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

На правах рукописи

Auc

Наумов Андрей Сергеевич

# ФЕМТОСЕКУНДНОЕ ЛАЗЕРНОЕ МИКРОМОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СИТАЛЛОВ

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

> Научный руководитель доктор химических наук, профессор Сигаев Владимир Николаевич

Москва – 2024

## Оглавление

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы 1	.1
1.1 Метод прямой лазерной микромодификации 1	.1
1.2 Локальная лазерная кристаллизация 1	8
1.3 Локальная лазерная аморфизация 2	23
1.4 Прозрачные ситаллы на основе алюмосиликатных систем 2	28
1.5 Лазерная микромодификация структуры ситаллов	9
1.6 Выводы по обзору литературы 4	3
Глава 2. Методическая часть 4	5
2.1 Технология синтеза образцов стекол 4	5
2.1.1 Подготовка шихты 4	5
2.1.2 Варка стекла 4	6
2.1.3 Выработка расплава и отжиг стекла 4	7
2.2 Методы исследования 4	8
2.2.1 Химический анализ состава стекла 4	8
2.2.2 Определение плотности 4	9
2.2.3 Определение показателя преломления 4	9
2.2.4 Дифференциально-сканирующая калориметрия 5	;0
2.2.5 Политермический метод определения кристаллизационных свойств 5	<b>;</b> 0
2.2.6 Рентгенофазовый анализ 5	;2
2.2.7 Дилатометрический анализ 5	52
2.2.8 Определение микротвердости 5	;3
2.2.9 Исследования спектрально-люминесцентных свойств 5	;4
2.2.10 Спектроскопия комбинационного рассеяния 5	;5

2.2.11 Лазерная микрообработка 55
2.2.12 Оптическая микроскопия
2.2.13 Количественная фазовая микроскопия 57
2.2.14 Электронная микроскопия
2.2.15 Оценка оптических потерь в волноводах 59
Глава 3. Результаты исследований и их анализ 61
3.1 Разработка образцов прозрачных ситаллов
3.1.1 Ситаллы на основе системы Li <sub>2</sub> O–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub>
3.1.1.1 Синтез образцов стекла
3.1.1.2 Определение температуры и времени зарождения кристаллов 67
3.1.1.3 Определение влияния температуры и времени второй ступени
кристаллизации на свойства прозрачного ситалла
3.1.1.4 Влияние малых добавок РЗЭ на кристаллизационные свойства 82
3.1.2 Ситаллы на основе системы ZnO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> 90
3.2 Лазерная микрообработка прозрачных ситаллов
3.2.1 Лазерная аморфизация кристаллической фазы в объеме ситалла системы
$Li_2O-Al_2O_3-SiO_293$
3.2.2 Лазерная аморфизация кристаллической фазы в объеме ситалла системы
$ZnO-MgO-Al_2O_3-SiO_2100$
3.3 Разработка методики лазерной записи интегральных волноводов в объеме
прозрачных ситаллов 108
Заключение116
Список литературы 118

#### Введение

#### Актуальность темы исследования

Разработка и развитие лазерных систем, генерирующих ультракороткие импульсы длительностью от фемтосекунды (ФС) до нескольких пикосекунд, открыли возможность обширных исследований взаимодействия веществ с излучением сверхвысокой интенсивности. За последние несколько десятилетий исследования области лазерной микрообработки В материалов продемонстрировали беспрецедентные возможности создания различных видов микро- и наномодификаций структуры в прозрачных диэлектриках [1-3]. Уже сегодня, опираясь на полученный опыт, разработано множество методик прямой лазерной записи сверхкороткими импульсами, с помощью которых в объеме прозрачных диэлектриков формируют нанопериодические структуры, квантовые точки, нелинейно-оптические кристаллические фазы, брэгговские решетки, волноводные структуры [4-7].

Вместе с тем быстрое развитие оптики и фотоники требует постоянного совершенствования оптических материалов, предъявляя все более жесткие и разнообразные требования к эксплуатационным характеристикам при сохранении относительной дешевизны способа их производства и длительного срока использования. В этой связи выбор твердотельных материалов ограничен оптическими полимерами, кристаллами и стеклами. Каждый из этих классов материалов обладает своими преимуществами и недостатками, но ни один из них воздействию не может противостоять температурному без изменения эксплуатационных характеристик. Создание оптических ситаллов на основе алюмосиликатных систем с близким к нулю термическим коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) дало возможность в какой-то степени обойти указанные проблемы и способствовало прорыву в астрофизике и навигационных технологиях. Однако уникальные преимущества прозрачных материалов с близким к нулю значением ТКЛР используются еще весьма узко, в основном, в оптических гироскопов и астрономических зеркал, а технике также В производстве бытовой техники [8,9].

В то же время тенденция к миниатюризации оптических приборов диктует необходимость разработки методов создания интегральных микрооптических систем на основе термостабильных оптических сред. Логичным шагом в развитии этого направления может стать разработка технологии ФС лазерной записи оптических структур в объеме алюмосиликатных ситаллов. Несмотря на обилие публикаций по ФС лазерному модифицированию стекол и кристаллов, лишь несколько работ посвящены исследованию воздействия ФС лазерного излучения на структуру прозрачных ситаллов и, в основном, связаны с разработкой способов записи канальных волноводов в их объеме [10–13]. Волноводные структуры в объеме стеклокристаллических матриц повышенными механическими С характеристиками и термостабильностью в широком интервале температур представляют большой интерес для разработки компонентов интегральных оптических миниатюризации оптоэлектронных устройств схем И аэрокосмического базирования, испытывающих сильные механические нагрузки и перепады температур.

Методика записи волноводов основывается на локальном изменении показателя преломления в области лазерного воздействия, предположительно обусловленном тем, что пространственно-селективный нагрев сфокусированным ФС лазерным пучком может вызывать частичную или полную аморфизацию кристаллической фазы [14]. Однако лишь детальные исследования процессов изменения химического и фазового состава в модифицированных областях ситаллов позволяют прогнозировать знак изменения показателя преломления материала, что необходимо для выбора способа записи волновода, а именно в какой роли должна выступить модифицированная лазерным пучком область – оболочки или сердцевины волновода.

### Степень ее разработанности

За два последних десятилетия прогресс в лазерных технологиях привел к развитию методов пространственно-селективной микромодификации структуры прозрачных диэлектриков, в частности, локальной кристаллизации стекол, образования нанопериодических структур, квантовых точек, записи волноводных

структур в их объеме и пр. Особенности формирования различных типов модификаций в объеме оксидных стекол сфокусированным лазерным пучком наиболее полно изучены в работах групп К. Hirao, Т. Komatsu, В. Poumellec, J. Qiu, H. Jain и др. Однако исследования воздействия ультракоротких лазерных импульсов на структуру прозрачных ситаллов пока единичны.

Существующие на сегодняшний день методы записи световедущих каналов в объеме прозрачных ситаллов, предложенные группой Е. Zanotto и др., основываются на локальном изменении показателя преломления в области лазерного воздействия. Особый интерес представляет применение методов записи объеме прямой лазерной волноводных структур В прозрачных диэлектриков к стеклокристаллическим материалам с близким к нулю ТКЛР. Благодаря своей способности сохранять стабильность оптических, термических и характеристик В условиях сверхвысоких механических статических, динамических и тепловых нагрузок в широком диапазоне температур, прозрачные алюмосиликатные ситаллы имеют особую возможность развития материальной базы интегральной оптики и фотоники.

#### Цели и задачи

Целью диссертационного исследования является разработка режимов лазерной микрообработки прозрачных алюмосиликатных ситаллов, характеризующихся стабильностью ТКЛР в широком температурном диапазоне и повышенными значениями микротвердости, расширяющих возможности технологии лазерной записи элементов интегральной оптики и фотоники в их объеме.

Достижение поставленной цели обеспечивается выполнением следующих ключевых задач:

- 1. Синтез стекол на основе систем Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> (ЛАС) и ZnO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> (ЦМАС) и получение образцов повышенной однородности;
- 2. Установление условий зарождения и роста кристаллической фазы в синтезированных ЛАС стеклах, позволяющих регулировать ТКЛР в полученных на их основе прозрачных ситаллах вблизи нулевого значения;

- 3. Определение влияния добавки оксида неодима на кристаллизацию ЛАС стекла;
- Изучение влияния параметров ФС лазерного излучения (энергия, частота следования импульсов, условия фокусировки и скорость сканирования) на характер структурных изменений, происходящих в объеме прозрачного ситалла;
- 5. Разработка методики записи волноводных структур в объеме стеклокристаллических ЛАС матриц с близким к нулю ТКЛР, и ЦМАС ситалла с повышенными значениями микротвердости.

#### Научная новизна

1) Показана возможность прецизионного регулирования ТКЛР вблизи нулевых значений ситаллов на основе ЛАС системы в широком интервале температур: от –100 до 500 °C.

