

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи

Михайлов Юрий Владимирович

**ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ЛАЗЕРНАЯ ЗАПИСЬ
ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЯЮЩИХ И
ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ МИКРОСТРУКТУР В
НАНОПОРИСТЫХ СТЕКЛАХ**

Специальность 2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Федотов Сергей Сергеевич

Москва – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	15
1.1. Пористые стекла: синтез и свойства	15
1.1.1. Методы получения пористого стекла	15
1.1.1.1. Особенности синтеза крупногабаритных образцов	20
1.1.2. Свойства пористых стекол	20
1.1.3. Спекание пористого стекла с целью изменения поровой структуры....	22
1.2. Особенности процесса импрегнирования нанопористого стекла.....	28
1.2.1. Силикатные стекла, содержащие серебро	30
1.2.2. Силикатные стекла, содержащие самарий	32
1.3. Особенности взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения со стеклом	35
1.4. Применения пористых стекол	40
1.5. Выводы	41
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	43
2.1. Выбор объектов исследования	43
2.1.1. Синтез нанопористого стекла.....	44
2.1.1.1. Особенности заготовок стекла ДВ-1	44
2.1.1.2. Механическая обработка исходных стекол	45
2.1.1.3. «Наведение» ликвиационной структуры в образцах	47
2.1.1.4. Методика травления	49
2.1.1.5. Получение функциональных материалов на основе нанопористого стекла, импрегнированного самарием.....	50
2.1.1.6. Получение функциональных материалов на основе нанопористого стекла, импрегнированного серебром	51
2.1.1.7. Получение функциональных материалов на основе нанопористого стекла, импрегнированного висмутом.....	52
2.1.1.8. Метод лазерного модифицирования.....	52
2.1.2. Методы исследований	56

2.1.2.1. Количественный анализ химического состава образцов.....	56
2.1.2.2. Оптическая микроскопия.....	56
2.1.2.3. Количественный анализ параметров двулучепреломления	57
2.1.2.4. Определение пористой структуры образцов стекол	58
2.1.2.5. Люминесцентная спектроскопия	61
2.1.2.6. Сканирующая электронная микроскопия	61
2.1.2.7. Определение уровня светопропускания.....	62
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ АНАЛИЗ.....	63
3.1. Синтез, исследование свойств и лазерное модифицирование нанопористых стекол	63
3.1.1. Оптические свойства и химический состав пористых стеклообразных матриц.....	66
3.1.2. Влияние пористости стекла на процесс формирования двулучепреломляющих структур.....	68
3.1.3. Особенности записи и перезаписи микроструктур в нанопористом стекле	73
3.2. Особенности синтеза и свойства нанопористого стекла и функциональных материалов на его основе	76
3.2.1. Особенности содопирования нанопористого стекла редкоземельными ионами и серебром	77
3.2.2. Исследование возможностей допирования нанопористого стекла ионами самария или тербия, и содопирования серебром	81
3.2.2. Лазерное модифицирование функциональных материалов на основе нанопористого стекла, импрегнированного висмутом.....	91
3.2.3. Синтез и лазерное модифицирование пористых функциональных материалов, импрегнированных серебром.....	100
3.2.4. Синтез и лазерное модифицирование консолидированных функциональных материалов, синтезированных на основе нанопористого стекла, импрегнированного самарием.....	108
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	116

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	119
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	120

ВВЕДЕНИЕ

Современная наука и техника предъявляют все более высокие требования к материалам носителей для архивов данных. Традиционные полимерные и магнитные носители информации ограничены по срокам службы и устойчивости к внешним воздействиям. В этом контексте острой актуальностью приобретает задача создания долговечных энергонезависимых архивов цифровой информации, которые не требуют регулярной перезаписи. Одним из наиболее перспективных подходов является разработка технологии оптической памяти на основе носителей из прозрачных диэлектриков, модифицируемых фемтосекундным (ФС) лазерным излучением.

Работа посвящена изучению возможностей формирования двулучепреломляющих и люминесцирующих структур в объеме высококремнеземистого нанопористого стекла (НПС), импрегнированного люминесцентными центрами, под действием ФС лазерных импульсов для применения в технологии оптической памяти и фотонике.

В 90-х годах с появлением ФС лазеров началось активное изучение взаимодействия ультракоротких лазерных импульсов с прозрачными диэлектриками, в частности со стеклом. В 1996 году была продемонстрирована лазерная запись треков с измененным показателем преломления в кварцевом стекле [1]. Позднее было обнаружено, что при определённых условиях лазерной экспозиции в объеме кварцевого стекла возможно формирование анизотропных микроструктур - нанорешеток, которые обладают двулучепреломлением формы [2]. Ориентация нанорешеток строго зависит от поляризации лазерного пучка, что открыло новые возможности в создании многоуровневой оптической памяти и поляризационных оптических элементов.

Кварцевое стекло демонстрирует высокую термическую и химическую стабильность лазерно-индуцированных структур, однако низкая скорость записи, ограниченные возможности введения функциональных добавок и

высокая стоимость производства являются его существенными недостатками. Поэтому учеными были исследованы различные системы, в которых под действием ФС лазерного излучения можно сформировать структуры с поляризационно-контролируемым двулучепреломлением [3, 4, 5, 6]. Также стоит отметить, что исследования возможности записи информации в параметрах двулучепреломления ранее проводились и на пористом стекле [7].

Таким образом, стекло стало активно изучаться как материал для долговечной оптической памяти, подразумевающей и многоуровневое кодирование данных в свойствах лазерно-индуцированных структур [8]. Многоуровневое кодирование информации означает, что кодирование ведется за счет использования нескольких физических параметров лазерно-индуцированного воксела.

В отличие от двоичного однобитного кодирования (0/1), где каждый воксел несет только один бит, многоуровневый подход позволяет записывать в единичный воксел до n бит, где n определяется числом различных состояний системы (2^n). В настоящей работе такое кодирование реализовано за счет комбинирования свойств люминесценции и двулучепреломления. Это позволяет увеличить плотность информации не только за счет увеличения количества записываемых слоев [9] или увеличения количества кодируемых бит в параметрах двулучепреломления каждого воксела [10, 11, 12, 13], но и за счет кодирования информации в сигнале люминесценции.

Благодаря развитой сети сквозных пор, НПС обладает уникальной возможностью эффективного введения различных допантов (в том числе обладающих люминесцентными свойствами) методами импрегнирования из растворов. Главной нерешенной задачей является возможность разделения бит, закодированных в люминесценции и двулучепреломлении, так как в ходе ФС модифицирования происходит параллельное изменение как люминесцентных, так и двулучепреломляющих параметров записанных вокселов.

Исследования выполнялись в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-79-10231 «Новые подходы к созданию оптической памяти и элементов фотоники на основе лазерного микромодифицирования нанопористых стеклообразных сред» в рамках конкурса 2022 года «Проведение исследований научными группами под руководством молодых ученых» Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными.

Актуальность работы.

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

Благодаря своей периодической структуре нанорешетки обладают двулучепреломлением формы, а величина оптической разности хода лучей (ОРХ) и направление медленной оси двулучепреломления могут контролироваться параметрами лазерного излучения при записи. Однако для кварцевых стекол при кодировании более 3 бит на воксел (область с изменяемыми при записи информации свойствами, хранящая один или несколько бит информации), возникают трудности считывания и декодирования информации, связанные с чувствительностью устройств считывания, что требует разработки специальных подходов. Стабильное

формирование нанорешетки в кварцевом стекле обеспечивается десятком или даже сотней ФС импульсов [14], и эту проблему приходится решать с помощью использования модулированных по энергии гребенок лазерных импульсов [15].

С другой стороны, альтернативной возможностью ускорения записи может стать использование нанопористых стекол (НПС), в развитие которых огромный вклад внесла д.х.н. Т.В. Антропова (Филиал НИЦ «Курчатовский институт»-ПИЯФ-ИХС). Уже при трех импульсах ФС лазера в НПС формируются субмикронные полости эллиптического сечения [16]. Получаемые полости по величине ОРХ не уступают нанорешеткам в кварцевом стекле, сохраняя стабильность при нагреве вплоть до 700 °С. При этом пористые стекла можно импрегнировать различными легирующими добавками.

НПС имеют множество других перспективных применений. При импрегнировании соединениями серебра данный материал интересен для использования в сенсорике [17], биотехнологиях [18] и фотонике [19]. Допирование ионами висмута открывает возможности использования НПС в качестве материала с широкополосной люминесценцией в ближней ИК-области [20, 21], при этом уникальная поровая структура стекла позволяет добиться увеличения объемной концентрации допанта при сниженной кластеризации, что важно для повышения интенсивности сигнала люминесценции без эффектов концентрационного тушения.

Степень разработанности тематики.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Научная новизна работы состоит в следующем:

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

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

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

Продемонстрирована возможность совместного формирования люминесцирующих и двулучепреломляющих вокселей под действием ФС лазерного излучения в объеме НПС и предложен подход к независимому кодированию данных в параметрах люминесценции (один бит) и

двулучепреломления (до трех бит), что позволило увеличить плотность записи до 4 бит на воксел.

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

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в следующем:

Разработана методика синтеза НПС для применений в качестве носителя оптической информации из промышленного стекла марки ДВ-1. Разработанная методика позволяет получать крупногабаритные заготовки диаметром от 100 мм и толщиной 6 мм.

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

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

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

Основные защищаемые положения.

1. Методика получения НПС и функциональных материалов на его основе с высоким светопропусканием в видимой и ближней ИК-области спектра.

2. Результаты исследования влияния температур наведения ликвации и спекания на параметры поровой структуры НПС.

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

4. Результаты исследования процесса перезаписи двулучепреломляющих структур.

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

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

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

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

(Санкт-Петербург, Россия, 2022г.); XVIII Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых (Санкт-Петербург, Россия, 2022г.); XIX Всероссийской конференции-конкурса студентов и аспирантов (Санкт-Петербург, Россия, 2021г.).

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

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности.

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

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

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

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

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

Благодарности.

Автор выражает благодарность сотрудникам кафедры ХТСиС за готовность оказать содействие на каждом этапе подготовки диссертации, в особенности Липатьеву А.С., Липатьевой Т.О., Зиятдиновой М.З., зав.

кафедрой Сигаеву В.Н. Автор выражает благодарность ведущему инженеру ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева Иванову П.И., за выполнение исследований по определению пористости и химического состава образцов.

Особую благодарность и искреннюю признательность автор выражает своему научному руководителю к.х.н. Федотову С.С.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Пористые стекла: синтез и свойства

Нанопористое стекло (НПС) — это высококремнеземистое стекло, пронизанное сетью наноразмерных каналов. Как правило, для получения НПС используют стекла щелочноборосиликатной системы, которые при температурной обработке способны к образованию взаимопроникающей структуры кремнекислородной и щелочноборатной нестойкой фаз (НФ), причем последнюю возможно удалить растворами кислот.

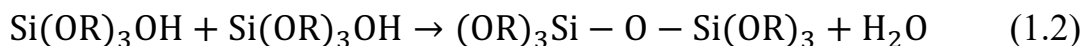
1.1.1. Методы получения пористого стекла

На данный момент существует несколько технологий получения пористого стекла: золь-гель метод, метод спекания стеклянного порошка и метод травления двухфазного стекла. Стекла, полученные данными методами, отличаются по своим характеристикам, поэтому они находят применение в различных сферах деятельности человека: медицине, строительстве, промышленности, лазерных технологиях и в прочих сферах.

Золь-гель метод. Золь-гель метод позволяет получить пористые стекла, используя небольшое количество энергии, так как метод основан на получении золя при гидролизе различных преимущественно жидких органических исходных материалов, а затем его сушки до геля с последующим спеканием в пористое стекло. При таком способе стадия высокотемпературной варки и отжига стекла отсутствует. В зависимости от заданных свойств конечного материала возможно получать пористые стекла золь-гель методом на основе трех стеклообразователей: кремния, фосфора и бора [22].

Наиболее часто в статьях золь-гель методом получают пористые силикатные стекла [22, 23]. Обычно в качестве прекурсора используют тетраэтилортосиликат. При растворении данного соединения в воде

образуется золь (реакция 1.1). Для ускорения процесса поликонденсации добавляют основные или кислотные катализаторы, в результате чего получают гель (реакция 1.2).



Полученный гель высушивают и спекают с получением пористой кремнекислородной матрицы высокой чистоты. В качестве альтернативного прекурсора используют также кремнезем, который растворяют в NaOH при 100 °С в течение одного часа. Образуется раствор силиката натрия, который промывают дистиллированной водой и высушивают при 80 °С до образования силикагелей. Силикатные пористые стекла практически не растворимы в воде, благодаря чему могут использоваться в качестве фильтров и носителей катализаторов для промышленности.

Вне зависимости от стеклообразующей системы золь-гель метод основан на растворении в щелочи и гидролизе исходного реагента для получения золя с последующей поликонденсацией при комнатной температуре в гель. Далее гель сушат для удаления излишней влаги. После чего ксерогель спекают при температуре меньшей, чем требовалось бы для получения стекла методом высокотемпературной варки. Золь-гель метод позволяет получить стекла:

- 1) с широким диапазоном и однородностью состава, поскольку процесс смешивания компонентов происходит в жидкой фазе;
- 2) с высокой удельной поверхностью;
- 3) с разными химическими свойствами, что позволяет их использовать в различных сферах от медицины до промышленности.

Хотя энергозатраты на получение пористого стекла таким методом меньше, чем в других методах, описанных ниже, кремнийорганические прекурсоры достаточно огнеопасны и химически активны, что в совокупности с их высокой ценой делает данный метод нецелесообразным для широкого промышленного внедрения.

Метод травления. Технологию получения НПС данным методом можно разделить на три этапа, а именно:

- 1) Стекловарение и выработка стекла;
- 2) Ликвационная термообработка;
- 3) Травление НПС растворами кислот.

Как правило, для получения НПС таким способом используют натриевоборосиликатную систему (НБС). Данная система чаще всего используется для получения пористых стекол ввиду высокой стабильности, низкой средней температуры купола метастабильной ликвации, широкой области купола ликвации, а также высокой степени изученности данной системы (рисунок 1.1). Термообработка НБС стекла в области купола метастабильной ликвации позволяет добиваться первичного распада фазового состава стекла на НФ и кремнекислородную матрицу. Варьируя температуру данной термообработки, возможно получать распад как по бинодальному (капельная структура), так и спинодальному (взаимопроникающая структура) механизму.

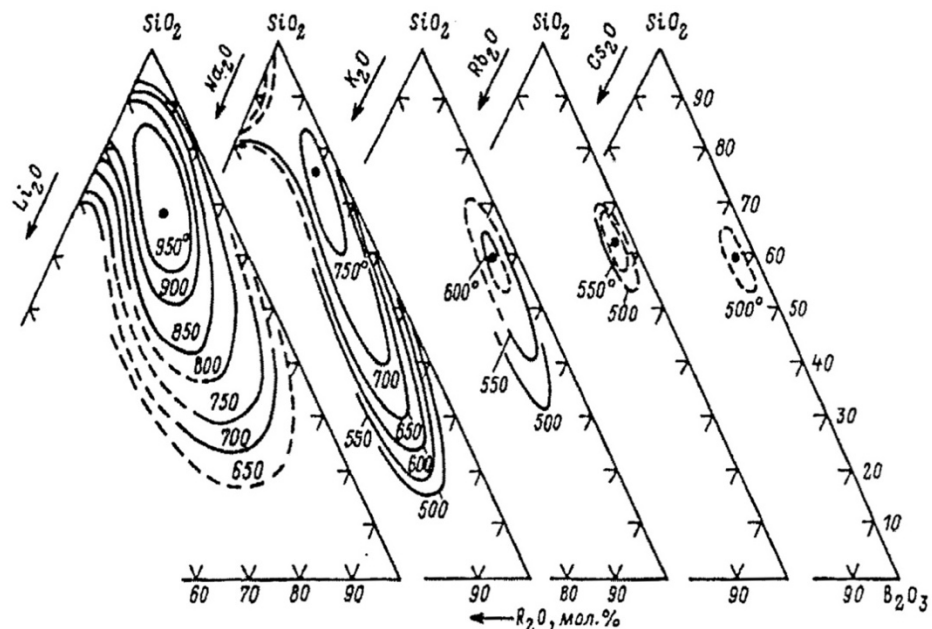


Рисунок 1.1 – Купол метастабильной ликвации в щелочноборосиликатных системах [27]

Важно отметить, что для получения пористых стекол следует добиваться метастабильной ликвации, протекающей по спинодальному механизму распада фаз, так как возникающая взаимопроникающая структура кремнекислородного каркаса и НФ позволяет в дальнейшем эффективно проводить травление (рисунок 1.2 б), что подробно описано в работе Д.К. Таганцева [28].

Термическая обработка, начинающаяся от области более высоких температур, для стекол НБС системы, состав которых лежит внутри области спинодального купола метастабильной ликвации, может привести к консолидации НФ преимущественно в капельную структуру, поэтому для получения комбинированной структуры следует проводить ликвационную обработку, начиная с более низких температур. Также стоит отметить, что для удаления ликвационного разделения стекла на фазы достаточно выдержать стекло при температуре выше T_g .

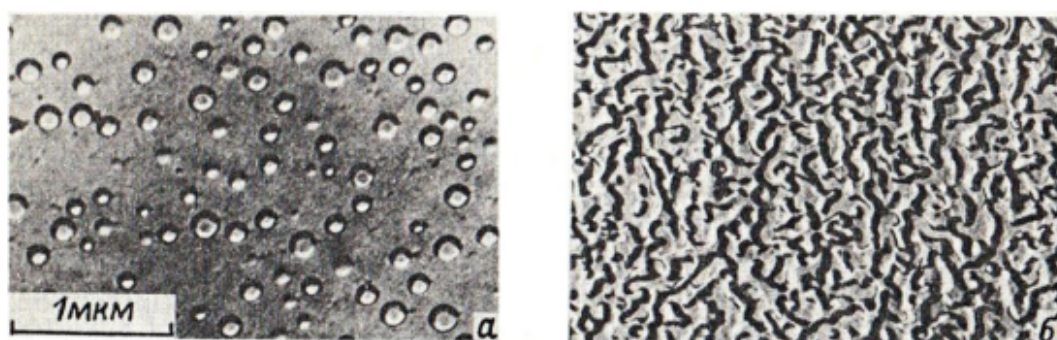


Рисунок 1.2 – Примеры ликвационного разделения фаз по:
а - бинодальному; б - спинодальному механизмам распада [28]

Работы [29, 30, 31] подтверждают, что, варьируя состав исходного стекла, температуру и время выдержки при наведении ликвационной структуры после кислотного выщелачивания, получают пористые образцы, размер пор которых можно тонко регулировать в пределах от 0,3 нм до 200 нм, исходя из требуемых эксплуатационных характеристик.

С целью увеличения размера пор более 200 нм без снижения оптической прозрачности возможна дополнительная химическая обработка в

растворе щелочей. В работе С.П. Жданова [32] автор разделяет пористые стекла по методу получения на микропористые стекла (МИП), полученные в ходе кислотного травления, и макропористые стекла (МАП), которые получают из МИП стекол, обработанных в растворах щелочей для растворения кремнекислородного каркаса. Схематический процесс получения МАП и МИП стекол, изображенный на рисунке 1.3, подчеркивает кардинальное отличие данных образцов, а именно размер пор.

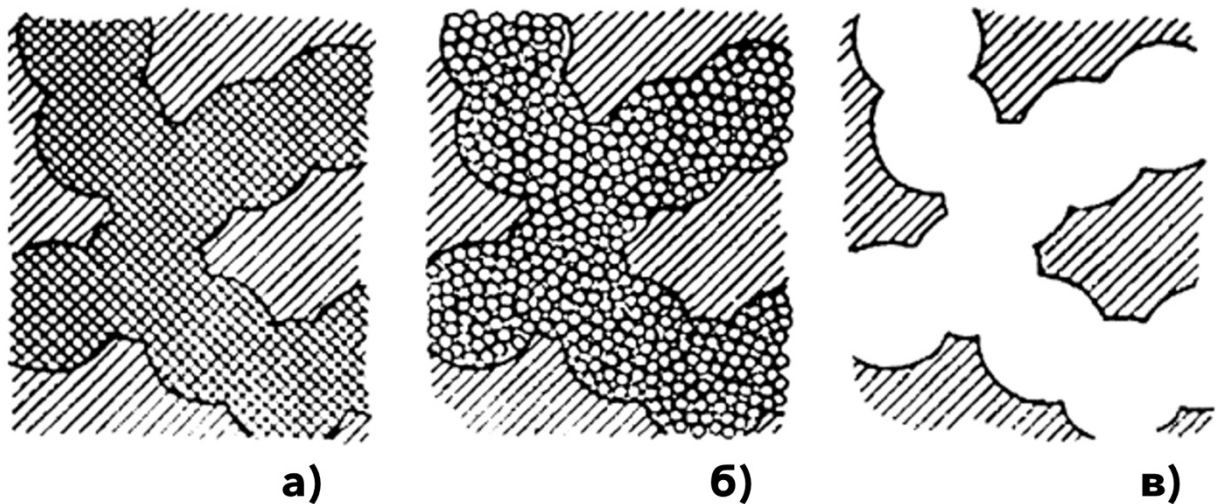


Рисунок 1.3 – Схематическое изображение: а) двухфазного ликвировавшего НБС стекла, б) МИП стекла, протравленного кислотой и в) МАП стекла с последующим травлением в щелочи [33]

Таким образом, получение пористого стекла методом наведения ликвации в объеме стекла НБС состава с последующим травлением НФ является наиболее подходящим для применения в области хранения информации ввиду относительно невысоких затрат на производство в сравнении с альтернативными методами, при этом размер пор в получаемом НПС возможно тонко контролировать с целью получения требуемых оптических свойств.

1.1.1.1. Особенности синтеза крупногабаритных образцов

Получение крупногабаритных образцов НПС представляет собой известную проблему, актуальность решения которой лишь возрастает в контексте использования НПС в качестве носителей информации. Согласно ОСТ 3-5692-84 выход годных заготовок, имеющих размер стороны или диаметр более 65 мм, составляет лишь 10-20%. Анализ причин низкой выживаемости крупногабаритных заготовок подробно представлен в диссертации Т.В. Антроповой [34].

Высококремнеземистая и натриевооборотная фазы существенно отличаются по своим физико-химическим свойствам, в частности по плотности и ТКЛР, что приводит к возникновению напряжений уже на этапе формирования ликвационной структуры. В дальнейшем, при проведении операции выщелачивания натриевооборотной фазы, её удаления из объема материала, в высококремнеземистой фазе возникают напряжения растяжения.

Также дополнительно формируется градиент напряжений, растущий по мере увеличения габаритов заготовки. По достижении критической величины напряжений происходит разрушение заготовки. Дополнительным фактором риска является неравномерная сушка НПС после травления. Поверхность образца сохнет существенно быстрее его объема, что создает большой градиент усадки и напряжений. В связи с этим подавляющая часть исследовательских работ, связанных с НПС, ведется на относительно небольших заготовках, размером до 45 мм, чья выживаемость составляет 80-100%.

1.1.2. Свойства пористых стекол

Основными характеристиками НПС являются удельная поверхность, свободный объем и диаметр пор. Данные характеристики возможно тонко настраивать, изменяя состав исходного НБС стекла, режим ликвационной

термообработки или процесс травления. Помимо этого, характеристики порового пространства можно изменить и после получения НПС за счет дополнительной термической обработки полученной матрицы, что более подробно рассмотрено в главе 1.1.3. Стоит отметить, что оптическая прозрачность матриц будет напрямую зависеть от размера пор.

Так, в работе Евстапова А.А. и др. [35] авторами в ходе измерений спектральных параметров образцов с различной поровой структурой до и после травления было обнаружено, что некоторые из исследуемых образцов обладали большим коэффициентом пропускания после травления. Авторы объяснили данный эффект наличием структур большого размера, которые подобно волноводам захватывают излучение и перераспределяют его. Исходя из этого авторы пришли к выводу, что при различных подходах к получению пористого стекла возможно увеличивать пропускание НПС в одном диапазоне спектра, однако это приводит к снижению пропускания в другом.

Также было отмечено свойство пористого стекла осаждать на своей поверхности различных активных допантов, которые позволяют добиваться получения ярко выраженных поляризационных свойств. Помимо поляризационных свойств, в пористом стекле возможно добиваться получения люминесценции за счет импрегнирования ионами самария (см. главу 1.2.1), серебра (см. главу 1.2.2), висмута [20, 21] и других элементов.

Особое внимание хочется уделить химической и термической стабильности НПС. Ввиду того, что пористое стекло представляет собой кремнекислородную матрицу, химические и термические свойства данного материала будут приближены к кварцевому стеклу. Наличие остаточной НФ будет значительно влиять на свойства получаемых заготовок, именно поэтому следует добиваться максимального уменьшения данной фазы из стекла за счет технологии получения МАП стекла или за счет дополнительной постобработки [36].

Хотя химическая устойчивость пористого стекла сравнима с кварцевым стеклом, химическая устойчивость исходного НБС стекла

напрямую зависит от состава стекла. Так в работе Безбородова М.А. [37] автор отмечает, что химическая стойкость стекла определяется устойчивостью НФ, если устойчивость двух или более непрерывных фаз в объеме стекла по отношению к любому реагенту значительно отличается. Помимо этого, в работе Антроповой Т.В. [38] установлено, что методы наведения ликвационной структуры при сохранении состава исходного стекла не будут значительно влиять на конечную химическую стойкость данного стекла.

Подводя итог, необходимо отметить, что возможность тонкой настройки поровых характеристик НПС позволяет добиваться получения заготовок с требуемыми оптическими свойствами для различных применений. Помимо этого, высокая химическая и термическая стойкость кремнекислородного каркаса позволяет получать образцы, сравнимые с кварцевыми заготовками, при этом пористую матрицу возможно допировать различными добавками, добиваясь получения люминесцентных или других свойств.

1.1.3. Спекание пористого стекла с целью изменения поровой структуры

Варьируя различные характеристики при получении НПС методом травления нестойкой фазы, возможно тонко изменять размеры пор. Дальнейшая тепловая обработка может проводиться с целью изменения поровой структуры как исключительно приповерхностных слоев [39], так и вплоть до полного консолидирования кремнекислородной матрицы с получением кварцоидных стекол [40]. Впервые процесс получения кварцоидного стекла (КС) путем спекания НПС в муфельной печи описан Худом и Нордбергом [40, 41] и запатентован компанией «Corning». В своих работах авторы используют натриевоборосиликатную систему, и впоследствии разработанное ими стекло стало носить название «Vycor».

С целью описания процессов, происходящих в ходе спекания НПС, Шерером были предложены различные физико-химические модели [42]. Одна

из моделей предлагает разделить поры на большие и маленькие, в свою очередь, большие поры представляют собой пространство внутри кремнекислородного каркаса, заполненное вторичным кремнеземом, а малые поры расположены в пустотах между частицами вторичного кремнезема. При этом большие поры сжимаются с большей скоростью в сравнении с малыми порами, что приводит к возникновению напряжений. Автором предложены формулы расчета скорости уплотнения и напряжения в малых и крупных порах, что позволяет оценить усадку получаемых спеченных стекол.

Помимо этого, на процесс спекания в значительной степени влияет химический состав порового пространства, так, на внутренней поверхности пор можно обнаружить наличие силанольных групп [43], кислотных центров [44], кремнегеля [45], а также некоторое количество нерастворенной натриевооборотной фазы, оставшейся после процесса травления [46]. Наличие нерастворенной натриевооборотной фазы может негативно влиять на процесс спекания, так как при высокотемпературных режимах схлопывания пор возможно образование пузырей, вызванное улетучиванием боратных соединений. Наличие ОН-групп негативно сказывается на оптической прозрачности НПС, вызывая высокие оптические потери [47].

В работах [48, 34] авторы разделяют процесс спекания НПС на следующие этапы: удаление физически связанной воды в объеме пор протекает до температуры 200 °С (рисунок 1.4 а); удаление химически связанной воды из силанольных групп происходит параллельно с другими химическими реакциями в интервале температур от 200 °С до 600 °С (рисунок 1.4 б). Обработка при температурах 300-600 °С приводит к усадке НПС, вызванной спеканием вторичного кремнезема в объеме порового пространства, которое сопровождается дегидроксилированием всей поверхности образца и переконденсацией самих пор.

Дальнейший нагрев до температуры 800 °С приводит к размягчению кремнекислородного каркаса и дегидроксилированию силанольных групп не только на поверхности, но и в объеме стекла. Нагрев выше 800 °С ведет к

необратимому процессу схлопывания пор вследствие конденсации и дегидроксилирования силанольных групп, что продемонстрировано на рисунке 1.4 (в). Данный процесс в конечном итоге приводит к получению кварцоподобного стекла, данная схема наглядно объясняет процесс получения данного материала по методике, ранее описанной в работах Худа и Нордберга [40, 41].

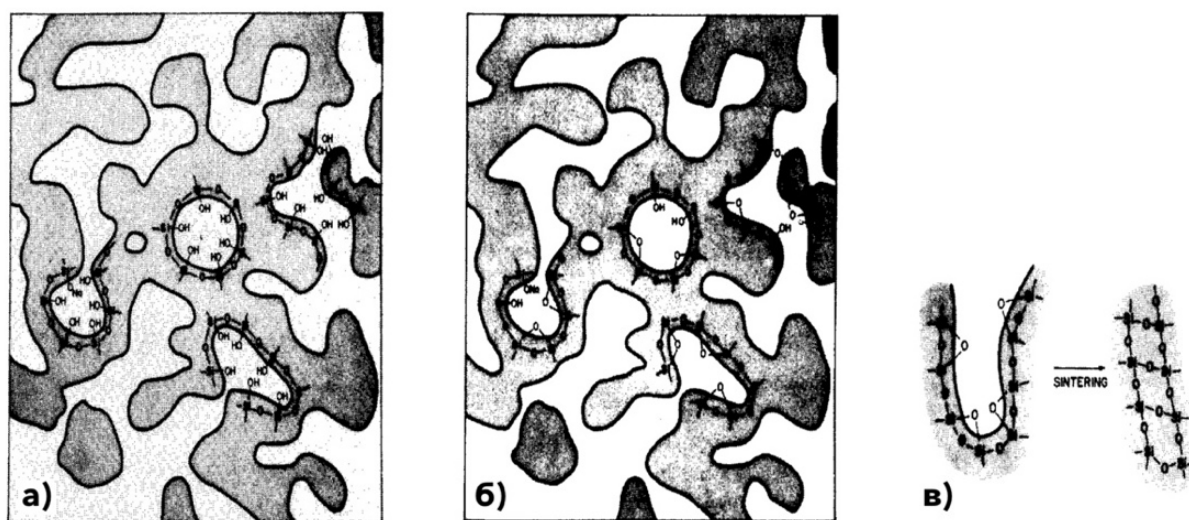


Рисунок 1.4 – Схематическая иллюстрация: а) процесса удаления физически связанной воды; б) процесса удаления химически связанной воды; в) процесса спекания пор в объеме НПС с образованием новых мостиковых связей [48]

При этом процесс спекания можно использовать для изменения порового пространства НПС. Так, в работе Шахгильдяна Г.Ю. и др. [49] авторам удалось добиться изменения диаметра пор от 80 нм до 10 нм за счет выдержки небольших образцов при температурах 500-1000 °С в течение 3 часов. На рисунке 1.5 показано, что выдержка НПС при 500 °С не вызывает заметного эффекта схлопывания пор, однако при 750 °С авторы отмечают уменьшение диаметра пор с 80 до 50 нм, что соответствует ранее описанным закономерностям в работах Антроповой и др. [48, 34]. Также авторы утверждают, что выдержка при 900 °С снижает средний диаметр пор до 10 нм.

Важно отметить, что увеличение температуры консолидации пор способствует ускорению процесса, однако обработка пористого стекла при

температурах выше 750 °С способствует появлению кристаллической фазы на поверхности стекла. На рисунке 1.6 приведены спектры комбинационного рассеяния, зарегистрированные на поверхности НПС, на которых можно видеть слабые пики кристобалита после термообработки при 800 °С, а повышение температуры способствует увеличению количества кристаллических центров и их росту.

