предполагается, что в этой зоне формируются более плотная структура предположительно фосфатов цинка. При этом атомы и ионы модификаторов (в данном случае серебра и алюминия) мигрируют согласно эффекту Соре в зону наименьших температур и концентрируются в периферийных зонах микрообласти. Градиент температур приводит к тому, что атомы и ионы серебра агломерируют в кластеры и наночастицы, что и объясняется эффектами люминесценции и плазмонного поглощения, наблюдаемыми в оптический микроскоп в режимах проходящего света и люминесценции.

Таким образом, механизм формирования нанокластеров и наночастиц серебра в стекле под действием лазерного излучения связан с восстановлением части ионов серебра до нейтральных атомов, их последующей температурной диффузии и агломерации. Лазерное облучение стекла импульсами фемтосекундной длительности приводит к образованию большого количества свободных электронов,

которые затем участвуют в процессах восстановления ионов серебра до нейтральных атомов ($\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}^0$) и образования димерных кластеров серебра ($\text{Ag}^0 + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2^+$). Эти объекты, по сути, являются зародышами для дальнейшего роста кластеров и наночастиц. В силу особенностей параметров лазерного облучения, в частности высокой частоты следования импульсов, в системе непрерывно образуются свободные электроны, количество образующихся атомов и кластеров постоянно растет. При этом поглощение лазерного излучения стеклом приводит к эффекту кумулятивного нагрева стекла в зоне лазерной перетяжки, а в силу неоднородного распределения энергии лазерных импульсов по Гауссовому профилю возникает температурный градиент с максимумом в центральной зоне лазерного воздействия. В связи с этим, как было показано выше, образующиеся атомы и кластеры мигрируют на периферию зоны лазерного воздействия, объединяясь друг с другом. Это приводит сначала к образованию нанокластеров, а затем и наночастиц серебра с размерами до 20-30 нм в зоне модификации. На периферии микрообласти процессы роста наночастиц останавливаются, так как температурный градиент в этой зоне минимален. Такой ионной миграции в стекле подвержены в первую очередь ионы-модификаторы (в данном случае серебро), сила связи модификатора в сетке стекла минимальна, не требуется значительных энергий для разрыва связи $\text{Ag}^+ - \text{O}^-$. По всей видимости, менее интенсивное образование наночастиц серебра в силикатных стеклах обусловлено значительно меньшим содержанием введенной добавки, что говорит о большей целесообразности использования фосфатных стекломатриц для осуществления ФЛМ. Вместе с тем остается неясным влияние примесей алюминия, входящих в состав стекла в результате их варки, на процессы формирования нанокластеров и наночастиц серебра. Согласно работам [150, 151], введение небольших добавок (до 1 мол.%) Al_2O_3 или SiO_2 в состав серебросодержащих цинкофосфатных стекол может приводить к одновременному формированию микро- и наночастиц серебра. Возникновение подобного эффекта объяснялось авторами изменением оптической основности, ведущей к передаче отрицательного заряда от кислорода к ионам металлов [184], что будет способствовать увеличению вероятности образования

наночастиц. По этой причине проведение отдельных исследований по установлению влияния подобного рода примесей в составе изучаемых стекол на процессы формирования нанокластеров и наночастиц серебра в изучаемых стеклах носит актуальный характер.

Сценарий процессов формирования и роста наночастиц сульфида кадмия в объеме оксидных стекол под действием фемтосекундного лазерного излучения обладает рядом схожих черт с образованием металлических наночастиц. За счет поглощения энергии фемтосекундного лазерного пучка по механизму многофотонного поглощения, происходит сильный нагрев стекла в облучаемой области стекла. Подобный тепловой эффект способствует началу локальных процессов нуклеации из пересыщенного твердого раствора, образованного после стадии варки стекол. На первых этапах воздействия сфокусированного лазерного излучения происходит образование нанокластеров сульфида кадмия вблизи фокальной области пучка. Вместе с этим возможно образование более крупных наночастиц сульфида кадмия, однако их количественное содержание невелико по причине относительно низких температур и слабой интенсивности диффузионных процессов в модифицируемой области. При возрастании локального уровня нагрева стекла, достигаемого за счет варьирования параметров лазерного излучения, происходит достаточно сильный нагрев стекла, который интенсифицирует процесс тепловой диффузии и, как следствие, способствует агрегации мелких частиц сульфида кадмия до более крупных. Вследствие температурного градиента, возникающего из-за Гауссова распределения энергии в лазерном пучке, образование нанокластеров и наночастиц сульфида кадмия происходит на периферии формируемых микроструктур. Одновременно, высокие температуры, реализующиеся в центральной зоне модификации, способствуют окислению части серы и формированию кристаллических сульфатов.

С наибольшей долей вероятности можно предположить, что причиной, препятствующей формированию наночастиц сульфида кадмия в цинкофосфатной матрице, является ее химический состав. Высокое содержание оксида цинка в данных стеклах может препятствовать смещению термодинамического равновесия в

образующемся твердом растворе в сторону сульфида кадмия, тем самым предотвращая формирование соответствующих наночастиц. С другой стороны, причиной данного явления может стать относительно слабая интенсивность деполимеризации структурной сетки цинкофосфатных стекол, наблюдаемой при введении в их состав добавок сульфида кадмия. В таком случае целесообразным шагом на пути решения данной проблемы может стать введение в состав стекол ионов-модификаторов, что будет способствовать снижению степени связанности структурного каркаса стекла и, как следствие, образованию большего числа нанокластеров сульфида кадмия, служащих в качестве зародышей для образования соответствующих наночастиц как при термообработке стекол при температурах близких к T_g , так и при их модифицировании пучком фемтосекундного лазера.

Выводы

1. Определены области составов и разработана методика синтеза стекол на основе систем $K_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ и $ZnO-P_2O_5$, содержащих добавки серебра или сульфида кадмия. Разработанная методика синтеза данных стекол обеспечивает получение стабильно воспроизводимых оптических микроструктур сфокусированным пучком фемтосекундного лазера.
2. Исследованы процессы лазерного микромодифицирования синтезированных стекол, и впервые продемонстрирована возможность локального формирования фемтосекундным лазерным пучком оптических микроструктур, обладающих одновременно люминесценцией в видимой области спектра и поляризационно-зависимым двулучепреломлением, непосредственно связанного с образованием металлических или полупроводниковых наночастиц размером более ~ 5 нм.
3. На примере стекол серии PZ-Ag показана значительная разница в процессах наноструктурирования стекла под действием термической обработки и лазерного излучения. При термообработке в широком интервале температур не удается отдельно выделить металлические наночастицы в объеме стекла, при этом происходит поверхностная кристаллизация стекол с выделением фосфатов и гидрофосфатов цинка. Лазерная обработка цинкофосфатных стекол с серебром предоставляет возможность пространственно-селективного формирования металлических нанокластеров или/и наночастиц.
4. На примере стекол серии OC-CdS впервые в мире реализовано непосредственное локальное лазерно-индуцированное объемное формирование оптических микроструктур на основе полупроводниковых нанокластеров и наночастиц, обладающих люминесценцией в видимой области спектра и поляризационно-зависимым двулучепреломлением, без проведения дополнительного нагрева стекол в процессе или после лазерной обработки.
5. Предложена методика «стирания» оптических микроструктур на основе наночастиц сульфида кадмия лазерным пучком, используемым при их записи, с возможностью повторной записи в этой аморфизированной области.