2) Впервые методами электронной микроскопии подтверждена возможность прямой аморфизации ФС лазерными импульсами наноразмерных кристаллов в объеме прозрачных ситаллов.

3) Показано, что варьирование параметров лазерной микрообработки позволяет прецизионно управлять характеристиками модифицированных областей (размер, знак и величина изменения показателя преломления, пограничные напряжения), формируемых в объеме прозрачных ситаллов сфокусированным ФС лазерным пучком.

4) Установлено, что локальное изменение показателя преломления в объеме прозрачных ситаллов, индуцированное ФС лазерными импульсами, обусловлено фазовыми превращениями (плавлением нанокристаллов) и химической дифференциацией слабосвязанных атомов в фокальной области воздействия. В зависимости от состава и структуры исследуемой стеклокристаллической матрицы и режима лазерного воздействия изменение показателя преломления может принимать как положительные, так и отрицательные значения.

### Теоретическая и практическая значимость работы

1) Применение комбинации методов (дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) стекол в зависимости от условий их термообработки вблизи

температуры стеклования, рентгенофазового анализа (РФА), политермического метода) к исследованиям ситаллизующихся ЛАС стекол позволило уточнить температурно-временные параметры, описывающие зарождение И рост кристаллов на основе β-кварцеподобных твердых растворов, сократить второй ступени ситаллизации, длительность плавно регулировать субмикроструктуру образца и, как следствие, его свойства (светопропускание, ТКЛР, микротвердость и др.).

2) Установлено, что введение в состав ЛАС стекла оксида неодима до 1 мол. % не изменяет фазовый состав ситалла и обеспечивает потенциальную возможность создания термостабильных светоизлучающих сред с околонулевым значением ТКЛР.

3) Разработана методика записи аморфных оболочек световедущих каналов заданной геометрии с потерями на распространение света ~2,4 дБ/см в объеме ЛАС ситалла со значением ТКЛР =  $-4,4\cdot10^{-7}$  K<sup>-1</sup> в температурном интервале  $-100 \div 500$  °C, что открывает возможность создания термостабильных элементов интегральной оптики на основе ситалловых матриц.

4) Впервые продемонстрирована возможность лазерной записи волноводных структур в объеме прозрачных ситаллов на основе ЦМАС системы с повышенной до 10 ГПа микротвердостью, что перспективно для создания нового типа покровных стекол экранов мобильных устройств, с существенно более высокой прочностью.

Методология и методы исследования. Синтез ситаллообразующих стекол основан на варке шихты в корундовом тигле в электрической печи при температурах до 1620 °C, последующих стадиях формования стекломассы и отжига.

Для достижения задач диссертационного исследования был использован комплекс методов исследования, включающий ДСК, РФА, дилатометрию, определение микротвердости, градиентную кристаллизацию, оптическую микроскопию, просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), оптическую рефрактометрию, масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой,

оптическую спектроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния (КР) света, а также методы модифицирования структуры ситаллов сфокусированным ФС лазерным пучком.

#### Положения, выносимые на защиту

1. Режим ситаллизации многокомпонентного ЛАС стекла, включающий этапы нуклеации при 670 °С и роста кристаллов  $\beta$ -кварцеподобных твердых растворов при 710 °С, обеспечивающий регулировку ТКЛР вблизи нулевых значений в интервале температур от  $-100 \div +500$  °С.

2. Граничные концентрации модифицирующей добавки Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в пределах 0,1–1,0 мол %, сохраняющие возможность получения термостабильной светоизлучающей среды на основе многокомпонентной стеклокристаллической прозрачной ЛАС матрицы.

3. ΦC Режимы лазерного микромодифицирования ЦМАС ситалла, обеспечивающие аморфизацию наноразмерных кристаллов ганита в фокальной области лазерного воздействия и локальное увеличение показателя преломления воздействии до 0,0007 при лазерным пучком с частотой следования импульсов 10 кГц.

4. Режимы ФС лазерного микромодифицирования ЛАС ситалла, обеспечивающие плавление наноразмерных кристаллов β-кварцеподобных твердых растворов в фокальной области лазерного воздействия и локальное уменьшение показателя преломления до -0,005 при воздействии лазерным пучком с частотой следования импульсов 10 кГц.

5. Метод записи волноводных структур, состоящих из модифицированных ФС лазером областей, характеризующихся пониженным показателем преломления и аморфной структурой, и сердцевины, представленной немодифицированным объемом ЛАС ситалла.

#### Степень достоверности результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью в большом объеме экспериментов с использованием современных взаимодополняющих методов исследования, хорошо согласуются и не противоречат теоретическим представлениям о структуре и свойствах стекол и ситаллов.

Основные результаты диссертационного исследования представлены на 14 конференциях: Международная научно-техническая конференция «Оптикоэлектронные комплексы наземного и космического базирования» (г. Лыткарино, Россия, 2019 г.), XXII Международная научно-техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» (г. Обнинск, Россия, 2019 г.), Международная научно-техническая конференция «Инновационные силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы и изделия: свойства, строение, способы получения» (г. Минск, Беларусь, 2020 г.), 18-ая Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (г. Саранск, Россия, 2020 г.), XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-21» (г. Москва, Россия, 2021 г.), научно-техническая конференция проблемы Международная «Актуальные инновационных технологий в развитии химической, нефте-газовой и пищевой промышленности» (г. Ташкент, Узбекистан, 2021 г.), Третья Российская конференция с международным участием «Стекло: наука и практика» GlasSP2021 (г. Санкт-Петербург, Россия, 2021 г.), The 22nd International Symposium on Laser Precision Microfabrication LPM2021 (Japan, 2021 г.), Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии (г. Москва, Россия, 2022, 2023 гг.), International Symposium Fundamentals of Laser-assisted Micro-and Nanotechnologies (г. Санкт-Петербург, Россия, 2022 г.), Научная школаконференция с международным участием для молодых ученых «Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства» GlasSPSchool (г. Санкт-Петербург, Россия, 2022 г.), XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, Россия, 2023 г.), III Международная конференция «Физика конденсированных состояний» ФКС-2023 (г. Черноголовка, Россия, 2023 г.).

#### Глава 1. Обзор литературы

### 1.1 Метод прямой лазерной микромодификации

наиболее В последние годы одним ИЗ перспективных И быстро развивающихся методов локального модифицирования структуры материалов является метод прямой ФС лазерной микрообработки. В зависимости от параметров пучка и условий воздействия можно получать разнообразные типы модификаций материалов (изменение показателя преломления, фазового состава, формирование спектрально-люминесцентных свойств, микродефектов, наночастиц и т.д.) с микронным, а в некоторых случаях и субмикронным разрешением. За несколько десятилетий, с момента появления первых работ по лазерному модифицированию структуры материалов, воздействие сверхбыстрого лазерного излучения продемонстрировало беспрецедентные возможности и стало мощным инструментом для развития элементной базы интегральной оптики и фотоники [1,3].

Метод прямой лазерной записи позволяет создавать в объеме прозрачных диэлектриков фотонные и оптические структуры (интегральные схемы, разветвители, датчики и т.д.), которые нашли применение в различных областях науки и техники в широком диапазоне: от волоконных оптических линий связи и квантовой физики, до записи информации и нелинейной оптики. Непрерывные лазеры позволяют записывать кристаллические структуры, такие как точки [15], массивы отдельных микрокристаллов [16,17], непрерывные линии [18–20] и плоские двумерные области [21] на поверхности стекла. При помощи импульсных лазерных систем появилась возможность создавать модификации не только на поверхности, но и в объеме материала.

Первые работы по  $\Phi C$  лазерной микрообработке были посвящены записи волноводных структур [22,23]. Исследователями К. Міига и др. было показано, что сфокусированными ультракороткими лазерными импульсами в объеме кварцевого стекла можно записывать протяженные эллиптические линии. Причем, в зависимости от энергии импульсов в модифицированной области наблюдается локальное увеличение показателя преломления  $\Delta n$  на величину от

0,01 до 0,035. Позже эти работы стали основой для целого направления исследований, посвященных разработке методов записи волноводных структур в объеме прозрачных диэлектриков [2,24–27]. На сегодняшний день трансляция методики записи волноводных структур в объеме коммерческих образцов стекол Gorilla® Glass (Corning Inc.) позволяет создавать фотонные устройства интегрированные непосредственно в экран смартфонов [28,29]. Минимальный уровень оптических потерь в многомодовых и одномодовых волноводных структурах, записанных в покровных стеклах экранов мобильных устройства, составляет 0,027 и 0,053 дБ/см соответственно.

модовой характеристики B зависимости от световедущих каналов были продемонстрированы исследователями различные возможности прикладного применения записанных ФС лазерным пучком интегральных волноводов. К примеру, на основе одномодовых волноводов, где удается избежать рассогласования мод, в объем стекла может быть интегрирован температурный датчик на основе интерферометра Маха-Цендера [30]. При сохранении высокой точности таких устройств, малый размер позволяет интегрировать их прямиком в прозрачные экраны мобильных устройств [28].