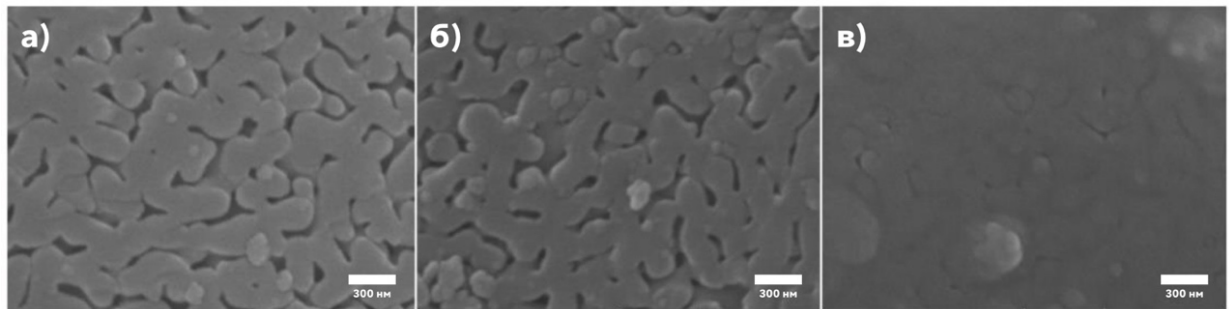


Рисунок 1.5 – СЭМ изображения НПС термообработанного при: а) 500 °С; б) 750 °С; в) 900 °С в течение 3 ч [49]

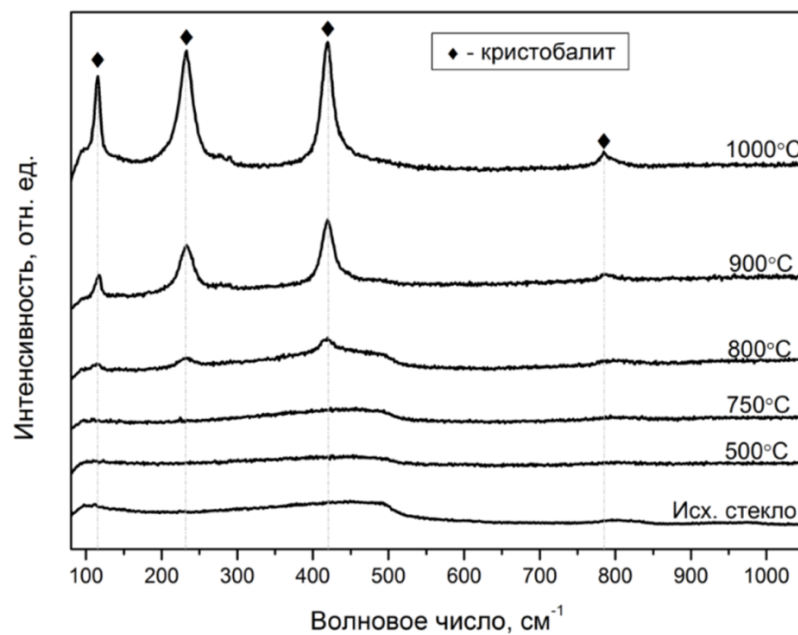


Рисунок 1.6 – Спектры комбинационного рассеяния образцов НПС до и после термообработки при температурах 500-1000 °С в течение 3ч [49]

Данный способ обработки пористого стекла гарантирует уменьшение диаметра пор до требуемого размера, однако стоит учесть, что термическая обработка может сопровождаться наличием градиента температур в камере

муфельной печи, что не обеспечивает равномерность распределения температуры по объему образца. Этот эффект наглядно проявляется при увеличении размера обрабатываемой заготовки и приводит к снижению равномерности распределения пор по размерам. Также высокотемпературная обработка может способствовать изменению геометрии образца.

Интерес вызывают работы, посвященные термической обработке поверхности пористого стекла под действием CO_2 лазера. В работах Вейко В.П., Антроповой Т.В. и др. [50, 51, 52] отмечается, что под действием углекислотного лазера на поверхности пористого стекла возможно формировать микрооптические элементы различного диаметра, такие как: волноводы, микролинзы, микроканалы и др. Так, в ходе сканирования CO_2 лазером поверхности НПС, авторы работы [50] получили планарные волноводы (рисунок 1.7), которые при накладывании друг на друга с шагом, меньшим длины волны, модифицированные области образуют непористую спеченную поверхность НПС [39].

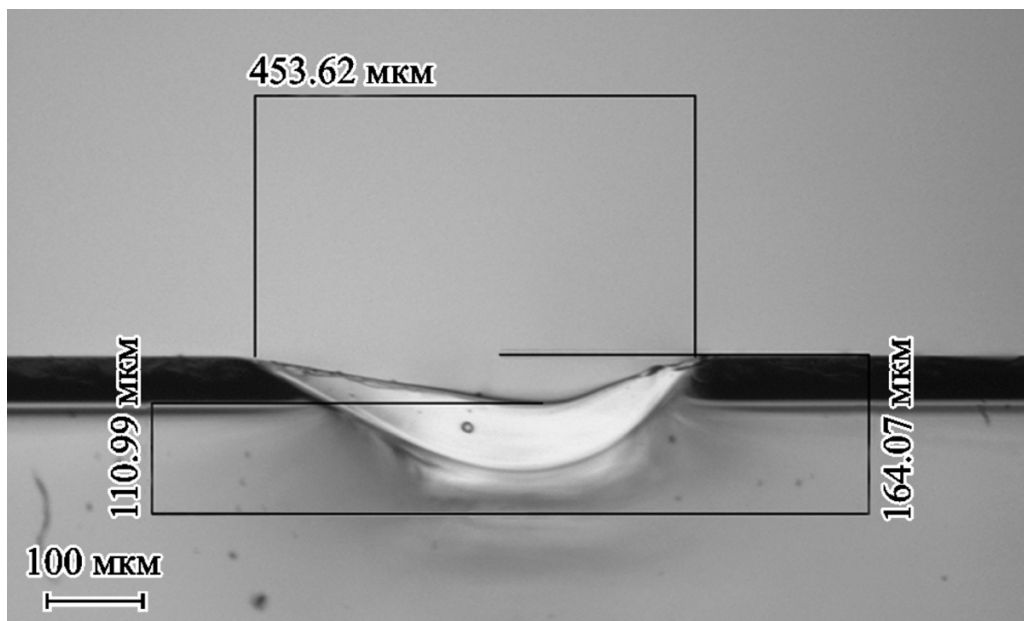


Рисунок 1.7 – Оптические микрофотографии образцов НПС до и после термообработки при температурах 500-1000 °С в течение 3ч [50]

Подобное «запечатывание» поверхности пористого стекла позволяет добиваться получения функционального материала, сохраняющего свойства

пористого стекла в объеме, при этом допант изолирован от влияния атмосферы вокруг образца. Таким образом, получаемое стекло будет демонстрировать снижение порога лазерного модифицирования в сравнении с кварцевыми стеклами, требующими сотни импульсов на формирование нанорешетки (более подробно см. главу 1.3), сохраняя активность даже нестойких допантов, которые активно взаимодействуют с влагой или кислородом из атмосферы (более подробно см. главу 1.2).

Однако данный подход может иметь определенные ограничения, вызванные тем, что, если получаемый уплотненный слой импрегнирован люминесцирующими допантами, то он будет давать значительный фоновый сигнал люминесценции. Это в свою очередь будет затруднять считывание записанных вокселей, данные в которых кодируются интенсивностью люминесценции, что, тем не менее, можно решить за счет использования конфокальной схемы регистрации сигнала люминесценции. С другой стороны, лазерное термоуплотнение открывает новые возможности в создании подложек, позволяющих реализовать комбинационное рассеяние света, усиленное поверхностью.

Таким образом, термическая постобработка НПС в муфельной печи позволяет изменять параметры порового пространства от незначительного схлопывания пор до полной консолидации порового пространства и запечатывания допанта, распределенного по объему пор. Однако особое внимание следует уделять температурному режиму термической консолидации с целью предотвращения деформации и образования кристаллической фазы, которые в значительной степени влияют на оптические характеристики получаемого пористого или кварцоидного стекла.

Помимо этого, к локальной тепловой обработке пористого стекла относится уплотнение поверхностного слоя под действием излучения CO_2 лазера, при помощи которого возможно полностью изолировать пористый объем НПС от внешней атмосферы, что открывает возможность долговременного сохранения активных центров внутри стекла.

1.2. Особенности процесса импрегнирования нанопористого стекла

Наличие высокоразвитой поровой структуры и возможность её пропитки различными растворами позволяют получать функциональный материал, концентрация импрегнированного вещества в котором может значительно превышать таковую для с импрегнированными силикатными стеклами. Так, например, редкоземельные элементы (РЗЭ) обладают низкой растворимостью в кварцевом стекле при добавлении их соединений в шихту, помимо этого, процесс варки сопровождается разделением фаз и кластеризацией даже при относительно низких концентрациях допанта, что приводит к тушению люминесценции.

В работах [20, 21, 53] авторам за счет применения НПС удалось ввести ионы висмута в высокой концентрации, при этом по спектрам люминесценции можно судить о низкой кластеризации, что приводит к увеличению интенсивности люминесценции при значительном содержании люминесцирующего допанта.

Помимо этого, с целью увеличения интенсивности люминесценции возможно сочетать различные соли РЗЭ. В работе Цинминь Чена и др. [54] авторам удалось доказать, что при определенном соотношении содержания ионов Ce^{3+} и Tb^{3+} , вводимых в пористую матрицу посредством импрегнации в растворах их солей, возможно добиться значительного усиления пика люминесценции (рисунок 1.8), однако увеличение концентрации Ce^{3+} приводит к резкому тушению люминесценции.

Авторы обращают внимание на то, что механизм адсорбции ионов многих РЗЭ осуществляется через водородные связи. Существуют два пути образования таких связей: через водород или кислород (рисунок 1.9). В случае спекания полученных заготовок, как в представленной работе [54], происходит размягчение кремнекислородного каркаса и дегидратация (см. главу 1.1.3), вследствие чего ионы РЗЭ встраиваются в матрицу получаемого консолидированного стекла за счет образования ковалентной связи, а ОН-

группы, негативно влияющие на оптические свойства получаемого образца, покидают структуру стекла.

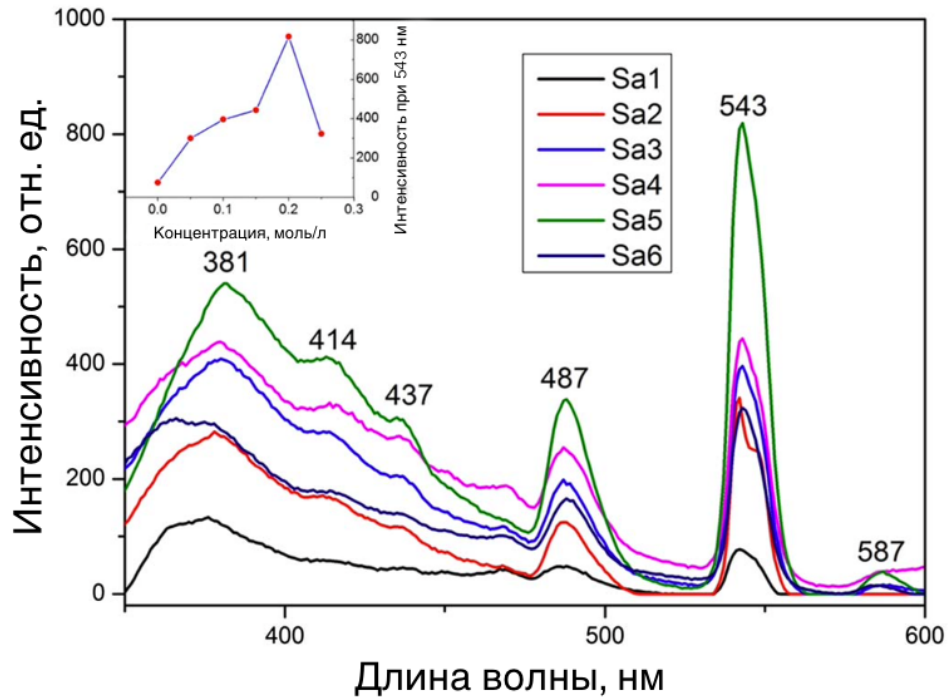


Рисунок 1.8 – Спектр люминесценции образцов с различной концентрацией ионов Ce^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 308 \text{ nm}$) [54]

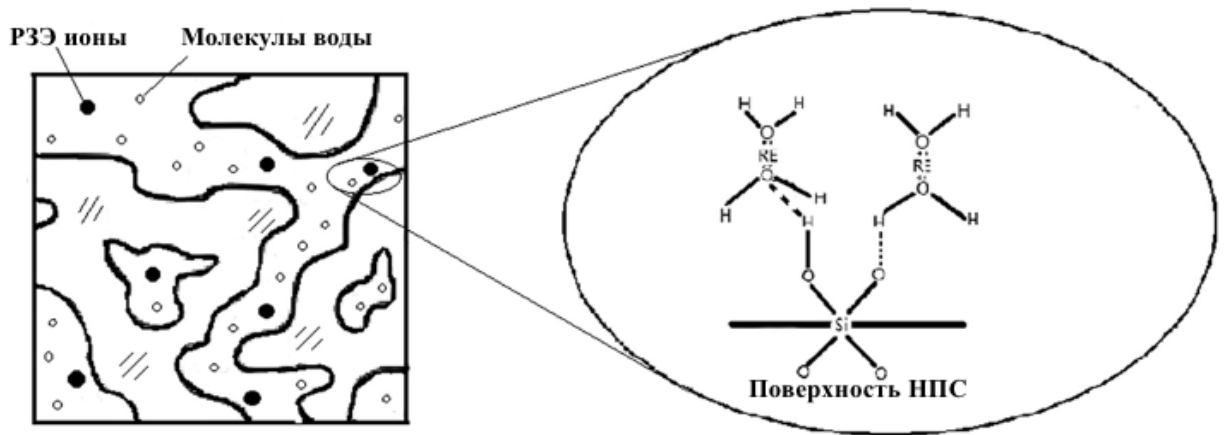


Рисунок 1.9 – Принципиальная схема адсорбции ионов РЗЭ в НПС на стенках порового пространства через водородные связи [54]

Однако в случае использования пористой матрицы, допированной РЗЭ, помимо проблемы активности данных элементов возникает вопрос о количестве оставшихся ОН- групп и их влиянии на оптические свойства

получаемых функциональных материалов, что может поставить под вопрос целесообразность использования данных заготовок.

Таким образом, пористые стекла способны к функционализации различными допантами, что открывает возможности увеличения концентрации и снижения кластеризации в получаемых функциональных материалах, в сравнении с традиционными методами. Также данный метод позволяет усиливать люминесценцию за счет комбинирования допантов.

1.2.1. Силикатные стекла, содержащие серебро

Способность соединений серебра в составе прозрачных материалов к обратимому изменению параметра пропускания света под действием УФ излучения (фотохромный эффект) вызывает большой интерес у ученых. Поэтому множество работ, связанных с пропитыванием НПС растворами солей серебра, направлено на изучение именно данного эффекта [55-58]. При этом существуют работы, в которых авторы пропитывают НПС в несколько стадий, сохраняя пористую структуру в конечном итоге [55], однако большая часть работ изучает консолидированную пористую матрицу, пропитанную солями серебра и других добавок, усиливающих фотохромный эффект [56-58].

Как и в случае с другими допантами, пористые стекла позволяют добиваться повышения светочувствительности за счет увеличения концентрации вводимых галогенов серебра, вследствие отсутствия потерь серебра в сравнении с получением данных образцов методом варки из шихты [58, 59].

В работе Клюкина Д.А. и др. [60] авторам удается добиться получения люминесценции в объеме силикатных стекол, содержащих галогениды серебра под действием излучения ФС лазера, а также дальнейшей термической обработке. Авторы объясняют люминесценцию образованием кластеров или агломератов серебра, последние в свою очередь могут гасить люминесценцию за счет термической обработки и образования структур типа ядро-оболочка.

На рисунке 1.10 представлены спектры люминесценции для полученного стекла после модифицирования лазером на длине волны ближнего ИК с последующей термической обработкой при температуре 530 °С в течение 1 ч. Исходя из спектров люминесценции, авторы утверждают о наличии в модифицированной области Ag_2^+ (в соответствии с кривыми 1 и 2 (а [61])); Ag^0 , Ag^+ , Ag_0 , Ag_2 и Ag_4 (в соответствии с кривой 3 (а [62, 63])); Ag_3 , Ag_4 (в соответствии с кривой 5 (а [62, 63])). Однако после термической обработки внешний вид спектров значительно изменяется и, судя по кривым, можно говорить об образовании кластеров серебра Ag_n (n - от 6 до 13) [64, 65].

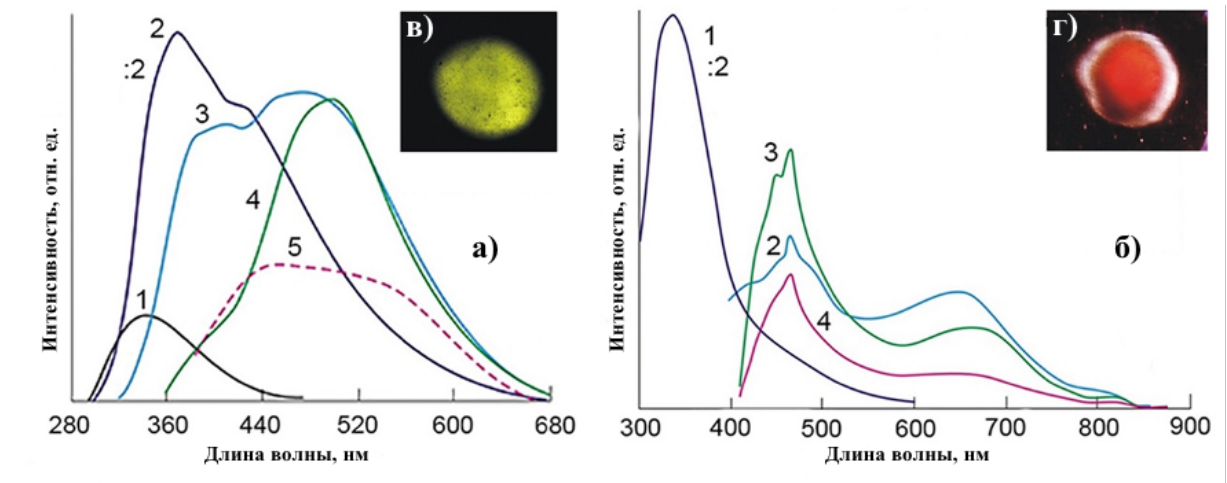


Рисунок 1.10 – Спектры люминесценции для: а) точек модифицированных ФС лазером при длине волны возбуждения: 1 - 230; 2 - 280; 3 - 300; 4 - 330; 5 - 360 нм. б) Для тех же точек с последующей термообработкой при температуре 530 °С в течение 60 мин при длине волны возбуждения: 1 - 240; 2 - 340; 3 - 360; 4 - 380 нм. Сноска (в) относится к кривой возбуждения 5 а), сноска г) - кривая 3 (б) [60]

Помимо этого, при проведении оптической микроскопии модифицированных вокселей до и после термообработки при возбуждении на длине волны 360 нм, можно наблюдать, что после термической обработки красная люминесценция проявляется только в центре модифицированной области, в то время как молекулярные кластеры оказываются на границе модифицированной области и обладают белым свечением.

Таким образом, эффект люминесценции в силикатных стеклах, содержащих серебро, возможно использовать для увеличения плотности записи за счет кодирования в сигнале люминесценции параллельно кодированию данных в параметрах двулучепреломления (см. главу 1.3), однако открытым остается вопрос взаимодействия наноагрегатов серебра с атмосферой и их термостабильности.

1.2.2. Силикатные стекла, содержащие самарий

Кодирование информации в параметрах люминесценции открывает перспективы увеличения плотности записи информации, однако, как правило, изменение интенсивности свечения люминесцирующих вокселей неминуемо сопровождается изменением ОРХ. Это происходит из-за того, что обе эти характеристики имеют тенденцию к росту при увеличении энергии или количества записывающих импульсов (см. главу 1.3).

Именно поэтому особый интерес вызывают элементы, спектр люминесценции которых способен значительно измениться в ходе лазерного модифицирования. К таким элементам относится самарий, ионы которого обладают свойством изменять свое валентное состояние. В работе Коджимы К. и др. [66] авторы обнаружили, что при получении стекла, допированного самарием, методом парофазового осаждения возможно изменять валентное состояние ионов самария за счет создания соответствующей окислительно-восстановительной атмосферы.

На рисунке 1.11 представлены спектры люминесценции образцов, полученных без восстановительной среды и при ее наличии. Исходя из пиков люминесценции, авторы делают вывод о том, что стекла, полученные без восстановительной среды, в своем составе не содержат ионов Sm^{2+} , так как характерные пики в области 686, 699, 725, 762 и 812 нм, которые обусловлены переходами $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0, ^7\text{F}_1, ^7\text{F}_2, ^7\text{F}_3$ и $^7\text{F}_4$, полностью отсутствуют, однако четко выражены пики при 563, 598, 644 и 703 нм, которые соответствуют

люминесценции ионов Sm^{3+} и обусловлены переходами ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{9/2}$ и ${}^6\text{H}_{11/2}$.

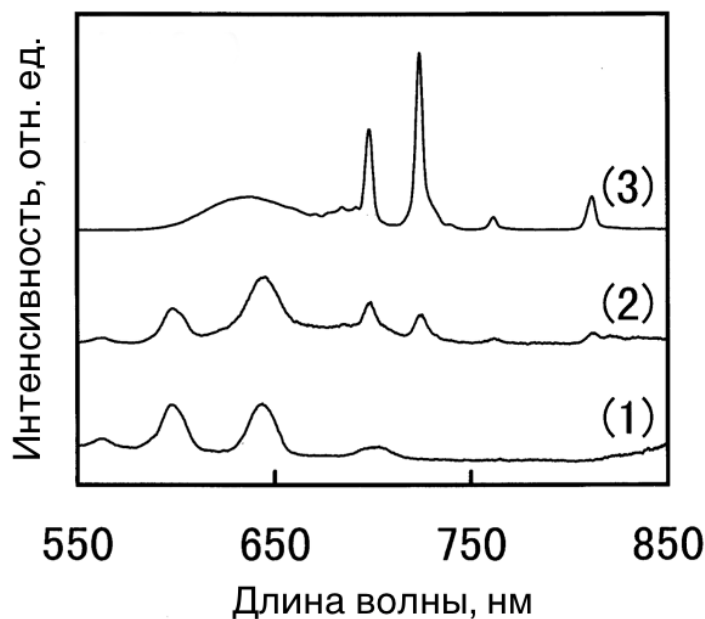


Рисунок 1.11 – Спектры флуоресценции при длине волны возбуждения 380 нм в образцах: 1 - без восстановления; 2 - частично восстановленный; 3 - полностью восстановленный [66]

В образцах, полученных в восстановительной среде, наблюдается обратная картина. При этом для образца, в котором было введено недостаточное количество восстановительной атмосферы, можно наблюдать четкие полосы люминесценции, характерные как для Sm^{3+} , так и Sm^{2+} . Увеличение восстановительной среды в конечном итоге приводит к полному восстановлению до Sm^{2+} , при этом кроме ярко выраженных полос люминесценции Sm^{2+} дополнительно наблюдается слабая широкая полоса с максимумом при 644 нм, которую авторы связывают с переходом $4f^55d \rightarrow 4f^6$ в ионах Sm^{2+} .

Помимо восстановительной среды, на валентное состояние самария может влиять рентгеновское излучение. Так, в работе Шахрзада В. и др. [67], авторы исследовали образцы фторофосфатных и фтороалюминатных стекол, допированных самарием. На рисунке 1.12 можно заметить резкий рост

интенсивности пиков флуоресценции Sm^{2+} при облучении рентгеновским излучением, однако пики ионов Sm^{3+} не исчезают полностью. При этом содержание самария в составе стекол не превышало 0.2 мол.%. Стоит отметить, что прозрачность образцов после облучения рентгеновским излучением значительно снижалась в видимом спектре. Помимо этого, авторы показали, что изменение валентного состояния самария обратимо под действием термической обработки.

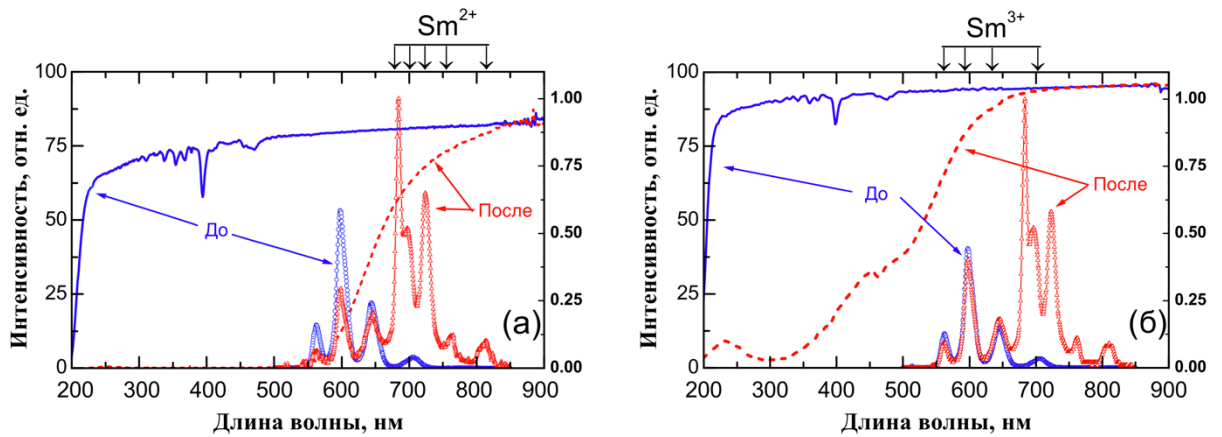


Рисунок 1.12 – Спектры оптического пропускания и люминесценции в объеме: а) фторофосфатных и б) фторалюминатных стеклах до и после рентгеновского облучения [67]

Особенный интерес вызывает работа Цзяньжун Ц. и др. [68], в которой авторам удалось добиться изменения валентного состояния самария в объеме натриевоалюмооборатного стекла под действием ФС лазерного пучка с длиной волны 800 нм. Судя по спектрам люминесценции, представленным на рисунке 1.13, можно утверждать о том, что лазерная обработка полученного стекла привела к неполному восстановлению Sm^{3+} в Sm^{2+} , однако полученной степени восстановления достаточно для достоверной регистрации характерных пиков люминесценции Sm^{2+} .

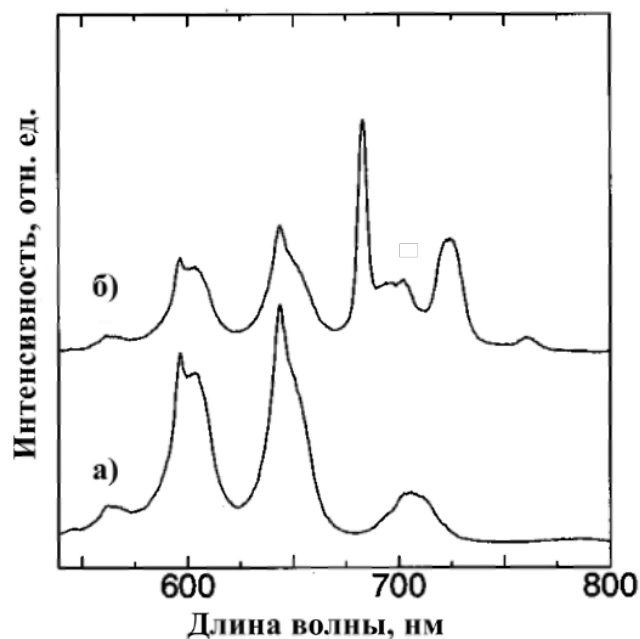


Рисунок 1.13 – Спектры люминесценции натриевоалюмоборатного стекла, допированного самарием: а) до и б) после лазерного облучения фемтосекундными импульсами. Длина волны возбуждения люминесценции 515 нм [68]

Резюмируя, возможность допирования НПС соединениями самария открывает перспективы параллельного кодирования информации не только в параметрах двулучепреломления, но также и люминесценции. Это становится возможным благодаря способности ионов Sm^{3+} восстанавливаться под действием различных факторов, в том числе рентгеновскому и ФС лазерному излучению до ионов Sm^{2+} , спектр люминесценции которых заметно отличается.

1.3. Особенности взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения со стеклом

Ключевым следствием использования ультракоротких импульсов является достижение сверхвысокой интенсивности в фокусе, что обуславливает нелинейный характер поглощения. Поскольку длительность импульса меньше времени любой релаксации, поглощенная энергия

локализуется исключительно в электронной подсистеме. Передача энергии от этих неравновесных («горячих») электронов вглубь материала завершается уже постфактум, после окончания лазерного импульса.

Благодаря фокусировке ФС лазерного излучения становится возможным модифицирование материала, как на его поверхности, так и внутри объема. В результате такого воздействия могут формироваться различные структуры, ключевыми из которых являются пустоты [24, 60, 69], а также области с изотропным [20, 70] и анизотропным [12–14, 16, 71] изменением показателя преломления.

Тип получаемой структуры зависит от множества параметров, таких как состав стекла, тепловое прошлое, ширина запрещенной зоны. Не меньший вклад вносят характеристики лазерного излучения, такие как длина волны, длительность импульса, энергия импульса, количество импульсов, а также организация оптической схемы, которая влияет на геометрию перетяжки и профиль лазерного пучка. Однако при прочих равных условиях, наиболее важными условиями лазерной экспозиции являются энергия и количество импульсов, так как при их варьировании возможно добиваться всех трех типов модифицирования (рисунок 1.14).

Образование микропор объясняется, исходя из того факта, что формирование подобных структур наблюдается при воздействии импульсов максимальной энергии. В ходе такого режима модифицирования облучаемая область получает достаточное количество энергии, чтобы перейти в жидкое, а затем и в газовое состояние, что сопровождается резким расширением вещества [24, 60, 69]. Впоследствии получаемая газовая фаза уплотняется на стенках полученной структуры, а в ее центре можно наблюдать пустоту (рисунок 1.14 а).

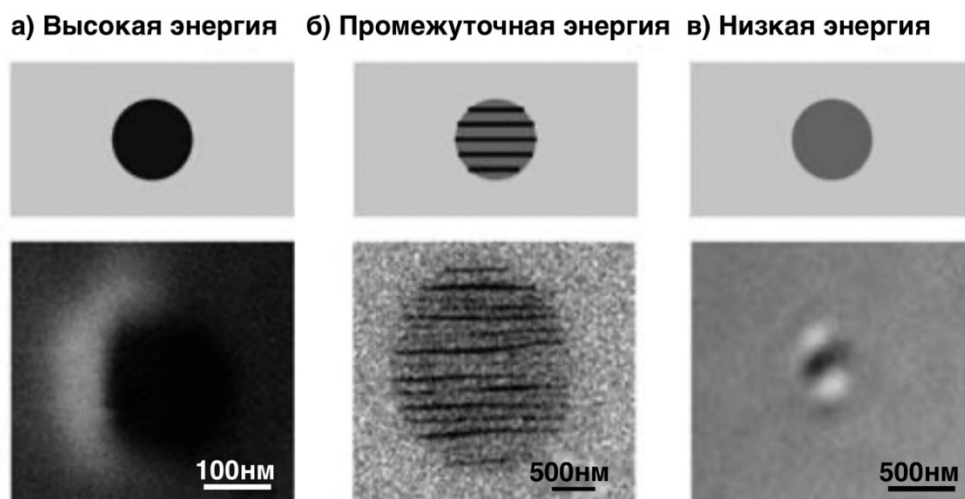


Рисунок 1.14 – Микрофотографии и схематичные изображения образцов, демонстрирующих три типа лазерного модифицирования:

а) микропора [69]; б) анизотропное [70] и в) изотропное [71]

изменение показателей преломления

Под действием ФС излучения возможно формирование областей с изотропным показателем преломления (рисунок 1.14 в). Варьируя различные характеристики лазерного излучения, добиваются повышения или понижения показателя преломления модифицированной структуры. Одним из объяснений возникновения такой микрообласти является гипотеза быстрого затвердевания расплавленной фазы стекла [73, 74].

Такой способ модифицирования стекла позволяет получать микроканалы и волноводы, однако также возможна запись информации. Использование области с измененным показателем преломления в качестве информационного вокселя, позволяет вести запись значительно быстрее, так как его формирование требует лишь одного лазерного импульса.

Особый интерес вызывают модифицированные микрообласти, обладающие свойством двулучепреломления. Структурно данный вид модифицирования представляет собой чередующиеся плоскости, содержащие нанопоры, и плоскости уплотненного стекла. Такое строение обуславливает наличие двулучепреломления формы. Впоследствии данный вид структуры был назван нанорешеткой (рисунок 1.14 б) [70].

Стоит отметить, что в ходе модифицирования плоскости нанорешетки ориентируются перпендикулярно направлению поляризации лазерного пучка. Существует несколько гипотез объяснения механизма возникновения данных структур под действием лазерного излучения, а именно гипотеза интерференции электронной плазмы и падающего света, выдвинутая Шимотсумой и др. [70], а также теория образования наноплазм Тейлора Р. и др. [72].

Одним из важных свойств нанорешеток является способность к многократной перезаписи, которая впервые была продемонстрирована в работе Тейлора Р.С. и др. [75]. Авторы показали, что для изменения поляризации на отличную от исходной при аналогичном уровне ОРХ достаточно такое же количество импульсов, которое требуется для ее формирования (рисунок 1.15).

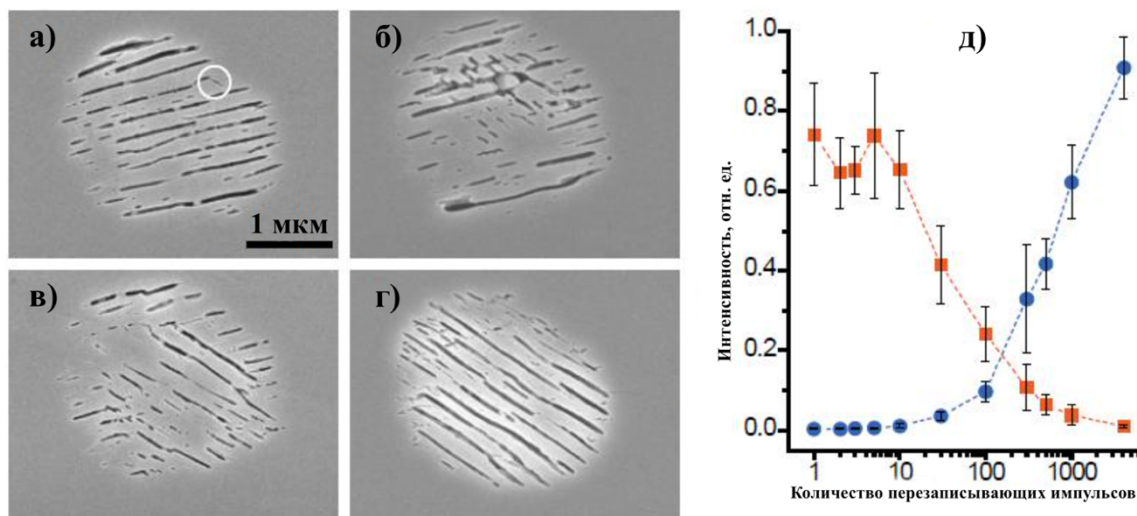


Рисунок 1.15 – СЭМ-изображения: а) исходной нанорешетки после 3; б) 30; в) 300 и г) 4000 перезаписывающих импульсов. д) зависимости интенсивности двулучепреломления от количества перезаписывающих импульсов, для исходной поляризации (оранжевая) и получаемой в ходе перезаписи (синяя кривая) [75]

Однако важно отметить, что ОРХ в вокселе после множества повторов процесса перезаписи снижается вследствие наличия остаточных следов воздействия лазерных импульсов с различной поляризацией, тем не менее,

заявляется о возможности считывания данных даже после тысяч циклов перезаписи [75].