6. Определены основные зависимости характеристик (размеры от ~1 до ~30 мкм, окраска, параметры люминесценции (максимум полосы и ОСШ в пределах 1-164) и поляризационно-зависимого двулучепреломления с фазовым сдвигом до 55 нм) оптических микроструктур, сформированных в объеме оксидных стекол, содержащих добавки серебра или сульфида кадмия, от параметров фемтосекундного лазерного пучка. Для получения микроструктур с наивысшими значениями ОСШ люминесценции и/или фазового сдвига двулучепреломления целесообразно использование режимов лазерного облучения с частотой следования импульсов в диапазоне 100-250 кГц. Варьирование энергией, количеством и длительностью лазерных импульсов позволяет прецизионно управлять свойствами формируемых микроструктур в соответствии с заданными требованиями.

7. Выявлен ряд составов силикатных и фосфатных стекол, содержащих добавки серебра или сульфида кадмия: $x\text{Ag}_2\text{O}-(100-x)[57\text{ZnO}-43\text{P}_2\text{O}_5]$, $x=8$; 16 мол.% и $x\text{CdS}-(100-x)[17,12\text{K}_2\text{O}-17,24\text{ZnO}-4,03\text{V}_2\text{O}_3-61,61\text{SiO}_2]$, $x=0,97$; 1,94 мол.%, в которых достигаются наибольшие значения ОСШ люминесценции и фазового сдвига двулучепреломления формируемых оптических микроструктур.

8. Полученные в данной работе результаты закладывают фундаментальные основы для проведения исследований всей совокупности стеклообразующих оксидных систем и вводимых добавок благородных металлов (Au) и полупроводниковых соединений (CdSe, PbS, PbSe) или их гибридов (Ag-CdS и др.). Детальное изучение механизмов формирования наноразмерных частиц и связанных с ними оптических эффектов обеспечит развитие множества приложений (создание волноводных структур, калибровочных образцов и меток, многоуровневой оптической памяти и пр.)

Список литературы

1. Внукова Н.Г., Чурилов Г.Н. Наноматериалы и нанотехнологии: учеб. пособие. Красноярск: СФУ, 2007. 103 с.
2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. - 416 с.
3. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 456 с.
4. Xu Y. Synthesis and Characterization of Silica Coated CdSe/CdS Core/Shell Quantum Dots: dissertation for the degree of Doctor of Philosophy. 2005. P. 72.
5. Johnson R.L. Atomic and molecular clusters. CRC Press, 2002.
6. Гусев В.Г., Гусев Ю.М. Электроника. М.: Высшая школа, 1991. 622 с.
7. Alivisatos A.P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. The Journal of Physical Chemistry. 1996. Vol. 100. Iss. 31. P.13226-13239.
8. Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L., Schatz G.C. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment // The Journal of Physical Chemistry B. 2003. Vol. 107. Iss. 3. P. 668-677.
9. Климов В.В. Наноплазмоника. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. - 480 с.
10. Karavanskii V.A., Krasovskii V.I., Petrov Yu.N., Zavalin A.I. Nonlinear optical characteristics of commercial filters studied by z-scan technique // Laser Physics. 1993. Vol. 3. № 6. P. 1163-1167.
11. Uchida K., Kaneko S., Omi S., Hata C., Tanji H., Asahara Y., Ikushima A., Tokizaki T., Nakamura A. Optical nonlinearities of a high concentration of small metal particles dispersed in glass: copper and silver particles // Journal of the Optical Society of America B. 1994. № 11. P. 1236-1243.
12. Janelidze R., Bakradze O., Gogolin O., Tsitsishvili E., Klingshirn C. AC conductivity of CdSSe-doped borosilicate glasses // Chalcogenide Letters. 2010. Vol. 7. № 9. P. 559-563.

13. Biswas D., Kundu R., Das A.S., Roy M., Roy D., Singh L.S., Bhattacharya S. Conductivity spectra of silver-phosphate glass nanocomposites: frequency and temperature dependency // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018. Vol. 495. P. 47-53.
14. Lifshitz E., Litvin I.D., Porteanu H., Lipiovskii A.A. Magneto-optical properties of CdS nanoparticles embedded in phosphate glass // *Chemical Physics Letters*. 1998. Vol. 295. P. 249-256.
15. Stalmashonak A., Seifert G., Abdolvand A. Ultra-short pulsed laser engineered metal-glass nanocomposites. Springer International Publishing, 2013.
16. Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. // *Ann. Phys.* 1908. Vol. 25. P. 377-445.
17. Jimenez J.A., Sendova M. In situ optical microscopy approach for the study of metal transport in dielectrics via temperature- and time-dependent plasmonics: Ag nanoparticles in SiO₂ films // *The Journal of Chemical Physics*. 2011. Vol. 134. P. 054707-1-054707-5.
18. Charaborty P. Metal nanoclusters in glasses as non-linear photonic materials // *Journal of Materials Science*. 1998. Vol. 33. P.2235-2249.
19. Jimenez J.A., Sendova M., Liu H. Evolution of the optical properties of a silver-doped glass during thermal treatment // *Journal of Luminescence*. 2011. Vol. 131. P. 535-538.
20. Karmakar B., Rademann K., Stepanov A.L. Glass nanocomposites Synthesis, properties, and applications. William Andrew, 2016.
21. Jimenez J.A., Lysenko S., Zhang G., Liu H. Optical characterization of Ag nanoparticles embedded in aluminophosphate glass // *Journal of Electronic Materials*. 2007. Vol. 36. № 7. P. 812-820.
22. Fukumi K., Chayahara A., Kadono K., Sakaguchi T., Horino Y., Miya M., Fujii K., Hayakawa J., Satou M. Gold nanoparticles ion implanted in glass with enhanced nonlinear optical properties // *Journal of Applied Physics*. 1994. Vol. 75. Iss. 6. P. 3075-3080.