Стремительное развитие биометрических технологий методов И аутентификации приводит к массовому внедрению систем безопасности во всевозможные типы электроники – от инфракрасных (ИК) камер и сканеров до мобильных устройств, таких как смартфоны, планшеты, умные часы и др. Благодаря возможности записи многомодовых волноводов была показана возможность идентификации смартфона при закодированной помощи информации на его экране. Закодированное изображение, встроенное в волновод, может быть считано с помощью ИК-камеры [29].

Кодирование информации зачастую выполняется искусственным интеллектом с использованием случайных чисел, что практически исключает возможность подбора уникального кода и обхода систем безопасности. В последние годы разработка технологии записи QR-кодов в объеме стекол и кристаллов находит все большее практическое применение [31–33]. Маркировка

драгоценных камней (кристаллов) при помощи ФС импульсных лазеров может упростить процедуру аутентификации изделий и усложнить процесс их фальсификации.

Функционализация и создание фотонных устройств непосредственно в экранах мобильных устройств стали основой концепции, в которой экран становится активным компонентом системы. Недавно исследователями была показана возможность интеграции датчика чувствительного к изменению показателя преломления жидкости в экран мобильного устройства [29] (рисунок 1).



Рисунок 1 – Схема датчика измерения показателя преломления жидкости на основе волноводных структур, записанных в стекле Gorilla® Glass [29]

Записанный ФС импульсами волновод вблизи поверхности покровного стекла смартфона позволяет проводить оценку показателя преломления жидкости, оставаясь при этом невидимым для глаза и сохраняя основную функцию дисплея.

Основоположниками другого направления исследований в области ФС лазерного микромодифицирования, является цикл работ, посвященный записи трехмерных структур в объеме прозрачных диэлектриков. Группой японских исследователей было показано, что индуцированные ФС лазерными импульсами структурные изменения носят нанопериодических характер [34]. При этом ориентация формируемых нано-размерных полосообразных структур зависит от направления поляризации записывающего лазерного излучения [35]. Эти исследования легли в основу создания сверхплотных носителей информации на

основе кварцевого стекла. Разработки методов записи информации в стекле активно исследуются компанией Microsoft «Project silica» и группой российских ученых [36,37]. Примечательно, что срок хранения информации в них практически неограничен, как и продолжительность жизни материала носителя (кварцевого стекла).

Обилие работ по ФС лазерной микрообработке прозрачных диэлектриков позволило составить некоторые закономерности формирования тех или иных модификаций в зависимости от параметров лазерного излучения. В процессе микрообработки материала ультракороткими лазерными импульсами, длительность которых достигает значений 10<sup>-11</sup>-10<sup>-14</sup> с, энергия фокусируется в небольшой объем материала, равный фокальному пятну лазерного излучения. При этом сообщаемая импульсами энергия в этой области может достигать значений белее чем 10<sup>13</sup> Вт/см<sup>2</sup>, что стимулирует ряд сложных динамических процессов, таких как многофотонное поглощение, обратное поглощение тормозного излучения, последующая многофотонная ионизация, туннельная и лавинная ионизация [38]. Как следствие, в фокальной зоне генерируется плазма с высокой температурой и высоким давлением, которая быстро расширяется, что в свою очередь приводит к структурным изменениям и релаксации энергии за счет фонон-электронного электрон-электронного взаимодействий. Резкий И температурный градиент и термодиффузионные процессы являются движущей силой процесса роста модификаций. Вызванное воздействием ФС лазерного пучка локальная модификация структуры и состава материала приводит к изменению его физических и химических свойств, в частности: оптических характеристик, химической стойкости, теплопроводности и многое др.

Пространственно-селективная микрообработка стекол лазерами непрерывной и наносекундной длительности требует определенного уровня поглощения на основной длине волны генерации лазерного излучения. При этом возможность записи модификаций ограничивается поверхностью материала [39,40]. За счет нелинейного механизма поглощения сверхкоротких импульсов с исключительно высокой пиковой мощностью появляется уникальная

возможность селективного модифицирования внутренних областей материала вблизи фокального пятна с разрешением вплоть до субмикронного. Однако независимо от типа лазерного излучения процесс роста модификаций на поверхности и в объеме стекла можно представить в виде двух стадий: 1) поглощение энергии лазерного пучка; 2) нагрев структурной сетки. Зачастую температура в фокусном пятне может достигать более 3000 К [41]. Ввиду этого возникает резкий температурный градиент, который является главной движущей силой перераспределения элементов состава В области лазерного воздействия [42]. Активная миграция ионов под действием лазерного излучения, протекающая в результате термодиффузии, приводит к образованию наноструктурных модификаций [43]. На рисунке 2 на основе экспериментальных данных проиллюстрировано перераспределение элементов химического состава в щелочесиликатном стекле в локальной области воздействия ФС лазерных импульсов [44]. Как правило, на периферии модифицированной области концентрируются более легкие элементы (модификаторы сетки стекла), тогда как более тяжелые (стеклообразователи) остаются в центре фокусного пятна [42].



Рисунок 2 – Миграция ионов в силикатном стекле индуцированная ФС лазерными импульсами [44]

В работе [45] авторы в фосфатном стекле обнаружили, что одновалентные ионы модификаторы (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>) под действием ФС лазерных импульсов смещаются в низкотемпературную область возникающей плазмы (на периферию фокусного

пятна), в то время как многовалентные ионы (La<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, P<sup>3+</sup>) мигрируют в противоположенном направлении. Подобные результаты были получены для других стеклообразующих систем [46–48]. Аналогичная тенденция наблюдается в силикатных и боросиликатных стеклах [49] и сохраняется в направлении оси распространения лазерного излучения [50]. В настоящее время закономерности лазерно-индуцированной термодиффузии элементов состава стекла изучены не полностью, ввиду чего работы в данном направлении исследований не теряют свою актуальность.

В зависимости от частоты следования лазерных импульсов существует два принципиально разных режима лазерной микрообработки [51]. В режиме низкой частоты повторения лазерных импульсов, порядка < 10 кГц, эффект накопления тепла обычно незначителен. Температура в локальной области обработки снижается до начальных значений перед поступлением следующего импульса (как показано на рисунке 3а).



Рисунок 3 – Аккумуляция тепла в фокальном пятне в процессе ФС лазерной микрообработки:
а) в атермическом режиме записи с низкой частотой следования лазерных импульсов;
б) в тепловом режиме лазерной микрообработки с высокой частотой повторения импульсов;
в) расчетное изменение температуры при лазерной обработке в атермическом (1 кГц) (красная пунктирная линия) и тепловом (250 кГц) (черная сплошная линия) режимах [52]

Ввиду того, сопутствующие тепловые воздействия сведены ЧТО К модификаций минимуму, размер формируемых ограничивается размером фокусного лазерного пучка. В литературе режим ΦC лазерной пятна

микрообработки с частотой следования лазерных импульсов порядка нескольких кГц часто принято обозначать как «атермический». Напротив, когда частота следования импульсов достигает сотен кГц (обычно выше 100 кГц), интервал между последующими лазерными импульсами сокращается, что приводит усилению эффекта накопления тепла за пределами фокальной зоны [52]. Рассеивание тепла приводит к расплавлению материала вне фокусного пятна. Данный режим принято обозначать как «тепловой» [51]. Получаемые в тепловом режиме модифицированные области обычно превышают размер фокусного пятна, как это показано на примере боросиликатного стекла AF45 (рисунок 4).



Рисунок 4 – Увеличение температуры в фокальной области ФС лазерной микрообработки в зависимости от количества импульсов (а) и оптические снимки модифицированных областей в боросиликатном стекле AF45 (б) [53]

Кроме таких параметров лазерной обработки как энергия, длительность импульсов, а также скорость сканирования лазерным пучком, решающую роль играют теплофизические свойства обрабатываемого материала. Граничные значения параметров лазерного излучения, обеспечивающие переход из атермического в тепловой режим микрообработки, индивидуальны для каждого объекта исследования.

### 1.2 Локальная лазерная кристаллизация

За два последних десятилетия прогресс в лазерных технологиях и методах лазерной микрообработки привел к многочисленным исследованиям лазерноиндуцированной пространственно-селективной кристаллизации оксидных стекол как на поверхности [21,54], так и в объеме [55–58]. Современные исследования демонстрируют возможность создавать локально, по замыслу разработчика, нульмерные, одномерные (в том числе волноводные), планарные кристаллические или стеклокристаллические структуры сложной архитектуры (рисунок 5). Причем особый интерес вызывает создание подобных структур с нелинейно-оптическими свойствами на основе активных диэлектриков [59].