Взаимодействие ФС лазерного излучения с НПС имеет значительное отличие в сравнении с воздействием ФС импульсов на любые другие силикатные стекла. В то время как для формирования двулучепреломляющих вокселей в объеме кварцевого или многокомпонентного стекла требуются десятки или даже тысячи импульсов, НПС позволяет записывать двулучепреломляющие структуры под действием лишь трех импульсов [13]. Вероятнее всего данный эффект обусловлен особой дефектной структурой с нанопорами, образование которых в свою очередь является первым этапом образования нанорешеток в кварцевом стекле [70].

Стоит отметить, что в ходе модифицирования НПС несколькими лазерными импульсами образуется не нанорешетка, как в кварцевом или других многокомпонентных стеклах, а формируется субмикронная полость, которая подобно нанорешетке обладает двулучепреломлением формы. Ввиду того, что работ, посвященных лазерной обработке НПС не так много в сравнении с кварцевым стеклом, остается множество вопросов к возможности перезаписи получаемых вокселей, а также к термостойкости, радиационной и химической стабильности данного материала.

Можно сделать вывод, что лазерное модифицирование НПС имеет значительные преимущества в сравнении с кварцевым и другими стеклами в скорости записи, так как для формирования вокселя необходимо всего несколько импульсов, в то время как в других стеклах потребуется десятки или сотни импульсов.

Нерешенными остаются вопросы возможности многократной перезаписи получаемых вокселей, записанных в НПС, а также их термическая стабильность в сравнении с монолитным кварцевым и другими составами стекол.

1.4. Применения пористых стекол

Исходя из литературы, можно сделать вывод, что НПС помимо своих стандартных применений в качестве адсорбентов [76] и мембран [29], также может применяться в медицине [18], сенсорике [17] и фотонике [19], а также имеет перспективу применения в области хранения информации [12, 16, 18, 20, 36]. Ввиду особенностей строения нанопористой высококремнеземистой матрицы, НПС обладает свойством адсорбировать на своей поверхности различные люминесцирующие допанты (более подробно см. главу 1.2).

Среди множества активаторов люминесценции, наибольший интерес вызывает допирование НПС ионами самария ввиду свойства данных ионов восстанавливаться под действием лазерного излучения, в то же время спектры люминесценции у различных ионов самария имеют полосы, длины волн которых значительно отличаются, что открывает возможность кодирования информации в интенсивности люминесценции отдельно от параметров двулучепреломления.

Однако из-за высокой активности ионов самария НПС, пропитанное данным допантом, будет требовать полной консолидации пор, что впоследствии приведет к повышению числа импульсов для записи нанорешеток в объеме данного материала. При этом важно отметить, что в технологии записи информации лазерными импульсами наиболее дорогостоящим оборудованием будет являться сам ФС лазер, ресурс работы которого в значительной мере зависит от срока службы диодов, который заметно сокращается при повышении тока накачки, требуемого для увеличения мощности импульсов.

Таким образом, возможность формирования в НПС двулучепреломляющих вокселей под действием нескольких импульсов малой энергии вызывает наибольший интерес с точки зрения реализации современной технологии архивной оптической памяти. При этом пропитка данного материала активатором люминесценции, который не снижает

оптическую прозрачность в видимом спектре, а также является неактивным в атмосфере воздуха, позволит кодировать информацию с повышенной степенью защиты или повышенной плотностью в люминесценции.

1.5. Выводы

1) Получение пористого стекла с помощью наведения ликвации в объеме стекла натриевоборосиликатного состава и последующего травления нестойкой натриевоборатной фазы является наиболее подходящей технологией для масштабируемого изготовления НПС и его применения в области архивного хранения информации, ввиду невысоких затрат на производство в сравнении с альтернативными методами.

2) Возможность тонкой настройки поровых характеристик НПС за счет выбора температуры ликвации позволяет добиваться получения заготовок с требуемыми оптическими параметрами для различных применений. Помимо этого, высокая химическая и механическая стойкость кварцеидного стекла, получаемого методом спекания НПС, позволяет получать образцы, сравнимые с кварцевыми заготовками, и с дополнительным преимуществом допирования различными добавками в повышенных концентрациях, что позволяет добиваться получения люминесцентных или других свойств.

3) Термическая постобработка НПС в муфельной печи открывает возможности дополнительного изменения характеристик порового пространства - от частичного схлопывания вплоть до полной консолидации порового пространства и запечатывания допанта, распределенного по объему пор.

4) Создание крупногабаритных (более 65 мм) заготовок НПС – представляет собой сложную, но чрезвычайно актуальную задачу, особенно в рамках разработки носителей информации на основе НПС, решение которой

позволит существенно превысить объемы записываемых данных, характерные для CD, DVD и Blue-Ray дисков и выйти на уровень ёмкости HDD.

5) Импрегнация НПС открывает возможности получения материалов с увеличенной концентрацией допанта при уменьшении риска кластеризации, в сравнении с традиционными методами. Также в ходе импрегнирования возможно комбинирование допантов, что позволяет усиливать люминесценцию.

6) Эффект люминесценции в силикатных стеклах, содержащих серебро, может быть использован для повышения плотности записи информации за счет кодирования в спектре люминесценции параллельно с кодированием в параметрах двулучепреломления. Однако открытым остается вопрос о взаимодействии ионов серебра с атмосферой, в особенности, под действием ультрафиолетового света.

7) Возможность допирования НПС растворами солей самария открывает перспективы параллельного кодирования информации не только в параметрах двулучепреломления, но также и люминесценции. Это становится возможным благодаря способности ионов Sm^{3+} восстанавливаться под действием различных факторов, в том числе рентгеновского или ФС лазерного облучения, до ионов Sm^{2+} , спектры люминесценции которых заметно отличаются.

8) Лазерное модифицирование НПС имеет значительные преимущества в сравнении с кварцевым и другими стеклами в скорости записи, так как на формирование воксела с высоким уровнем ОРХ требуется всего несколько, а не десятки или сотни лазерных импульсов. Неисследованными остаются вопросы возможности перезаписи получаемых вокселов в НПС и других их свойств, а также всей матрицы в сравнении с монолитным кварцевым и другими составами стекол.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Выбор объектов исследования

Объектом исследования были выбраны стекла НБС системы марки ДВ-1, промышленно синтезируемые Лыткаринским заводом оптического стекла. Состав исходного стекла марки ДВ-1 в соответствии с ОСТ 3-1899-81 представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Состав исходного стекла марки ДВ-1

№	Наименование компонентов	Массовая доля, %
1	Кремнезем	66
2	Оксид бора	26,7
3	Оксид натрия	6,8
4	Оксид мышьяка	0,5

Главной особенностью получения НПС из стекла данной марки является дополнительная термическая обработка при температуре выше T_g , обусловленная тем, что технологический процесс получения стекла марки ДВ-1 связан с градиентным остыванием получаемой заготовки, протекающим при температуре в области купола метастабильной ликвации. Такая термическая обработка вызывает нежелательное, а главное, неравномерное по образцу зарождение метастабильной ликвации.

Выдержка при температуре выше T_g позволяет избавиться от нежелательного фазового разделения. Более подробно температурные интервалы и режимы обработки полученных образцов описаны в главе 2.2.1.1.

2.1.1. Синтез нанопористого стекла

2.1.1.1. Особенности заготовок стекла ДВ-1

Как ранее было описано, стекло марки ДВ-1 обладает неравномерной ликвационной структурой в объеме ввиду технологической особенности выработки. На рисунке 2.1 (а) представлено исходное стекло марки ДВ-1. Видно, что стекло обладает неравномерной опалесценцией. Выдержка при температуре значительно выше T_g позволяет достичь полного удаления метастабильной ликвационной структуры (рисунок 2.1 б).

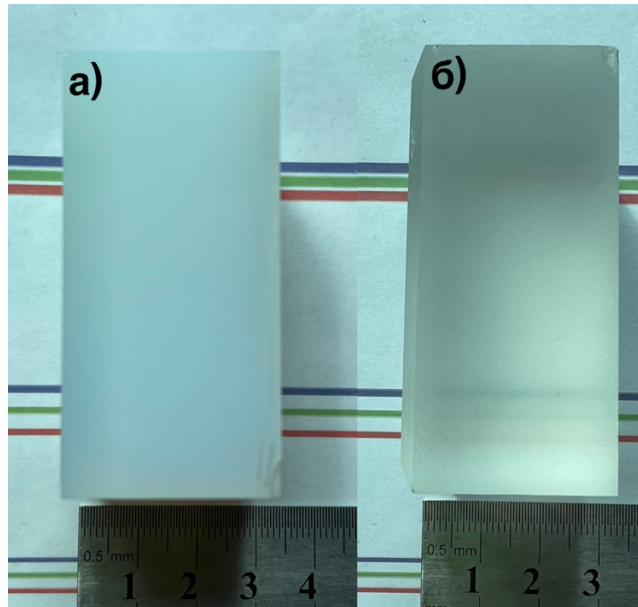


Рисунок 2.1 – Фотографии: а) исходного стекла марки ДВ-1;
б) стекло марки ДВ-1 после термообработки выше T_g

Важно отметить, что в случае медленного охлаждения до температуры отжига возможно возникновение нежелательной повторной ликвации вследствие прохождения купола метастабильной ликвации. С целью предотвращения данного эффекта следует резко охлаждать полученное стекло не менее чем до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже температуры отжига на воздухе и только после этого производить подъем температуры до уровня температур отжига.

В данной работе время охлаждения составляло ровно 15 минут, при этом заготовка полностью переставала излучать красное свечение, вызванное нагревом, а само стекло становилось прозрачным. Таким образом, были получены прозрачные заготовки с размерами не менее 60X40X30 мм, которые были полностью лишены ликвационной структуры, а также не имели объемных дефектов в виде пузырей или свилей. Процесс отжига способствовал уменьшению напряжений в заготовках.

2.1.1.2. Механическая обработка исходных стекол

Во время процесса «просветления» стекла, описанного в предыдущем разделе, заготовка изменяла свои геометрические размеры ввиду длительной выдержки при температуре выше T_g . Поэтому производилась первичная грубая шлифовка на алмазном круге, зернистость которого составляла 100-120 мкм.

Полученные заготовки подвергались скруглению в диски диаметром более 100 мм или распиловке на пластинки 19X19 или 40X30 мм, толщина которых варьировалась от 1 до 6 мм. Все образцы тонко шлифовались на кругу 400-500 мкм, основным требованием к получаемым пластинам была высокая степень плоскопараллельности (клин не более 50 мкм на 20 мм), а также полное отсутствие видимых раковин и сколов на гранях. Во время процесса травления такие образцы без сколов и глубоких царапин обладали наибольшей выживаемостью (более подробно см. главу 2.2.1.4.).

В ходе процесса травления образца по всей его поверхности образуется слой с более крупными нанопорами, значительно снижающий его светопропускание. Для удаления данного слоя были использованы различные шлифовальные машины, такие как Metkon Forcipol & Forcimat, а также Allied High Tech MultiPrep 8. Во время процесса шлифовки требовалось добиваться полного удаления рассеивающего слоя одновременно с минимальным съемом поверхности образца.

Использование первой машины было применимо в случае подготовки большого количества образцов (до 6 образцов одновременно), однако клин у получаемых заготовок варьировался в пределах 6-49 мкм на 20 мм. Шлифовка образцов на данной машине производилась при помощи китайских шлифовальных дисков марки Trojan производства компании Suzhou с зернистостью 10-14 и 7-5 мкм. Полировка производилась на полиуретановом диске фирмы Allied в водной эмульсии тонкодисперсного оксида церия CeO_2 .

Allied High Tech MultiPrep использовалась для получения плоскопараллельных образцов с минимальным клином. Данная шлифовальная машина способна обрабатывать один большой или несколько маленьких образцов за раз, клин в таких образцах был меньше 1 мкм на 20 мм. Для шлифования образцов на данной машине применялись оригинальные тонкие пленки с вкраплением алмаза, размер зерен которого составлял 50, 30, 15, 9, 6 и 3 мкм. После шлифовки поверхность получаемых образцов выглядела полированной, поэтому полировка занимала не больше двух минут, сводя риск появления линзы на поверхности к минимуму.

Помимо этого, некоторые образцы толщиной более 4 мм после процесса травления были разрезаны вдоль алмазным диском толщиной 600 мкм с целью минимизации количества дефектов, вызванных процессом травления, а именно схождением фронта травления, которые наиболее наглядно были видны в скрещенных поляризаторах или при анализе параметров двулучепреломления.

Важно отметить, что в качестве эксперимента были использованы советские диски на резиновой основе с дисперсностью алмазной крошки 200, 150-100, 50-40, 40-30, 30-25, 15-10, 9-6 и 4-3 мкм. Хотя поверхность получаемых заготовок не требовала дополнительной полировки, каждый образец, полученный таким методом, обладал линзообразной поверхностью с закруглением краев не менее 40-30 мкм на 10 мм.

Подготовка полученных образцов к модифицированию лазерным пучком или анализу на любых оптических установках включает в себя

очистить поверхность от загрязнений после механической обработки, как правило, для этого были использованы ацетон категории О.С.Ч., а также специальная безворсовая бумага для протирки оптики.

2.1.1.3. «Наведение» ликвационной структуры в образцах

Метастабильную ликвационную структуру в объеме полученных «просветленных» и нарезанных на пластинки образцов наводили при помощи изотермической выдержки при температурах, находящихся в пределах бинодального и спинодального куполов метастабильной ликвации. Для образцов, состав которых соответствует стеклу марки ДВ-1 по методическим данным границы наведения метастабильной ликвации, протекающей по спинодальному механизму, лежат в области 490-720 °С [27].

Такой широкий диапазон открывает большие возможности в подборе режима «наведения» ликвационной структуры с целью получения заготовок с требуемыми оптическими характеристиками. Главным образом на прозрачность образцов будет влиять наличие вторичного кремнезема в поровом пространстве. В данной работе были получены образцы с различной поровой структурой за счет наведения ликвации при температурах 495-600 °С (рисунок 2.2). Из рисунка 2.2 видно, что, начиная с температуры 560 °С, происходит резкое снижение прозрачности получаемых образцов.

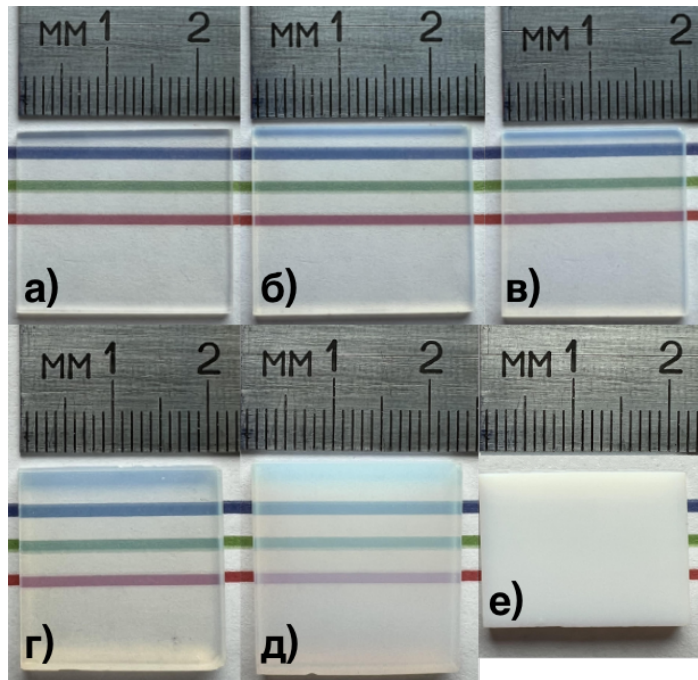


Рисунок 2.2 – Образцы с различной поровой структурой, полученные при наведении ликвации при температурах: а - 500 °С, б - 520 °С, в - 540 °С, г - 560 °С, д - 580 °С, е - 600 °С

Режимы работы муфельной печи были выбраны в соответствии с ОСТ 3-1899-81. Каждая партия образцов была термообработана в одной и той же муфельной печи серии ПЛ-10. Режим работы данного муфеля для наведения ликвации при температуре 520 °С проиллюстрирован на рисунке 2.3.

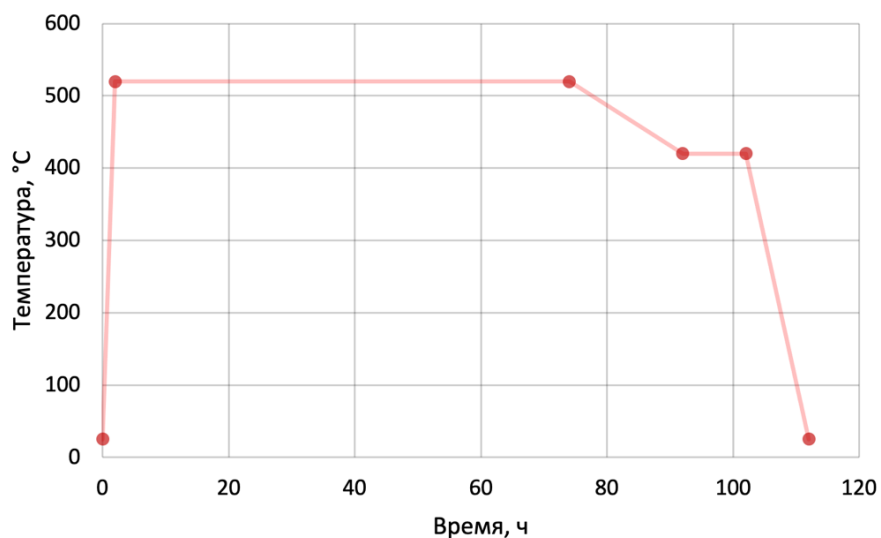


Рисунок 2.3 – Температурный режим работы муфельной печи для наведения ликвационной структуры при температуре 520 °С

Стоит отметить, что в ходе исследования наиболее светопрозрачным оказался образец, полученный путем наведения ликвации при температуре 520 °С (подробно см. главу 3.1.2).

2.1.1.4. Методика травления

Суть процесса травления НБС стекла заключается в удалении НФ (натриевооборотной фазы) из стекла с целью получения высококремнеземистого стекла, обладающего развитой пористой структурой. Гирсова М.А. в своей диссертационной работе [78] показала, что для выхода максимально прозрачных и однородных заготовок НПС следует добиваться минимизации температуры травления, при этом для увеличения скорости травления следует понижать концентрацию кислот в травильном растворе до 0,1-0,3 М.

В ходе экспериментальных работ были получены образцы, протравленные в различных кислотах (H_2SO_4 , HCl и HNO_3) при различных концентрациях (0,1-3 М). Было обнаружено, что травление в кварцевой колбе с обратным холодильником при температуре 50 °С позволяет добиваться получения образцов с высокими оптическими параметрами. Для достижения минимального градиента температур в рабочей камере использовали электрическую плиту с магнитной мешалкой ИКА "С-MAG HS 10", а кварцевую колбу укрывали теплоизоляционным матом. Установлено, что травление в 3 М растворе соляной кислоты в течение 96 ч позволяло получать наиболее оптически прозрачные образцы.

Как оказалось, наиболее критичным для светопропускания является наличие на поверхности получаемых НПС светорассеивающего слоя. Однако травление в соляной кислоте способствует получению образцов с минимальной толщиной данного дефекта. При этом толщина светорассеивающего слоя увеличивается с ростом толщины протравливаемого образца.

2.1.1.5. Получение функциональных материалов на основе нанопористого стекла, импрегнированного самарием

Импрегнирование НПС матриц ионами самария производилось реактивами О.С.Ч. азотной кислоты и Х.Ч. нитрата самария (III). Из данных прекурсоров был приготовлен 2 М раствор азотной кислоты, который впоследствии был использован в качестве среды для растворения соли нитрата самария (III). Концентрация конечной смеси была 0,3-0,75 М нитрата самария (III).

Главная особенность пропитки НПС допантом заключается в том, что проникновение легирующего раствора происходит через малый торец образца, поднимаясь вверх за счет капиллярного эффекта. Данный процесс проиллюстрирован на рисунке 2.4. Суть такого метода импрегнирования заключается в том, что при подъеме допирующего раствора вверх по поровому пространству образца происходит полное заполнение легирующим компонентом, при этом не остается воздушных полостей в объеме НПС.

Процесс пропитывания происходил при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении в течение 24 часов, после чего полученные пропитанные образцы просушивались в течение 120 минут на сушильной бумаге, а затем при 110 °С в муфельной печи в течение 60 минут при скорости нагрева печи 110 °С/час.

Ввиду высокой реакционной способности ионов самария с атмосферой было решено произвести полную консолидацию порового пространства. Температура консолидации пор была выбрана 775 °С. При таком режиме схлопывания пор образец не изменяет свои геометрические параметры, а также на его поверхности не выпадают кристаллы кристобалита и тридимита.

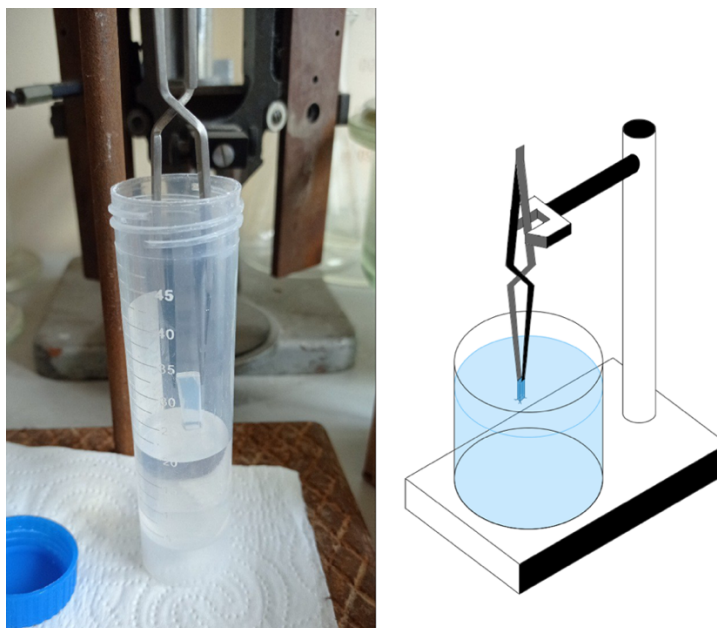


Рисунок 2.4 – Фотография процесса и схема рабочего места для пропитывания образцов НПС легирующими допантами

Таким образом, режим схлопывания пор реализовывался в муфельной печи компании Zuber и включал скорость нагрева $775\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{час}$ и последующую выдержку при данной температуре в течение часа. Охлаждение образцов происходило со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{час}$ до температуры $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выбор этой скорости охлаждения обусловлен тем, что при таком режиме получались образцы с максимальной прозрачностью.

2.1.1.6. Получение функциональных материалов на основе нанопористого стекла, импрегнированного серебром

Импрегнирование НПС матриц ионами серебра проводилось водными растворами 100 мг/мл AgNO_3 , приготовленными из нитрата серебра категории Х.Ч. и стабилизированными двумя каплями концентрированной азотной кислоты категории О.С.Ч.

Процесс пропитывания пористого стекла нитратом серебра аналогичен пропитыванию в растворах нитрата самария. Однако процесс сушки отличается тем, что высушивание образца на воздухе производилось в течение

24 часов. При этом температура сушки в муфельной печи была поднята до 150 °С с выдержкой в течение 1 часа со скоростью нагрева 150 °С/час.

Данный образец было решено не спекать до полной консолидации пор, чтобы изучить вопрос возможности записи информации не более чем четырьмя импульсами.

2.1.1.7. Получение функциональных материалов на основе нанопористого стекла, импрегнированного висмутом

Импрегнирование НПС ионами висмута проводилось с помощью оксида висмута марки Х.Ч., который был растворен в азотной кислоте с получением нитрата висмута. Была приготовлена серия растворов $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 0,1, 0,25 и 0,5 М. Импрегнация образцов проводилась по методике, аналогичной импрегнации серебром. После выдержки в растворе образцы высушивались в электрической печи при 150 °С. В отсутствие проведения дополнительных термообработок образцы при дальнейшей шлифовке/полировке мутнели, так как нитрат висмута обладает высокой гигроскопичностью. Поэтому в методику дополнительно была введена стадия термообработки импрегнированных образцов в муфельной печи при температуре 700 °С для проведения реакции разложения нитрата висмута до его оксида.

2.1.1.8. Метод лазерного модифицирования

В данной работе был использован ФС регенеративный усилитель лазерных импульсов Pharos SP, его характеристики представлены в таблице 2.2.

ФС лазерные установки работают на принципе увеличения мощности chirпированных импульсов, проходящих через кристалл $\text{KGW}:\text{Yb}$. Основными компонентами такой установки являются: кристалл, генерирующий исходные импульсы; изолятор Фарадея, предотвращающий возвращение сжатых импульсов обратно в кристалл генератор; стретчер, растягивающий

полученные импульсы; кристалл усилитель; компрессор импульсов, который сжимает генерируемые импульсы до фемтосекунд; ячейки Поккельса, с помощью которых возможно дополнительно понижать частоту следования импульсов и управлять количеством импульсов.

Таблица 2.2 – Характеристики лазерной установки для модифицирования стекла

Вид лазера	Pharos SP
Выходная поляризация	вертикальная, линейная
Центральная длина волны	1028 ± 2 нм
Частота следования импульсов	< 1 МГц
Энергия в импульсе	$< 0,6$ мДж
Средняя выходная мощность	6 Вт
Длительность импульса	190 фс - 8 пс
M^2	< 1.3

Использование ячейки Поккельса на выходе из регенеративного усилителя позволяет синхронизировать генерацию лазера с трехкоординатным столом, на который устанавливались образцы.

Принципиальная схема и фотография действующей установки для модифицирования поверхности и объема образцов ФС лазерными импульсами продемонстрированы на рисунках 2.5 и 2.6 соответственно.

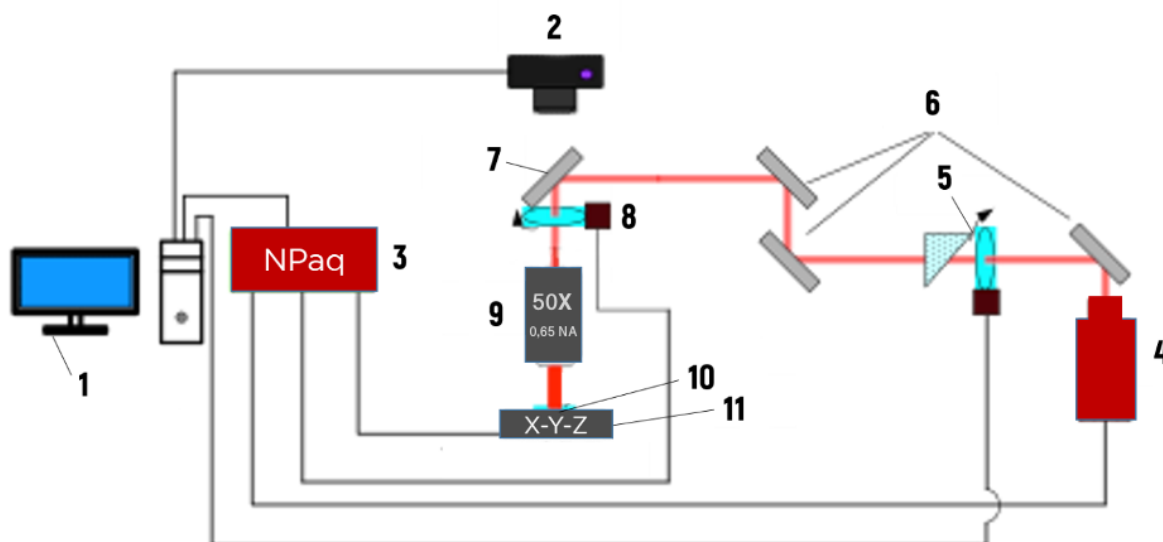


Рисунок 2.5 – Принципиальная схема оптического стенда для лазерного модифицирования, где: 1 - компьютер для управления и связи узлов оптической схемы; 2 - камера для визуализации записи; 3 - модуль NPaq для управления четырехкоординатного стола; 4 - фемтосекундная лазерная установка; 5 - система зеркал с приводом для изменения передаваемой мощности; 6 - система ломающих зеркал для подъема лазерного пучка на стенд для записи; 7 - заводящее зеркало; 8 - привод для вращения поляризации во время записи; 9 - объектив с увеличением 50X (NA 0,65) для фокусирования лазерного излучения; 10 - обрабатываемый образец; 11 - трехкоординатный стол Aerotech

Первоочередным пунктом при работе с данной системой является юстировка оптического хода лучей, осуществляемая за счет смещения положения зеркал с диэлектрическим покрытием, отражающим излучение на длине волны лазера. Затем следует юстировка энергии импульса, осуществляемая грубой настройкой за счет ячейки Погкельса, установленной на выходе из регенеративного усилителя импульсов, а также оптическим аттенуатором, состоящим из полуволновой пластины, способной поворачивать входную поляризацию, и поляризаторов Брюстера, пропускающих только s-поляризованные лучи.

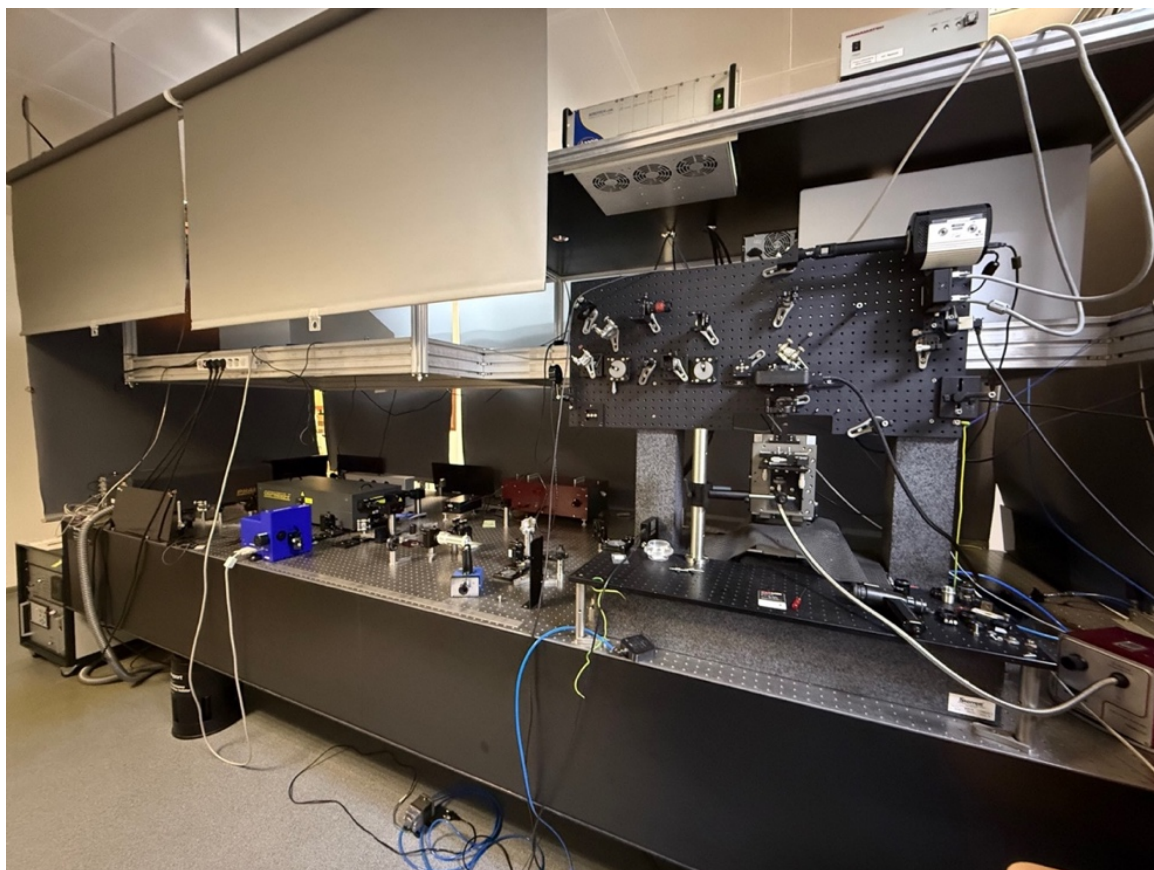


Рисунок 2.6 – Фотография фемтосекундной лазерной установки Pharos SP для модифицирования образцов

С целью модифицирования образец требуется поместить на трехкоординатный стол производства компании Aerotech модели ABL1000, проверить перпендикулярность поверхности образца и падающего излучения за счет обратного отражения излучения от поверхности стекла, затем сфокусироваться на требуемую глубину записи. Движение по осям и запись вокселей в заданных координатах осуществляется при помощи задания траектории движения, синхронизированной с генерацией импульсов, в программе SCA Professor.