23. Kuznetsov A.S., Cuong N.T., Tikhomirov V.K., Jivanescu M., Stesmans A., Chibotaru L.F., Velazquez J.J., Rodriguez V.D., Kirilenko D., Van Tendeloo G., Moshchalikov V.V. Effect of heat-treatment on luminescence and structure of Ag nanoclusters doped oxyfluoride glasses and implication for fiber drawing // *Optical Materials*. 2012. Vol. 34. P. 616-621.
24. Shestakov M.V., Meledina M., Turner S., Tikhomirov V.K., Verellen N., Rodriguez V.D., Velazquez J.J., Van Tendeloo G., Moshchalikov V.V. The size and structure of Ag particles responsible for surface plasmon effects and luminescence in Ag homogeneously doped bulk glass // *Journal of Applied Physics*. 2013. Vol. 114. P.073102-1-073102-5.
25. Karthikeyan B. Fluorescent glass embedded silver nanoclusters: An optical study // *Journal of Applied Physics*. 2008. Vol. 103. P.114313-1-114313-5.
26. Simo A., Polte J., Pfander N., Vainio U., Emmerling F., Rademann K. Formation Mechanism of Silver Nanoparticles Stabilized in Glassy Matrices // *Journal of the American Chemical Society*. 2012. Vol. 134. Iss. 45. P. 18824-18833.
27. Cuong N.T., Tikhomirov V.K., Chibotaru L.F., Stesmans A., Rodriguez V.D. Nguyen M.T., Moshchalikov V.V. Experiment and theoretical modeling of the luminescence of silver nanoclusters dispersed in oxyfluoride glass // *The Journal of chemical physics*. 2012. Vol. 136. Iss. 17. P. 174108-1-174108-9.
28. Paje S.E., Llopis J., Villegas M.A., Fernandez Navarro J.M. Photoluminescence of a silver-doped glass // *Applied Physics A*. 1996. Vol. 63. P. 431-434.
29. Jimenez J.A., Lysenko S., Liu H. Photoluminescence via plasmon resonance energy transfer in silver nanocomposite glasses // *Journal of Applied Physics*. 2008. Vol. 104. P.054313-1-054313-9.
30. Zhang A.Y., Suetsugu T., Kadono K. Incorporation of silver into soda-lime silicate glass by a classical staining process // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007. Vol. 353. P. 44-50.
31. Harrison M.T., Kershaw S.V., Burt M.G., Rogach A.L., Kornowski A., Eychmuller A. Weller H. Colloidal nanocrystals for telecommunications. Complete coverage of

- the low-loss fiber windows by mercury telluride quantum dots // *Pure and Applied Chemistry*. 2000. Vol. 72. Iss. 1-2. P. 295- 307.
32. Brus L.E. Electron-electron and electron hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state // *The Journal of Chemical Physics*. 1984. Vol. 80. Iss. 9. P. 4403-4409.
 33. Efros A.I., Efros A.L. Interband Absorption of light in a semiconductor sphere // *Soviet Physics. Semiconductors*. 1982. Vol. 16. P. 772-778.
 34. Ekimov A.I., Efros A.I., Onushchenko A.A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals // *Solid State Communications*. 1985. Vol. 56. № 11. P. 921-924.
 35. Покутний С.И. Экситонные состояния в полупроводниковых квантовых точках в рамках модифицированного метода эффективной массы // *Физика и техника полупроводников*. 2007. Т. 41. № 11. С. 1341-1346.
 36. Ekimov A.I., Efros A.I., Ivanov M.G., Onushchenko A.A., Shumilov S.K. Donor-like exciton in zero-dimension semiconductor structures // *Solid State Communications*. 1989. Vol. 69. № 5. P. 565-568.
 37. Ekimov A. Growth and optical properties of semiconductor nanocrystals in a glass matrix // *Journal of Luminescence*. 1996. Vol. 70. P. 1-20.
 38. Allegre J., Arnaud G., Mathieu H., Lefebvre P., Granier W., Boudes L. Absorption properties of CdS nanocrystals in glasses; evidence of both weak and strong confinement regimes // *Journal of Crystal Growth*. 1994. Vol. 138. P. 998-1003.
 39. Ekimov A.I. Optical properties of semiconductor quantum dots in glass matrix // *Physica Scripta*. 1991. Vol. T39. P. 217-222.
 40. Popov I.D., Kuznetsova Y.V., Rempel S.V., Rempel A.A. Tuning of optical properties of CdS nanoparticles synthesized in a glass matrix // *Journal of Nanoparticle Research*. 2018. Vol. 20. Iss. 3. P. 78-1-78-11.
 41. Okamoto H., Matsuoka J., Nasu H., Kamiya k. Effect of cadmium to sulfur ratio on the photoluminescence of CdS-doped glasses // *Journal of Applied Physics*. 1994. Vol. 75. P. 2251-2256.
 42. Xu K., Liu C., Chung W.J., Heo J. Optical properties of CdSe quantum dots in silicate glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2010. Vol. 356. P. 2299-2301.

43. Borelli N.F., Hall D.W., Holland H.J, Smith D.W. Quantum confinement effects of semiconducting microcrystallites in glass // *Journal of Applied Physics*. 1987. Vol. 61. Iss.12. P. 5399-5409.
44. Han K., Yoon S., Chung W.J. CdS and CdSe quantum dot-embedded silicate glasses for LED color converter // *International Journal of Applied Glass Science*. 2015. Vol. 6. Iss. 2. P. 103-108.
45. Yamane M., Asahara Y. *Glasses for photonics*. Cambridge University Press, 2004.
46. Dong G., Wang H., Chen G., Pan Q., Qiu J. Quantum dot-doped glasses and fibers: fabrication and optical properties // *Frontiers in materials*. 2015. Vol. 2. P. 13-1-13-14.
47. Kolobkova E.V., Kukushkin D.S., Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Shakhverdov T.A. Luminescent properties of molecular clusters (CdS)_n in fluorophosphate glass // *Glass Physics and Chemistry*. 2015. Vol. 41. № 1. P. 104-107.
48. Kolobkova E.V., Kukushkin D.S., Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Shakhverdov T. A. Luminescent properties of fluorophosphate glasses with molecular cadmium selenide clusters // *Optics and Spectroscopy*. 2015. Vol. 118. № 2. P. 224-228.
49. Zeng H., Qiu J., Jiang X., Zhu C., Gan F. Effect of Al₂O₃ on the precipitation of Ag nanoparticles in silicate glasses // *Journal of Crystal Growth*. 2004. Vol. 262. P. 255-258.
50. Baia L., Baia M., Kiefer W., Popp J., Simon S. Structural and morphological properties of silver nanoparticles – phosphate glass composites // *Chemical Physics*. 2006. Vol. 327. P. 63-69.
51. Schneider R., Schneider R., de Campos E.A., Mendes J.B.S., Felix J.F. Santa-Cruz P.A. Lead-germanate glasses: an easy growth process for silver nanoparticles and their promising applications in photonics and catalysis // *RSC Advances*. 2017. Vol. 7. Iss. 66. P. 41479-41485.
52. Murai S., Hattori R., Fujita K., Tanaka K. Optical birefringence in telluride glass containing silver nanoparticles precipitated through thermal process // *Applied Physics Express*. 2009. Vol. 2. № 10. P. 102001-1-102001-3.