Рисунок 5 – Оптическая микрофотография в скрещенных поляризаторах (а) и генерация второй гармоники (б) изогнутых кристаллических линий (выполненных в виде наземного изображения (птицы) в пустыне Наска) на поверхности стекла, выделенных путем микрообработки непрерывным лазером Nd:YAG [59]

Большое количество публикаций демонстрирует возможность локального выделения в стеклах оптически активных кристаллов, обладающих высокой оптической восприимчивостью второго порядка [60–62], электрооптическими и сегнетоэлектрическими свойствами [63–67]. Все это делает стекла экономически выгодной и технологически более простой альтернативой монокристаллам в качестве основного материала для развития элементной базы оптики и фотоники. Хорошо известно, что стекло находится в метастабильном состоянии. Следовательно все стекла так или иначе имеют склонность к кристаллизации при подаче достаточной энергии и времени, приводящих к атомарной перестройке от статистически случайной, к периодической кристаллической структуре. В то же время все более ужесточающиеся требования к миниатюризации оптических компонентов ставят перед исследователями задачи, сводящиеся не только к выделению кристаллов в объеме и на поверхности стекол. При разработке оптически активных устройств крайне важно иметь возможность управлять конфигурацией сегнетоэлектрических доменов кристаллов, формируемых в объеме стекла [43,64].

Резкий локальный нагрев и рассеивания тепла к периферии фокальной области лазерного воздействия обеспечивает мгновенное протекание процессов зарождения и роста кристаллической фазы в объеме стекла. В работах, посвященных лазерной кристаллизации наибольшее внимание уделяется [63,66]. обеспечивающим аккумуляцию тепла Например, режимам, В натриевоборосиликатном стекле с добавлением 4 мол. % GeO<sub>2</sub>, стабильное выделение кристаллов германия возможно только при увеличении частоты следования лазерных импульсов до 200 кГц [68]. Лазерная микрообработка образцов с частотой следования импульсов менее 150 кГц не обеспечивает уровня необходимого аккумуляции тепла И, как следствие, выделение H. Jein [69,70] кристаллической фазы. Исследователями И было др. продемонстрировано, что ФС лазерными импульсами с частотой следования 200 кГц можно выделять монокристаллические линии (треки), состоящие из сегнетоэлектриков LiNbO<sub>3</sub> и LaBGeO<sub>5</sub> неограниченной длины. Авторы полагают, что при оптимальном сочетании параметров лазерного излучения (энергии, длительности и частоты следования импульсов, а также скорости сканирования лазерным пучком) зарождение и рост кристаллической фазы происходит в результате накопления достаточного количества тепла. Причем направление оптической оси кристаллов С ориентируется В направлении фронта температурного поля (сонаправлено градиенту температур). В результате ФС

лазерной кристаллизации образуется радиально-симметричная кристаллическая структура. Важно отметить, что в некоторых случаях, в зависимости от состава стекла и выделяемой кристаллической фазы, ориентацией оптической оси *с* можно управлять, изменяя направление плоскости поляризации лазерных импульсов [63,71].

Подавляющее большинство работ по лазерной кристаллизации стекол посвящены составам близким ПО стехиометрии к сегнетоэлектрическим кристаллам [65]. Оптически-активные кристаллы, обладающие достаточной стеклообразующей способностью, могут быть выделены в объеме стекла, имеющего такой же или очень близкий химический состав, например, LnBGeO5 (Ln = La, Sm) [56],  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [21], Ba<sub>2</sub>TiX<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (X = Si, Ge) [19,72]. Их рост в объеме аморфной матрицы не сопровождается существенным изменением состава остаточной стеклофазы, а значит нет процентного ограничения их содержания и размеров. Синтез стекол таких составов обычно затруднен ввиду их высокой склонности к кристаллизации, но образцы небольшого размера могут быть получены в полностью аморфном состоянии с применением методов быстрого переохлаждения расплава.

Поле стеклообразования в системе La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–GeO<sub>2</sub> включает в себя состав  $25La_2O_3 \cdot 25B_2O_3 \cdot 50$ GeO<sub>2</sub> (мол. %), соответствующий стехиометрическому составу сегнетоэлектрического кристалла LaBGeO<sub>5</sub>. Эта фаза может быть выделена из стекла в виде монокристаллов в сравнительно широкой области составов вблизи стехиометрического соотношения [73]. В лантаноборогерманатных (ЛБГ) стеклах близких по составу к кристаллу LaBGeO<sub>5</sub> было зафиксировано выделение как ориентированных поликристаллов на поверхности [74], так и протяженных монокристаллов [75] в объеме. Из-за относительно низкой скорости гомогенного зародышеобразования кристаллитов LaBGeO<sub>5</sub> в объеме ЛБГ стекла, запись монокристаллических треков с помощью движущегося пучка  $\Phi$ С лазера требует предварительного осаждения затравочного кристалла.

Другим сегнетоэлектриком, также вызывающим большой интерес, является Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, известный как фресноит. Монокристалл фресноита обладает высокой

оптической нелинейностью, большим коэффициентом пропускания в широком 340 2500 до диапазоне длин волн ОТ HM, пьезоэлектрическими И свойствами [76]. пироэлектрическими Многочисленные исследования, работе рассмотренные В [77], посвящены кристаллизации бариевотитаносиликатных (БТС) стекол и созданию стеклокристаллических материалов на основе фресноита. Стехиометрический состав кристалла Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> обладает достаточной стеклообразующей способностью и вместе с тем тройная система BaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> характеризуется широким полем стеклообразования. В работе [72] было показано, что БТС стекла обладают очень высокой скоростью гомогенного зарождения кристаллов. Поэтому И роста непрерывные кристаллические треки фресноита, полярная ось с которых ориентируется вдоль сканирования лазерным пучком, могут быть направления выделены на поверхности и в объеме БТС стекол без предварительного осаждения затравочных кристаллов. В то же время треки фресноита с ориентированной полярной осью, как правило, имеют поликристаллическую структуру. Недавно сообщалось, что последующий термический отжиг существенно повышает их однородность [72] и оптических потерь, что повышает снижает уровень возможность ИХ практического применения для создания полностью оптических интегральных схем на основе БТС стекол.

публикаций Большое количество направленно на изучение стеклообразующих систем, в объеме которых возможно выделение щелочных это с их уникальными электрооптическими ниобатов [57]. Связано И нелинейно-оптическими свойствами [78]. Сегнетоэлектрическая фаза LiNbO3 не обладает стеклообразующей способностью, что обуславливает необходимость введения в состав стеклообразующих оксидов SiO<sub>2</sub> и GeO<sub>2</sub> для получения образцов стекол. Таким образом, в отличие от стекол систем, обсуждаемых выше, стекла на основе системы Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> характеризуются гетерогенным механизмом нуклеации, которому предшествует фазовое разделение. Выделение ниобата лития в исследованных составах возможно как на поверхности, в виде ориентированных слоев, так и в объеме, в виде нано- или микрокристаллов [79].

В работах [63,71,80,81] была продемонстрирована возможность записи волноводных структур, состоящих из сегнетоэлектрического ниобата лития, выращенных ФС лазерными импульсами в объеме стекла. При этом сегнетоэлектрические домены в объеме трека могут быть сформированы с постоянным смещением, что открывает перспективы создания фотонных устройств с прецизионным контролем оптических свойств.

#### 1.3 Локальная лазерная аморфизация

Прецизионное управление ростом кристаллов и прямая лазерная запись разветвленных волноводных кристаллических архитектур в объеме оксидных стекол является сложной задачей. Во многом это обусловлено такими факторами как высокие требования к химической и физической однородности стекла, стабильности лазерной микрообработки, параметров плавности хода сканирования лазерным лучом и многое др. Все это оказывает прямое влияние на качество кристаллической структуры, характеристики формируемых волноводов и главным образом – на уровень оптических потерь. Частым дефектом, кристаллизации индуцированной возникающим в ходе селективной ΦC трещин из-за разницы лазерными импульсами, является возникновение коэффициентов теплового расширения выделяющейся кристаллической фазы и окружающей матрицы стекла [82].

Кроме выделения кристаллической фазы под действием ФС импульсов существует цикл работ, посвященных контролируемому перераспределению элементов химического состава в фокальной области микрообработки. С этой необходимо сформировать профиль лазерного пучка с заданным целью распределением градиента температур в фокальной области [46,48]. Сообщалось так же о возможности лазерной сварки различных материалов ультракороткими лазерными импульсами с высокой частотой следования. При этом прочность соединения на разрыв близка к прочности основного материала [83,84]. Методом сварки пучком ФС лазера удается создать стабильное соединение материалов с различными значениями ТКЛР: фосфатного стекла И ЦМАС ситалла  $(\alpha_{20\div300^{\circ}C} = 120\cdot10^{-7} \text{ K}^{-1} \text{ и } 62\cdot10^{-7} \text{ K}^{-1} \text{ соответственно}) [85].$ 

Другим многообещающим применением ФС лазерных импульсов в режиме аккумуляции тепла является возможность осуществления фазовых превращений в монокристаллах [86–88]. В работе [89] было показано, что в результате ФС лазерной микрообработки кристалла иттриево-алюминиевого граната происходит его пространственно-селективно плавление и перекристаллизация в иттриево-алюминиевый перовскит. Потенциальным применением метода лазерной аморфизации является запись волноводных структур в объеме кристаллических и стеклокристаллических материалов. Путем локальной лазерной аморфизации структуры кристалла германата висмута под действием ФС импульсов в его объеме удается записать волноводные каналы с многомодовой проводимостью [90].