Данная программа, в свою очередь, подает команды на драйвер NPrq, управляющий и синхронизирующий трехкоординатный стол с ФС лазерной установкой. При этом изменение поляризации осуществляется за счет вращения моторизированной полуволновой пластинки, расположенной перед объективом.

Фокусирование ФС лазерного излучения осуществлялось при помощи объектива LCPLN50X IR с числовой апертурой NA 0,65. Энергия каждого импульса варьировалась в пределах до 300 нДж, при частоте следования 200 кГц, длительность импульсов при записи изменялась от 180 до 600 фс.

2.1.2. Методы исследований

2.1.2.1. Количественный анализ химического состава образцов

В ходе работы были определены содержания металлов, способных негативно влиять на оптические свойства получаемых НПС, а также исходного НБС стекла для определения того, на какой из стадий получаемые образцы осаждают данные металлы. Для определения количественного содержания данных примесей был использован атомно-абсорбционный спектрометр с пламенной атомизацией «Квант-2А».

Данный комплекс позволяет определить наиболее интересующие в ходе нашей работы элементы, такие как: Al, As, Cu, Fe, K, Ni, Zn, а также Si, B, Na, входящие в состав исходного НБС стекла. Были определены массовые концентрации данных элементов для различных частей образцов до и после процесса травления. В качестве сравнения был определен состав промышленного пористого стекла марки Vycor [40, 41].

2.1.2.2. Оптическая микроскопия

Определение геометрических размеров модифицированных областей, получаемых под действием ФС лазерного излучения, толщины рассеивающего слоя и качества полированной поверхности в получаемых образцах осуществлялось с использованием микроскопа модели ВХ-61 производства Olympus.

Данный микроскоп позволяет анализировать образцы как в проходящем или отраженном свете, так и в темном поле, однако большинство микрофотографий было снято в скрещенных поляризаторах в режиме проходящего света. Моторизованный блок управления столиком в совокупности с программой, написанной в среде Python, позволяет получать изображения на различной глубине.

2.1.2.3. Количественный анализ параметров двулучепреломления

Количественный микроанализ двулучепреломления исходного НПС и структур, записанных при помощи ФС лазерного излучения, а именно нанорешеток и нанополостей, производился при помощи оптического микроскопа модели VX-61 производства Olympus с дополнительной приставкой Ario Cri. Система интегрируется в оптическую схему данного микроскопа и состоит из жидкокристаллического компенсатора, интерференционного светофильтра - циркулярного поляризатора, работающего на длине волны 546 нм, а также цифровой камеры, связанной с жидкокристаллическим компенсатором.

Работы [79-81] посвящены описанию принципа работы данной установки. Важно отметить, что величину ОРХ данная система может адекватно измерять только до ~ 273 нм, что соответствует половине длины волны светофильтра. Дальнейшее увеличение фактического ОРХ приводит к снижению измеряемого значения, при этом также изменяется и измеряемый угол ориентации медленной оси двулучепреломления на 90° . В пределах ОРХ в половину длины волны освещения точность определения величины угла ориентации медленной оси составляет до $\pm 1^\circ$, а ОРХ до $\pm 0,2$ нм.

Помимо этого, стоит отметить, что набор инструментов, представленных в данной программе, позволяет в ручном режиме анализировать данные двулучепреломления полученных структур, что совместно с моторизованным блоком микроскопа позволяет эффективно

считывать записанные данные и производить их съемку в автоматическом режиме.

Полученные данные можно импортировать в программу Matlab при помощи dll-библиотеки, предоставленной компанией-производителем, сохраняя данные о каждом пикселе, записанном системой анализа двулучепреломления. После чего обработка полученных массивов данных проводилась уже в самой программе Matlab.

2.1.2.4. Определение пористой структуры образцов стекол

В данной работе были применены два метода определения параметров порового пространства НПС, а именно метод гидростатического взвешивания и метод расчета порового пространства с помощью уравнения Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЭТ) из кривой адсорбции газа на поверхности пор.

Метод гидростатического взвешивания основан на измерении массы сухих образцов, измерении массы образцов в дистиллированной воде и измерении массы пропитанных водой образцов на воздухе. Данный метод позволяет определить относительную и объемную плотность высококремнеземистой матрицы НПС.

Пробоподготовка для данного метода включает в себя получение плоскопараллельных образцов стекла с геометрией максимально приближенной к параллелепипеду, а также очень важно достигать отсутствия сколов на гранях образца, так как это негативно влияет на расчет геометрических параметров получаемых образцов.

После чего требуется испарить как можно больше физически связанной воды с поверхности и из порового пространства образцов, поэтому производится термическая обработка в сушильной камере при температуре 120 °С. Для определения достижения момента максимального удаления воды из порового пространства во время процесса сушки каждые 20 минут образец достают и взвешивают до того момента, когда полностью останавливается снижение

показаний массы. После этого полученный образец следует остудить до комнатной температуры в эксикаторе, после чего производят контрольное взвешивание, получая массу образца на воздухе ($M_{\text{сух}}$).

Далее полученный образец помещается в емкость, наполненную чистой дистиллированной водой до полного пропитывания высококремнеземистого каркаса. Пропитанный образец обмакивают фильтровальной бумагой с целью удаления излишней воды с поверхности. Затем производят взвешивание образца, пропитанного водой ($M_{\text{мокр}}$).

С целью определения массы пропитанного образца в жидкости следует использовать специальный механизм для измерения пористых образцов в воде, называемый мостиком. Данная приставка крепится к чаше весов и погружается в стакан, наполненный водой до определенного уровня. Данный стакан никак не касается чаши весов. Измерение производится при погружении полностью пропитанного водой образца на мостике, при этом значения весов не должны изменяться во времени, что может свидетельствовать о неполном пропитывании образца ($M_{\text{в воде}}$).

Объем пор производится по формуле 2.1:

$$V_{\text{пор}} = M_{\text{мокр}} - M_{\text{сух}} \quad (2.1),$$

Объем кремнекислородного каркаса рассчитывается по формуле 2.2:

$$V_{\text{к}} = M_{\text{сух}} - M_{\text{в воде}} \quad (2.2),$$

При этом мы получаем значение, соответствующее объему воды, которая была вытеснена при погружении образца в воду, следует отметить, что плотность воды будет зависеть от температуры, что следует учитывать при расчете. Затем рассчитывают объемную пористость по формуле 2.3:

$$\delta = \frac{M_{\text{мокр}} - M_{\text{сух}}}{M_{\text{мокр}} - M_{\text{в воде}}} \quad (2.3),$$

После чего рассчитывают относительную пористость по формуле 2.4:

$$\varepsilon = \frac{M_{\text{мокр}} - M_{\text{сух}}}{M_{\text{сух}}} \quad (2.4),$$

И в заключении рассчитывают плотность высококремнеземистого каркаса НПС по формуле 2.5:

$$d = \frac{M_{\text{сух}}}{M_{\text{сух}} - M_{\text{в воде}}} \times \rho_{\text{ж}} \quad (2.5),$$

Помимо этого, был произведен анализ образцов на распределение пор по размерам методом БЭТ адсорбции азота на поверхности порового пространства. Данный метод основан на построении изотерм адсорбции и десорбции атомов азота на поверхности порового пространства материала при температуре 78 К с последующим анализом и расчетом по уравнению БЭТ, которое позволяет достоверно рассчитать поровые параметры полученного материала. При этом свойство данного газа заполнять поры слоями позволяет получить распределение пор по диаметру.

Пробоподготовка для данного метода включала в себя получение образцов, представляющих собой кубики правильной геометрической формы с шлифованными гранями, диагональ которых не превышала 5 мм, так как образцы более крупного размера могли не поместиться в анализаторе. Также стоит отметить, что количество образцов должно быть не менее трех, чтобы количество порового пространства было достаточным для адекватного анализа и построения распределения пор по размерам.

В заключение, комплексное исследование пористого стекла, включающее метод гидростатического взвешивания и метод БЭТ, обеспечивает всестороннее описание его структуры и свойств, необходимых для выбора оптимального материала для конкретного применения. Точность результатов зависит от тщательности выполнения экспериментальных процедур, использования калиброванных приборов и правильного анализа полученных данных.

2.1.2.5. Люминесцентная спектроскопия

С целью определения спектра люминесценции получаемых функциональных материалов на основе НПС была использована мультифункциональная установка «Нанолaborатория «NTEGRA Spectra»». Данная установка позволяет реализовывать методы атомно-силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. В данной работе нанолaborатория использовалась как конфокальный люминесцентный микроскоп для картирования спектров люминесценции вокселей, полученных с помощью модифицирования ФС лазерным излучением.

В качестве источника возбуждающего излучения использовался аргоновый лазер с длиной волны возбуждения, составляющей $\lambda = 488$ нм. Данная установка располагается на оптическом столе с антивибрационными опорами производства США “ТМС” в термостатированной комнате при температуре 21 °С ($\pm 0,5$ °С). Для фокусирования возбуждающего излучения был использован 40-кратный объектив Olympus UPlanFI с диаметром перетяжки порядка 1 мкм. Для записи использовали фиксированную экспозицию 0,4 мс. Диаметр пинхола при регистрации спектров люминесценции составлял 150 мкм.

2.1.2.6. Сканирующая электронная микроскопия

Изучение морфологии структур, формируемых под действием ФС лазерного излучения, проводилось с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Helios Nanolab 600i. В ходе подготовки образцов к анализу, были записаны модифицированные области в объеме НПС на различной глубине с малым шагом, последующая шлифовка и полировка позволили максимально приблизить записанные воксели к поверхности. После чего производили съемку, применяя детектор Эверхарта-Торнли.

Данный детектор используется в режиме вторично рассеянных электронов и применяется, как правило, для сканирования поверхности образцов с целью определения рельефа. Не менее важным фактором является то, что данный режим сканирования позволяет определить распределение электронной плотности в исследуемой области, что наиболее интересно при анализе формируемых ФС лазером двулучепреломляющих полостей и нанорешеток.

2.1.2.7. Определение уровня светопропускания

Спектры поглощения образцов НПС регистрировали с помощью двухлучевого спектрофотометра UV-3600 Plus, производства компании Shimadzu, Япония. Принцип действия прибора основан на одновременном измерении интенсивности света в опорном канале и в канале, прошедшем через исследуемый образец. Ввиду небольших размеров исследуемых образцов при измерениях использовались маски, перекрывающие всю область образца за исключением отверстия диаметром 3 мм.

Спектры поглощения регистрировали в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

3.1. Синтез, исследование свойств и лазерное модифицирование нанопористых стекол

Как было показано в главе 1.3, преимуществом ФС лазерного модифицирования НПС является более низкий порог образования двулучепреломляющих вокселей по количеству импульсов в сравнении с другими стеклообразными материалами. Данная особенность связана с тем, что для формирования нанорешетки в кварцевом стекле первым этапом будет формирование затравочных дефектов, однако в НПС сформированная в ходе травления поровая структура сама выступает в качестве источника дефектов. Ранее не проводилось исследований влияния размера пор на процесс формирования двулучепреломляющих вокселей, а также не изучалась возможность перезаписи получаемых структур в НПС.

Методика синтеза образцов НПС из стекла марки ДВ-1 подробно описана в главе 2.2.1. Параметры поровой структуры полученных стекол были исследованы методом гидростатического взвешивания (таблица 3.1) и методом БЭТ (таблица 3.2). В представленных таблицах наблюдается тенденция роста пористости при увеличении температуры ликвации. Однако метод расчета по уравнению БЭТ позволяет получить данные о размере пор в полученных образцах.

Стоит отметить, что в ходе работы было получено более 150 образцов НПС с различной толщиной, при этом брак от растрескивания составил всего 5 образцов. Наиболее вероятной причиной растрескивания данных образцов являлись сколы на углах образцов, которые было возможно убрать, создавая фаску на гранях, однако это влечет изменение геометрии образца, что привело бы к трудностям при расчете объема образцов до и после травления. Более важно то, что наличие фасок может негативно сказываться на плоскостности

схождения фронтов травления, что в свою очередь негативно сказывается на равномерности уровня фонового двулучепреломления образца НПС.

Таблица 3.1 – Параметры пористости всех синтезированных образцов, полученные методом гидростатического взвешивания

Температура наведения ликвации, °С	Количество образцов, шт	Относительная пористость, %	СКО	Объемная пористость, %	СКО
500	3	11,59	0,09	19,71	0,04
520	116	13,48	0,33	21,87	0,46
530	47	14,09	0,50	22,60	0,62
540	3	14,54	0,02	23,14	0,06
550	3	14,86	0,05	23,53	0,07
560	3	15,08	0,03	23,81	0,11
580	3	15,40	0,04	24,19	0,02
600	2	15,79	0,01	24,56	0,03

Таблица 3.2 – Параметры пористости образцов с различной ликвационной термообработкой, полученных методом БЭТ

Температура наведения ликвации, °С	Объем пор, см ³ /г		Диаметр пор, нм	
	По кривой адсорбции	По кривой десорбции	По кривой адсорбции	По кривой десорбции
500	0,125	0,146	10,9	9,0
520	0,131	0,144	10,8	9,9
530	0,130	0,148	10,8	9,9
550	0,144	0,159	14,5	11,8
560	0,140	0,154	16,5	12,8
580	0,175	0,218	40,5	23,1

Полученные данные доказывают, что методика, описанная в данной работе, позволяет получать образцы с различной поровой структурой с

высокой степенью повторяемости и при низком уровне растрескивания получаемых заготовок.

Применение разработанной методики с поправкой на объем кислоты, используемой для выщелачивания, позволило синтезировать и крупногабаритные образцы. Была получена серия дисков диаметром от 100 мм и толщиной 6 мм (рисунок 3.1). Выход годной продукции составил 100%, однако в силу малого объема выборки (получено 4 диска из 4 заготовок) можно лишь сделать осторожный вывод об улучшении процента выхода годных пластин большого размера в сравнении с данными, представленными в ОСТ 3-5692-84. Дальнейшая работа по синтезу крупногабаритных образцов НПС позволит точно установить диапазон процентов выхода изделий.

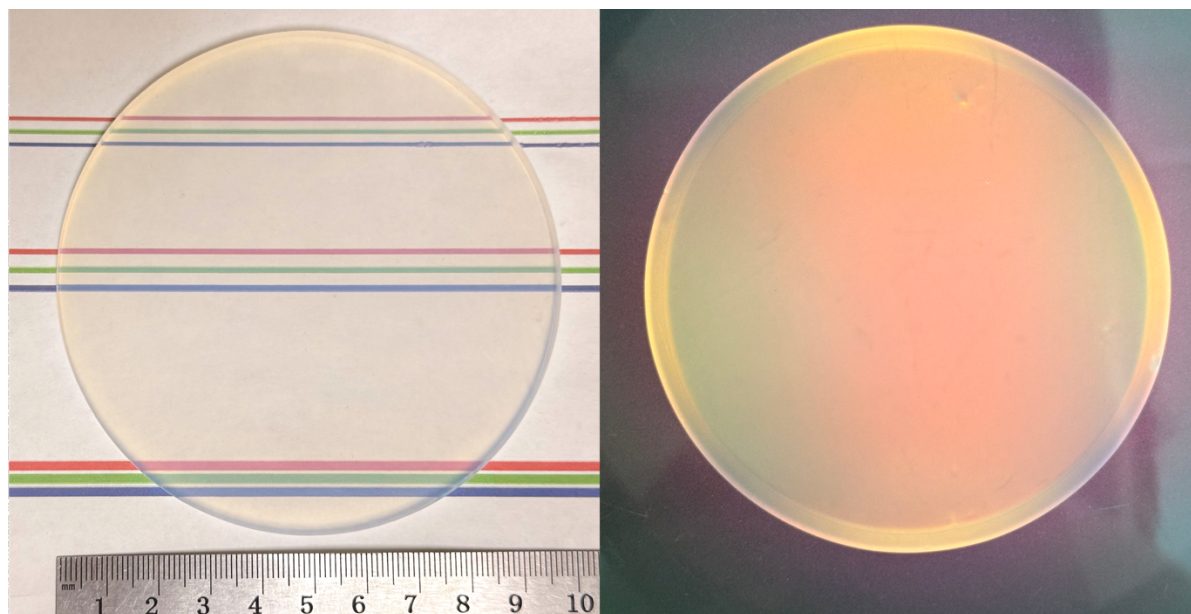


Рисунок 3.1 – Фотография полученного диска диаметром 100 мм и толщиной 6 мм (слева) и его изображение в полярископ-поляриметре (справа)

Разработанная технология получения крупногабаритных заготовок НПС особенно подчеркивает перспективность данного материала в качестве оптического носителя данных, который при должной механической обработке, в частности высверливания центрального отверстия на этапе подготовки стекла ДВ-1, будет совместим с существующими приводами оптических дисков.

3.1.1. Оптические свойства и химический состав пористых стеклообразных матриц

Согласно рисунку 2.2, а также данным о среднем диаметре пор для синтезированных НПС (таблица 3.2), наиболее светопрозрачными являются образцы, ликвация в которых наводилась при температуре 520-530 °С. Об этом свидетельствуют и спектры светоослабления в диапазоне 300-800 нм (рисунок 3.2).

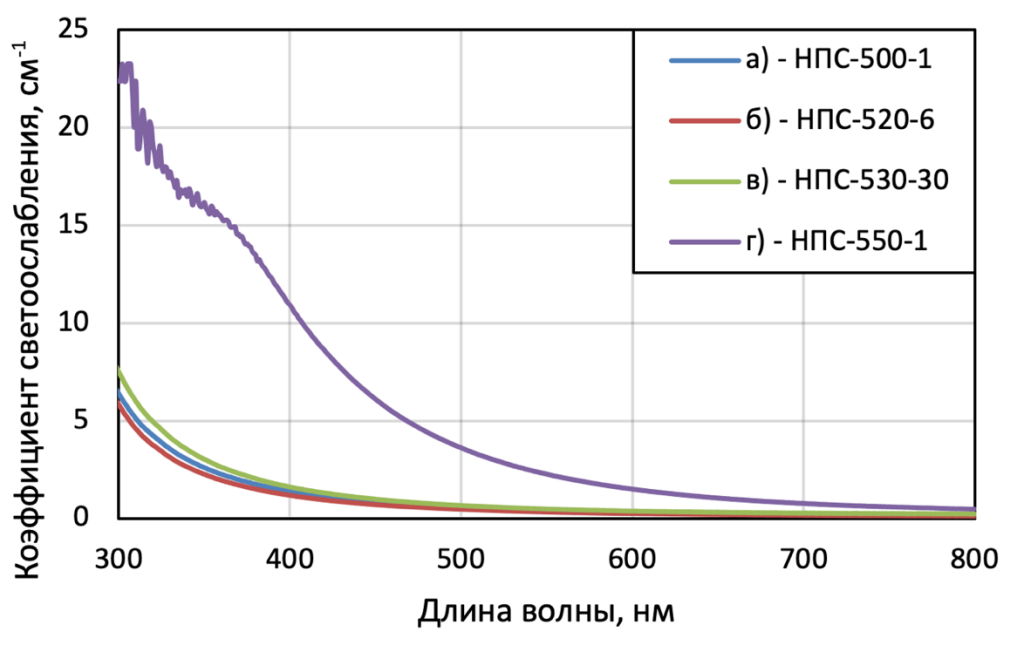


Рисунок 3.2 – Коэффициент светоослабления для образцов НПС, протравленных после наведения ликвации при температурах:
а) 500 °С; б) 520 °С; в) 530 °С; г) 550 °С

На основании полученных спектров светоослабления для экспериментов по импрегнации и лазерному модифицированию были выбраны образцы, синтезированные по следующему режиму: наведение ликвации при температуре 520 °С в течение 72 ч, травление в соляной кислоте (далее НПС-520).

В связи с тем, что исследуемые образцы НПС планируется использовать как носители информации, наличие в их составе элементов, которые могут в значительной степени повлиять на спектральные и другие

оптические свойства в видимом диапазоне длин волн является недопустимым. Именно по этой причине был проведен анализ химического состава полученных образцов, описанный в главе 2.2.2.1.

Таблица 3.3 – Результаты элементного анализа образцов

Образец	Элемент	C, масс.%	СКО, масс.%
До травления	As	0,2525	0,0012
	Cu	0,00039	0,00013
	Fe	0,011731	0,000045
	K	0,03564	0,00081
	Ni	0,000610	0,000081
	Zn	0,001398	0,000029
После травления	As	0,1074	0,0016
	Cu	< 0,0003	0
	Fe	0,001603	0,000019
	K	0,00806	0,00073
	Ni	0,000577	0,000080
	Zn	< 0,001	0
Vycor	As	< 0,0005	0
	Cu	< 0,0005	0
	Fe	0,001123	0,000072
	K	< 0,004	0
	Ni	0,00068	0,00031
	Zn	< 0,002	0

Исходя из результатов анализа (таблица 3.3), можно сделать вывод, что содержание элементов, способных в значительной степени повлиять на оптические свойства получаемых НПС, находится на относительно низком уровне, однако примеси металлов будут ограничивать применение в качестве элементов фотоники, работающих в области ближнего ИК диапазона.

3.1.2. Влияние пористости стекла на процесс формирования двулучепреломляющих структур

С целью изучения влияния диаметра пор на возможность формирования двулучепреломляющих вокселей был проведен эксперимент по изменению порового пространства за счет спекания при различных температурах с последующим лазерным модифицированием. В качестве исходного НПС был выбран синтезированный и описанный ранее образец НПС-520. Нагрев образца производился в муфельной печи до температуры спекания за 1 ч. Спекание производили при температурах 700-775 °С в течение 1 ч. После этого образец вынимали из печи и остужали на воздухе до комнатной температуры.

Параметры порового пространства были исследованы как методом гидростатического взвешивания, так и методом БЭТ (рисунок 3.3.) Сравнение полученных данных свидетельствует о хорошей согласованности выбранных методов. После спекания при температуре выше 740 °С образцы теряют способность пропускать воду или азот в поровое пространство, однако полной консолидации порового пространства ещё не происходит, о чем свидетельствует наличие опалесценции в образцах. При температуре 750 °С опалесценция заметно снижается и полностью исчезает при спекании при температуре 775 °С, что косвенно свидетельствует о полной консолидации порового пространства.

Все описанные в работе кривые адсорбции-десорбции азота на поверхности порового пространства образцов НПС свидетельствуют о том, что получаемые поры имеют «бутылкообразную» форму [83]. Для определения сферической части поры использовалась адсорбционная ветвь изотермы, а для цилиндрической – десорбционная.

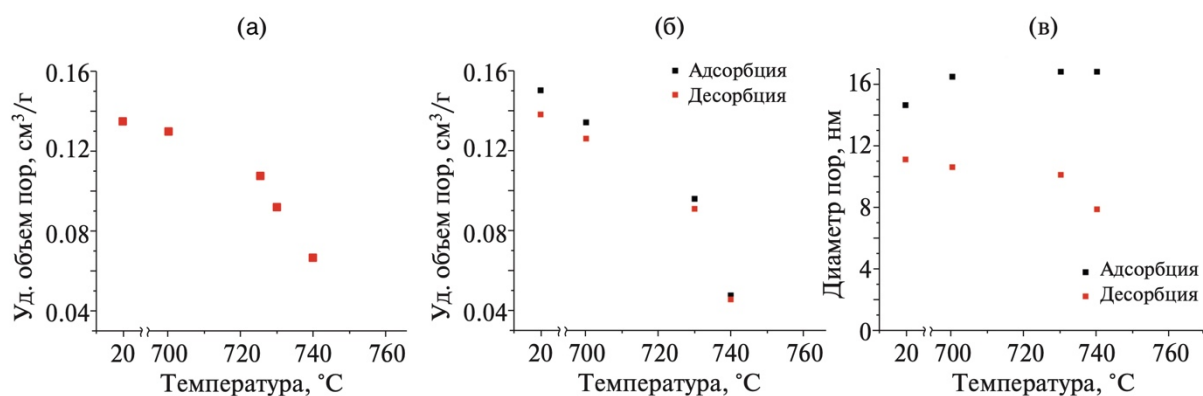


Рисунок 3.3 – Результаты исследования порового пространства НПС после спекания методами: а) гидростатического взвешивания (объем пор); б) БЭТ (объем пор); в) БЭТ (диаметр пор)

При увеличении температуры спекания наблюдается явный рост диаметра пор в объеме НПС при одновременном уменьшении диаметра узкой части. В работе группы Антроповой Т.В. [34] данный эффект объясняется тем, что кинетика спекания более мелких пор требует меньше энергии, при этом энергии для спекания крупных пор будет недостаточно. Вследствие чего возможно полное закупоривание пористого объема с переходом от сквозной пористости к изолированной.

С целью подтверждения данного предположения полученные образцы были обработаны ФС лазерным излучением при частоте следования импульсов 200 кГц при длине волны излучения 1030 нм и длительности импульса 180 фс. При этом варьировалось как количество импульсов 1-10, так и энергия импульса 20-120 нДж. Для определения уровня консолидации полученных образцов записывались массивы вокселей на различных глубинах от 50 до 550 мкм с шагом 100 мкм.

На рисунке 3.4 (а) сведены данные количественного анализа уровня ОРХ для вокселей, записанных 3 импульсами на одинаковой глубине. Увеличение температуры спекания приводит к значительному снижению уровня ОРХ на приповерхностных слоях спекаемого НПС. Важно отметить, что для образца, обработанного при 730 °C возможно добиться уровня ОРХ 50 нм (рисунок 3.4 б), однако в образцах, термообработанных при 750 °C

максимальное значение ОРХ воксела записанного 10 импульсами снижается на порядок и находится на уровне ниже 5 нм.

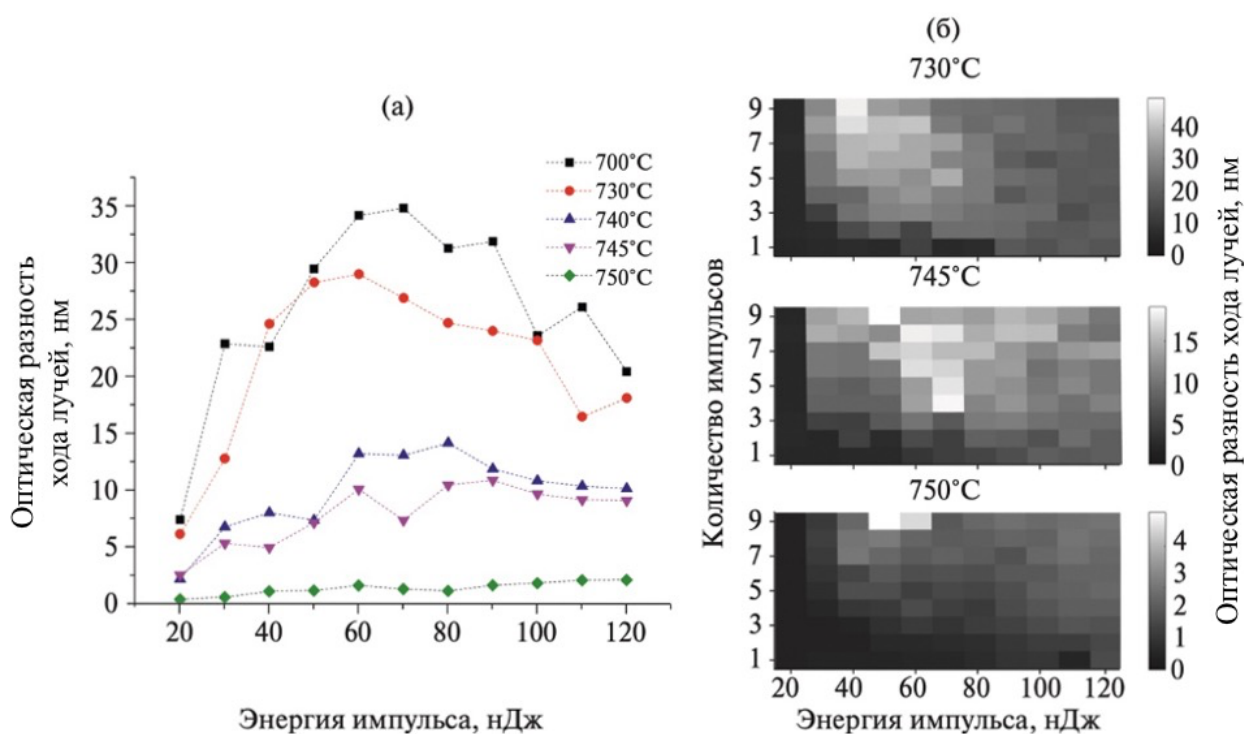


Рисунок 3.4 – Количественный анализ уровня оптической разности хода лучей вокселей, записанных на одинаковой глубине в образцах НПС после консолидации порового пространства при температурах 700-750 °С: а) зависимость оптической разности хода лучей от энергии при записи 3 импульсами; б) псевдоцветовые карты оптической разности хода лучей

Спекание пористого стекла при температуре 740-750 °С возможно использовать в технологиях, где требуется сохранение объемной и удаления сквозной пористости. При этом важно отметить, что такой способ спекания позволяет получать образцы без градиента распределения диаметра пор по объему.

В доказательство отсутствия градиента на рисунке 3.5 приведены данные, из которых видно, что при увеличении глубины записи происходит снижение уровня ОРХ вокселей, записанных при одинаковой энергии, однако зависимость данного снижения строго линейная, в то время как градиент пористости должен вызывать экспоненциальное снижение. Вероятнее всего,

снижение уровня ОРХ можно связать с рассеянием энергии излучения самим образцом, которое увеличивается по мере увеличения глубины записи.

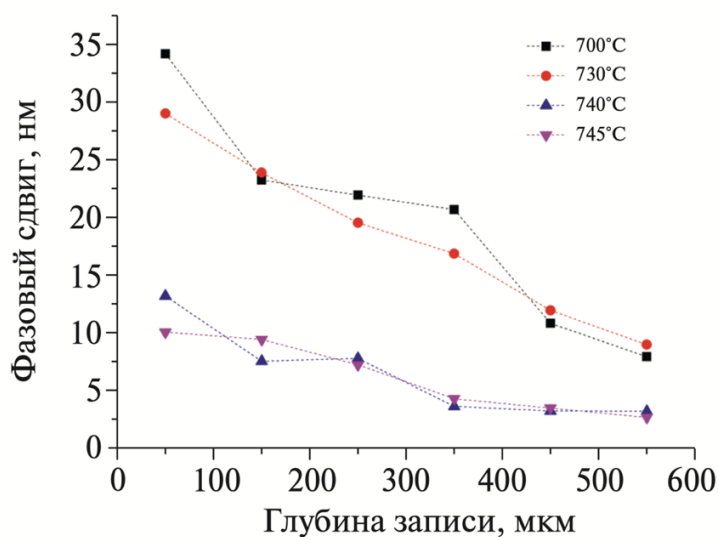


Рисунок 3.5 – Зависимости уровня оптической разности хода лучей от глубины записи вокселей при постоянной энергии 60 нДж и количестве импульсов 3

Полученные результаты противоречат данным, ранее продемонстрированным в работе Черкаускайте А. и др. [84], в которой авторы продемонстрировали, что изменение диаметра пор с 14 до 3 нм в объеме НПС, полученного золь-гель методом, позволяет добиваться трехкратного увеличения уровня ОРХ, сопровождающегося увеличением области энергий, при которых возможно получение двулучепреломляющих вокселей.

Однако в ходе исследований на образцах НПС-520, напротив, наблюдается сужение области энергий импульсов, обеспечивающих формирование двулучепреломляющих вокселей (рисунок 3.4). Можно допустить, что образцы в работе Черкаускайте А. и др. были получены золь-гель методом, поэтому авторы не могли достоверно определить удельную пористость образцов вследствие того, что авторы получали образцы с изолированными порами.

Удельная пористость может быть более важным параметром, влияющим на процесс формирования двулучепреломляющих вокселей, чем

диаметр пор. Так, исходя из таблицы 3.4, видно, что у образца НПС, термообработанного при 700 и 730 °С, сохраняется средний диаметр пор, однако заметно снижается удельная поверхность при повышении температуры обработки, при этом уровень ОРХ (рисунок 3.4) снижается в среднем на 25%.

Дальнейшее увеличение температуры консолидации порового пространства приводит к незначительному снижению диаметра пор, однако удельная поверхность снижается на 50%, что приводит к снижению уровня ОРХ в среднем на 55%. Соответственно снижение уровня ОРХ идет значительно быстрее уменьшения среднего диаметра пор.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что спекание НПС позволяет добиваться полной консолидации порового пространства получаемых матриц при температуре 775 °С за 1 ч. При этом не менее интересным остается факт формирования изолированной пористости при термообработке при температурах в диапазоне 745-750 °С. Данное свойство позволит получать заготовки НПС, защищенные от взаимодействия пористого пространства с окружающей средой.

Таблица 3.4 – Параметры пористости образцов с различной ликвационной термообработкой, полученных методом БЭТ

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

Помимо этого, было продемонстрировано, что наиболее важным фактором, влияющим на возможность формирования двулучепреломляющих вокселей, является удельный объем, который изменяется со значительно

большой скоростью в сравнении с диаметром пор при процессе консолидации порового пространства под действием температурной обработки.

3.1.3. Особенности записи и перезаписи микроструктур в нанопористом стекле

С целью изучения особенностей записи двулучепреломляющих вокселей в объеме НПС были записаны массивы вокселей с количеством импульсов 4, 10, 50 и 100, при этом режим модифицирования аналогичен описанному в предыдущей главе, частота следования импульсов была выбрана 1 МГц.

Массивы были записаны со смещением без наложения на разных глубинах с шагом порядка 1 мкм, после чего один из массивов полировкой был выведен на поверхность стекла, на которую затем был нанесен слой платины для последующего исследования методом СЭМ (рисунок 3.6). В процессе полировки часть порошка CeO_2 осталась в полостях модифицированной области, поэтому на микрофотографиях присутствуют яркие области высокой концентрации электрического заряда, вызванные оксидом церия.