53. Sigaev V.N., Savinkov V.I., Lotarev S.V., Shakhgildyan G.Yu., Lorenzi R., Paleari A. Spatially selective Au nanoparticle growth in laser-quality glass controlled by UV-induced phosphate-chain cross-linkage. *Nanotechnology*. 2013. Vol. 24. №22. P. 1-10.
54. Коцик И., Небрженский И., Фанцерлик, И. Окрашивание стекла. М.: Стройиздат. 1983. 211 с.
55. Champagnon B., Andrianasolo B., Ramos A., Gandais M., Allais M., Benoit J.-P. Size of Cd(S,Se) quantum dots in glasses: Correlation between measurements by high-resolution transmission electron microscopy, small-angle x-ray scattering, and low-frequency inelastic Raman scattering // *Journal of Applied Physics*. 1993. Vol. 73. P. 2775-2780.
56. Lipovski A.A., Kolobkova E.V., Petrikov V.D. Formation of II-VI nanocrystals in a novel phosphate glass // *Journal of Crystal Growth*. 1998. Vol. 184-185. P. 365-369.
57. El-Rabaie S., Taha T.A., Higazy A.A. PbTe quantum dots formation in a novel germanate glass // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 594. P. 102-106.
58. Китайгородский И.И. Крашение и глушение стекла. М.: ГИС, 1935. 268 с.
59. Варгин В.В. Производство цветного стекла. Л.: Гизлегпром, 1940. 283 с.
60. Lee Y.K., Choi Y.G., Heo J., Chung W.J. Compositional dependence of CdSe quantum dot formation on silicate host glass composition // *Journal of the American Ceramic Society*. 2013. Vol. 96. Iss. 12. P. 3868-3871.
61. Huang X., Fang Z., Peng Z., Ma Z., Guo H., Qiu J., Dong G. Formation, element-migration and broadband luminescence in quantum dot-doped glass fibers // *Optics Express*. 2017. Vol. 25. № 17. P. 19691-19700.
62. Кутолин С.А., Нейч А.И. Физическая химия цветного стекла. М.: Стройиздат, 1988. 296 с.
63. Станек Я. Электрическая варка стекла. М.: Легкая индустрия, 1979. 246 с.
64. Reisfeld R. Nanosized semiconductor particles in glasses prepared by the sol-gel method: their optical properties and potential uses // *Journal of Alloys and Compounds*. 2002. Vol. 341. P. 56-61.

65. Yang X., Xiang W. Third-order optical nonlinearity of CdS nanocrystals embedded in sodium borosilicate glass studied by the Z-scan technique // *Journal of Materials Research*. 2009. V. 25. № 3. P. 491-499.
66. Garnica-Romo M.G., Gonzalez-Hernandez J., Hernandez-Landaverde M.A., Vorobiev Y.V., Ruiz F., Martinez J.R. Structure of heat-treated sol-gel SiO₂ glasses containing silver // *Journal of Materials Research*. 2001. Vol. 16. Iss. 7. P. 2007-2012.
67. Pak V.N., Gavronskaya Y.Y., Burkat T.M. Porous glass and nanostructured materials. Nova Science Publishers, 2015.
68. Громова Ю.А. Оптические свойства гибридных структур на основе полупроводниковых квантовых точек селенида кадмия в пористых матрицах: дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб., 2015. 144 с.
69. Rysiakiewicz-Pasek E., Zalewska M., Polanska J. Optical properties of CdS-doped porous glasses // *Optical Materials*. 2008. Vol. 30. P. 777-779.
70. Pshenova A.S., Klyukin D.A., Sidorov A.I., Andreeva O.V. Porous glasses with silver nanoparticles as the sensitive material for sensors to measure the index of refraction of analytes // *Journal of Optical technology*. 2016. Vol. 83. Iss. 7. P. 438-440.
71. Manikandan D., Mohan S., Nair K.G.M. Absorption and luminescence of silver nanocomposite soda-lime glass formed by Ag⁺-Na⁺ ion-exchange // *Materials Research Bulletin*. 2003. Vol. 38. P. 1545-1550.
72. Klimov V., Haring Bolivar P., Kurz H., Karavanskii V., Krasovskii V., Korkishko Yu. Linear and Nonlinear Transmission of Cu_xS Quantum Dots // *Applied Physics Letters*. 1995. Vol. 67. № 5. P. 653-655.
73. Stepanov A.L., Popok V.N. Nanostructuring of silicate glass under low-energy Ag-ion implantation // *Surface Science*. 2004. Vol. 566-568. P. 1250-1254.
74. Popok V.N., Stepanov A.L., Odzhaev V.B. Synthesis of silver nanoparticles by the ion implantation method and investigation of their optical properties // *Journal of Applied Spectroscopy*. 2005. Vol. 72. № 2. P. 229-234.