Недавно для ЛБГ стекла, близкого по составу к выделяющейся в нем сегнетоэлектрической фазе LaBGeO<sub>5</sub>, была предложена методика локальной аморфизации сформированных кристаллических треков [82]. Их плавление осуществлялось быстро перемещающимся ФС лазерным пучком с высокой частотой следования импульсов 200 кГц. Авторы отмечают, что в случае необходимости данная методика позволяет аморфизировать поврежденный участок записанного кристаллического волновода (рисунок 6).



Рисунок 6 – Оптические микрофотографии в скрещенных поляризаторах одного и того же участка кристаллического трека, записанного в объеме стекла 25La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·30B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·45GeO<sub>2</sub> ФС лазерными импульсами (а), после аморфизации (б) и повторной кристаллизации (в) [14]

При этом сохраняется возможность восстановления целостности волновода путем повторной лазерной записи кристаллической дорожки. В таком случае не аморфизированный участок кристаллического трека может служить затравочным кристаллом.

Позже применимость методики лазерной аморфизации протяженных кристаллических структур была продемонстрирована для систем с существенно различной стеклообразующей способностью. Сравнительный анализ условий ФС лазерной обработки, обеспечивающих пространственно-селективную

аморфизацию записанных кристаллических треков, состоящих из сегнетоэлектрика LaBGeO<sub>5</sub> в ЛБГ стекле, пьезоэлектрического BaTi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> в БТС стекле и сегнетоэлектрического LiNbO<sub>3</sub> в ЛНС стекле, был проведен в работе [14]. Исследования проводились в стеклах близких по составу к стехиометрии выделяющихся кристаллических фаз. Как отмечалось выше, кристаллы LaBGeO<sub>5</sub> и BaTi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> имеют неограниченную растворимость в остаточной матрице соответствующих стекол, тогда как для аморфизации ниобата лития необходимо присутствие стеклообразователя.

Суть методики ФС лазерной аморфизации заключается в создании высокотемпературного поля в локальной области материала, что зачастую реализуется путем перемещения фокуса лазерного пучка по винтовой траектории вокруг ранее сформированного кристаллического трека (рисунок 7).



Рисунок 7 – Спиральная траектория перемещения лазерного пучка для создания температурного поля в процессе лазерной аморфизации кристаллических треков [14]

Спиральное перемещение лазерного пучка относительно оси кристалла осуществляется благодаря сочетанию прямолинейного перемещения фокуса вдоль кристаллического трека (ось x) с постоянной скоростью  $v_x$  и гармонических колебаний в перпендикулярной плоскости вдоль осей z и y с одинаковыми частотами f и a. В результате образуется траектория перемещения перетяжки пучка в объеме образца в виде эллиптической спирали. Во всех случаях перемещение пучка  $\Phi$ С лазера по такой траектории вокруг кристаллических

треков при оптимальном сочетании параметров лазерной обработки обеспечивает эффективное накопление тепла и однородное температурное поле, что позволяет аморфизацию без проводить полную ИХ структуры последующей перекристаллизации [14]. Предполагается, ЧТО особая нанопериодическая структура кристаллического трека LiNbO<sub>3</sub>, записанная в ЛНС стекле, которая включает аморфные слои SiO<sub>2</sub>, облегчает процесс аморфизации структур «кристалл присутствия стеклообразующего В стекле» из-за оксида, чередующегося с наноразмерными областями кристаллического ниобата лития [63,81,91]. Полученные результаты демонстрируют, что процесс пространноселективной ФС лазерной кристаллизации может быть обратимым.

Известно, что непрерывные кристаллические волноводы, записанные ФС лазером, обычно имеют асимметричный и сильно удлиненный профиль поперечного сечения, что негативно отражается на их модовых характеристиках и оптических потерь. Комбинирование методов ΦC лазерной уровне аморфизации кристаллизации позволяет скорректировать И геометрию сердцевины кристаллических волноводов, что схематично изображено на рисунке 8 [92].



Рисунок 8 – Схема процесса частичной лазерной аморфизации кристаллических треков ФС лазерным пучком, перемещающимся поступательно по винтовой (а) или плоской синусоидальной (б) траектории относительно образца стекла и соответствующие карты распределения температуры в плоскости поперечного сечения. Осями k и x отмечено направления падения лазерных импульсов и перемещения пучка относительно образца.
 Температуры стеклования образца ЛБГ стекла и плавления кристаллов LaBGeO<sub>5</sub> обозначены как T<sub>g</sub> и T<sub>m</sub> соответственно [92]

Воздействие ФС лазерных импульсов с частотой следования 200 кГц обеспечивает достаточную аккумуляцию температуры для пространственно-селективного плавления части кристаллического волновода, состоящего из монокристалла LaBGeO<sub>5</sub>. Аккумуляция необходимого для аморфизации температурного поля может быть реализована путем перемещения перетяжки лазерного пучка по винтовой и плоской синусоидальной траектории вдоль кристаллических треков.

Подбор оптимального сочетания параметров лазерной микрообработки позволяет локально аморфизировать кристаллические треки. При этом геометрия профиля их поперечного сечения может быть приближена к кругу. Термическое напряжение, неизбежно возникающее во время процесса ФС лазерной микрообработки, могут быть устранены последующим тонким отжигом всего образца. Предлагаемая методика является перспективным способом улучшения модовых характеристик и пропускной способности волноводных структур типа стекле", основанным "кристалл в на явлении локальной аморфизации кристаллической фазы ФС лазерными импульсами.

### 1.4 Прозрачные ситаллы на основе алюмосиликатных систем

Открытие эффекта каталитической объемной кристаллизации стекла S.D. Stookey в США [93,94] и практически одновременно И.И. Китайгородским в СССР [95] удостоенным за работы по ситаллам вместе с Н.М. Павлушкиным в 1963 г. Ленинской премии, до настоящего времени остается одним из центральных событий в науке о стекле, во многом определившее направления исследований стеклокристаллических материалов, и чрезвычайно расширило границы их применений [8,9].

После первых публикаций S.D. Stookey в разных странах начали возникать фирменные и авторские названия нового класса материалов – стеклокерамики (glass-ceramics), такие как «Пирокерам» – США, «Витрокерам» – Англия, «Девитрокерам» – Япония и многие другие. В СССР стеклокристаллические материалы по предложению И.И. Китайгородского получили название «ситаллы». На рубеже 60-х годов начались интенсивные исследования и поиски наиболее рациональных способов их получения. Если ранее усилия исследователей были направлены на то, чтобы предотвратить кристаллизацию и избежать этого нежелательного и плохо управляемого процесса в производстве изделий из стекла, то теперь, напротив, усилия во-многом сосредоточились на поисках условий, обеспечивающих тонкокристаллической создание структуры, образом равномерно распределенной объеме управляемым В исходного стекла [96,97].

Совершенствование на протяжении более 70 лет технологии стеклокристаллических материалов вообще, и прозрачных ситаллов в частности, привело к их масштабному внедрению в самые разнообразные отрасли промышленности – от бытовой техники до высокоточной оптики, астрофизики, электроники и пр. [8,9]. Широкий спектр применения прозрачных ситаллов обусловлен тем, что более высокие, чем у стекол, механическая прочность, износостойкость, химическая стойкость, термостойкость сочетаются в них с высокой прозрачностью и возможностью инициирования свойств, характерных для активных диэлектриков [98–101].

Физические свойства ситаллов зависят от множества параметров, в первую очередь, от состава матричного стекла, фазового состава, размера кристаллов и их свойств, OT степени закристаллизованности И пр., a объемная доля кристаллической фазы может изменяться в пределах от значений, близких к нулю (наноструктурированные стекла), до более 90 % [102]. Целевые характеристики ситаллов могут быть адаптированы к конкретному применению путем выделения определенных типов кристаллических фаз с желаемой микроструктурой и морфологией [96,100]. При этом современный уровень развития технологий обеспечивает возможность точного контроля температурно-временных параметров кристаллизации и соответственно высокую воспроизводимость свойств [103,104]. Выделение в объеме стекла зародышей какой-либо полярной или даже сегнетоэлектрической фазы (ниобаты лития, натрия и калия, стилвеллитоподобный LaBGeO<sub>5</sub>. фресноит Ba<sub>2</sub>TiSiO<sub>8</sub>,  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, хильгардитоподобный Pb<sub>2</sub>[B<sub>5</sub>O<sub>9</sub>]Br и др.) и их умеренное разрастание до размеров, гарантирующих сохранение прозрачности, обусловливает возникновение в прозрачной стеклообразной матрице квадратичной оптической нелинейности, электрооптических эффектов, а в случае образования текстур в поле температурного градиента – пьезо- и пироэлектрических свойств [55,74,105–107]. Использование ситалловых матриц позволяет получать высокоэффективные люминесцирующие нанокристаллические материалы, в том числе в виде оптических волокон, легированных ионами редкоземельных элементов [108–110].