Также стоит отметить, что определение диаметра модифицированной области по данным изображениям не может быть высоко достоверным вследствие того, что сам процесс выведения записанных вокселей на поверхность методом полировки является недостаточно точным и плоскопараллельным.

Внешний вид записанных вокселей соответствует ранее продемонстрированному в работе Чжана Д. и др. [11]. Видно, что при 4 импульсах формируется явная вытянутая полость, окруженная областью, имеющей другую структуру в сравнении с общей массой стекла, которая при увеличении количества импульсов модифицируется в ярко выраженные наноплоскости (рисунок 3.6 а-г).

Измерение ОРХ подтверждает развитие наноструктуры при увеличении количества импульсов и, как следствие, рост уровня ОРХ (рисунок 3.6 д). В то же время увеличение количества импульсов закономерно снижает скорость

роста ОРХ, что совпадает с результатами в ранее продемонстрированной работе Брикки Е. и др. [85].

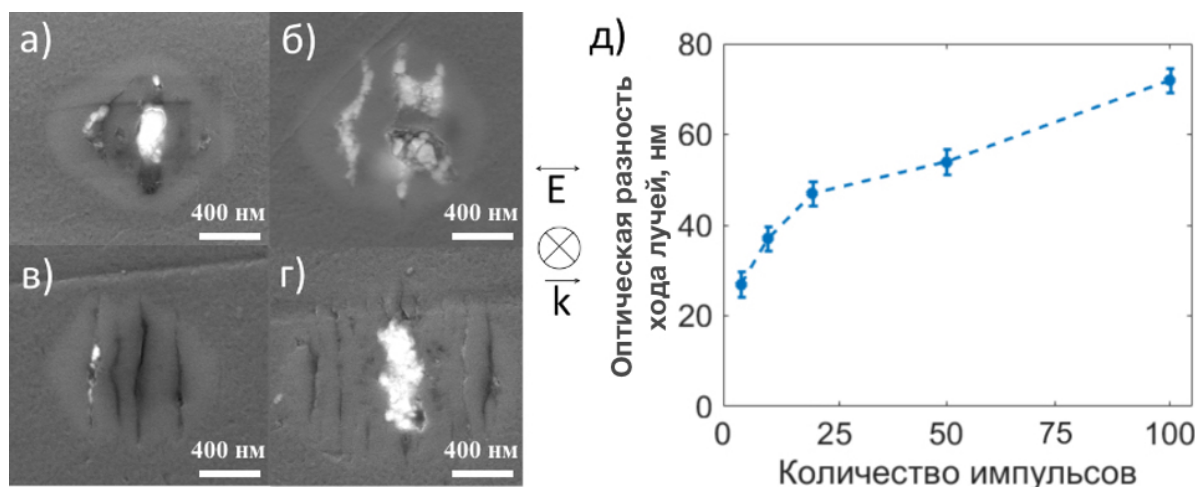


Рисунок 3.6 – Электронные микрофотографии, полученный методом СЭМ, вокселей записанных при энергии импульса 50 нДж и количестве импульсов:

а) 4, б) 10, в) 50, г) 100 и д) зависимость уровня оптического разности хода лучей от количества импульсов

Работа Леи Ю. и др. [86], посвященная изучению процесса формирования нанорешеток в объеме кварцевого стекла, подтверждает, что в ходе облучения стекла при увеличении количества импульсов сначала происходит формирование нанонеоднородностей, которые после поглощения определенного количества энергии начинают образовывать периодическую структуру. Однако НПС по своей структуре исходно является нанонеоднородным, поэтому данный материал в первую очередь под действием лазерного излучения формирует исходную единую полость, которая впоследствии превращается в развитую периодическую структуру.

Вытягивание исходной полости происходит под действием ближнепольного усиления света. Суть этого процесса заключается в том, что под действием поляризованного лазерного излучения реализуется усиление поля, направленного перпендикулярно поляризации, что вызывает

значительный рост степени ионизации стекла, приводящий к вытягиванию облученной области материала [11, 86, 87].

С целью демонстрации возможности перезаписи информации, кодируемой в параметрах двулучепреломления, в объеме НПС были записаны массивы вокселей под действием 4 лазерных импульсов с поляризацией 0° , после чего модифицированные воксели подвергались обработке различными количествами импульсов с поляризацией 90° . Результаты данного эксперимента представлены на рисунке 3.7.

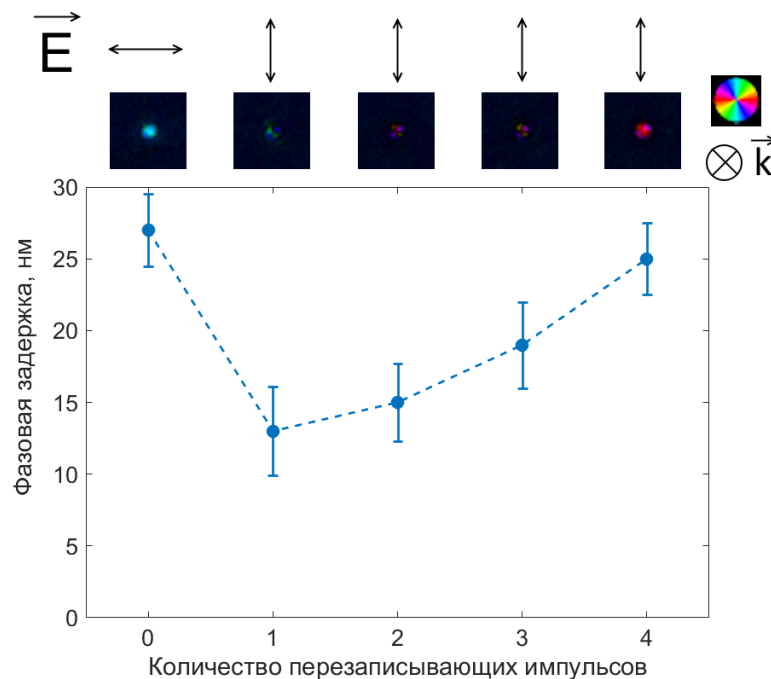


Рисунок 3.7 – Зависимость уровня оптического разности хода лучей от числа перезаписывающих импульсов, а также псевдоцветовые изображения полученных вокселей

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что для «стирания» исходного вокселя, а именно достижения уровня ОРХ на уровне значительно ниже исходной, достаточно одного лазерного импульса, при этом для перезаписи достаточно сообщить идентичное количество импульсов, требуемое для исходной записи, чтобы достичь аналогичного уровня ОРХ.

Данный результат хорошо согласуется с работой Тейлора Р.С. и др. [75], в которой авторы проводили эксперимент по перезаписи информации в

кварцевом стекле, где, однако, было установлено, что в случае кварцевого стекла требуется 1500 импульсов для записи нанорешетки и достижения заметного уровня ОРХ в перезаписанных вокселах.

Процессы, протекающие в НПС при модифицировании ФС лазерными импульсами, аналогичны процессам, протекающим в оксидных стеклах, однако ввиду особой морфологии стекла, связанной с наличием высокоразвитой пористой структуры, данный материал минует процесс создания нанонеоднородностей, характерный для кварцевого стекла, и под действием первых нескольких импульсов формируется субмикронная полость, которая перпендикулярна плоскости поляризации лазерного излучения вследствие эффекта ближнепольного усиления света. Дальнейшее увеличение количества импульсов приводит к развитию полости в нанопериодическую структуру - нанорешетку.

Процесс перезаписи информации в НПС требует идентичного количества импульсов, которое требуется для создания исходного воксела и 4 импульсов достаточно для достижения уровня ОРХ позволяющего надежно считывать исходный и впоследствии перезаписывающий воксел. Данные результаты аналогичны результатам, полученным для кварцевого стекла, однако последнее требует на два-три порядка больше лазерных импульсов для записи и перезаписи нанорешетки.

3.2. Особенности синтеза и свойства нанопористого стекла и функциональных материалов на его основе

Среди люминесцирующих допантов, которыми производилось импрегнирование, были выбраны такие элементы, как висмут, тербий, серебро и самарий, а также комбинации некоторых из них для соактивации люминесценции. Однако процесс спекания или последующая постобработка полученных функциональных материалов в некоторых случаях приводили к негативным результатам. Например, термообработка образца НПС с самарием

и серебром (рисунок 3.8 а) приводила к почернению образца из-за окисления металла, а контакт образца НПС, допированного висмутом, с водой при полировке вызывал реакцию гидролиза и образованию белого осадка внутри порового пространства (рисунок 3.8 б).

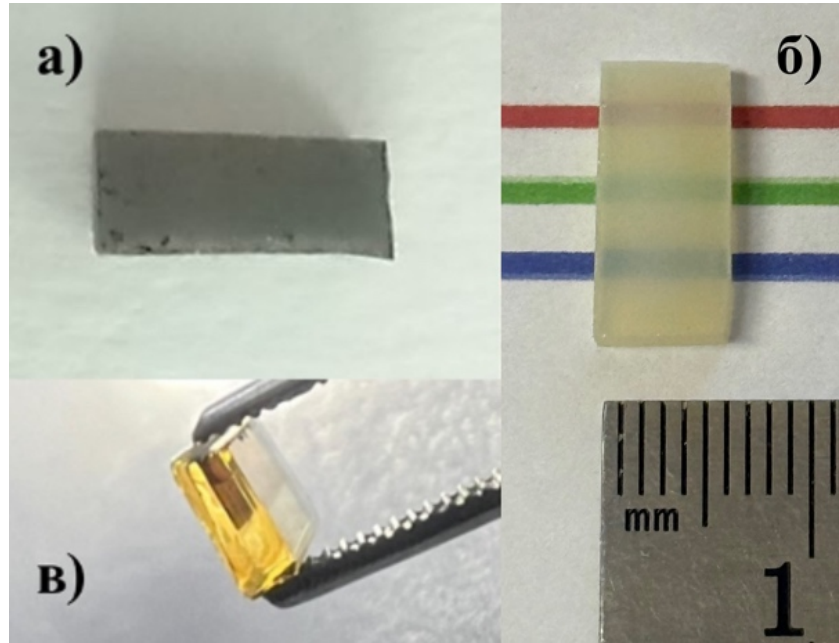


Рисунок 3.8 – Фотографии образцов НПС, импрегнированных ионами: а) самария, содопированного серебром, б) висмута, в) тербия

Помимо этого, получаемые образцы могли обретать более яркий окрас на границе схода фронтов травления, образуемых в ходе процесса выщелачивания, где находится зона с уплотненным кремнегелем (рисунок 3.8 в). Тщательная подготовка образцов и отработка режимов импрегнирования позволили устранить эти факторы.

3.2.1. Особенности содопирования нанопористого стекла редкоземельными ионами и серебром

В диэлектрических матрицах большинство редкоземельных активаторов подвергаются концентрационному тушению люминесценции из-за кросс-релаксационных и кооперативных процессов безызлучательного переноса возбуждения. Вероятность этого переноса возрастает при близком расположении ионов активаторов и сближении величины энергии

излучательного перехода с энергиями безызлучательной релаксации возбуждения.

Спектр пропускания НПС имеет общий вид, представленный на (рисунке 3.9 а). Образцы НПС демонстрируют уменьшение пропускания в УФ и синей области, обусловленное рассеянием света на нанопорах (рисунок 3.9 б). Из-за различной толщины образцов различие между их пропусканием составляло не более 10%.

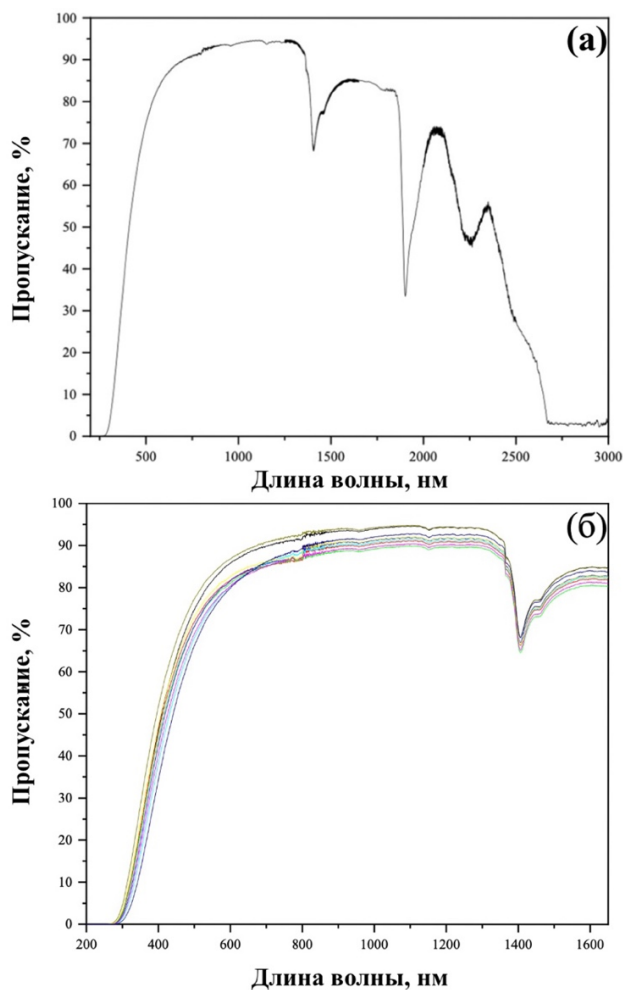


Рисунок 3.9 – Спектры пропускания НПС-520: а) в диапазонах 200-3000 нм до пропитки и б) в диапазонах 200-1700 нм до пропитки для всех исследуемых образцов НПС-520

Исходя из спектров пропускания и применения НПС в качестве оптического носителя данных, наибольший интерес представляет импрегнация элементами, имеющими пик люминесценции в спектральном

диапазоне от 500 до 1300 нм, где наблюдается наибольшее светопропускание и считывание записанных лазером вокселей не затруднено.

В качестве допантов были выбраны редкоземельные ионы (РЗИ) Sm^{3+} и Tb^{3+} , поскольку оба иона проявляют люминесценцию в видимом диапазоне и имеют значительный энергетический зазор между основным и возбужденным состояниями. Для ионов самария Sm^{3+} характерна слабая эффективность процессов кросс-релаксационного тушения, поэтому их можно рассматривать как модельные ионы для анализа возможности импрегнирования НПС [88].

Ионы тербия имеют один из наибольших энергетических зазоров между основным и возбужденным уровнями ($\sim 14700 \text{ см}^{-1}$), что делает их слабо подверженными влиянию примесей и фононных колебаний матрицы, и обладают высокой яркостью люминесценции. Пропитка образцов НПС растворами нитрата самария подробно описана в главе 2.1.1.5, аналогичным образом использовали для импрегнирования НПС растворы нитрата тербия разной концентрации. При содопировании образцы после пропитки растворами солей РЗЭ высушивали и импрегнировали с помощью нитрата серебра.

В спектре поглощения ионов Sm^{3+} наблюдаются полосы в области до 500 нм, из которых переход ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$ (около 400 нм) имеет самую высокую интенсивность. Поглощение в синей и фиолетовой областях обуславливает характерную бледно-желтую окраску растворов, содержащих ионы трехвалентного самария Sm^{3+} , интенсивность которой возрастает с увеличением концентрации иона (рисунок 3.11).

За исключением очень слабого перехода ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ (490 нм), ион трехвалентного тербия не имеет полос поглощения в видимой части спектра. Интенсивность этого перехода слишком мала, чтобы повлиять на цвет иона Tb^{3+} . Растворы, монокристаллы и стекла, содержащие Tb^{3+} , бесцветны, порошки – белые. Встречающаяся окраска соединений может быть объяснена примесями. В ходе работы порошок нитрата тербия имел белый цвет, а

растворы не имели окраски, что косвенно свидетельствует об отсутствии примесей других компонентов.

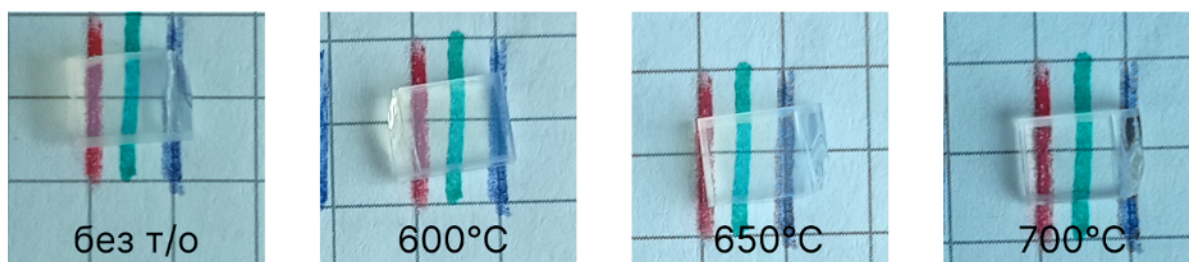


Рисунок 3.10 – Фотографии образцов НПС, допированного тербием, иллюстрирующие сохранение и схлопывание пор после термообработки при различных температурах со скоростью нагрева $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и выдержкой в 1 ч

Исследование спектральных свойств пропитанных образцов показало, что даже при максимальной концентрации раствора нитрата самария и выдержке в растворе в течение одного часа, полосы поглощения, связанные с переходами с основного уровня иона самария ${}^6\text{H}_{5/2}$ на возбужденные уровни, практически не наблюдаются в спектре поглощения НПС до термообработки. Поэтому после пропитки образцы были подвергнуты термической обработке при температурах $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $780\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эти температуры соответствуют схлопыванию пор в НПС и разложению нитрата самария. Для нитрата тербия и серебра были выбраны те же температуры, чтобы уравновесить условия эксперимента. Необходимо подчеркнуть, что при температуре $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ранее схлопывания пор не наблюдалось.

Уменьшение скорости нагрева образцов, предпринятое для обеспечения более равномерного процесса испарения компонентов раствора пропитки (снижение скорости нагрева с 20 до $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.), приводило к схлопыванию пор в образцах. При этом термообработка с той же скоростью нагрева, но при более низких температурах (600 , $650\text{ }^{\circ}\text{C}$) не приводила к схлопыванию пор (рисунок 3.10).



Рисунок 3.11 – Окраска растворов самария и тербия разной концентрации

Далее приведены результаты проведенных экспериментов по допированию НПС ионами самария или тербия, а также содопирования серебром, которое проводилось с целью исследования возможности плазмонного усиления видимой люминесценции РЗИ, что видится перспективным для разработки флуоресцентных носителей информации.

3.2.2. Исследование возможностей допирования нанопористого стекла ионами самария или тербия, и содопирования серебром

В результате исследований возможностей содопирования НПС ионами самария и серебром был получен ряд образцов, обозначения и параметры приготовления которых приведены в таблице 3.5. Известно, что

растворимость РЗЭ в кварцевом стекле около 0,1 масс.% и ее возможно повысить до 0,5-5 масс.% за счет одновременного введения РЗЭ и модификаторов (Al_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 и т.д.), концентрация которых составляет несколько процентов [89-93]. В работе М.А. Гирсовой и др. [94] по пропитке НПС, где используют концентрацию раствора около 10 мг/мл для растворов солей допантов и 10-100 мг/мл для растворов серебра, содержание ионов серебра, определенное методом пламенной фотометрии, составило 0,06-1,18 масс.%.

Расчетная оценка содержания РЗИ в кварцоидном стекле производилась на основании данных об объеме пористости получаемых стекол ~30%. Путем вычислений можно рассчитать, что для раствора 0,1М $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ содержание самария должно составлять ~0,3 масс.%. В ходе работы были исследованы концентрации растворов $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ от 0,1 до 0,75 М и растворов AgNO_3 от 0,05 до 0,1 М, которые должно обеспечить содержание соответствующих элементов приблизительно от 0,3 до 2 масс.% и от 0,1 до 0,2 масс.%. Изменение времени выдержки образцов в растворах допантов, вплоть до 24 часов, позволило оценить эффективность пропитки.

На рисунке 3.12 (а) изображены кривые спектров поглощения образцов НПС, пропитанных растворами $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ различной концентрации. Установлено, что в пределах погрешности измерений зависимость коэффициента поглощения от концентрации раствора подчиняется закону Бугера–Ламберта–Бера (рисунок 3.12, б).

Таблица 3.5 – Условия пропитки и термообработки образцов НПС

Наименование образца	[Sm(NO ₃) ₃], М	Время пропитки, ч	[Tb(NO ₃) ₃], М	Время пропитки, ч	[AgNO ₃], М	Время пропитки, ч	Температура консолидации, °С	Температура дополнительной термообработки, °С	Измеренная концентрация (по данным РФЛА), масс.%
9ЮМ1	—	—	—	—	—	—	780	—	—
9ЮМ2	—	—	—	—	0,05	1	780	—	—
18ЮМ3	0,1	1	—	—	—	—	780	—	0,02
30ЮМ3	0,25	1	—	—	—	—	780	—	—
30ЮМ4	0,5	1	—	—	—	—	780	—	—
18ЮМ6	0,75	1	—	—	—	—	780	—	0,2
10ЮМ3	0,1	24	—	—	—	—	780	—	0,1
54ЮМ32	0,75	12	—	—	—	—	780	—	0,8
54ЮМ33	0,75	12	—	—	0,05	1	780	—	0,6
10ЮМ13	0,75	24	—	—	0,05	24	780	—	0
49ЮМ3	0,75	1	—	—	0,05	0	780	—	1,2/1,5*
49ЮМ31	0,75	1	—	—	0,1	0	780	—	1,3/1,5*
51ЮМ3	0,75	1	—	—	0,05	1	780	600	—
51ЮМ4	0,75	1	—	—	0,05	1	780	500	—
47ЮМ1	0,75	1	—	—	0,05	1	780	400	—
47ЮМ2	0,75	1	—	—	0,05	1	—	600	—
47ЮМ3	0,75	1	—	—	0,05	1	—	500	—
47ЮМ4	0,75	1	—	—	0,05	1	—	400	—
73ЮМ1	0,75	1	—	—	0,05	1	780	500-600	—

Наименование образца	[Sm(NO ₃) ₃], М	Время пропитки, ч	[Tb(NO ₃) ₃], М	Время пропитки, ч	[AgNO ₃], М	Время пропитки, ч	Температура консолидации, °С	Температура дополнительной термобработки, °С	Измеренная концентрация (по данным РФЛА), масс.%
73ЮМ2	0,75	1	—	—	0,05	1	780	600-700	—
73ЮМ3	0,75	1	—	—	0,05	1	780	700-750	—
65ЮМ3	0,75	1	—	—	0,05	1	780	750-800	—
59ЮМ1	—	—	0,25	1	0,05	1	780	—	—
59ЮМ2	—	—	0,05	1	0,05	1	780	—	—
59ЮМ3	—	—	0,0125	1	0,05	1	780	—	—
59ЮМ7	—	—	0,25	1	—	—	780	—	—
59ЮМ8	—	—	0,05	1	—	—	780	—	—
59ЮМ9	—	—	0,0125	1	—	—	780	—	—
83ЮМ3	—	—	0,0125	26,5	—	—	780	—	—
83ЮМ5	—	—	0,05	26	—	—	780	—	—
83ЮМ8	—	—	0,25	25	—	—	780	—	—
83ЮМ9	—	—	0,25	1	—	—	780	—	—
91ЮМ2	—	—	0,0125	25	0,05	26	780	—	—
91ЮМ3	—	—	0,05	24,5	0,05	26	780	—	—
91ЮМ7	—	—	0,25	24	0,05	26	780	—	—

*значение после «/» приведено для Ag

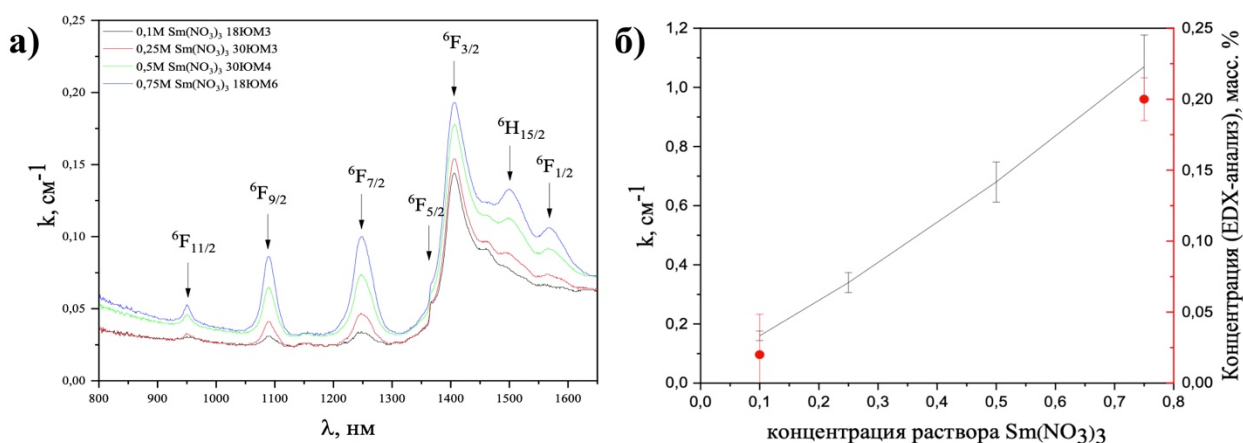


Рисунок 3.12 – а) Спектры поглощения для образцов НПС, пропитанных разными концентрациями растворов $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$; б) зависимость коэффициента поглощения для $\lambda = 1400$ нм, от концентрации растворов $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ и измеренная концентрация ионов самария с помощью метода РФЛА

Из представленных данных можно сделать вывод, что одного часа недостаточно для достижения расчетных концентраций, и реальное содержание самария в образцах НПС изменяется от 0,02 до 0,2 масс.%, что в ~ 10 раз меньше ожидаемого. Увеличение времени выдержки до 24 часов позволяет увеличить содержание до 0,1 масс.% для 0,1 М раствора $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$, что все еще примерно в 3 раза ниже расчетной концентрации.

Последовательная пропитка растворами $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ и AgNO_3 приводит к повышению содержания ионов самария в образце. Однако увеличение времени пропитки раствором нитрата серебра при совместном допировании приводит к снижению содержания самария в стекле, что связано с обратной диффузией ионов самария из образца НПС в раствор. Содержание ионов серебра в образцах оказалась ~ 10 раз выше расчетной.

Таким образом, для того, чтобы приблизиться к максимальным значениям концентрации для используемых НПС, требуется длительная, не менее 24 часов, пропитка образцов раствором $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ и кратковременная, без выдержки, пропитка раствором AgNO_3 .

Для ионов самария характерны полосы поглощения в диапазонах 300-600 нм и 900-1600 нм. Из-за малого содержания вводимого в НПС самария, полосы поглощения в коротковолновой части спектра перекрываются полосой поглощения, связанной с Ag^+ , а образцы стекол приобретают слабый желтоватый оттенок (рисунок 3.13). Для образцов, термообработанных до 600 °С, нет явного проявления полосы поглощения, связанной с серебром (рисунок 3.13 а). Это, скорее всего, связано с повышенным рассеянием света на нанопорах образцов, которое не позволило надежно детектировать слабый пик. При этом полосы поглощения самария в ИК-области спектра поменяли свою относительную интенсивность, что объясняется переходом ионов самария из раствора в стекло (рисунок 3.13 б).

В спектрах поглощения образцов, термообработанных в два этапа (сначала схлопывание пор при 780 °С, а потом дополнительная термообработка при 400-600 °С), видно более выраженную полосу поглощения, связанную с серебром (рисунок 3.13 в). Однако в ИК-области спектра не детектируются полосы, характерные для поглощения ионами самария (рисунок 3.13 г). При этом наблюдаются значительные изменения в спектрах люминесценции образцов НПС (рисунок 3.14) при дополнительной термообработке. Образец НПС 54ЮМ32, термообработанный только при 780 °С, при возбуждении на длине волны 402 нм, проявляет только полосы люминесценции, характерные для Sm^{3+} . В образцах, термообработанных только при температурах 400-600 °С, явно детектируется усиление полосы люминесценции, связанной с серебром (рисунок 3.14 а). В то же время, для образцов, термообработанных в два этапа (при 780 °С, и затем при 400-600 °С), наблюдается лишь снижение интенсивности люминесценции для всех полос (рисунок 3.14 б).

Стоит отметить, что после термообработок окрашивание, характерное для серебра в стекле, отличалось для центральной части образца и его периферии, где после травления образовывались более крупные нанопоры.

При этом наблюдались незначительные изменения в интенсивности люминесценции для разных сторон образца (рисунок 3.15).

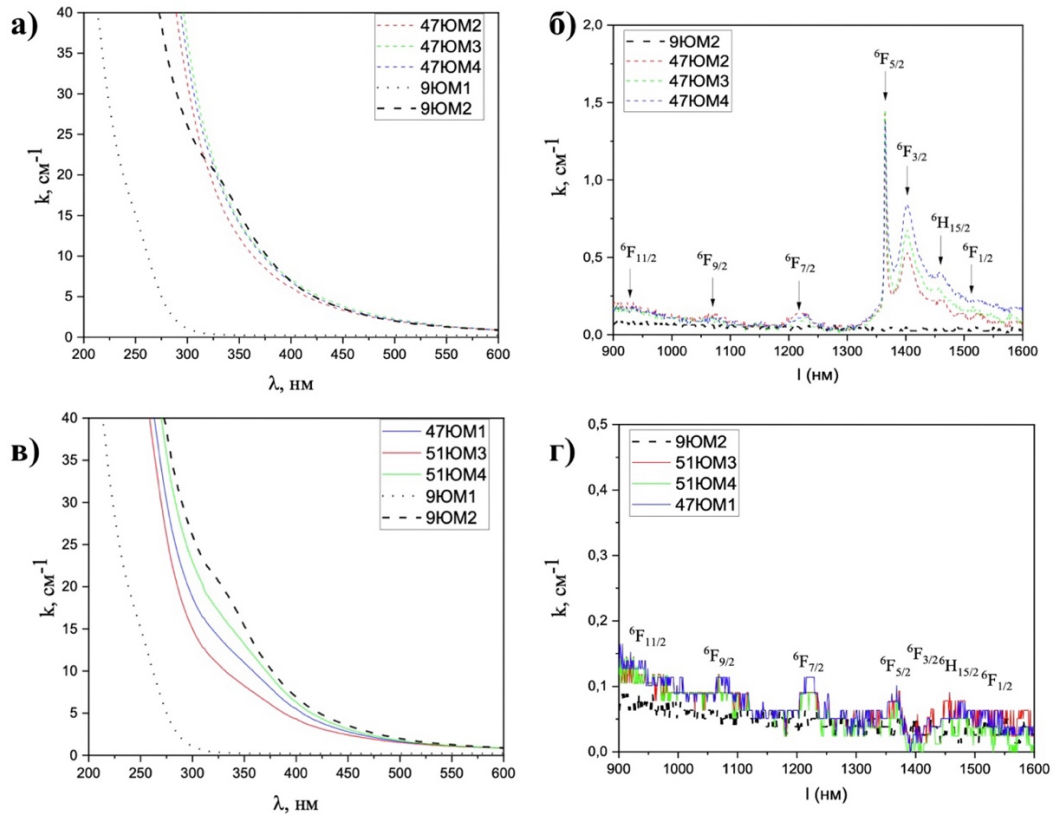


Рисунок 3.13 – Спектры поглощения образцов НПС, термообработанных в диапазоне температур 400-600 °С в течение 1 часа (а, б) и термообработанных при 780 °С в течение 1 часа и в диапазоне температур 400-600 °С в течение 1 часа (в, г)

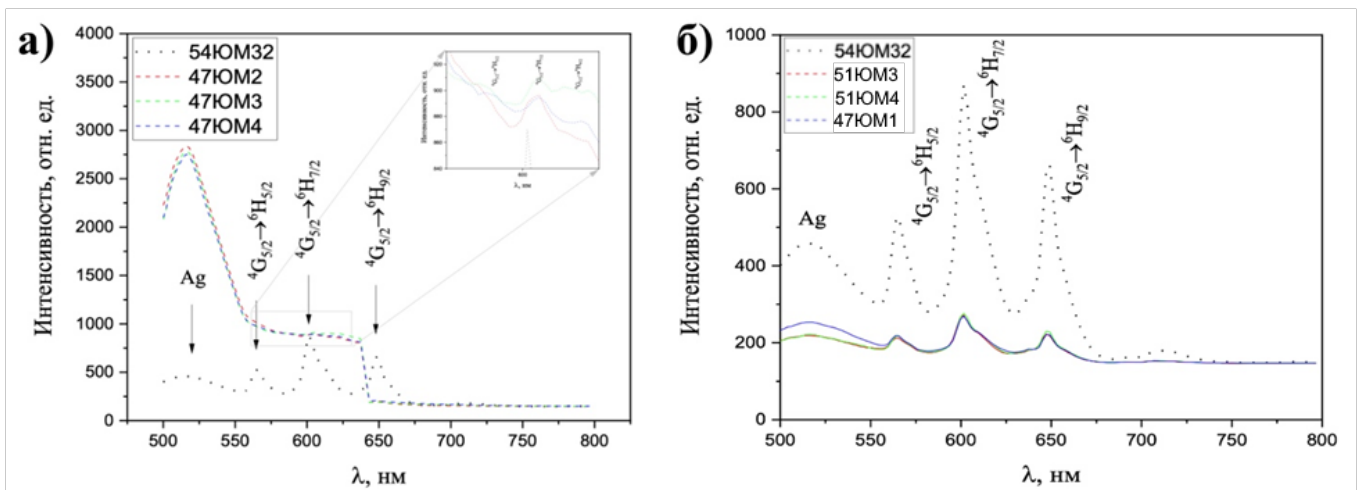


Рисунок 3.14 – Спектры люминесценции образцов НПС, термообработанных в диапазоне температур 400-600 °С в течение 1 часа (а) и термообработанных при 780 °С в течение 1 часа и в диапазоне температур 400-600 °С в течение 1 часа (б) ($\lambda_{\text{возб}}=402\text{нм}$)

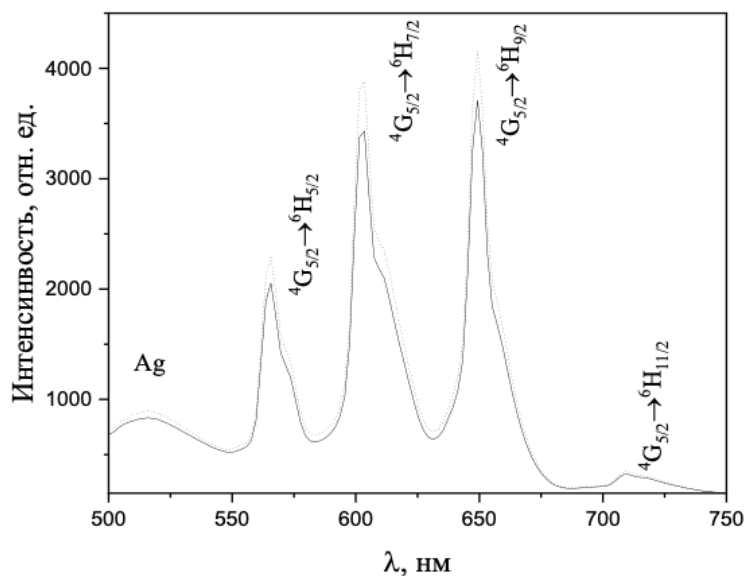


Рисунок 3.15 – Спектры люминесценции образца НПС 54ЮМ33, зарегистрированные с разных сторон

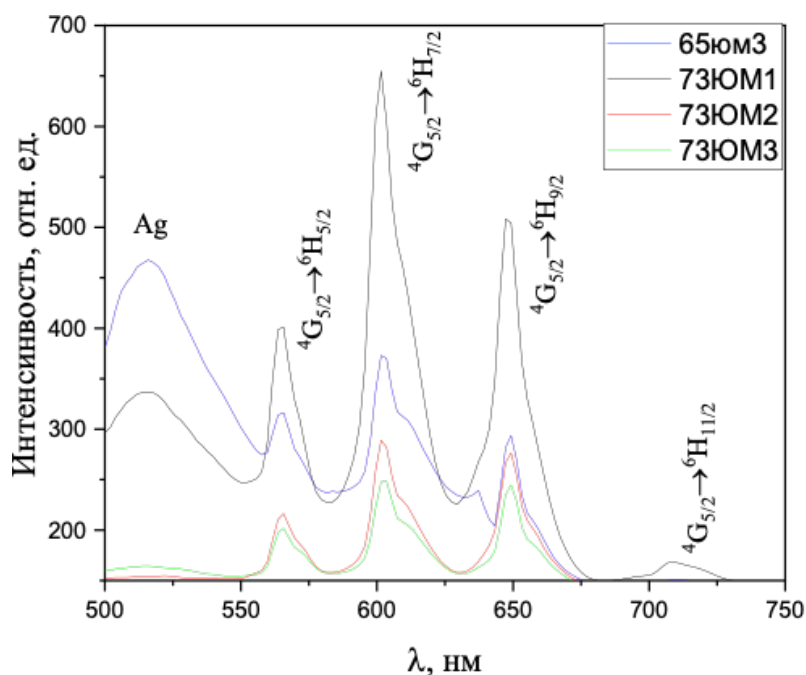


Рисунок 3.16 – Спектры люминесценции образцов НПС ($\lambda_{\text{возб}}=402\text{nm}$), термообработанных при $780\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа и в диапазоне $500\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов

Влияние более длительной, 3 часа, термообработки в диапазоне температур $500\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$ на люминесценцию НПС, содопированных самарием и серебром, продемонстрировано на рисунке 3.16. Увеличение температуры

термообработки приводит сначала к снижению общей интенсивности люминесценции, а потом к возрастанию, но за счет люминесценции нанокластеров серебра.