75. Budai J.D., White C.W., Withrow S.P., Zuhr R.A., Zhu J.G. Synthesis, optical properties, and microstructure of semiconductor nanocrystals formed by ion implantation // Materials Research Society Symposium Proceedings. 1997. Vol. 452. P. 89-98.
76. Desnica U.V., Desnica-Frankovic I.D., Gamulin O., White C.W., Sonder E., Zuhr R.A. Formation of CdS nanocrystals in SiO₂ by ion implantation // Journal of Non-Crystalline Solids. 2002. Vol. 299-302. P. 1100-1104.
77. Fares H., Castro T., Orives J.R., Franco D.F., Nalin M. White light and multicolor emission tuning in Ag nanocluster doped fluorophosphate glasses // RSC Advances. 2017. Vol. 7. P. 44356-44365.
78. Morcos R.M., Mitterbauer C., Browning N., Risbud S., Navrotsky A. Energetics of CdS_xSe_{1-x} quantum dots in borosilicate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2007. Vol. 353. P. 2785-2795.
79. Rao G.V., Shashikala H.D. Optical, dielectric and mechanical properties of silver nanoparticle embedded calcium phosphate glass // Journal of Non-Crystalline Solids. 2014. Vol. 402. P. 204-209.
80. Wackerow S., Seifert G., Abdolvand A. Homogenous silver-doped nanocomposite glass // Optical Materials Express. 2011. Vol. 1. № 7. P. 1224-1231.
81. Kaganovski Yu., Mogilko E., Lipovskii A.A., Rosenbluh M. Formation of nanoclusters in silver doped glasses in wet atmosphere // Journal of Physics: Conference Series. 2007. Vol. 61. P. 508-512.
82. Liu L.C., Risbud S.H. Quantum-Dot Size-Distribution Analysis and Precipitation Stages in Semiconductor Doped Glasses // Journal of Applied Physics. 1990. Vol. 68. № 1. P. 28-32.
83. Hayes T.M., Lurio L.B., Pant J., Persans P.D. Order in CdS Nanoparticles in Glass // Solis State Communications. 2001. Vol. 117. P. 637-630.
84. Sonawane R.S., Naik S.D., Apte S.K., Kulkarni M.V., Kale B.B. CdS/CdSSe Quantum Dots in Glass Matrix // Bulletin of Materials Science. 2008. Vol. 31. №3. P. 495-499.

85. Potter B.G., Simmons J.H. Quantum size effects in optical properties of CdS-glass composites // *Physical Review B*. 1988. Vol. 37. Iss. 18. P. 10838-10845
86. Woggon U., Gaponenko S.V. Excitons in Quantum Dots // *Physica Status Solidi (B)*. 1995. Vol. 189. P. 285-343.
87. Lifshitz I.M., Slezov V.V. Kinetics of diffusive decomposition of supersaturated solid solutions // *Soviet Physics JETP*. 1958. Vol. 8. № 2. P. 331-339.
88. Yata K., Yamaguchi T. Ostwald ripening of silver in glass // *Journal of Materials Science*. 1992. Vol. 27. Iss. 1. P. 101-106.
89. Gonella F. Silver Doping of Glasses // *Ceramics International*. 2015. Vol. 41. Iss. 5(B). P. 6693-6701.
90. Sugioka K. Progress in ultrafast laser processing and future prospects // *Nanophotonics*. 2017. Vol. 6. Iss. 2. P. 393-413.
91. Ландсберг Г.С. Оптика: учеб. пособие для вузов. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. 848 с.
92. Sugioka K., Cheng Y. *Femtosecond Laser 3D Micromachining for Microfluidic and Optofluidic Applications*. CRC Press, 2014.
93. Schaffer C.B., Brodeur A., Mazur E. Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses // *Measurement Science and technology*. 2001. Vol. 12. № 11. P. 1784-1794.
94. Keldysh L.V. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave // *Sov. Phys. JETP*. 1965. Vol. 20. P. 1307-1314.
95. Osellame R., Cerullo G., Ramponi R. *Femtosecond Laser Micromachining: photonic and microfluidic devices in transparent materials*. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
96. Stuart B.C., Feit M.D., Herman S., Rubenchik A.M., Shore B.W., Perry M.D. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics // *Physical Review B*. Vol. 53. № 4. P. 1749-1761.
97. Vukelic S., Kongsuwan P., Yao Y.L. Ultrafast laser induced structural modification of fused silica – Part 1: Feature formation mechanisms // *Journal of Manufacturing Science and Engineering*. 2010. Vol. 132. Iss. 6. P. 061012-1-061012-8.

98. Correa D.S., Almeida J.M.P., Almeida G.F.B., Cardoso M.R., De Boni L., Mendonça C.R. Ultrafast laser pulses for structuring materials at micro/nano scale: from waveguides to superhydrophobic surfaces // *Photonics*. 2017. Vol. 4. Iss. 1. P. 8-1-8-25.
99. Philips K.C., Gandhi H.H., Mazur E., Sundaram S.K. Ultrafast laser processing of materials: a review // *Advances in Optics and Photonics*. 2015. Vol. 7. № 4. P. 686-712.
100. Royon A., Petit Y., Papon G., Richardson M., Canioni L. Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents // *Optical Materials Express*. 2011. Vol. 1. № 5. P. 866-882.
101. Lin G., Luo F., He F., Chen Q., Chen D., Cheng Y., Zhang L., Qiu J., Zhao Q. Different refractive index change behavior in borosilicate glasses induced by 1 kHz and 250 kHz femtosecond lasers // *Optical Materials Express*. 2011. Vol. 1. № 4. P. 724-731.
102. Vega F., Armengol J., Diez-Blanco V., Siegel J., Solis J., Barcones B., Perez-Rodriguez A., Loza-Alvarez P. Mechanisms of refractive index modification during femtosecond laser writing of waveguides in alkaline lead-oxide silicate glass // *Applied Physics Letters*. 2005. Vol. 87. P. 021109-1-021109-3.
103. Bhardwaj V.R., Simova E., Corkum P.B., Rayner D.M., Hnatovsky C., Taylor R.S., Schreder B., Kluge M., Zimmer J. Femtosecond laser-induced refractive index modification in multicomponent glasses // *Journal of Applied Physics*. 2005. Vol. 97. P. 083102-1-083102-9.
104. Fletcher L.B., Witcher J.J., Troy N., Reis S.T., Brow R.K., Krol D.M. Direct femtosecond laser waveguide writing inside zinc phosphate glass // *Optics Express*. 2011. Vol. 19. № 9. P. 7929-7936.
105. Miura K., Qiu J., Inouye H., Mitsuyu T., Hirao K. Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser // *Applied Physics Letters*. 1997. Vol. 71. Iss. 23. P. 3329-3331.
106. D'Amico C., Caillaud C., Velpula P.K., Bhuyan M.K., Somayaji M., Colombier J.-P., Troles J., Calvez L., Nazabal V., Boukenter A., Stoian R. Ultrafast laser-induced