Разработке стеклокристаллических материалов, в том числе и прозрачных ситаллов, посвящено большое количество работ и монографий [8,9,55,96,107, 111–113]. Ввиду уникальности свойств, в данной главе более детально будут рассмотрены прозрачные термостабильные ситаллы на основе системы Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>. ЛАС ситаллы позволят существенно расширить возможности технологии лазерной записи элементов интегральной оптики и фотоники в объеме прозрачных диэлектриков. Минимизация ТКЛР, увеличение его температурного диапазона стабильности не только вблизи комнатных температур, но и при температурах до ~ 500 °C при сохранении всех остальных достоинств ситаллов

ЛАС системы, требует установления особо точной взаимосвязи конечных свойств прозрачных ситаллов с составом исходного стекла, содержанием нуклеаторов кристаллизации и разработкой прецизионных режимов ситаллизации.

основе ЛАС системы, Прозрачные ситаллы на а также системы MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> получили наибольшее распространение среди известных ситаллообразующих систем [8,9,113,114]. Они нашли свое применение в качестве [115–117], основы для создания устройств навигации подложек ДЛЯ УФ-фотолитографии и основы зеркал телескопов [118,119], светочувствительных материалов [94], ИК-прозрачных обтекателей летательных аппаратов [114,120], варочных панелей, кухонной посуды [9], зубных имплантатов [121], биоактивных материалов [122,123], подложек для жестких дисков [124], материалов для прозрачной баллистической брони [125] и многое др.

Еще В 1959 году S.D. Stookey установил, что получения для тонкокристаллической ситалловой структуры и гомогенного распределения кристаллических зерен в составе исходного стекла должны присутствовать один или несколько нуклеаторов кристаллизации [93]. В последующем особое исследователей было уделено вопросам внимание гетерогенного зародышеобразования в стеклах, нуклеированных оксидом титана [112,126,127]. Непосредственное наблюдение за ходом зародышеобразования полвека назад было затруднено ввиду малого размера образующихся ядер, и исследования стадий предкристаллизационных основывались В основном на методе «проявления» [128] – подсчет разросшихся в результате дополнительной термообработки ядер, различимых в оптическом микроскопе [129]. Наиболее полное представление о процессе зарождения кристаллической фазы стало доступно с применением мощных методов структурного анализа - в первую очередь, малоуглового рассеяния тепловых нейтронов [130,131] и ПЭМ [132–134].

Для стекол ЛАС системы, как и для магниевоалюмосиликатных (МАС) стекол, в качестве нуклеатора кристаллизации обычно использовали оксид титана, однако затем все чаще стала применяться комбинация TiO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub>. Прямые методы структурного анализа (спектроскопия рентгеновского поглощения (XANES) и электронная микроскопия с возможностью локального химического анализа) позволили детально изучить механизм действия нуклеаторов на ранней стадии кристаллизации и последующего роста кристаллов [133–135]. На примере ЛАС системы образование ситалловой структуры можно разделить на три этапа: 1) фазовое разделение, когда одна из аморфных фаз насыщена катализаторами кристаллизации TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> [132,134,135]; 2) рост сферических кристаллов смешанного оксида ZrTiO<sub>4</sub> размером до ~20 нм [132,136,137]; 3) эпитаксиальный рост основной кристаллической фазы [138]. В результате образуется сложная ситалловая структура, состоящая крупных (~200 многофазная ИЗ HM) алюмосиликатных кристаллов, маленьких (до 20 нм) кристаллов ZrTiO<sub>4</sub> и остаточной стеклофазы (рисунок 9).



Рисунок 9 – Светлопольное ПЭМ изображение микроструктуры ситалла на основе ЛАС системы (слева); темнопольное изображение просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) с высокоугловым кольцевым детектором (а) и карты распределения элементов (б–и) – согласно данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (справа) [133]

Не менее важным технологическим этапом в получении прозрачных ситаллов является определение оптимальных режимов термообработки исходного стекла, которые бы обеспечивали образование максимального количества зародышей, заданный фазовый состав, а также требуемую степень закристаллизованности и размер кристаллов. Известно, что для получения тонкой нанокристаллической структуры прозрачных ситаллов используют, как правило, двухстадийный режим кристаллизации стекла, при котором на первой стадии обеспечивается выделение наибольшего количества зародышей кристаллизации, а на второй – реализуется рост основной кристаллической фазы.

Наибольшее влияние на конечную структуру и равномерное распределение кристаллической фазы в объеме ситалла оказывает этап нуклеации [139], поэтому отыскание режима нуклеационной термообработки для каждого состава ситаллизующегося стекла имеет большое значение. Наиболее простым и доступным методом точного определения температуры нуклеации является методика, предложенная А. Marotta и др. [140,141]. Она основана на определении зависимости положения экзотермического пика на кривой дифференциально термического анализа или ДСК от условий термообработки исходного стекла вблизи температуры стеклования  $T_g$ . Использование методики А. Marotta и др. к многокомпонентным ЛАС стеклам промышленных составов позволило наладить выпуск ситаллов с околонулевыми значениями ТКЛР [119,142].

Ведущими производителями оптических материалов – Corning Inc. (США), SCHOTT Eurokera (Франция), Nippon Electric Glass, AG (Германия), ОНАRА (Япония), ЛЗОС (Россия) и др. налажен серийный выпуск целого ряда материалов на основе ЛАС ситаллов. Среди известных марок особо следует выделить ситаллы, характеризующиеся сверхнизким тепловым расширением Zerodur<sup>®</sup>, Астроситалл<sup>®</sup> (CO-115M), Clearceram<sup>®</sup> [113,143,144]. Несмотря на высокую степень закристаллизованности (около 70%), они обладают хорошей прозрачностью благодаря небольшим размерам кристаллов (менее 50 нм) и незначительной разнице в показателях преломления между кристаллической фазой и остаточной стеклофазой [142]. Прецизионный контроль процессов кристаллизации В сочетании с повышением точности дилатометрии В значительной степени способствовало получению уникальных материалов: так, компания SCHOTT внедрила новые марки ситаллов Zerodur® Extreme с допусками по ТКЛР  $0\pm0,07\cdot10^{-7}$  K<sup>-1</sup> в узком температурном диапазоне от 0 до 50 °C [119].

При этом отклонения коэффициента расширения регламентируются в радиальных и осевых направлениях для готовых изделий диаметром до 4 м.

Все более жесткая стабилизация параметров оптического резонатора гироскопа при внешних воздействиях также продолжает оставаться весьма актуальной. Для решения этой задачи необходимо достигнуть сочетания высокой эффективности активной стабилизации с низкими управляющими напряжениями при минимальной стоимости, а также создания материалов корпуса с околонулевым значением ТКЛР в широком интервале температур - не только включающем низкотемпературную область от -100 до +100 °C, но и область повышенных температур – до 500 °С и выше [115–117]. Это обусловливает необходимость дальнейшего углубления представлений 0 структуре стеклокристаллических материалов процессах, обеспечивающих И сверхстабильные и близкие к нулевому значению ТКЛР, требует уточнения и усложнения составов исходных стекол и разработок прецизионных режимов термообработки на первой и второй стадиях ситаллообразования. Соответственно этому, в последние годы растет число публикаций, направленных на совершенствование структуры и свойств оптических ситаллов [103,104]. Разработка ситаллов с температурным ходом ТКЛР в виде константы вблизи нуля вплоть до ~ 500 °C остается актуальной задачей, тогда как осцилляция ТКЛР в области температур -100 ÷ +100 °C для зарубежных и отечественных ситаллов Ceran®, Zerodur®, Clearceram®, CO-115М и других марок, согласно данным каталогов фирм-производителей, для относительно крупногабаритных образцов на порядок больше (рисунок 10).