На основании анализа спектров люминесценции можно заключить, что образование центров люминесценции, связанных с серебром до и после схлопывания пор, приводит к снижению люминесценции, характерной для ионов самария. Снижение интенсивности люминесценции самария может объясняться как экранированием возбуждающего излучения от его центров люминесценции, так и передачей энергии от ионов самария к серебру. Подробнее это может быть исследовано в дальнейшем при измерении кинетики люминесценции.

Исчезновение полос поглощения, характерных для Sm^{3+} может свидетельствовать об образовании сложных центров поглощения на основе ионов самария, при этом наблюдаемые спектры поглощения не соответствуют ионам Sm^{2+} [95].

В диапазоне 400-800 нм для термообработанных при 780 °С образцов, импрегнированных тербием, не наблюдается каких-либо различимых полос поглощения (рисунок 3.17). Это можно объяснить его низкой концентрацией и характерным слабым поглощением в видимой области.

Добавление серебра при содержании тербия, меньшем или равном содержанию серебра, вызывает смещение края фундаментального поглощения и появление полосы поглощения в диапазоне 300–400 нм (рисунок 3.17), аналогично случаю с самарием.

Исследование спектров люминесценции образцов, допированных тербием/самарием и серебром, показало отсутствие усиления люминесценции редкоземельных ионов при возбуждении через полосу поглощения серебра. Напротив, присутствие серебра приводит к значительному снижению люминесценции. Сходство в поведении люминесценции для ионов самария и тербия может указывать на экранирование центров люминесценции РЗЭ образующимися нанокластерами и наночастицами серебра. С повышением

времени выдержки при термообработке усиливается снижение интенсивности люминесценции при совместном допировании НПС РЗИ и серебром (рисунок 3.18).

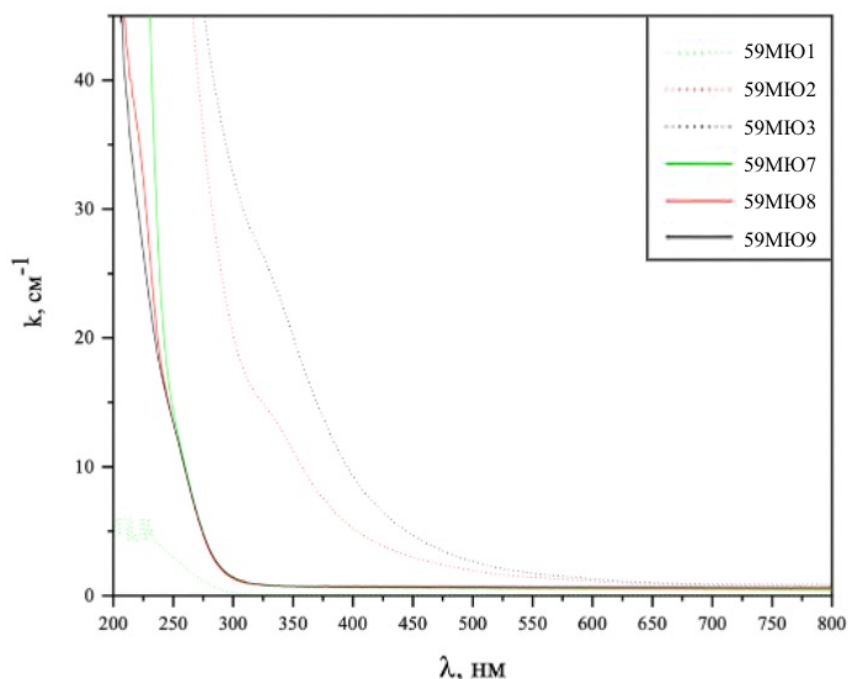


Рисунок 3.17 Спектр светоослабления образцов НПС, пропитанных растворами $Tb(NO_3)_3$ и $AgNO_3$ после термообработки

Вопреки данным литературы [96], исследование спектров люминесценции НПС, содопированных тербием/самарием и серебром, показало отсутствие усиления люминесценции редкоземельных ионов при возбуждении через полосу поглощения серебра. Напротив, присутствие серебра приводит к значительному снижению люминесценции. Сходство в поведении люминесценции для ионов самария и тербия может указывать на экранирование центров люминесценции РЗИ образующимися соединениями серебра. Так, ранее было показано, что присутствие наночастиц серебра приводит к заметному тушению люминесценции Sm^{3+} [97].

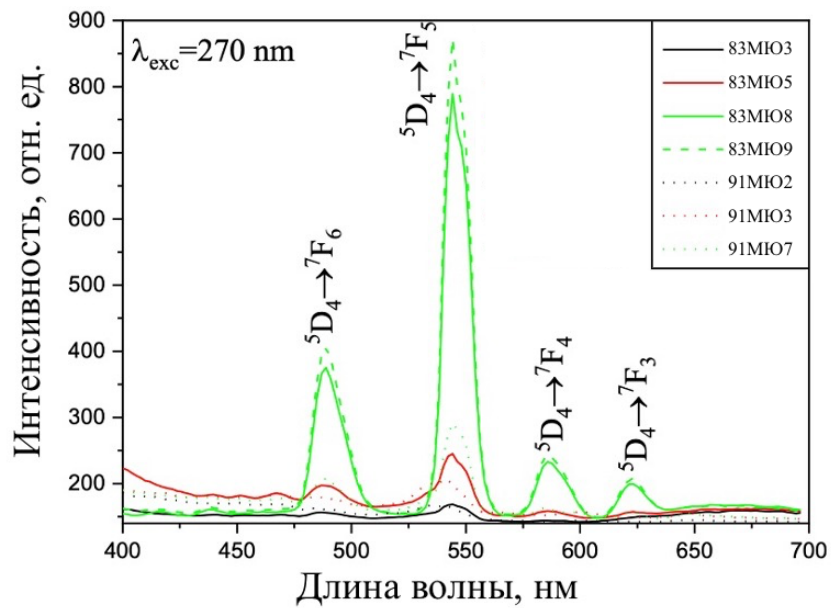


Рисунок 3.18 – Спектры люминесценции полученных образцов НПС, допированных тербием и содопированных тербием и серебром, при различном времени термообработки при 780 °С

В случае приготовления образцов НПС по предложенной в данной работе методике еще вероятен сценарий «вымывания» РЗИ при пропитке НПС с РЗИ раствором нитрата серебра и снижение содержания РЗИ в стекле, о чем свидетельствуют спектры поглощения в ближней ИК-области. Для преодоления эффекта снижения концентрации РЗИ рекомендуется увеличивать время выдержки НПС в растворах солей РЗЭ до не менее 24 ч.

3.2.2. Лазерное модифицирование функциональных материалов на основе нанопористого стекла, импрегнированного висмутом

В объеме образцов НПС, импрегнированных висмутом, было проведено лазерное микромодифицирование в виде записи отдельных протяженных структур – треков, которые впоследствии могут использоваться в качестве волноводов. Минимальная энергия, при которой происходило формирование треков, составила 40 нДж. Установлено, что энергия импульсов в значительной мере определяет ширину треков, в то время как скорость сканирования практически не влияет на данный параметр. При скорости

записи 2 мм/с подъем энергии импульсов от 40 до 200 нДж приводит к увеличению ширины треков от $\sim 1,6$ до $\sim 3,6$ мкм (рисунок 3.19).

На рисунке 3.19 представлены оптические микрофотографии треков, записанных при энергии импульсов 200 нДж и скоростях записи от 0,1 до 10 мм/с. На изображениях отчетливо видно изменение цветового оттенка треков, которое, вероятно, связано со структурой треков, определяющей характер рассеяния проходящего света.

Структура треков зависит от плотности импульсов или числа импульсов N на сфокусированное пятно лазерного пучка, определяемого скоростью сканирования v , исходя из соотношения $N = f*d/v$, где f – частота следования лазерных импульсов, а d – диаметр перетяжки лазерного пучка. Оценивая диаметр перетяжки лазерного пучка в 1,5 мкм, вычислим, что максимальная из используемых скорость сканирования 10 мм/с обеспечивает плотность импульсов $N \approx 1,5$, а минимальная 0,1 мм/с – $N \approx 150$.

Известно, что число лазерных импульсов, воздействующих на НПС критическим образом, определяет структуру модифицированной области. Воздействие 1 импульса вызывает формирование круглой субмикронной полости, следующие несколько импульсов приводят к вытягиванию полости в направлении, перпендикулярном поляризации лазерного пучка [98]. При дальнейшем увеличении числа импульсов до 10 и более начинает формироваться нанорешетка, состоящая из нескольких отдельных наноплоскостей [16].

Стоит отметить, что в треках, записанных в исходных НПС без висмута, люминесценция не наблюдается. На микрофотографии (рисунок 3.19 а) заметен лишь светлый фон вокруг треков, обусловленный остаточным рассеянным излучением, проходящим через фильтры люминесцентного куба микроскопа. В НПС, пропитанном в растворе нитрата висмута, записанные лазерным пучком треки проявляют различимый сигнал люминесценции, который выражается в повышенной яркости треков на темном фоне (рисунок 3.19 б).

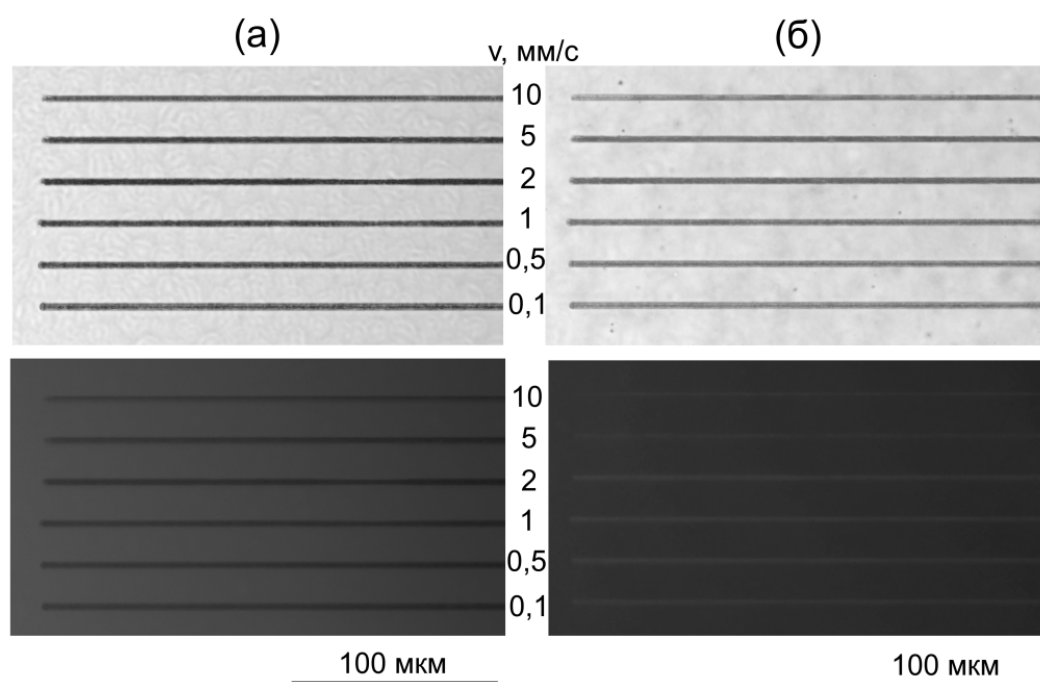


Рисунок 3.19 – Оптические микрофотографии треков, записанных при энергии импульсов 200 нДж и различных скоростях сканирования v : а) – в НПС без висмута; б) – НПС, содержащем висмут в режиме проходящего света (сверху) и регистрации люминесценции (снизу)

На рисунке 3.20 (а) представлены зависимости интенсивности люминесценции треков от параметров лазерной записи. Анализ этих зависимостей позволил установить, во-первых, тенденцию к росту интенсивности сигнала люминесценции при увеличении энергии записываемых импульсов. Во-вторых, кривые зависимости интенсивности сигнала люминесценции треков от скорости сканирования демонстрируют максимум при скоростях 0,5-1 мм/с, что является косвенным свидетельством непосредственной связи процессов лазерного наноструктурирования НПС с образованием активных центров висмута.

При низкой плотности лазерных импульсов образуется полость, на стенках которой могут осаждаться активные центры висмута. С увеличением числа импульсов на пятно сфокусированного лазерного пучка, концентрация активных центров возрастает до определенного момента, пока процесс

образования нанорешетки не начинает конкурировать с процессом формирования люминесцирующих центров висмута.

Ранее было показано, что с помощью увеличения времени пропитки НПС в растворе нитрата висмута можно добиваться более высокой концентрации висмута в нанопористой матрице [98]. Таким образом, можно предположить, что для достижения высоких значений отношения сигнала люминесценции в лазерно-модифицированной области к фоновому сигналу люминесценции требуется оптимизация условий импрегнирования НПС. На рисунке 3.20 (б) приведены спектры люминесценции для образца, полученного после импрегнирования висмутом в течение 24 ч, и лазерно-индуцированной в нем точечной структуры.

Согласно спектрам люминесценции, оранжевая полоса люминесценции с пиком в области 610-620 нм проявляется в НПС, допированном висмутом, не подвергшемся лазерной обработке. Как правило, появление данной полосы люминесценции объясняли присутствием ионов Bi^{2+} [98, 99, 100], однако в более поздних статьях уточняется, что оранжевая люминесценция возникает из-за формирования димеров ионов Bi^{2+} или комплекса из иона Bi^{2+} и кислородной вакансии [101]. Лазерная обработка НПС с висмутом (рисунок 3.20 б) приводит к усилению люминесценции более чем в 11 раз.

Записанные лазерным пучком треки были исследованы методом количественной фазовой микроскопии для оценки возможности увеличения изменения фазы за счет импрегнирования НПС висмутом. На рисунке 3.21 изображены зависимости максимального изменения фазы проходящего света $\Delta\Phi$ в треках от скорости сканирования при энергиях импульсов 100 нДж и 200 нДж.

Установлено, что при энергии 100 нДж значения максимального изменения фазы для образцов исходного и НПС с висмутом близки, и требуются более высокие энергии импульсов для детектирования заметной разницы в $\Delta\Phi$, которая проявляется при энергии импульсов 200 нДж.

Вероятно, высокие энергии импульсов необходимы для формирования большего числа центров висмута и активации процессов их диффузии в случае формирования нанорешетки, учитывая низкую частоту следования импульсов в 10 кГц, которая реализует нетепловой режим лазерной обработки [102].

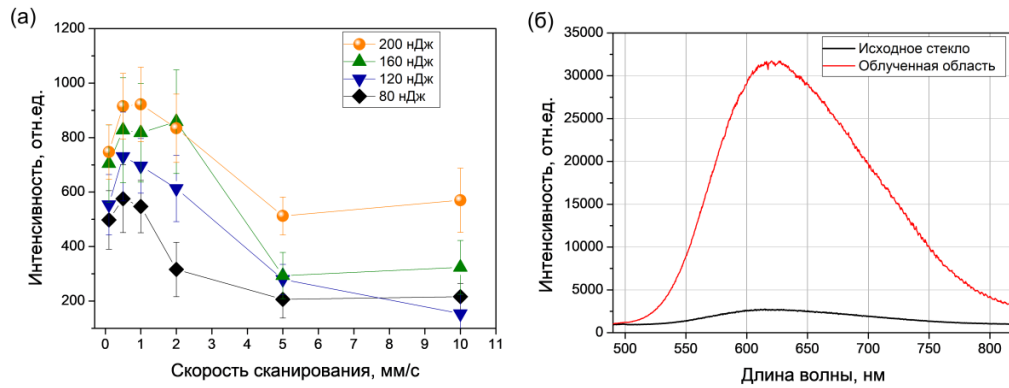


Рисунок 3.20 – Зависимости максимальной разницы между сигналом люминесценции трека и необлученным стеклом от скорости сканирования при различных энергиях импульсов (а). Спектры люминесценции необлученного стекла, пропитанного в растворе нитрата висмута в течение 24 ч, и лазерно-индуцированной точечной структуры, записанной 10 импульсами при энергии импульсов 200 нДж (б)

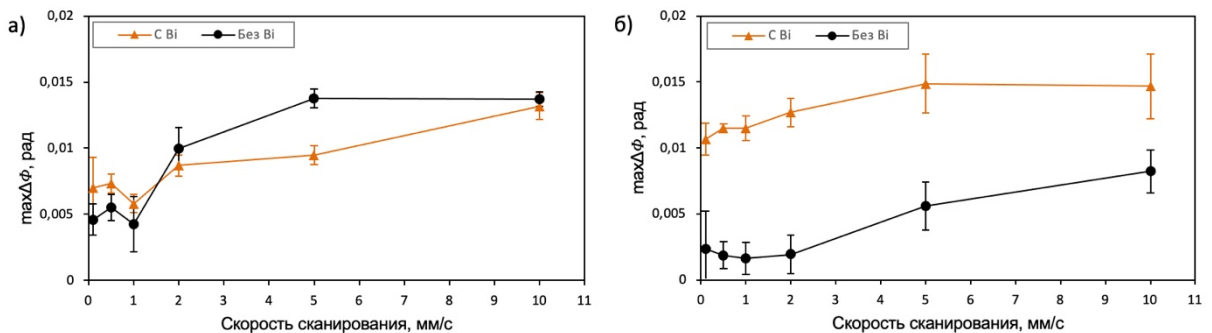


Рисунок 3.21 – Зависимости максимального изменения фазы в треках от скорости сканирования для энергий импульсов: а – 100 нДж; б – 200 нДж

С целью демонстрации возможности создания люминесцирующих волноводов внутри НПС, легированного ионами висмута и консолидированного при температуре 800°C в течение 1 часа в потоке аргона, были сформированы серии треков с варьированием параметров ФС лазерного излучения. Энергия импульсов изменялась от 300 до 1000 нДж с шагом 100

нДж, а скорость перемещения образца составляла 0,01; 0,05; 0,10; 0,50; 1 и 2 мм/с. Импрегнация проводилась с использованием 0,25 М раствора нитрата висмута.

На рисунке 3.22 (а) представлена тепловая карта, отражающая зависимость изменения оптической разности хода ($\Delta\phi$) от энергии импульса и скорости сканирования. Установлено, что во всех исследованных режимах формируются треки с положительным $\Delta\phi$. С увеличением энергии импульса и числа импульсов на пятно фокусировки лазерного пучка наблюдается рост $\Delta\phi$. При энергии импульсов ниже 400 нДж $\Delta\phi$ становится недостаточным для уверенной регистрации.

На рисунке 3.22 (б) приведена тепловая карта зависимости интенсивности люминесценции записанных треков от энергии импульса и скорости сканирования. Наличие свечения в области треков и его отсутствие вне зоны воздействия свидетельствуют об изменении валентного состояния висмута. Люминесценция фиксируется уже при энергии 300 нДж, что ниже порога заметного изменения показателя преломления.

Это указывает на то, что изменение зарядового состояния ионов висмута происходит при меньшей поглощённой дозе по сравнению с уплотнением стеклянной матрицы. С ростом энергии импульса интенсивность люминесценции возрастает практически линейно, тогда как при снижении скорости сканирования ниже 0,1 мм/с дальнейшего усиления свечения не происходит.

На основе полученных данных выбраны оптимальные режимы для записи волноводов: энергия импульса 1 мкДж, скорость сканирования 10 и 25 мкм/с. Выбор обусловлен необходимостью достижения максимальных значений интенсивности люминесценции и $\Delta\phi$, что способствует снижению потерь при распространении излучения и упрощению ввода накачки.

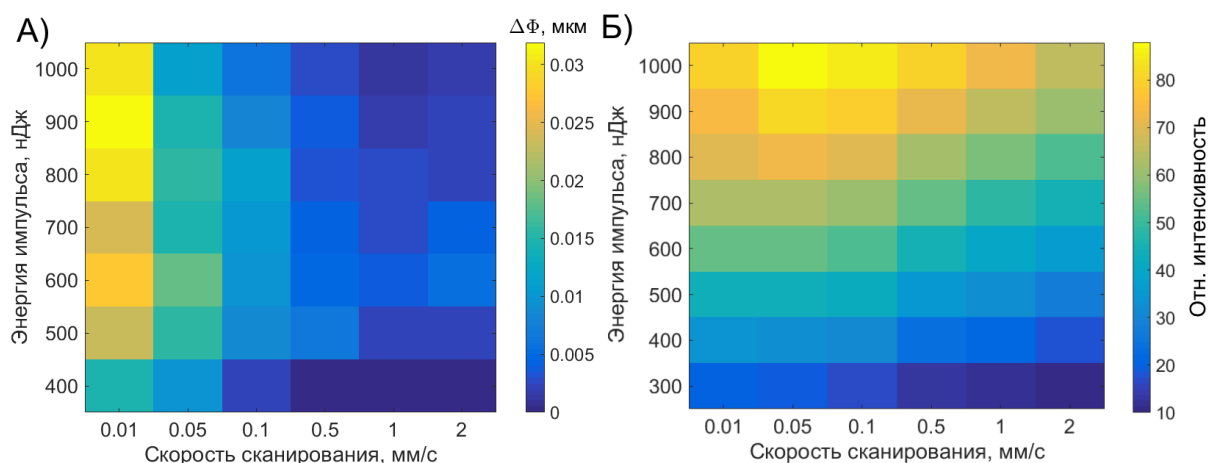


Рисунок 3.22 — Тепловые карты зависимостей: а) $\Delta\phi$ от энергии импульса и скорости сканирования; б) относительной интенсивности люминесценции от энергии импульса и скорости сканирования

Волноводы по этим режимам были сформированы в образцах, пропитанных 0,1 М (НПС01), 0,25 М (НПС025) и 0,5 М (НПС05) растворами нитрата висмута. На рисунке 3.23 представлены микрофотографии торцов полученных волноводов. Ширина одиночного трека составляет около 1,5 μm . Дополнительно были созданы волноводы в виде шести параллельных треков с шагом 3 и 2 μm (рисунок 3.23 в).

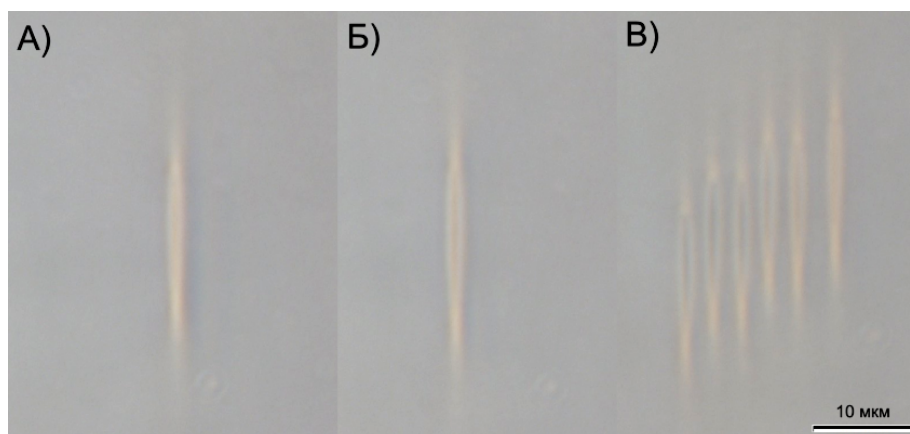


Рисунок 3.23 – Оптические микрофотографии торцов волноводов: а) 1 $\mu\text{кДж}$, 25 $\mu\text{м/с}$; б) 1 $\mu\text{кДж}$, 10 $\mu\text{м/с}$; в) 6 параллельных треков с шагом 3 $\mu\text{м}$, 1 $\mu\text{кДж}$, 25 $\mu\text{м/с}$

На микрофотографиях видно изменение окраски в области треков, что может указывать на изменение валентности висмута. Величина Δn для

сформированных структур варьировалась от 0,0015 до 0,0020, причём максимальное значение достигалось в многотрековых волноводах.

На рисунке 3.24 (а) представлены спектры люминесценции на выходе из волнопроводов, сформированных в образце НПС025. Зарегистрирована широкая полоса в диапазоне 1200–1500 нм с полушириной около 150 нм, характерная для висмутовых центров, связанных с кремнием. Данное свечение обусловлено электронным переходом ${}^3P_1 \rightarrow {}^3P_0$ в ионах Bi^+ [53].

В одиночных волноводах интенсивность люминесценции возрастает с уменьшением скорости сканирования, однако при увеличении скорости наблюдается рост относительной интенсивности. Это может быть связано с формированием большего числа восстановленных ионов висмута, избегающих термического разрушения в центральной зоне трека.

Данное предположение подтверждается микрофотографиями: при меньших скоростях наблюдается потемнение в центре, что указывает на возможное разрушение активных центров. Для многотрековых структур интенсивность люминесценции более чем вдвое превышает значения для одиночных волнопроводов, что обусловлено суммированием сигналов от отдельных треков с высокой концентрацией активных ионов.

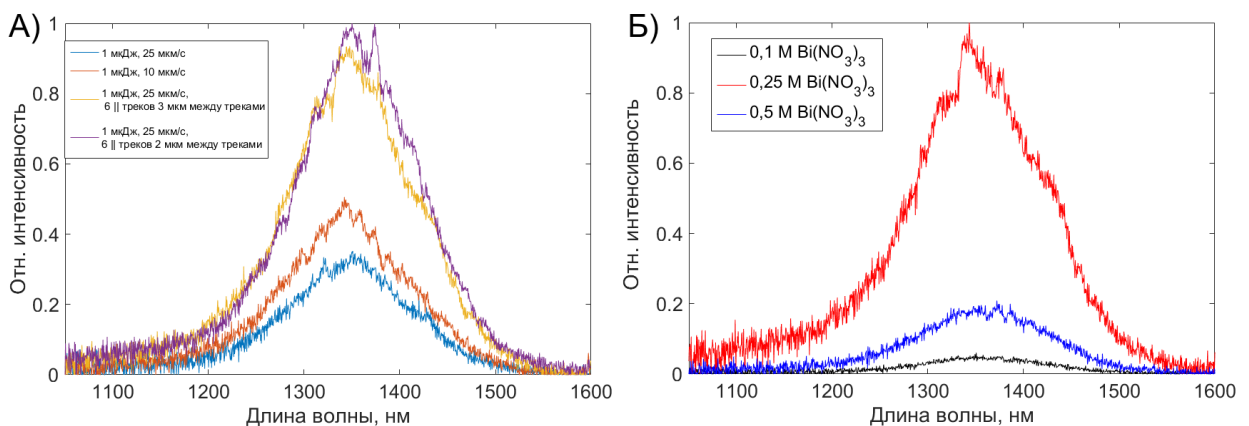


Рисунок 3.24 – Спектры люминесценции волнопроводов: а) сформированных в образце НПС025; б) в образцах НПС01, НПС025 и НПС05 (режим записи: 1 мкДж, 25 мкм/с, 6 параллельных треков с шагом 3 мкм)

С целью сравнительного анализа влияния концентрации пропиточного раствора на люминесцентные свойства выбраны многотрековые волноводы, записанные при энергии 1 мкДж и скорости 25 мкм/с с шагом 3 мкм. Наибольшая интенсивность люминесценции зафиксирована в образце НПС025, наименьшая – в НПС01 (рисунок 3.24 б). Повышение концентрации до 0,5 М не привело к росту сигнала, что может объясняться концентрационным тушением либо повышенным рассеянием света в образце НПС05.

Таким образом, продемонстрирован подход к формированию активных волноводов в объёме спечённого НПС, легированного висмутом. Методика включает пропитку пористой матрицы раствором нитрата висмута с последующим спеканием и лазерным модифицированием, что позволяет контролируемо создавать волноводные каналы с заданными свойствами. Исследовано влияние режимов лазерной записи на люминесцентные и оптические характеристики структур.

При накачке на длине волны 808 нм зарегистрирована широкая полоса люминесценции в диапазоне 1200–1500 нм, связанная с переходами ${}^3P_1 \rightarrow {}^3P_0$ в ионах Bi^{3+} . Впервые проведено сравнение образцов с различной концентрацией висмута: максимальная интенсивность люминесценции достигнута при использовании 0,25 М раствора. Переход от одиночных волноводов к многотрековым позволяет увеличить интенсивность люминесценции более чем в два раза за счёт накопления вкладов от отдельных каналов.

Кроме того, показано, что пропитывание НПС раствором нитрата висмута приводит к возникновению оранжевой полосы люминесценции при возбуждении на 488 нм, которая усиливается в сформированных треках. Было показано, что повышение энергии лазерных импульсов до 200 нДж позволяет увеличить изменение фазы у треков, записанных в функциональных материалах, импрегнированных висмутом, по сравнению с треками, записанными без допанта.

3.2.3. Синтез и лазерное модифицирование пористых функциональных материалов, импрегнированных серебром

С целью демонстрации возможности кодирования информации в интенсивности люминесценции и параметрах двулучепреломления, были использованы образцы НПС-520. Дальнейшее импрегнирование полученных заготовок подробно описано в главе 2.2.1.6. Настройка и юстировка лазерной установки для модифицирования полученного пористого функционального материала повторяет эксперимент, описанный в главе 3.1.3.

Запись вокселей производилась при изменении количества ФС лазерных импульсов и их энергии (рисунок 3.25). Как и ожидалось, один лазерный импульс не привел к формированию структуры, обладающей двулучепреломлением формы в получаемых функциональных материалах, поскольку известно, что под действием одного импульса в НПС возникает только изотропная полость [103]. В то же время даже воксел, записанный одним лазерным импульсом с энергией 80 нДж, вызывал заметный отклик люминесценции. Интенсивность люминесценции можно регулировать путем настройки энергии записывающих лазерных импульсов (рисунок 3.26 а).