- refractive index changes in $\text{Ge}_{15}\text{As}_{15}\text{S}_{70}$ chalcogenide glass // *Optical Materials Express*. 2016. Vol. 6. № 6. P. 1914-1928.
107. Saliminia A., Valee R., Chin S.L. Waveguide writing in silica glass with femtosecond pulses from an optical parametric amplifier at $1.5\mu\text{m}$ // *Optics Communications*. Vol. 256. Iss. 4-6. P. 422-427.
108. Eaton S.M. Contrasts in thermal diffusion and heat accumulation effects in the fabrication of waveguides in glasses using variable repetition rate femtosecond laser. Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy. 2008. P. 174.
109. Shimotsuma Y., Kazansky P.G., Qiu J., Hirao K. Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses // *Physical Review Letters*. 2003. Vol. 91. № 24. P. 247405-1-247405-4.
110. Richter S., Jia F., Heinrich M., Döring S, Nolte S., Tünnermann A. Enhanced formation of nanogratings inside fused silica due to the generation of self-trapped excitons induced by femtosecond laser pulses // *Proceedings of SPIE*. 2012. Vol. 8247. P. 82470N-1-82470N-8.
111. Zhang J., Gecevicius M., Beresna M., Kazansky P.G. Seemingly unlimited lifetime data storage in nanostructured glass // *Physical Review Letters*. 2014. Vol. 112. Iss. 3. P. 033901-1-033901-4.
112. Beresna M., Gecevicius M., Kazansky P.G., Gertus T. Radially polarized optical vortex converter created by femtosecond laser nanostructuring of glass // *Applied Physics Letters*. 2011. Vol. 98. Iss. 20. P. 201101-1-201101-3.
113. Glezer E.N., Milosavljevic M., Huang L., Finlay R.J., Her T.-H. Her., Callan J.P., Mazur E. Three-dimensional optical storage inside transparent materials // *Optics Letters*. 1996. Vol. 21. Iss. 24. P. 2023-2025.
114. Kongsuwan P., Wang H., Yao Y.L. Single step channeling in glass interior by femtosecond laser // *Journal of Applied Physics*. 2012. Vol.112. Iss. 2. P. 023114-1-023114-10.
115. Ahmed F., Lee M.S., Sekita H., Sumiyoshi T., Kamata M. Display glass cutting by femtosecond laser induced single shot periodic void array // *Applied Physics A*. 2008. Vol. 93. Iss. 1. P. 189-192.

116. Miura K., Qiu J., Fujiwara S., Sakaguchi S., Hirao K. Three-dimensional optical memory with rewritable and ultrahigh density using the valence-state change of samarium ions // *Applied Physics Letters*. 2002. Vol. 80. P. 2263-2265.
117. Qiu J., Miura K., Hirao K. Femtosecond laser-induced microfeatures in glasses and their applications // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008. Vol. 354. P. 1100-1111.
118. Dai Y., Zhu B., Qiu J., Ma H., Lu B., Yu B. Space-selective precipitation of functional crystals in glass by using a high repetition rate femtosecond laser // *Chemical Physics Letters*. 2007. Vol. 443. Iss.4-6. P. 253-257.
119. Lipatiev A.S., Moiseev I. A., Lotarev S.V., Lipateva T.O., Presnyakov M.Yu., Fedotov S.S., Sigaev V.N. Growth of fersnoite single crystal tracks inside glass using femtosecond laser beam followed by heat treatment // *Crystal Growth and Design*. 2018. Vol. 18. Iss. 11. P. 7183-7190.
120. Stone A., Jain H., Dierolf V., Sakakura M., Shimotsuma Y., Miura K., Hirao K., Lapointe J., Kashyap R. Direct laser-writing of ferroelectric single-crystal waveguide architectures in glass for 3D integrated optics // *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. P. 10391-1-10391-10.
121. Qiu J., Shirai M., Nakaya T., Si J., Jiang X. Space-selective precipitation of metal nanoparticles inside glasses // *Applied Physics Letters*. 2002. Vol. 81. № 16. P. 3040-3042.
122. Zeng H., Qiu J., Jiang X., Zhu C., Gan F. The effect of femtosecond laser irradiation conditions on precipitation of silver nanoparticles in silicate glasses // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004. Vol. 16. P. 2901-2906.
123. Dai Y., Hu X., Wang C., Chen D., Jiang X., Zhu C., Yu B., Qiu J. Fluorescent Ag nanoclusters in glass induced by an infrared femtosecond laser // *Chemical Physics Letters*. 2007. Vol. 439. P. 81-84.
124. Qiu J., Jiang X., Zhu C., Inouye H., Si J., Hirao K. Optical properties of structurally modified glasses doped with gold ions // *Optics Letters*. 2004. Vol. 29. № 4. P. 370-372.

125. Zhao Q., Qiu J., Jiang X., Zhao C., Zhu C. Controllable precipitation and dissolution of silver nanoparticles in ultrafast laser pulses irradiated Ag⁺-doped phosphate glass // *Optics Express*. 2004. Vol. 12. № 17. P. 4035-4040.
126. Ma N.H., Ma H.L., Zhong M.J., Yang J.Y., Dai Y., Ye G., Yue Z.Y., Ma G.H., Qiu J.R. Direct precipitation of silver nanoparticles induced by a high repetition femtosecond laser // *Materials Letters*. 2009. Vol. 63. P. 151-153.
127. Dai Y., Yu G., He M., Ma H., Yan X. Ma G. High repetition rate femtosecond laser irradiation-induced elements redistribution in Ag-doped glass // *Applied Physics*. 2011. Vol. 103. P. 663-667.
128. Tu Z., Teng Y., Zhou J., Zhou S., Qiu J. Micro-modification of luminescence property in Ag⁺-doped phosphate glass using femtosecond laser irradiation // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2014. Vol. 383. P. 161-164.
129. Marquestaut N., Petit Y., Royon A., Mounaix P., Cardinal T., Canioni L. Three-Dimensional Silver Nanoparticle Formation Using Femtosecond Laser Irradiation in Phosphate Glasses: Analogy with Photography // *Advanced Functional Materials*. 2014. Vol. 24. Iss. 37. P. 5824-5832.
130. Mishchik K, Petit Y., Brasselet E, Manek-Honninger I., Marquestaut N., Royon A., Cardinal T., Canioni L. Femtosecond laser processing of silver-containing glass with optical vortex beams // *Proceedings of SPIE*. 2014. Vol. 8974. P. 897405-1-897405-6.
131. Smetanina E., Chimier B., Petit Y., Varkentina N., Fargin E., Hirsch L., Cardinal T., Canioni L., Duchateau G. Modeling of cluster organization in metal-doped oxide glasses irradiated by a train of femtosecond laser pulses // *Physical Review A*. 2016. Vol. 93. P. 013846-1-013846-15.
132. Bellec M., Royon A., Bousquet B., Bourhis K., Treguer M., Cardinal T., Richardson M., Canioni L. Beat the diffraction limit in 3D direct laser writing in photosensitive glass // *Optics Express*. 2009. Vol. 17. № 12. P. 10304-10318.
133. Petit Y., Danto S., Guérineau T., Khalil A., Le Camus A., Fargin E., Duchateau G., Bérubé J.-P., Vallée R., Messaddeq Y., Cardinal T., Canioni L. On the femtosecond laser induced photochemistry in silver-containing oxide glasses: mechanisms, related