Рисунок 10 – Температурная зависимость удлинения  $\Delta L/L_0$  промышленных образцов оптических ситаллов согласно данным [100] и каталогам фирм-производителей (OHARA Inc., Япония)

Уникальность свойств ЛАС ситаллов напрямую связана с возможностью выделения В ИХ объеме кристаллических фаз на основе β-кварцевых,  $\beta$ -эвкриптитовых (Li<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nSiO<sub>2</sub>, где n = 2 ÷ 10) и  $\beta$ -сподуменовых твердых растворов (Li<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nSiO<sub>2</sub>, где  $n = 4 \div 10$ ), а исследования кристаллизации ЛАС 70 более лет [145,146]. стекол не прекращаются вот уже Основной кристаллической фазой, выделяющейся при значительном переохлаждении расплава в широком диапазоне содержания SiO<sub>2</sub> (n = 2÷8), является твердый Образование β-кварца [147]. твердых растворов раствор на основе алюмосиликатов лития является результатом замещения атомов  ${\rm Si}^{4+}$  на  ${\rm Al}^{3+}$  в тетраэдрах [SiO<sub>4</sub>] с компенсацией заряда катионами  $Li^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ . Как правило, это замещение реализуется парами (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O), (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO) или (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO) при сохранении содержания SiO<sub>2</sub> в пределах 50–80 мас. %, что в конечном итоге стехиометрию сторону твердых растворов β-эвкриптита смещает В И В-сподумена [143]. Об этом также свидетельствуют данные работы [133,134], в которой с помощью ПЭМ и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа была ЛАС детально исследована микроструктура прозрачного ситалла. Искажение кристаллической структуры в результате образования твердых

растворов приводит к возникновению заметной анизотропии теплового расширения вдоль осей *a* и *c* [148–150], которая часто является источником возникновения сильных деформаций вдоль границы раздела кристаллов и возникновения микротрещин в их объеме. Кроме того, необходимо учитывать микронапряжения, возникающие в процессе ситаллизации на границах раздела фаз. Они являются результатом различия ТКЛР кристаллической фазы и остаточной стеклофазы и достигают значений, соизмеримых с прочностью материала [151,152]. Эта особенность обусловливает необходимость замедления скорости роста кристаллической фазы в процессе ситаллизации путем снижения температур термообработки на стадии роста, что приводит к увеличению времени второй стадии ситаллизации до нескольких суток [153–155].

Состав исходного стекла прямым образом оказывает влияние на положение и угол наклона температурного хода кривой ТКЛР. Согласно данным [156], смещение кривой коэффициента расширения по часовой стрелке осуществляется путем увеличения содержания ZnO за счет Li<sub>2</sub>O; смещение кривой ТКЛР против часовой стрелки возможно благодаря замещению ZnO на MgO и увеличению содержания  $P_2O_5$  за счет Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Продолжительность термообработки оказывает непосредственное влияние на размер и количество выделяемой кристаллической фазы, что значительно изменяет как ТКЛР, так и термомеханические свойства ЛАС ситаллов. С этим связан большой объем новейших исследований, в том числе посвященных фазовому разделению на ранних, наномасштабных, стадиях кристаллизации [132,135,157], влиянию типа и количества катализаторов кристаллизации [134,138,158], определению механизмов нуклеации и кинетики кристаллизации [133,159,160], применению различных способов нагрева для инициирования роста кристаллов [161,162].

Тенденция к миниатюризации оптических приборов диктует необходимость создания интегральных микрооптических систем навигации с использованием термостабильных оптических сред. Прототипы микрооптических гироскопов с кольцевыми резонаторами успешно создаются с применением технологий фотолитографии и использованием полимерных материалов [163]. Это приводит к

дополнительной необходимости термокомпенсации И защиты микрогироскопических интегральных чипов. Используемые методы фотолитографии могут обеспечивать стабильное производство лишь двумерных структур, тогда как перспективным путем развития микрооптических гироскопов является реализация технологии многокольцевых резонаторов, расположенных в объеме [164]. Логичным чипа шагом В исследованиях И разработках микрооптических гироскопов может стать запись волноводных структур в объеме термостабильных ситалловых матриц с использованием технологии ФС лазерной записи. В будущем это обеспечит возможность создания интегрально-оптических приборов И миниатюризации крупных оптических установок, которые используются в космической астрономии и навигации, где массогабаритные параметры являются критически важным фактором.

Еще одной актуальной проблемой, решить которую можно с помощью термостабильных ситаллов, является проблема создания устойчивым к внешним условиям люминесцирующих материалов co свойствами среды кристаллофосфоров в матрице стекла. Это проблема затрагивает как материалы для светодиодного освещения, так и для лазерных сред ближней ИК области. Известно, что светодиодные источники белого света на основе кристаллов нитрида галлия, покрытые люминофором на основе церия, обладают высокой эффективностью И широко распространены В промышленности. Однако полимерное связующее, используемое для связи люминофора и кристалла, плавится при рабочих температурах источника, в результате чего диод быстро выходит из строя [165]. В качестве возможного решения этой проблемы исследователи предлагают использование ситаллов с кристаллической фазой цериевого граната [166]. При таком подходе кристалл нитрида галлия возбуждает пластину ситалла и общее излучение системы соответствует белому свету. Введение других редкоземельных активаторов в ситалловую матрицу (Eu, Er, Yb, Ho) позволяет создавать термостойкие оптические материалы с люминесценцией в необходимой области спектра [167].
B области создания люминесцирующих сред в ЛАС системе С возможностью получения близкого к нулю ТКЛР и достижения максимальной термостабильности среды интересны работы [168,169]. Согласно исследованиям, Yb) редкоземельный активатор (Er. формируется В ситалле В виде кристаллической фазы тройного ниобата. Результаты говорят о перспективности создания подобных светоизлучающих сред, в частности, для лазеров в области «безопасной для глаз». Однако изучение механизма формирования наноразмерных кристаллических фаз в стеклообразующих системах с добавками оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) имеет принципиальное значение. В зависимости от типа вхождения активатора в среду – в кристаллическую либо аморфную фазу, значительно меняются спектральные свойства материала. При вхождении активатора только в остаточную стеклофазу, с одной стороны, может эффект концентрационного тушения из-за возникать слишком близкого расположения ионов, с другой, может проявляться эффект повышения интенсивности люминесценции вследствие многократного рассеяния излучения на нанокристаллах. В то же время многократное рассеяние может значительно снижать квантовый выход люминесценции, если активатор входит в состав кристаллической фазы [170]. Квантовая эффективность таких систем пока ограничена 20–30 %, поэтому более подробная работа в этой области представляет большой среды интерес. Светоизлучающие на основе термостабильных ситаллов позволят получать люминесцирующие материалы со свойствами кристаллофосфоров в стеклообразной матрице, что открывает перспективы использования таких ситаллов в качестве лазерных сред, особенно при низких значениях ТКЛР и нелинейном показателе преломления.

Использование термостабильных ситаллов с добавками оксидов РЗЭ для создания стеклянных микрошариков (микрорезонаторов) может обеспечить значительный прорыв в разработке прецизионных температурных сенсоров, основанных на эффекте частотных сдвигов мод шепчущей галереи. В настоящее время стеклянные микрошарики синтезируются на основе системы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, в которых успешно продемонстрирована возможность контроля

температуры с точностью до 0,3 К [171]. Использование ситаллов с близким к нулю значением ТКЛР позволит максимально нивелировать вклад матрицы в сдвиг спектральных полос люминесценции и повысить точность таких сенсоров.

Наряду с проблемами применения термостабильных ситаллов в гироскопах, представляется актуальным создание на основе прозрачных ситаллов нового класса покровных стекол экранов мобильных устройств. Исследования в этой области находят все большее развитие [172–175]. Выделение в объеме кордиеритовых ситаллов с добавками оксида цинка фаз сапфирина  $Mg_4(Mg_3Al_9)O_4[Si_3Al_9O_{36}]$  и ганита ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> значительно повышают механическую прочность и микротвердость конечного материала. Благодаря своим прочностным характеристикам ситаллы на основе системы ZnO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> имеют большой фотонике потенциал для применения В И интегральной оптике [114,167,176,177]. Фирмой Corning Inc. разработаны покровные стекла на основе ситаллов, выпускающиеся под маркой Ceramic Shield®. Китайская компания по производству мобильных устройств Huawei совместно с компанией CDGM Glass (США) запатентовала и анонсировала выпуск мобильных устройств с новым классом защиты покровных стекол под маркой Kunlun®, основой которых также являются прозрачные алюмосиликатные ситаллы [178]. Есть все основания предполагать, что благодаря значительно превышающим прочностным характеристикам в ближайшее время в мобильных устройствах будут все в большей степени использоваться ситалловые защитные экраны, которые заменят своих стеклообразных предшественников Gorilla® Glass (Corning Inc.) и Dragontrail® (Asahi Glass Company).

Применение методов ФС записи QR-кодов в объеме покровных ситалловых стекол, подобно тому, как это было продемонстрированно для драгоценных камней [31–33], позволила компаниям сократить процент брака, получаемого от различных поставщиков. Кроме того, трансляция методики записи волноводных структур в объеме прозрачных ситаллов позволит создавать фотонные устройства интегрированные непосредственно в экраны мобильных систем [28,29] и дисплеи дополненной реальности [179].