На рисунке 3.25 показано, что при умеренной энергии импульса до 160 нДж и количестве импульсов в диапазоне 2-10, записанные лазером воксели едва видны на светлопольном изображении оптической микроскопии, но могут быть четко зарегистрированы, благодаря их люминесценции и двулучепреломлению. Медленная ось двулучепреломления вокселей строго зависит от плоскости поляризации лазерного луча и всегда перпендикулярна ей. Это указывает на образование эллиптической субмикронной полости [103] или нанорешетки [75].

При фиксированной энергии импульса, чем больше число импульсов, тем выше ОРХ вокселей (рисунок 3.26 б). Тем не менее, энергия импульса более 160 нДж приводит к заметному снижению ОРХ, вероятно, из-за возникающего накопления тепла, которое может вызывать плавление анизотропной структуры.

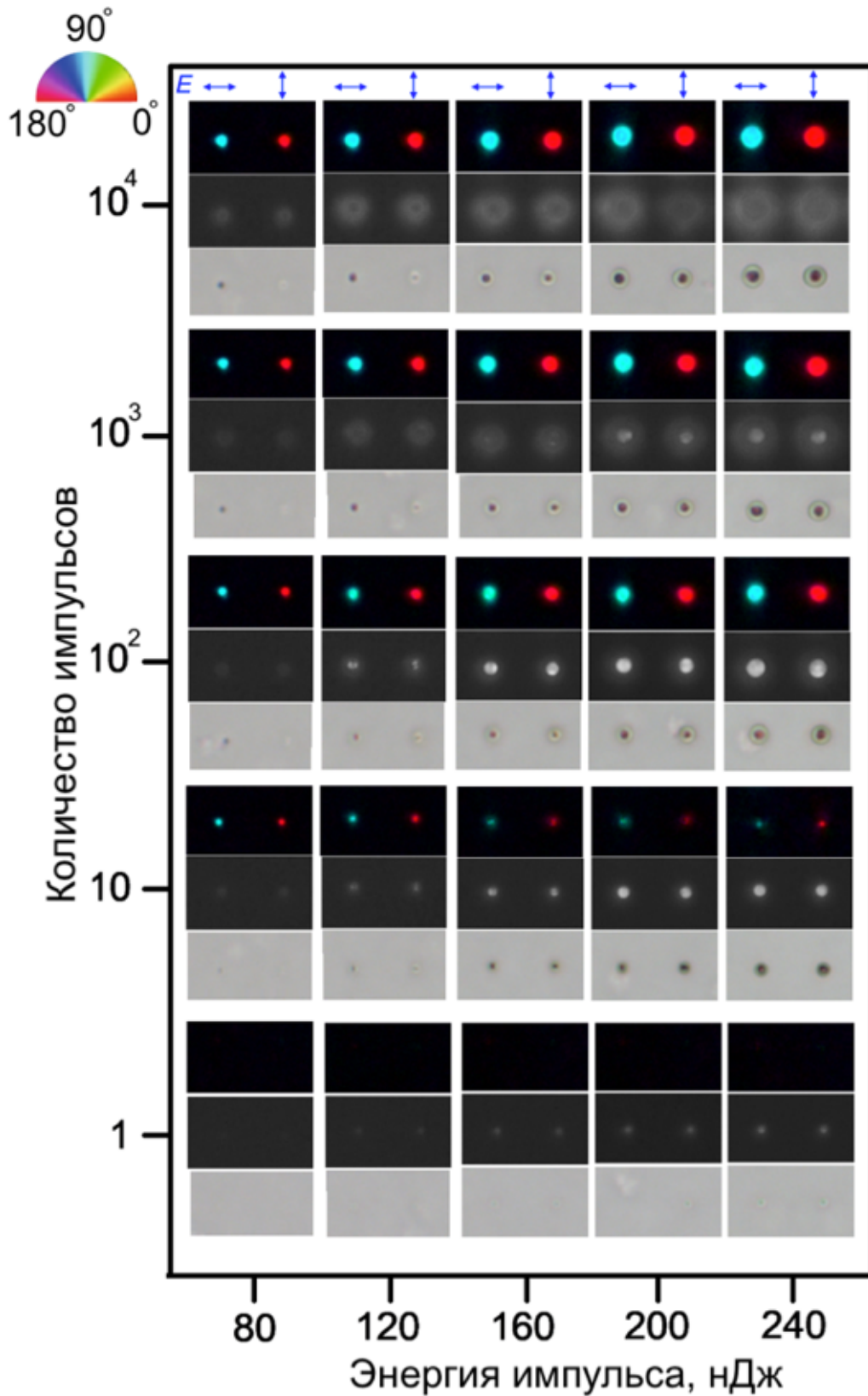


Рисунок 3.25 – Оптические микрофотографии в светлом поле (нижние ряды), люминесценции (средние ряды) и псевдоцветные карты ориентации медленной оси (верхние ряды), записанных при различной энергии импульса и количестве импульсов

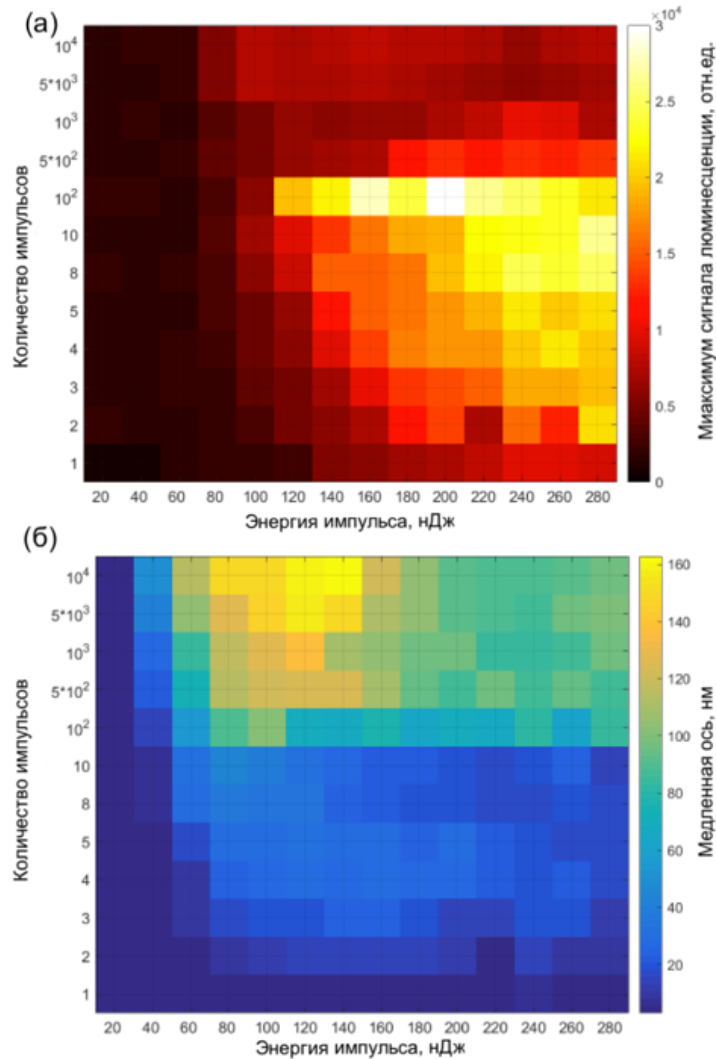


Рисунок 3.26 – Псевдоцветовые диаграммы максимального сигнала люминесценции (а) и медленной оси (б) лазерной записи вокселей в зависимости от энергии импульса и количества импульсов

В противоположность ОРХ, интенсивность люминесценции растет с увеличением энергии импульса до достижения плато. Однако влияние количества импульсов на люминесценцию оказывается более сложным, так как при 1000 импульсах наблюдается резкое падение максимальной интенсивности люминесценции, зарегистрированной для вокселей, по сравнению с эффектом 100 импульсов (рисунок 3.26 а).

Это сопровождается размытием краев вокселей и значительным увеличением их диаметра при появлении явной зоны лазерного расплавления вокруг центра модифицированной области. Спектры люминесценции

записанных лазером вокселей, представленные на рисунке 3.27, типичны для нанокластеров Ag_3 . Желтая окраска центра модифицированной области может быть объяснена плазмонным резонансом увеличенных нанокластеров серебра, превращающихся в наночастицы [104].

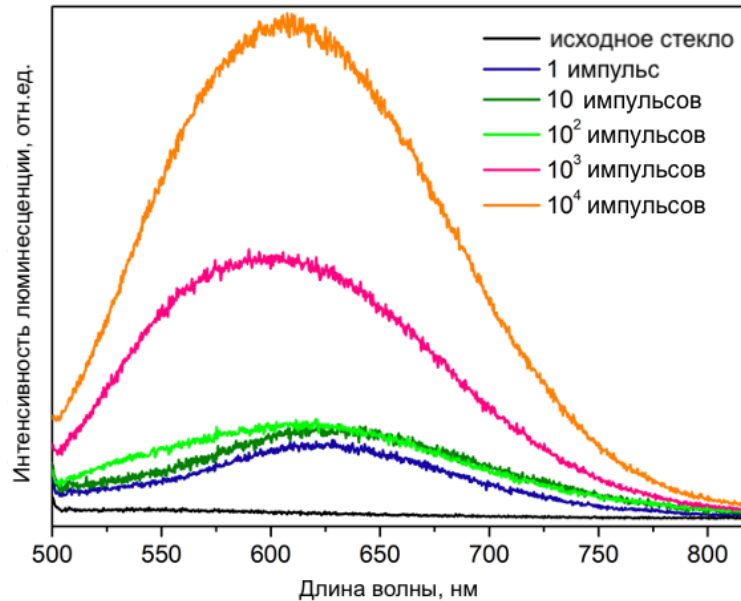


Рисунок 3.27 – Спектры фотолюминесценции исходного стекла и вокселей длина волны возбуждения 488 нм

Стоит отметить, что существует достаточно широкий диапазон настройки условий лазерного воздействия, обеспечивающего лазерную запись вокселей субмикронного размера, имеющих сильный сигнал люминесценции, обусловленной осаждением нанокластеров серебра, как в сочетании с формированием поляризационно-управляемого двулучепреломления, так и без него (рисунок 3.26). Кроме того, отсутствие люминесценции в необработанном стекле повышает чувствительность сигнала от лазерно-модифицированной области (рисунок 3.11).

Учитывая возможность образования как люминесцирующих, так и двулучепреломляющих вокселей, был разработан новый метод кодирования информации, который позволил одновременно записывать два независимых массива данных: один, закодированный в люминесценции, и другой, закодированный в двулучепреломлении.

В качестве демонстрации одновременного использования параметров люминесценции и двулучепреломления были написаны три слоя вокселей, содержащих текстовую информацию (рисунок 3.28), с межслойным расстоянием 15 мкм. Часть каждого слоя, записанная одним лазерным импульсом 140 нДж, содержит только люминесцирующие модифицированные области, в то время как часть слоя, записанная тремя или десятью импульсами с энергией 100 нДж, содержит воксели, которые являются одновременно люминесцирующими и двулучепреломляющими.

Таким образом, люминесцентные воксели несут 1 бит информации, в то время как 3 параллельных бита информации закодированы в параметрах двулучепреломления, включая 2 бита, закодированные в ориентации медленной оси двулучепреломления и 1 бит, закодированный в ОРХ. Последний контролировался количеством импульсов записи. Минимальное расстояние между вокселями было выбрано равным 1,4 мкм, что обеспечивает надежное считывание параметров двулучепреломления [105].

На рисунке 3.28 представлены светлопольные и люминесцентные изображения, а также псевдоцветовые карты ориентации медленной оси и ОРХ, снятые для трех информационных слоев. Он также включает соответствующие полярные диаграммы и ОРХ считываемых вокселей. Изображения на рисунке 3.28 (а) показывают, что двулучепреломляющие полости имеют больший контраст, чем просто люминесцирующие воксели из-за большего изменения показателя преломления.

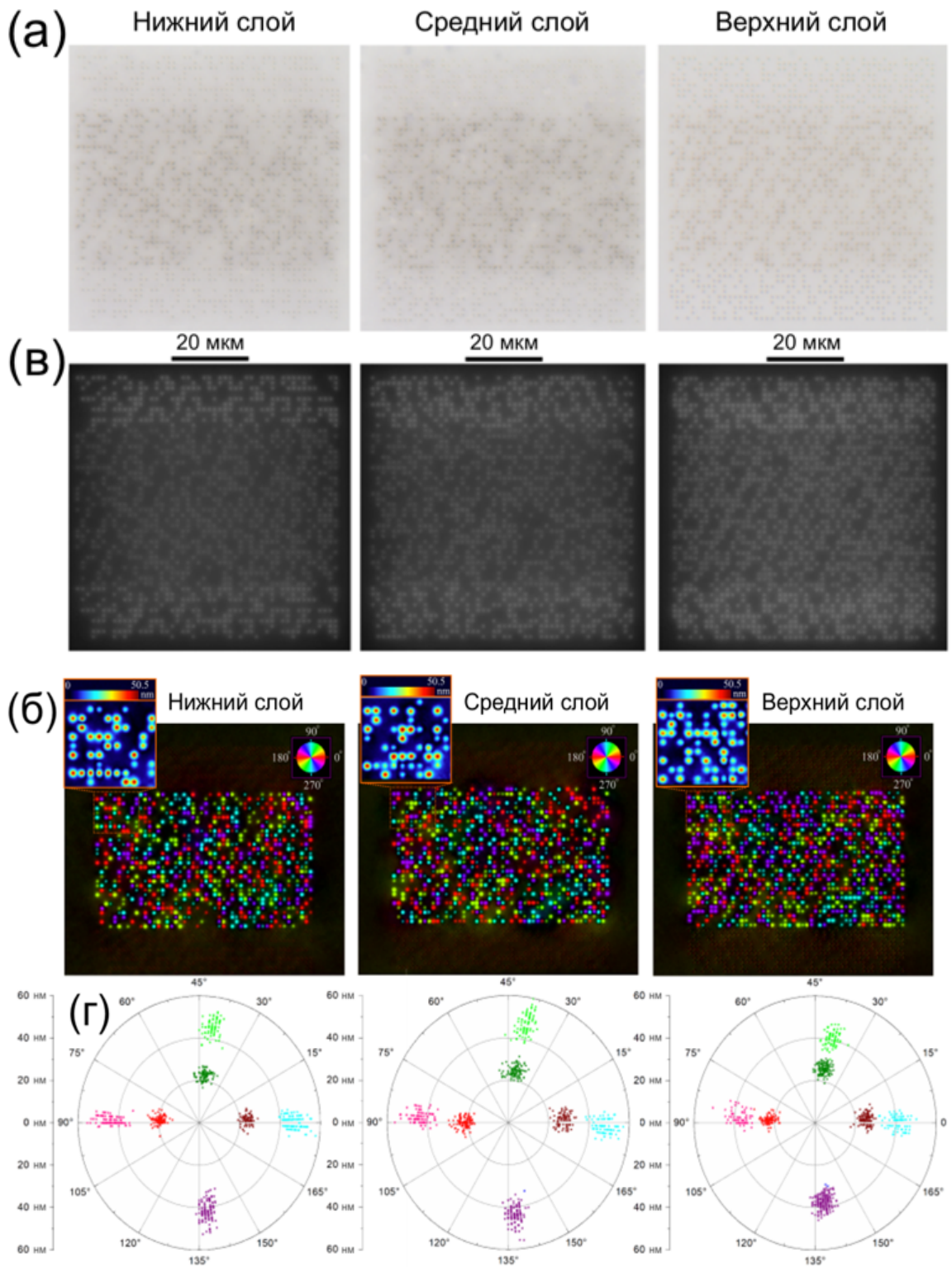


Рисунок 3.28 – Оптические изображения светлого поля (а), псевдоцветовые карты ориентации медленной оси и уровня оптического разности хода лучей (на вставках) (б) трех информационных слоев, люминесцентные изображения (в) и полярная диаграмма ориентации медленной оси и уровня оптического разности хода лучей считываемых вокселей (г)

Это проявляется и в более сильном рассеянии света, которое влияет на интенсивность возбуждающего света и люминесценции только люминесцирующих или одновременно люминесцирующих и двулучепреломляющих частей информационных слоев. Возможно предположить, что устранить заметную разницу в сигналах люминесценции между вокселями можно путем дальнейшей оптимизации условий лазерной записи, например, используя меньшую энергию одиночного импульса для записи наноструктуры с меньшей интенсивностью люминесценции.

Таким образом, предлагаемый подход к записи данных позволяет использовать различные уровни кодирования: три пространственных измерения (XYZ), интенсивность люминесценции, ориентация медленной оси и величина ОРХ. Этот подход имеет преимущество в возможности быстрого переключения между сверхвысокой скоростью записи данных в люминесценции путем одноимпульсной записи и сверхвысокой плотностью записи, обеспечиваемой лазерной записью дополнительных битов данных в двулучепреломляющих свойствах вокселов.

Тест на считывание данных (рисунок 3.28 б, г) показал 100% точность считывания для люминесцентных наноструктур и 99,86% точность для информации, закодированной в двулучепреломлении вокселов (все 9 битов ошибок из записанных 6462 битов были закодированы в уровне ОРХ).

Высокая общая точность считывания данных подтверждает, что размер, записываемых лазером вокселов и межслойное расстояние могут быть оптимизированы для увеличения плотности записи, особенно с помощью фокусирующей оптики с большей числовой апертурой или лазерных импульсов с меньшей длиной волны. Кроме того, для кодирования данных может быть использовано большее количество углов медленных осей вокселов. Все это дает направление для будущего улучшения плотности записи данных. Однако предлагаемый подход имеет и недостатки.

Первой проблемой является то, что полученная пористая матрица способна реагировать с атмосферой, что с течением времени может приводить

к снижению светопропускания, уровня люминесценции записанных вокселей, что приведет к повышению количества ошибок при считывании информации вплоть до утраты данных.

Перспективным решением данной проблемы является применение метода спекания, описанного в главе 3.1.2. При этом результаты исследования термостабильности полученных матриц показали полное удаление информации в интенсивности спектра люминесценции при температуре 300 °С, что указывает на их низкий уровень термостабильности относительно вокселей, записанных в кварцевом стекле. Однако это качество может быть использовано с целью удаления информации, закодированной в интенсивности люминесценции для дальнейшей перезаписи. Существенно, что требуемая температура почти в четыре раза ниже температуры разрушения структур в кварцевом стекле, что делает инженерную реализацию такого перезаписываемого носителя значительно более простой и доступной.

Таким образом, продемонстрирована сверхбыстрая лазерная запись люминесцирующих и двулучепреломляющих вокселей в объеме НПС, импрегнированных ионами серебра. Информация может быть закодирована как в люминесценции, так и в двулучепреломлении вокселей субмикронного размера со 100% и 99,86% точностью считывания, соответственно. Этот новый метод кодирования информации позволяет надежно шифровать данные и открывает путь к развитию передовых оптических систем хранения данных.

Однако формируемые данным методом люминесцирующие воксели обладают низкой термостабильностью, а информация, записанная в сигнале люминесценции и параметрах двулучепреломления, не может быть записана в одном и том же вокселе. При этом пористая матрица обладает меньшей механической прочностью в сравнении с носителями из кварцевого стекла. Для преодоления данных недостатков было решено использовать в качестве активатора люминесценции ионы самария.

3.2.4. Синтез и лазерное модифицирование консолидированных функциональных материалов, синтезированных на основе нанопористого стекла, импрегнированного самарием

С целью демонстрации возможности независимого кодирования информации как в сигнале люминесценции, так и параметрах двулучепреломления, были использованы образцы НПС-520, импрегнированные самарием.

Изначально были записаны два массива структур с различным числом и энергией импульсов на частоте следования импульсов: 5 кГц (рисунок 3.29 а) и 200 кГц (рисунок 3.29 б). Согласно полученным данным, увеличение частоты следования практически не влияет на порог энергии и число импульсов, требуемых для получения нанорешетки в объеме кварцеидного стекла, полученного из НПС, допированного ионами самария. При этом для формирования поляризационно-контролируемого двулучепреломления требуется несколько сотен импульсов, что косвенно подтверждает факт полного спекания пор.

При измерении уровня ОРХ двулучепреломления для всех точек было обнаружено, что уровень ОРХ при 500 импульсах в области 40-120 нДж энергии не опускается ниже 6 нм. Увеличение числа импульсов до 1000 позволяет получить уровень ОРХ не ниже 8 нм даже при 20 нДж, при этом достигая 27 нм с энергией 120 нДж.

Запись информации в параметрах двулучепреломления полностью аналогична записи в кварцевом стекле и требует сотен импульсов, что снижает скорость записи. Аналогично кварцевому и пористому стеклу, в объеме кварцеидного возможно тонко управлять уровнем ОРХ двулучепреломления модифицированных наноструктур за счет количества или энергии импульсов.

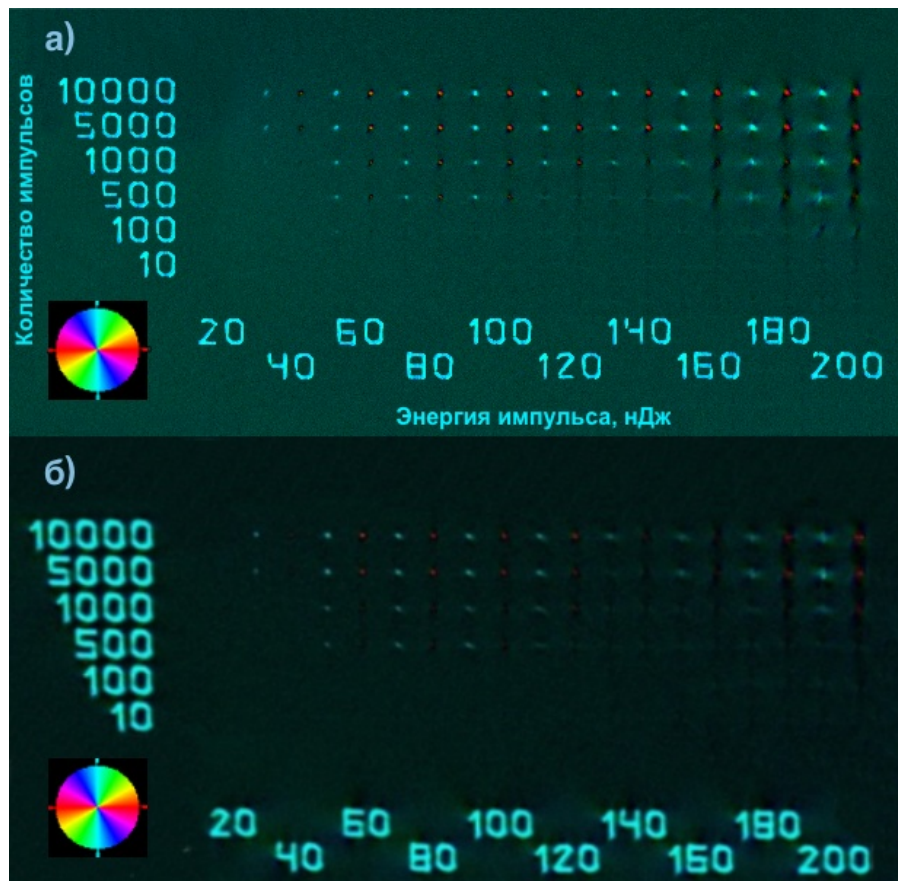


Рисунок 3.29 – Псевдоцветовые карты ориентации медленной оси двулучепреломления структур, записанных при частоте следования импульсов 5 (а) и 200 кГц (б) при различном числе и энергии импульсов

Стоит отметить, что работа Леи Ю. и др. [86], направленная на изучение возможности снижения количества импульсов, требуемых для создания двулучепреломляющих наноструктур в объеме кварцевого стекла, доказала возможность формирования наноструктур под действием десяти ФС лазерных импульсов, энергия первых двух импульсов которых имеет высокую интенсивность, а затем следуют импульсы, энергия которых в 4 раза меньше.

Так как получаемое нами функциональное НПС является кварцоидным стеклом, которое по своей структуре и свойствам практически не отличается от кварцевого стекла, можно с уверенностью сказать, что проблема длительной записи информации вследствие большого числа импульсов, требуемых для формирования двулучепреломляющих микроструктур, имеет решение, описанное в работе Лея Ю. и др. [86].

Помимо этого, было обнаружено, что после импрегнирования и спекания в любой точке стекла, даже не подвергшейся дополнительной обработке ФС импульсами, при накачке аргоновым лазером на длине волны 488 нм детектировался сигнал люминесценции с полосами на длинах волн, соответствующих люминесценции ионов самария Sm^{3+} (рисунок 3.30 а). Всего один лазерный импульс позволяет получить модифицированную область, которую нельзя детектировать в параметрах двулучепреломления, однако можно зафиксировать по изменению в интенсивности люминесценции (рисунок 3.30 б). Этот эффект возможно использовать в одноимпульсной записи информации.

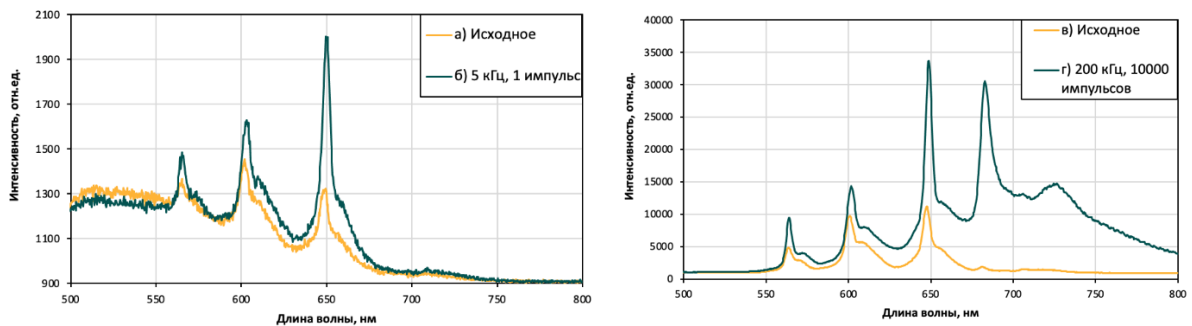


Рисунок 3.30 – Спектры люминесценции вокселей в объеме стекла, пропитанного в 0,75М растворе нитрата самария, до (а) и после лазерной обработки при 5 кГц 1 импульсе (б); до (в) и после лазерной обработки при 200 кГц 10000 импульсах (г). Энергия каждого импульса 200 нДж

Также было обнаружено, что при излучении 500 и более импульсов на точку проявляется пик люминесценции в области 690 нм (рисунок 3.30 в), который согласно работе [66], соответствует ионам самария Sm^{2+} . Таким образом, увеличение количества импульсов будет способствовать восстановлению ионов Sm^{3+} в Sm^{2+} . При этом увеличение частоты следования импульсов благоприятно сказывается на процессе восстановления ионов самария. Стоит отметить, что уровень ОРХ вокселей зависит от длительности импульсов, чем больше длительность, тем меньше ОРХ. В то же время длительность импульса практически не влияет на возможность

восстановления ионов самария, то есть на интенсивность люминесценции ионов Sm^{2+} , которые содержит воксел. Это обеспечивает разделение при записи 2 битов информации, закодированных в ОРХ и люминесценцию.

С целью демонстрации возможности параллельного кодирования информации в сигнале люминесценции и параметрах двулучепреломления был записан массив из 16 на 16 вокселей с различной энергией, длительностью и количеством импульсов на точку (рисунок 3.31 а). Для записи массива использовался оптимизированный режим лазерной экспозиции. Энергия импульсов составляла 120 нДж, количество и длительность лазерных импульсов были выбраны в ряду соответственно: 70 и 180 фс, 2000 и 180 фс, 6000 и 600 фс, 20000 и 180 фс.

На рисунке 3.31 (в, г) продемонстрированы результаты считывания информации, которые подтверждают хорошую разделимость сигналов для вокселей с различной ориентацией медленной оси и ОРХ, что позволяет надежно считывать информацию и в перспективе позволит увеличить плотность записываемой информации за счет ориентации медленной оси.

В ходе декодирования информации из сигнала люминесценции для присвоения вокселу значения 0 или 1, в каждом вокселе анализировалось максимальное значение интенсивности люминесценции пиков, соответствующих ионам Sm^{3+} и Sm^{2+} . Для Sm^{3+} использовали пик, лежащий в интервале $645\text{-}655\text{ см}^{-1}$, а для Sm^{2+} – пик $675\text{-}685\text{ см}^{-1}$. После нахождения максимального значения интенсивности люминесценции вычисляли отношение максимумов Sm^{2+} и Sm^{3+} . В результате было построено распределение найденного отношения по всем вокселям (рисунок 3.32), из которого видно, что выбранный параметр позволяет уверенно разделить воксели в две группы и присвоить каждому значение 0 или 1.

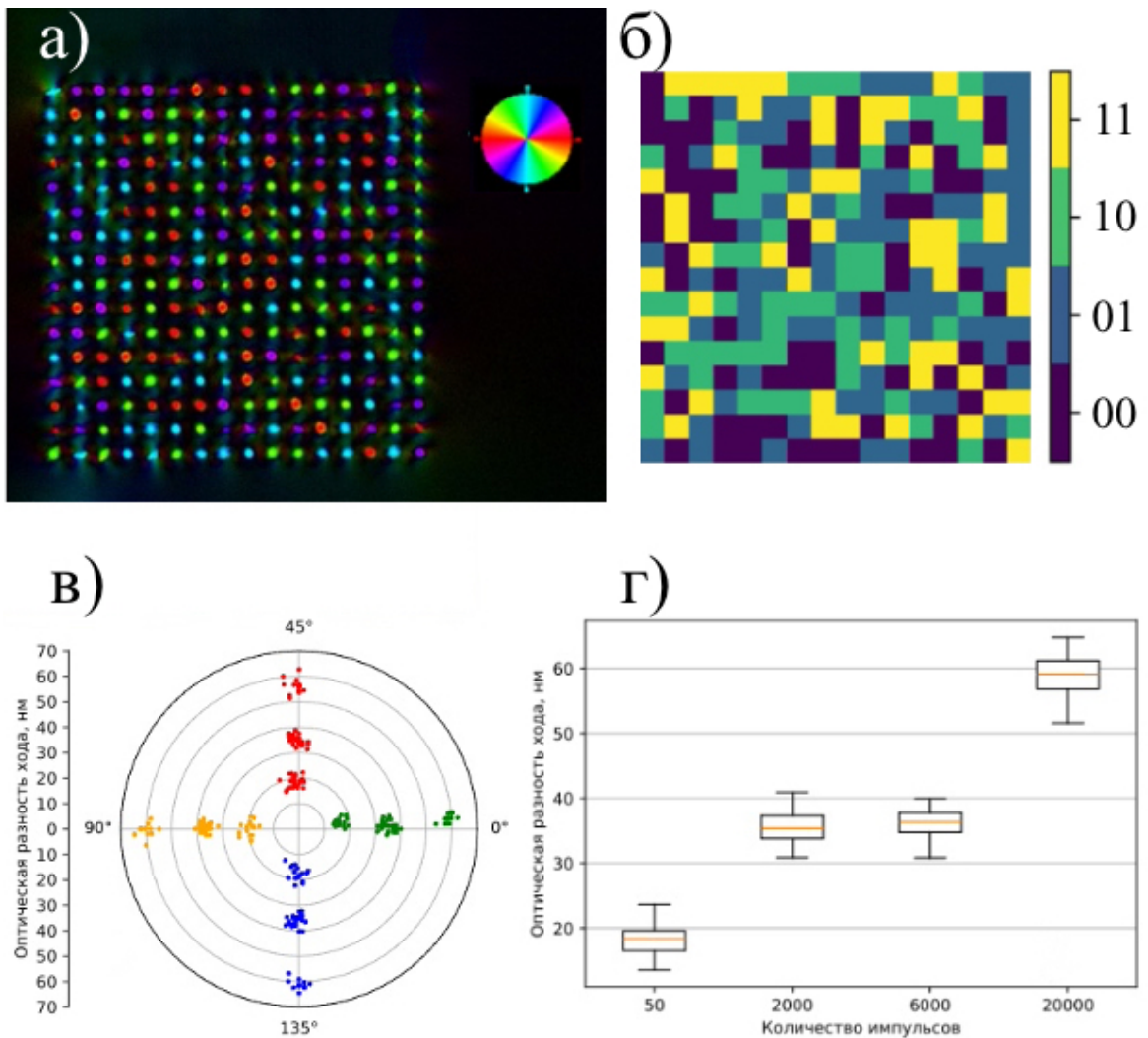


Рисунок 3.31 – Псевдоцветовые карты ориентации медленной оси двулучепреломления для кластера (а). Карта исходного кодирования информации в параметрах двулучепреломления (б). Полярная диаграмма ориентации медленной оси и уровня оптической разности хода лучей считываемых вокселей (в). Диаграмма размаха максимальной оптической разности хода лучей в вокселе в зависимости от режима записи (г)

Таким образом, подтверждена надежность кодирования как в параметрах двулучепреломления (рисунок 3.31 а), так и в параметрах люминесценции (рисунок 3.33 а). В обоих случаях точность декодирования информации составляет 100%, что можно визуальнo наблюдать при сравнении микрофотографий записанных вокселей с исходной кодировкой (рисунки 3.31 б и 3.33 б).

В качестве проверки термостойкости люминесцирующих вокселей была проведена серия термообработок образцов с записанной информацией. Было обнаружено, что при термообработке образцов при температуре выше 100 °С возможен незначительный рост интенсивности люминесценции как модифицированной области, так и общей люминесценции объема стекла.

Подтверждено наличие люминесценции ионов Sm^{2+} даже после температурной обработки при 450 °С в течение 1 часа (рисунок 3.34 б), при этом температурная обработка в интервале температур до 350 °С не снижает интенсивность люминесценции ионов Sm^{3+} и Sm^{2+} . Полное исчезновение люминесценции ионов Sm^{2+} наступает при температуре 500 °С, при этом интенсивность люминесценции ионов Sm^{3+} не изменяется. Сравнивая полученный результат с данными работы [106], можно утверждать, что оценочный срок хранения данных, записанных в люминесценции ионов самария в объеме НПС, составляет не менее 1000 лет.