- optical and physico-chemical properties, and technological applications // *Advanced Optical Technologies*. 2018. Vol. 7. Iss. 5. P. 291-309.
134. Takeshima N., Kuroiwa Y., Narita Y., Tanaka S., Hirao K. Fabrication of a periodic structure with a high refractive index difference by femtosecond laser pulses // *Optics Express*. 2004. Vol. 12. № 17. P. 4019-4024.
135. Martinez-Vazquez R., Osellame R., Cerullo G., Ramponi R., Svetlo O. Fabrication of photonic devices in nanostructured glasses by femtosecond laser pulses // *Optics Express*. 2007. Vol. 15. № 20. P. 12628-12635.
136. Osellame R., Martinez Vazquez R., Cerullo G., Ramponi R., Svelto O., Russo V., Li Bassi A., Bottani C.E., Spinella C. Interaction between femtosecond laser pulses and $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ quantum dots in glasses // *Physical Review B*. Vol. 76. Iss. 4. P. 045340-1-045340-7.
137. Mardilovich P., Fletcher L., Troy N., Yang L., Huang H., Risbud S., Krol D.M. Ultrafast laser processing of hybrid micro- and nano-structures in silicate glasses // *MRS Online Proceedings Library Archive*. 2011. Vol. 1365. P. 43-48.
138. Mardilovich P., Krol D.M., Risbud S.H. Micron size optically altered regions and nanocrystal formation in femtosecond laser processed $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ doped silicate glass // *Optical Materials*. 2012. Vol. 34. Iss. 11. P. 1767-1770.
139. Mardilovich P., Yang L., Huang H., Krol D.M., Risbud S.H. Mesoscopic photonic structures in glasses by femtosecond-laser fashioned confinement of semiconductor quantum dots // *Applied Physics Letters*. 2013. Vol. 102. Iss. 15. P. 151112-1-151112-5.
140. Mardilovich P., Fletcher L.B., Troy N.W., Yang L., Huang H., Risbud S.H., Krol D.M. Ultrafast laser fabrication of hybrid micro- and nano-structures in semiconductor-doped borosilicate glasses // *International Journal of Applied Glass Science*. 2013. Vol. 4. Iss. 2. P. 87-99.
141. Liu C., Kwon Y.K., Heo J. Controlled precipitation of lead sulfide quantum dots in glasses using the femtosecond laser pulses // *Journal of the American Ceramic Society*. 2009. Vol. 93. Iss. 5. P. 1221-1224.

142. Kinowski C., Robbe-Cristini O., Bernard R., El Hamzaoui H., Boussekey L., Bouazaoui M., Capoen B. CO₂ laser-induced precipitation of CdS_xSe_{1-x} nanoparticles in a borosilicate glass: A new approach for the localized growth of quantum dots // *Optical Materials*. 2015. Vol. 42. P.331-334.
143. Bell G., Filin A.I., Romanov D.A., Levis R.J. Direct growth of CdSe semiconductor quantum dots in glass matrix by femtosecond laser beam // *Applied Physics Letters*. Vol. 108. Iss. 6. P. 063112-1-063112-4.
144. ГОСТ 9411-91 Стекло оптическое цветное. Технические условия. М., 1991. 48 с.
145. ОСТ 3-4375-79 Стекло оптическое цветное. Синтетический состав. Л., 1979. 32 с.
146. Алексеев Н.Е., Гапонцев В.П., Жаботинский М.Е. Лазерные фосфатные стекла. М.: Наука, 1980. - С. 354.
147. Smith C.E. The structure and properties of ternary zinc phosphate glasses for optical applications: dissertation for the degree of Doctor of Philosophy. 2014. P. 181.
148. Brow R.K. Review: the structure of simple phosphate glasses // *Journal of Non-Crystalline solids*. 2000. Vol. 263&264. P. 1-28.
149. Juarez-Batalla J., Meza-Rocha A.N., Munoz G., Camarillo I., Caldino U. Luminescence properties of Tb³⁺-doped zinc phosphate glasses for green laser application // *Optical Materials*. 2016. Vol. 58. P. 406-411.
150. Belharouak I., Parent C., Tanguy B., Le Flem G., Couzi M. Silver aggregates in photoluminescent phosphate glasses of Ag₂O-ZnO-P₂O₅ glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1999. Vol. 244. P. 238-249.
151. Belharouak I., Weill F., Parent C., Le Flem G., Moine B. Silver particles in glasses of the Ag₂O-ZnO-P₂O₅ system // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2001. Vol. 293-295. P. 649-656.]
152. Bourhis K., Royon A., Bellec M., Choi J., Fargues A., Treguer M., Videau J., Talaga D., Richardson M., Cardinal T., Canioni L. Femtosecond laser structuring and optical properties of a silver and zinc phosphate glass // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2010. Vol. 356. P. 2658-2665.

153. Mehta S.B., Shribak M., Oldenbourg R. Polarized light imaging of birefringence and diattenuation at high resolution and high sensitivity. *Journal of Optics*. 2013. Vol. 15. № 9. P. 094007-1-094007-13.
154. Минько Н.И., Биналиев И.М. Роль сульфата натрия в технологии стекла // *Стекло и керамика*. № 11. 2012. С. 3-8.
155. Palles D., Konidakis I., Varsamis C.P.E., Kamitsos, E.I. Vibrational spectroscopic and bond valence study of structure and bonding in Al₂O₃-containing AgI–AgPO₃ glasses // *RSC Advances*. 2016. Vol. 6. P. 16697–16710.
156. Yadav A.K., Singh, P. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. P. 67583–67609.
157. Yue Y., Wang Y., Cao Y., Chen S., Zhou Q., Chen W., Hu L. Effect of Al₂O₃ on structure and properties of Al₂O₃-K₂O-P₂O₅ glasses // *Optical Materials Express*. 2018. Vol. 8. № 2. P. 245-258.
158. Le Q.H., Palenta T., Benzine O., Griebenow K., Limbach R., Kamitsos E.I., Wondraczek L. Formation, structure and properties of fluoro-sulfo-phosphate poly-anionic glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017. Vol. 477. P. 58-72.
159. Konidakis I., Varsamis C.P.E., Kamitsos E.I. Effect of synthesis method on the structure and properties of AgPO₃-based glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2011. Vol. 357. P. 2684–2689.
160. Risbud S.H. Nucleation and coalescence phenomena in the transformation of semiconductor-doped glasses // *Thermochimica Acta*. 1996. Vol. 280-281. P. 319-332.
161. Azhniuk Yu.M., Stoyka V., Lopushansky V.V., Petryshynets I., Kovac F., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T. Thermal diffusion of zinc from zinc-containing borosilicate glass into cadmium chalcogenide nanocrystals // *Acta Metallurgica Slovaca*. 2012. Vol. 18. № 2-3. P.100-108.
162. Liao L., Liu D.H., Li J.C., Liu C., Fu Q., Ye M.S. Synthesis and Raman analysis of 1D-ZnO nanostructure via vapor phase growth. *Applied Surface Science*. 2005. Vol. 240, P. 175–179.