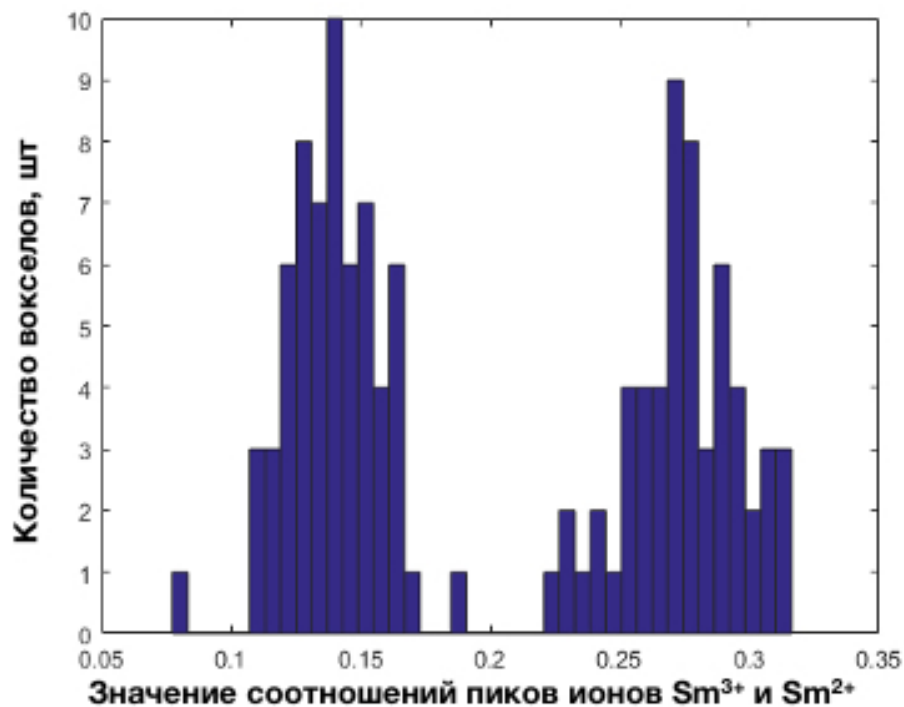


Рисунок 3.32 – Распределение отношения интенсивности пиков, соответствующих ионам Sm^{3+} и Sm^{2+} по всем вокселям

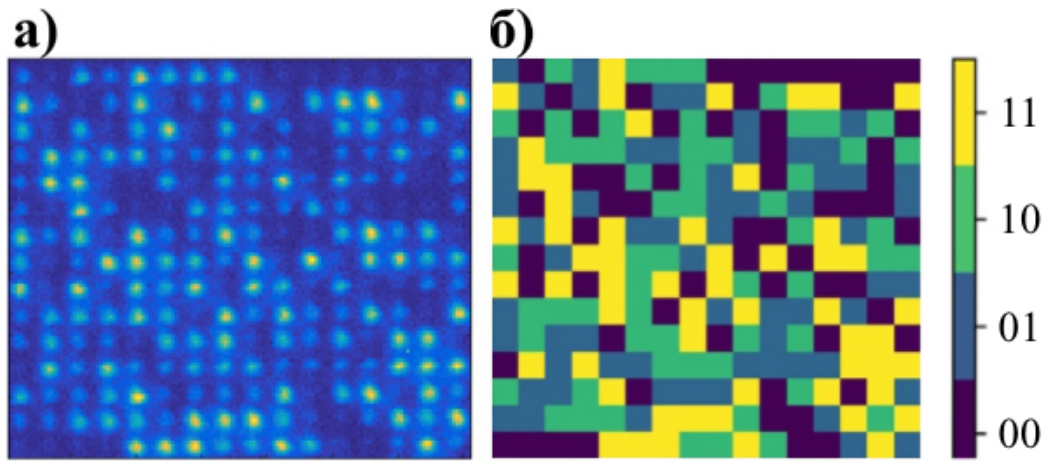


Рисунок 3.33 – Псевдоцветовые диаграммы максимального сигнала люминесценции массива 16 на 16 вокселей с различной интенсивностью в зависимости от количества импульсов (а), карта исходного кодирования информации (б)

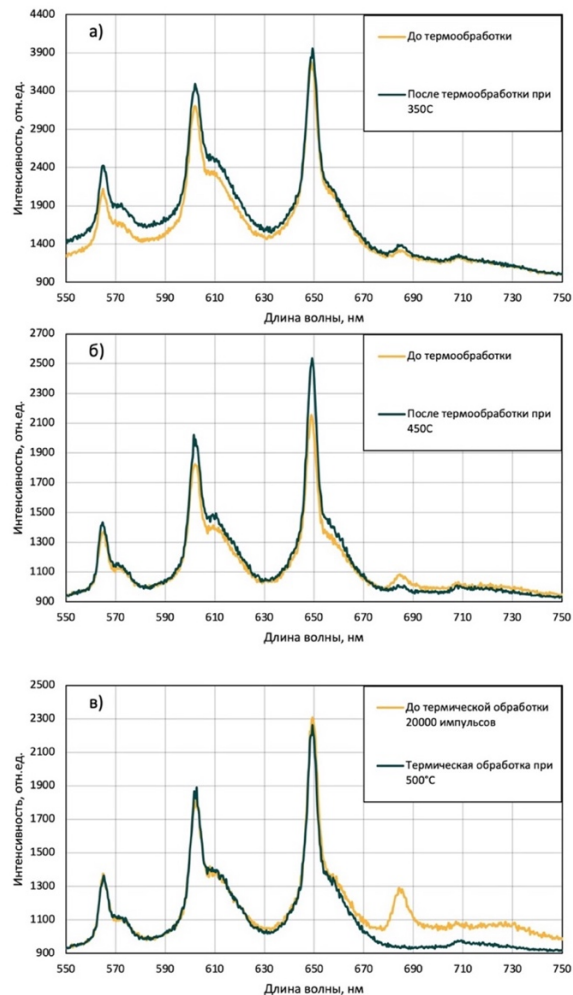


Рисунок 3.34 – Спектры люминесценции вокселей в объеме стекла, пропитанного в 0,75М растворе нитрата самария, до и после термической обработки при температуре а) 350 °С; б) 450 °С и в) 500 °С в течение 1 ч

Таким образом, была продемонстрирована лазерная запись люминесцирующих и двулучепреломляющих вокселей в объеме функционального материала на основе НПС, импрегнированного ионами самария. Доказано, что информация может быть закодирована параллельно и независимо как в сигнале люминесценции, так и в двулучепреломлении вокселей субмикронного размера со 100% точностью считывания для обоих видов шифровки. Данный метод позволяет использовать уровни кодирования информации не только в параметрах двулучепреломления, но и в сигнале люминесценции.

Данный метод записи также позволяет записывать информацию в сигнале люминесценции при низком пороге энергии модифицирования, лишь одним импульсом. При этом разработанный материал обладает более высоким уровнем термостойкости в сравнении с НПС, допированным ионами серебра, продемонстрированным ранее. В то же время получаемая консолидированная структура позволяет гарантировать большую светопропускаемость, механическую и химическую стойкость и как следствие долговечность в сравнении с НПС.

Полученное стекло не только сохраняет ключевые преимущества кварцевого стекла – основного объекта исследований в области многобитной записи информации, кодируемой в параметрах двулучепреломления – но за счет допирования ионами самария обеспечивает дополнительное независимое кодирование информации в люминесцентном канале. Это увеличивает плотность записи информации на целое измерение в сигнале люминесценции и позволяет перейти от 5D к 6D оптическому носителю информации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования. Были оптимизированы технология синтеза НПС из стекла ДВ-1, в том числе крупногабаритных, и методы импрегнирования НПС люминесцирующими добавками. Установлена возможность перезаписи двулучепреломляющих структур и динамика их развития с увеличением количества лазерных импульсов. Показана перспективность импрегнирования НПС ионами серебра и самария для увеличения емкости оптических носителей за счет увеличения количества бит информации, записываемых в один воксел.

Выводы

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

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

3. Наиболее важным фактором, влияющим на возможность формирования двулучепреломляющих вокселей, является удельный объем пор, который изменяется со значительно большей скоростью в сравнении с

диаметром пор при консолидации порового пространства под действием температурной обработки. Уменьшение удельного объема пор приводит к снижению значений оптической разности хода лучей и сужению диапазона энергий ФС лазерных импульсов, в котором возможно формирование двулучепреломляющих вокселей.

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

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

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

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

возможность создания активных волноводных усилителей оптического сигнала.

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

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

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

НПС	НПС нанопористое стекло
РЗЭ	Редкоземельные элементы
РЗИ	Редкоземельные ионы
ФС	Фемтосекундный
ОРХ	Оптическая разность хода лучей
НФ	Нестойкая фаза
НБС	Натриевоборосиликатная система
МИП	Микропористое стекло
МАП	Макропористое стекло
КС	Кварцoidное (высококремнеземистое) стекло
БЭТ	Метод расчета удельной поверхности материалов по кривым адсорбции с помощью уравнения Брунауэра-Эммета-Тейлора
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kru J. Femtosecond-pulse visible laser processing of transparent materials / J. Kru [et al.] // *Applied Surface Science*. — 1996. — Vol. 96. — P. 430–438.
2. Shimotsuma Y. Nanomodification of glass using fs laser / Shimotsuma Y., Miura K., Hirao K. // *International Journal of Applied Glass Science*. — 2013. — Vol. 4, No. 3. — P. 182–191.
3. Fedotov S. S. Local formation of birefringent structures in alkali-silicate glass by femtosecond laser beam / Fedotov S. S. [et al.] // *Glass and Ceramics*. — 2017. — Vol. 74, No. 7–8. — P. 227–229.
4. Lotarev S. V. Laser writing of polarization-sensitive birefringence in sodium-borosilicate glass / Lotarev S. V. [et al.] // *Glass and Ceramics*. — 2019. — Vol. 76, No. 3–4. — P. 85–88.
5. Shimotsuma Y. Femtosecond-laser nanostructuring in glass / Shimotsuma Y. [et al.] // *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*. — 2014. — Vol. 9, No. 1. — P. 31–35.
6. Ahsan S. Femtosecond laser induced nanostructures in soda-lime glass / Ahsan S., Lee M. S. // *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*. — 2012. — Vol. 7, No. 2. — P. 177–180.
7. Fedotov S. S. Laser-induced cavities with a controllable shape in nanoporous glass / Fedotov S. S. [et al.] // *Optics Letters*. — 2020. — Vol. 45, No. 19. — P. 5424–5427.
8. Lei Y. Ultrafast laser nanostructuring in transparent materials for beam shaping and data storage / Lei Y. [et al.] // *Optical Materials Express*. — 2022. — Vol. 12, No. 9. — P. 3327–3355.
9. Qiu J. Three-dimensional optical memory using glasses as a recording medium through a multi-photon absorption process / Qiu J., Miura K., Hirao K. // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 1998. — Vol. 37, No. 4S. — P. 2263–2266.

10. Gao J. Rapid generation of birefringent nanostructures by spatially and energy manipulated femtosecond lasers for ultra-high speed 5D optical recording exceeding MB/s / Gao J. [et al.] // *Optics Express*. — 2024. — Vol. 32, No. 19. — P. 32879–32894.
11. Zhang J. Seemingly unlimited lifetime data storage in nanostructured glass / Zhang J. [et al.] // *Physical Review Letters*. — 2014. — Vol. 112, No. 3. — Art. No. 033901.
12. Fedotov S. S. 3-bit writing of information in nanoporous glass by a single sub-micro second burst of femtosecond pulses / Fedotov S. S. [et al.] // *Optics Letters*. — 2018. — Vol. 43, No. 4. — P. 851–854.
13. Сигаев В. Н. Фазовые превращения под воздействием фемтосекундных импульсов в ситалле системы $ZnO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ / Сигаев В. Н. [и др.] // *Стекло и керамика*. — 2023. — Т. 96, № 1. — С. 3–11. — DOI: 10.14489/glc.2023.01.pp.003-011.
14. Zhang J. 5D data storage by ultrafast laser nanostructuring in glass / Zhang J. [et al.] // *CLEO: Science and Innovations*. — Washington, D.C. : Optica Publishing Group, 2013. — Paper CTh5D.9.
15. Xie Q. Nanoscale investigations of femtosecond laser induced nanogratings in optical glasses / Xie Q. [et al.] // *Nanoscale Advances*. — 2024. — Vol. 6, No. 2. — P. 489–498.
16. Fedotov S. S. Fabrication of nanogratings and rewriting of birefringent structures in nanoporous glass / Fedotov S. S. [et al.] // *Inorganic Materials*. — 2023. — Vol. 59, No. 6. — P. 649–653.
17. Евстрапов А. А. Разработка оптического сенсорного элемента для микрофлюидных чипов на основе натриевоборосиликатного пористого стекла / Евстрапов А. А. [и др.] // *Научное приборостроение*. — 2010. — Т. 20, № 1. — С. 52–58.
18. Shakhgildyan G. Y. Nanoporous glass with controlled pore size for high-efficiency synthesis of oligonucleotides / Shakhgildyan G. Y. [et al.] // *Glass and Ceramics*. — 2019. — Vol. 75, No. 9–10. — P. 377–382.

19. Mack H. Fluorescence of rare earth ions adsorbed on porous vycor glass / Mack H., Reisfeld R., Avnir D. // *Chemical Physics Letters*. — 1983. — Vol. 99, No. 3. — P. 238–239.
20. Zhou S. Multifunctional bismuth-doped nanoporous silica glass: from blue-green, orange, red and white light sources to ultra-broadband infrared amplifiers / Zhou S. [et al.] // *Advanced Functional Materials*. — 2008. — Vol. 18, No. 9. — P. 1407–1413.
21. Патент № RU 2605711 С2. Способ изготовления люминесцентного висмутсодержащего кварцоидного материала на основе высококремнеземного пористого стекла / Антропова Т. В. [и др.] заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН). – № 2015117713/05 ; заявл. 12.05.2015; опубл. 27.12.2016.
22. Lepry W. C.A review of phosphate and borate sol–gel glasses for biomedical applications / Lepry W. C., Nazhat S. N. // *Advanced NanoBiomed Research*. — 2021. — Vol. 1, No. 3. — Art. No. 2000055.
23. Owusu Prempeh C. Comparative study of commercial silica and sol-gel-derived porous silica from cornhusk for low-temperature catalytic methane combustion / Owusu Prempeh C. [et al.] // *Nanomaterials*. — 2023. — Vol. 13, No. 9. — Art. No. 1450.
24. Рупасов А. Е. Объемное микроstructuring силикатного стекла фемтосекундным лазерным излучением / Рупасов А. Е. [и др.] // *Оптика и спектроскопия*. — 2020. — Т. 128, № 7. — С. 918–922.
25. Grenier J. R. Femtosecond laser writing of optical edge filters in fused silica optical waveguides / Grenier J. R., Fernandes L. A., Herman P. R. // *Optics Express*. — 2013. — Vol. 21, No. 4. — P. 4493–4502.
26. Pikulin A. Spatial confinement of percolation: Monte Carlo modeling and nanoscale laser polymerization / Pikulin A., Bityurin N. // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 82, No. 8. — Art. No. 085406.

27. Галахов Ф. Я. Области метастабильной ликвации в системах K_2O (Rb_2O , Cs_2O)– B_2O_3 – SiO_2 / Галахов Ф. Я. [и др.] // Физика и химия стекла. — 1981. — Т. 7, № 1. — С. 38–41.
28. Таганцев Д. К. Стеклообразные материалы : учебное пособие для вузов по направлению подготовки магистров «Техническая физика». — Санкт-Петербург : Университет ИТМО, 2010. — 96 с.
29. Буркат Т. М. Получение и исследование пористых стекол типа молекулярных сит на основе натриевоборосиликатной системы : диссертация ... кандидата химических наук. — Ленинград, 1967. — 180 с.
30. Вензель Б. И. Исследование возможностей регулирования пористой структуры пористых стекол : диссертация ... кандидата химических наук. — Ленинград, 1979. — 187 с.
31. Haller W. Application of controlled pore glass in solid phase biochemistry / Haller W. // Solid Phase Biochemistry / ed. by W. H. Scouten. — New York : John Wiley and Sons, 1983. — P. 535–597.
32. Патент RU 2540751 С1. Способ получения пористого стекла / Свиридов С. И., Тюрнина З. Г., Тюрнина Н. Г.: патент на изобретение №2578796 от. заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН). – № № 2013142472/03; заявл. 17.09.2013; опубл. 05.07.2015.
33. Жданов С. П. Пористые стекла и их структура / Жданов С. П. // Wissenschaftliche Zeitschrift der Friedrich-Schiller-Universität Jena. Mathematisch-Naturwissenschaftliche Reihe. — 1987. — Т. 36, № 5/6. — С. 817–827.
34. Антропова Т. В. Физико-химические процессы создания пористых стекол и высококремнеземных материалов на основе ликвирующих щелочноборосиликатных систем : диссертация ... доктора химических наук : 02.00.04. — Санкт-Петербург, 2005. — 588 с.

35. Evstrapov A. A. Optical properties and structure of porous glasses / Evstrapov A. A. [et al.] // *Optica Applicata*. — 2002. — Vol. 33, No. 1. — P. 45–54.
36. Михайлов А. А. Химическая постобработка нанопористого стекла для снижения остаточного содержания бора / Михайлов А. А. [и др.] // *Успехи в химии и химической технологии*. — 2020. — Т. 34, № 5 (228). — С. 62–64.
37. Безбородов М. А. Химическая устойчивость силикатных стекол. — Минск : Наука и техника, 1972. — 287 с.
38. Антропова Т. В. О влиянии размеров фазовых образований на скорость кислотной проработки пластин двухфазных натриевоборосиликатных стекол / Антропова Т. В., Костырева Т. Г., Роскова Г. П. // *Физика и химия стекла*. — 1985. — Т. 11, № 5. — С. 630–632.
39. Спицына Ю. В. Лазерное термоуплотнение нанопористых стекол / Спицына Ю. В. [и др.] // *Стекло и керамика*. — 2025. — Т. 98, № 3. — С. 3–10.
40. Hood H. P., Nordberg M. E. Treated borosilicate glass : pat. 2106744 USA. — 1938.
41. Hood H. P., Nordberg M. E. Borosilicate glass : pat. 2221709 USA. — 1940.
42. Scherer G. W. Sintering of low-density glasses: II, Experimental study / Scherer G. W., Bachman D. L. // *Journal of the American Ceramic Society*. — 1977. — Vol. 60, No. 5–6. — P. 239–243.
43. Жданов С. П. О низкотемпературной дегидратации гидратов кремнезема / Жданов С. П. // *Журнал прикладной химии*. — 1962. — Т. 35, № 7. — С. 1620–1621.
44. Кирютенко В. М. Исследование свойств поверхности пористого стекла методом инфракрасной спектроскопии / Кирютенко В. М. [и др.] // *Кинетика и катализ*. — 1974. — Т. 15, № 6. — С. 1584–1588.
45. Цыганова Т. А. Особенности формирования структуры пор в продуктах выщелачивания двухфазного натриевоборосиликатного стекла в

кислотно-солевых растворах / Цыганова Т. А. [и др.] // Физика и химия стекла. — 2007. — Т. 33, № 2. — С. 171–181.

46. Буркат Т. М. Распределение оксида бора в поверхностном слое пористого стекла / Буркат Т. М., Добычин Д. П. // Физика и химия стекла. — 1991. — Т. 17, № 1. — С. 160–163.

47. Antropova T. V. Interface interactions and optical properties of novel photonic nanocomposites consisting of porous glasses doped with organic luminophore molecules / Antropova T. V. [et al.] // Optica Applicata. — 2005. — Vol. 35, No. 4. — P. 725–733.

48. Elmer T. H. Sintering of porous glass / Elmer T. H. // American Ceramic Society Bulletin. — 1983. — Vol. 62, No. 4. — P. 513–516.

49. Шахгильдян Г. Ю. Высокотемпературная консолидация как способ управления структурой нанопористых стекол / Шахгильдян Г. Ю. // Восточно-европейский научный журнал. — 2021. — № 11-4 (75). — С. 68–70.

50. Антропова Т. В. Особенности формирования планарных микрооптических элементов на подложках из пористого стекла под действием лазерного излучения и последующего спекания / Антропова Т. В. [и др.] // Физика и химия стекла. — 2012. — Т. 38, № 6. — С. 699–717.

51. Вейко В. П. Лазерное спекание пористых стекол / Вейко В. П. // Известия АН СССР. Серия физическая. — 1988. — Т. 52, № 9. — С. 839–842.

52. Вейко В. П. [и др.] Лазерное формирование оптических элементов / В. П. Вейко, В. И. Коровин, В. В. Либерман. — Ленинград : Знание, 1988. — 32 с.

53. Zhou S. Space-selective control of luminescence inside the Bi-doped mesoporous silica glass by a femtosecond laser / Zhou S. [et al.] // Journal of Materials Chemistry. — 2009. — Vol. 19, No. 26. — P. 4603–4608.

54. Chen Q. Spectroscopic properties of Ce³⁺/Tb³⁺ co-doped high silica scintillating glass / Chen Q. [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2017. — Vol. 473. — P. 54–58.

55. Андреева О. В. Синтез и оптические свойства гибридных композитов на основе пористого стекла и наночастиц сульфида кадмия / Андреева О. В. [и др.] // Физика твердого тела. — 2012. — Т. 54, № 6. — С. 1191–1195.
56. Sadamitsu K., Takayuki K., Dzundzi S. Borosilicate glass with changeable intensity of colour depending on UV radiation : pat. 4936805 Japan. — 1974.
57. Ананич Н. И. и др. Способ получения высококремнеземного фотохромного стекла : а. с. 1089080 СССР. — 1984.
58. Алексеева З. Д. и др. Метод получения высококремнеземного фотохромного стекла : а. с. 823332 СССР. — 1981.
59. Цехомская Т. С. Фотохромные кварцоидные стекла, активированные хлоридом серебра / Цехомская Т. С. [и др.] // Физика и химия стекла. — 1992. — Т. 18, № 1. — С. 130–138.
60. Klyukin D. A. Formation of luminescent and nonluminescent silver nanoparticles in silicate glasses by near-infrared femtosecond laser pulses and subsequent thermal treatment: the role of halogenides / Klyukin D. A. [et al.] // Optical Engineering. — 2016. — Vol. 55, No. 6. — Art. No. 067101.
61. Zheng W. Assignments and optical properties of X-ray-induced colour centres in blue and orange radiophotoluminescent silver-activated glasses / Zheng W., Kurobori T. // Journal of Luminescence. — 2011. — Vol. 131, No. 1. — P. 36–40.
62. Harbich W. Deposition of mass selected silver clusters in rare gas matrices / Harbich W. [et al.] // The Journal of Chemical Physics. — 1990. — Vol. 93, No. 12. — P. 8535–8543.
63. Felix C. Fluorescence and excitation spectra of Ag₄ in an argon matrix / Felix C. [et al.] // Chemical Physics Letters. — 1999. — Vol. 313, No. 1–2. — P. 105–109.

64. De Cremer G. Characterization of fluorescence in heat-treated silver-exchanged zeolites / De Cremer G. [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 2009. — Vol. 131, No. 8. — P. 3049–3056.
65. Lu Y. Sub-nanometre sized metal clusters: from synthetic challenges to the unique property discoveries / Lu Y., Chen W. // *Chemical Society Reviews*. — 2012. — Vol. 41, No. 9. — P. 3594–3623.
66. Kojima K. Optical spectra of Sm^{3+} and Sm^{2+} in chloride glass / Kojima K. [et al.] // *Journal of Luminescence*. — 2000. — Vol. 87–89. — P. 697–698.
67. Vahedi S. X-ray induced Sm^{3+} to Sm^{2+} conversion in fluorophosphate and fluoroaluminate glasses for the monitoring of high-doses in microbeam radiation therapy / Vahedi S. [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2012. — Vol. 112, No. 7. — Art. No. 073104.
68. Qiu J. Permanent photoreduction of Sm^{3+} to Sm^{2+} inside a sodium aluminoborate glass by an infrared femtosecond pulsed laser / Qiu J. [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 1999. — Vol. 74, No. 1. — P. 10–12.
69. Glezer E. N. Three-dimensional optical storage inside transparent materials / Glezer E. N. [et al.] // *Optics Letters*. — 1996. — Vol. 21, No. 24. — P. 2023–2025.
70. Shimotsuma Y. Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses / Shimotsuma Y. [et al.] // *Physical Review Letters*. — 2003. — Vol. 91, No. 24. — Art. No. 247405.
71. Schaffer C. B. Morphology of femtosecond laser-induced structural changes in bulk transparent materials / Schaffer C. B., Jamison A. O., Mazur E. // *Applied Physics Letters*. — 2004. — Vol. 84, No. 9. — P. 1441–1443.
72. Taylor R. Applications of femtosecond laser induced self-organized planar nanocracks inside fused silica glass / Taylor R., Hnatovsky C., Simova E. // *Laser & Photonics Reviews*. — 2008. — Vol. 2, No. 1–2. — P. 26–46.
73. Chan J. W. Modification of the fused silica glass network associated with waveguide fabrication using femtosecond laser pulses / Chan J. W. [et al.] // *Applied Physics A*. — 2003. — Vol. 76, No. 3. — P. 367–372.

74. Chan J. W. Waveguide fabrication in phosphate glasses using femtosecond laser pulses / Chan J. W. [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2003. — Vol. 82, No. 15. — P. 2371–2373.

75. Taylor R. S. Femtosecond laser erasing and rewriting of self-organized planar nanocracks in fused silica glass / Taylor R. S. [et al.] // *Optics Letters*. — 2007. — Vol. 32, No. 19. — P. 2888–2890.

76. Burkat T. M. Adsorption dehydration of low-molecular fatty acids using porous glass-molecular sieves / Burkat T. M., Dobyichin D. P., Zhdanov S. P. // *Doklady Akademii Nauk SSSR*. — 1963. — Vol. 150, No. 6. — P. 1293–1295.

77. Зайдель А. Н. Элементарные оценки ошибок измерений. — 3-е изд., перераб. и доп. — Ленинград : Наука, 1968. — 96 с.

78. Гирсова М. А. Синтез, структура и спектрально-оптические свойства композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол, содержащих галогениды серебра или оксиды висмута : диссертация ... кандидата химических наук. — Санкт-Петербург, 2015. — 158 с.

79. Oldenbourg R. A new view on polarization microscopy / Oldenbourg R. A // *Nature*. — 1996. — Vol. 381, No. 6585. — P. 811–812.

80. Oldenbourg R. Polarization microscopy with the LC-PolScope / Oldenbourg R. [et al.] // *Live Cell Imaging: A Laboratory Manual* / ed. by R. D. Goldman, D. L. Spector. — Cold Spring Harbor : Cold Spring Harbor Laboratory Press, 2005. — P. 205–237.

81. Mehta S. B. Polarized light imaging of birefringence and diattenuation at high resolution and high sensitivity / Mehta S. B., Shribak M., Oldenbourg R. // *Journal of Optics*. — 2013. — Vol. 15, No. 9. — Art. No. 094007.

82. Пластинин Е. А. Волоконные световоды с сердцевиной на основе консолидированного нанопористого стекла, легированного висмутом, церием или диспрозием : диссертация ... кандидата физико-математических наук. — Москва, 2024. — 115 с.

83. Гаврилова Н. Н., Назаров В. В. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных : учебное пособие. — Москва : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. — 132 с.
84. Cerkauskaite A. Ultrafast laser-induced birefringence in various porosity silica glasses: from fused silica to aerogel / Cerkauskaite A. [et al.] // *Optics Express*. — 2017. — Vol. 25, No. 7. — P. 8011–8021.
85. Bricchi E. Form birefringence and negative index change created by femtosecond direct writing in transparent materials / Bricchi E., Klappauf B. G., Kazansky P. G. // *Optics Letters*. — 2004. — Vol. 29, No. 1. — P. 119–121.
86. Lei Y. High speed ultrafast laser anisotropic nanostructuring by energy deposition control via near-field enhancement / Lei Y. [et al.] // *Optica*. — 2021. — Vol. 8, No. 11. — P. 1365–1371.
87. Bhardwaj V. R. Optically produced arrays of planar nanostructures inside fused silica / Bhardwaj V. R. [et al.] // *Physical Review Letters*. — 2006. — Vol. 96, No. 5. — Art. No. 057404.
88. Lipatiev A. S. Multilevel data writing in nanoporous glass by a few femtosecond laser pulses / Lipatiev A. S. [et al.] // *Applied Optics*. — 2018. — Vol. 57, No. 4. — P. 978–982.
89. Малашкевич Г. Е. Спектрально-люминесцентные свойства Sm- и Ce-Sm-содержащих кварцевых гель-стекол / Малашкевич Г. Е. [и др.] // *Физика твердого тела*. — 1998. — Т. 40, № 3. — С. 458–465.
90. Жураева Н. Технологии изготовления активированных волокон применяемых в волоконно-оптических системах передачи / Жураева Н. // *Инновацион технологиялар*. — 2023. — Т. 50, № 2. — С. 37–44.
91. Khopin V. F. Effect of core glass composition on the optical properties of active fibers / Khopin V. F. [et al.] // *Inorganic Materials*. — 2005. — Vol. 41, No. 4. — P. 434–437.
92. Семченко А. В. Синтез и спектральные характеристики гелевых кварцевых стекол, легированных редкоземельными элементами / Семченко А. В. [и др.] // *Физика и химия стекла*. — 1996. — Т. 22, № 4. — С. 412–418.

93. Kadhim F. Spectroscopic properties of rare earth doped-silica glasses prepared by sol-gel technique / Kadhim F. // *Iraqi Journal of Materials*. — 2023. — Vol. 2, No. 1. — P. 15–26.
94. Pawlik N. Studies of sol-gel evolution and distribution of Eu^{3+} ions in glass-ceramics containing LaF_3 nanocrystals depending on initial sols composition / Pawlik N. [et al.] // *International Journal of Molecular Sciences*. — 2021. — Vol. 22, No. 3. — Art. No. 996.
95. Гирсова М. А. Исследование серебросодержащих композиционных материалов на основе нанопористых силикатных стекол, легированных ионами Tb^{3+} или Sm^{3+} , методом ИК спектроскопии / Гирсова М. А. [и др.] // *Физика и химия стекла*. — 2019. — Т. 45, № 6. — С. 548–558.
96. Girsova M. A. Luminescent properties of composite materials based on nanoporous silicate glass activated by Tb^{3+} ions and AgBr / Girsova M. A., Kurilenko L. N., Anfimova I. N. // *Glass Physics and Chemistry*. — 2021. — Vol. 47, No. 1. — P. 62–65.
97. Малашкевич Г. Е. Влияние серебра на люминесценцию Sm^{3+} в «аэросильных» кварцевых стеклах / Малашкевич Г. Е. [и др.] // *Физика твердого тела*. — 2008. — Т. 50, № 8. — С. 1408–1415.
98. Abdullahi I. Significant greenish–yellow emission from $\text{Dy}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ co-doped strontium–aluminate–telluro-borate glasses: role of Ag and CuO nanoparticles interplay / Abdullahi I. [et al.] // *Journal of Materials Science*. — 2024. — Vol. 59, No. 20. — P. 8935–8953.
99. Гирсова М. А. Влияние концентрации висмута и тепловой обработки на свойства висмут-содержащих высококремнеземных стекол. II. Люминесцентные свойства / Гирсова М. А., Фирстов С. В., Антропова Т. В. // *Физика и химия стекла*. — 2019. — Т. 45, № 2. — С. 111–119.
100. Li C. Broadband orange emission from Bi activated calcium fluorophosphate / Li C. [et al.] // *Materials Research Bulletin*. — 2014. — Vol. 50. — P. 490–493.

101. Sun H. T. Recent advances in bismuth activated photonic materials / Sun H. T., Zhou J., Qiu J. // *Progress in Materials Science*. — 2014. — Vol. 64. — P. 1–72.

102. Laguta O. V. The riddle of orange–red luminescence in bismuth-doped silica glasses / Laguta O. V., Razdobreev I. M. // *Scientific Reports*. — 2021. — Vol. 11, No. 1. — Art. No. 21958.

103. Сигаев В. Н. Фемтосекундное лазерное модифицирование литиево-алюмосиликатного стекла, содержащего сурьму, и полученного из него прозрачного ситалла / Сигаев В. Н. [и др.] // *Стекло и керамика*. — 2019. — № 10. — С. 9–13.

104. Kolobkova E. V. Luminescence of molecular silver clusters in oxyfluoride glasses / Kolobkova E. V. [et al.] // *Optics and Spectroscopy*. — 2013. — Vol. 114, No. 2. — P. 236–239.

105. Shakhgildyan G. Y. Microstructure and optical properties of tracks with precipitated silver nanoparticles and clusters inscribed by the laser irradiation in phosphate glass / Shakhgildyan G. Y. [et al.] // *Ceramics International*. — 2021. — Vol. 47, No. 10. — P. 14320–14329.

106. Lipatiev A. S. Single-pulse laser-induced Ag nanoclustering in silver-doped glass for high-density 3D-rewritable optical data storage / Lipatiev A. S. [et al.] // *ACS Applied Nano Materials*. — 2022. — Vol. 5, No. 5. — P. 6750–6756.



РХТУ им. Д.И. Менделеева
ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ПРОСТОЙ
ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ

Владелец: Михайлов Юрий Владимирович
Ассистент, Кафедра химической
технологии стекла и ситаллов

Подписан: 30:03:2026 18:51:35