163. Langar A., Sdiri N., Elhouichet H., Ferid M. Structure and electrical characterization of ZnO-Ag phosphate glasses // *Results in Physics*. 2017. Vol. 7. P. 1022-1029.
164. Chakraborty S., Arora A.K. Temperature evolution of Raman spectrum of iron phosphate glass // *Vibrational Spectroscopy*. 2012. Vol. 61. P. 99-104.
165. Frost R.L., Xi Y. A vibrational spectroscopic study of the phosphate mineral Wardite $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012. Vol. 93. P. 155–163.
166. Sunandana C.S Introduction to solid state ionics: phenomenology and applications. CRC Press, 2016.
167. Koudelka L., Mosner P., Zeyer-Düsterer M., Jäger C. Study of potassium – zinc borophosphate glasses // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2007. Vol. 68. P. 638–644.
168. Sastry S.S., Rao B.R.V. Spectroscopic characterization of manganese-doped alkaline earth lead zinc phosphate glasses // *Bulletin of Materials Science*. 2015. Vol. 38. № 2. P. 475–482.
169. Sklepicić K., Vorokhta M., Mosner P., Koudelka L., Mogus-Milankovic A. Electrical Mobility of Silver Ion in $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TeO}_2$ Glasses // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2014. Vol. 118. P. 12050–12058.
170. Han K., Im W.B. Heo J., Chung W.J. A complete inorganic colour converter based on quantum-dot-embedded silicate glasses for white light-emitting-diodes // *Chemical Communications*. 2016. Vol. 52. Iss. 17. P. 3564-3567.
171. Abdulkhadar M., Thomas B. Study of Raman spectra of nanoparticles of CdS and ZnS // *Nanostructured Materials*. 1995. Vol. 5. Iss. 3. P. 289-298.
172. Munishwar S.R., Pawar P.P., Gedam R.S. Influence of electron-hole recombination on optical properties of boro-silicate glasses containing CdS quantum dots // *Journal of Luminescence*. 2017. Vol. 181. P. 367-373.
173. Shakhgildyan G.Yu., Lipatiev A.S., Vetchinnikov M.P., Popova V.V., Lotarev S.V., Golubev N.V., Ignat'eva E.S., Presniakov M.Yu., Sigaev V.N. One-step micro-modification of optical properties in silver-doped zinc phosphate glasses by

- femtosecond direct laser writing // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2018. Vol. 481. P. 634-642.
174. Vetchinnikov M.P., Lipatiev A.S., Shakhgildyan G.Yu., Golubev N.V., Ignat'eva E.S., Fedotov S.S., Lipateva T.O., Lotarev S.V., Vilkovisky G.A., Sigaev V.N. Direct femtosecond laser-induced formation of CdS quantum dots in glass // *Optics Letters*. 2018. Vol. 43. №11. P.2519-2522.
175. Eaton S., Zhang H., Herman P., Yoshino F., Shah L., Bovatsek J., Arai A. Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate // *Optics Express*. 2005. Vol. 13. P. 4708–4716.
176. Lipateva T.O., Lotarev S.V., Lipatiev A.S., Kazansky P.G., Sigaev V.N. Formation of crystalline dots and lines in lanthanum borogermanate glass by the low pulse repetition rate femtosecond laser // *Proceedings of SPIE*. 2015. Vol. 9450. P. 945018-1-945018-8.
177. Sakakura M., Shimizu M., Shimotsuma Y., Miura K., Hirao K. Temperature distribution and modification mechanism inside glass with heat accumulation during 250 kHz irradiation of femtosecond laser pulse // *Applied Physics Letters*. 2008. Vol. 93. Iss. 23. P. 231112-1-231112-3.
178. Richter S., Hashimoto F., Zimmermann F., Ozeki Y., Itoh K., Tunnermann A., Nolte S. Spatial and temporal temperature distribution of ultrashort pulse induced heat accumulation in glass // *Proceedings of SPIE*. 2015. Vol. 9355. P. 935515-1-935515-8.
179. Shimizu M., Sakakura M., Ohnishi M., Shimotsuma Y., Nakaya T., Miura K., Hirao K. Mechanism of heat-modification inside a glass after irradiation with high-repetition rate femtosecond laser pulses // *Journal of Applied Physics*. 2010. Vol. 108. Iss. 7. P.073533-1-073533-10.
180. Lenoir M., Grandjean A., Poissonnet S. Neuville D.R. Quantification of sulfate solubility in borosilicate glasses using Raman spectroscopy // *Journal of Non-crystalline solids*. 2009. Vol. 355. Iss. 28-30. P. 1468-1473.
181. Jentsch P.V., Kampe B., Ciobota V., Rösch P., Popp J. Inorganic salts in atmospheric particulate matter: Raman spectroscopy as an analytical tool //

- Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2013. Vol. 115. P. 697–708.
182. Fan S., Wu G., Zhang H., Yu Y., Qiu J., Dong G. Formation, element-migration and broadband luminescence in quantum dot-doped glass fibers // Journal of Materials Chemistry C. 2015. Vol. 3. Iss. 26. P. 6725-6736.
183. Khalil A.A., Berube J.-P., Danto S., Desmoulin J.-C., Cardinal T., Petit Y., Vallee R., Canioni L. Direct laser writing of a new type of waveguides in silver containing glasses // Scientific Reports. 2017. Vol. 7. P. 11124-1 -11124-9.
184. Duffy J.A., Ingram M.D. An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept // Journal of Non-Crystalline Solids. 1976. Vol. 21. Iss. 3. P. 373–410.