### 1.5 Лазерная микромодификация структуры ситаллов

Исследованию микромодифицирования структуры различных стекол и кристаллов пучком ФС лазеров посвящено множество публикаций, однако работы направленные на изучение воздействия ультракоротких лазерных импульсов на структуру прозрачных ситаллов пока единичны [11–13].

Наиболее полно исследования лазерной микрообработки прозрачных ситаллов непрерывным излучением CO<sub>2</sub> и YAG:Nd-лазеров описаны в работах группы В.П. Вейко [180-183]. Авторами были установлены закономерности между параметрами лазерной микрообработки И фазово-структурными происходящими на поверхности образцов. Как правило, превращениями, разработкой способов исследования связаны с записи оптических микроустройств, элементов аналитических систем и волноводных каналов. Интерес к разработке методов ФС лазерной микромодификации прозрачных ситаллов обусловлен возможностью записи аналогичных оптических структур в их объеме, что более выгодно с практической точки зрения.

В работе [184] показана возможность влиять на ход кристаллизации стекла ЛАС системы посредством ФС лазерной микрообработки. Авторы установили, что лазерная запись канала в нуклеированном стекле после дополнительной термообработки приводит к частичной аморфизации зоны лазерного воздействия и изменению структуры кристаллической фазы – в зоне модификации кристаллы β-сподумена ориентируются строго перпендикулярно движению лазерного пучка. Это явление несколько схоже с эффектном образования двулучепреломляющих нанорешеток в стеклах, когда локальное изменение химического состава стекла в виде чередующихся наноплоскостей в результате лазерной микрообработки возникает перпендикулярно плоскости поляризации ФС импульсов [63].

Эффект аморфизации ситаллов халькогенидной системы был показан в работе [185], где с помощью ФС лазерной системы удалось аморфизировать области в локальном объеме закристаллизованного материала, тем самым обеспечив градиент показателя преломления. Отдельный интерес представляет исследование возможности записи канальных волноводов и других интегральных оптических элементов в ситаллах с околонулевым ТКЛР. Можно ожидать, что геометрические параметры таких элементов будут обладать высокой стабильностью, что критически важно для разработки прецизионных интегральных оптических устройств, работающих в широко варьирующихся климатических условиях. Ряд работ, посвященных исследованиям лазерного модифицирования бинарного титаносиликатного стекла марки ULE с близким к нулю ТКЛР, демонстрирует возможность локального изменения показателя преломления, образования нанорешеток, управляемого локального потемнения [186,187]. Однако технология производства стекла марки ULE сложна вследствие высокой вязкости расплава. Кроме того, изоморфное замещение кремния титаном существенно затруднено, поскольку для него характерно октаэдрическое, тригонально-бипирамидальное или тетрагонально-пирамидальное окружение атомами кислорода.

Значительно более технологичными и широко применяемыми в технике материалами с низкими значениями ТКЛР являются ЛАС ситаллы. При этом до сих пор лазерное модифицирование их структуры практически не исследовалось. Известно лишь несколько работ по ФС модифицированию ЛАС ситаллов марок Zerodur® и Robax® с близким к нулю ТКЛР пучком титан-сапфирового лазера [11,13]. Исследователи приводят краткое и в основном качественное описание характера модификаций и выдвигают предположения о механизмах лазерно-индуцированного изменения показателя преломления. В работе [11] был предложен способ записи в объеме ситалла Zerodur® интегральных волноводов и ответвителей. Однако детальных исследований изменения химического и фазового состава в модифицированных ФС импульсами областях ЛАС ситаллов практически нет, хотя понимание протекающих при лазерном воздействии процессов безусловно важно для целенаправленной разработки методов записи канальных волноводов и других интегральных оптических компонентов в их объеме.

Методика ФС записи волноводов в объеме прозрачных диэлектриков основывается на локальном изменении показателя преломления в области лазерного воздействия, предположительно, обусловленном тем, что под

40

действием сфокусированного лазерного пучка с высокой пиковой мощностью могут протекать процессы диффузии элементов химического состава и различные фазовые превращения, в том числе частичная или полная аморфизация структуры [14]. В зависимости от характера изменения показателя преломления, вызванного лазерным воздействием, на рисунке 11 схематично изображены основные типы лазерной записи волноводов.



Рисунок 11 – Схематичное изображение трех основных архитектур оптических волноводов, записанных в объеме прозрачных диэлектриков при помощи ФС лазера, в зависимости от изменения показателя преломления индуцируемого в процессе записи: сердцевина волновода характеризуется повышенным показателя преломления (а), световедущий канал окружен оболочкой или плоскостями, состоящими из отдельных треков с пониженным показателем преломления (б и в) [25]

Волноводы I типа (рисунок 11,а) основаны на лазерно-индуцированном увеличении показателя преломления сред. Их сердцевина может быть непосредственно записана лазерным пучком. К этому типу волноводов относятся протяженные кристаллические структуры – треки, выделенные в объеме стекол методом прямой лазерной кристаллизации. Возможность создания в объеме оксидных стекол непрерывных и нанопериодических кристаллических канальных нелинейно-оптических волноводов, состоящих фаз, ИЗ таких как LaBGeO<sub>5</sub> [56,57,60], LiNbO<sub>3</sub> [63–65], Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [67,72], β-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [61,62] и др., демонстрируется в работах последних лет. Общим недостатком методики ФС формирования кристаллических волноводов является то, что модифицируется именно та область, по которой должен двигаться световой пучок. Данный подход приводит к изменению свойств материала, которое зачастую неоднородно по

длине трека. Кроме того, размеры волноводной моды ограничены размерами области перетяжки записывающего пучка.

Более перспективным с точки зрения однородности является создание 11,б-в), Π И III путем волноводов типов (рисунок где локального свойств формируется оболочка модифицирования материала будущего световедущего канала, а сердцевиной служит немодифицированный объем материал [188]. Такой подход реализуется в объеме стекол и кристаллов, где в результате воздействия лазерных импульсов происходит локальное уменьшение показателя преломления, а возможность проектирования различных архитектур волноводных оболочек позволяет управлять их модовой характеристикой и уровнем оптических потерь [86-88,189,190].

E. Недавно группой исследователей Zanotto была BO главе с продемонстрирована возможность записи одномодовых волноводных структур в объеме МАС ситалла с добавками катализатора кристаллизации ZrO<sub>2</sub> [12]. В работе была проведена оценка оптических потерь в записанных треках длиной ~4 мм, характеризующихся повышенным показателем преломления (волноводы I типа). Оценка их модовых характеристик осуществлялась по профилю излучения на выходе из волноводов в ближнем поле. Запись световедущих каналов диаметром 2,27 мкм производилась сфокусированным лазерным пучком на глубине 165 мкм под поверхностью образцов. Основные полосы на спектрах КР модифицированных обусловленные для треков, присутствием кристаллической фазы, претерпевают значительное снижение интенсивности относительно спектров для немодифицированной области ситалла. Результаты [12] косвенно подтверждают возможность аморфизации кристаллической фазы в процессе ФС лазерной микрообработки МАС ситаллов. Однако только детальные фазового данные 0 процессах изменения химического И состава В модифицированных областях ситаллов могут помочь спрогнозировать знак измененного показателя преломления материала, что необходимо для выбора способа записи волновода, а именно чем должна быть лазерно-модифицированная область – оболочкой или сердцевиной волновода.

### 1.6 Выводы по обзору литературы

- Технология лазерного микромодифицирования прозрачных материалов позволяет локально изменять характеристики исходной среды, тем самым придавая ей новые функциональные свойства, такие как оптическая активность, генерация вторых гармоник, пьезоэлектрические и световедущие свойства;
- 2. Несмотря на обилие научных работ, посвященных разработке методов ФС лазерной модификации оксидных стекол, включающих как изменение показателя преломления и химическую дифференциацию элементов состава, так и формирование двулучепреломляющих нанорешеток и локальную кристаллизацию с возможностью контроля морфологии и ориентации кристаллов, работы по исследованию процессов, происходящих в объеме прозрачных ситаллов в результате воздействия ультракоротких лазерных импульсов, стали появляться лишь в последнее время;
- 3. Тенденции исследований взаимодействия лазерного излучения с прозрачными стеклокристаллическими матрицами, как правило, связаны с разработкой методов записи канальных волноводов в их объеме. С этой точки зрения, наибольший интерес представляют коммерчески значимые ситаллообразующие системы с выгодным сочетанием свойств, а именно: высокой механической прочностью И износостойкостью, химической стойкостью, термостойкостью при сохранении высокой степени прозрачности и технологичности их синтеза;
- 4. Существующие на сегодняшний день методы записи световедущих каналов в объеме прозрачных ситаллов основываются на локальном изменении показателя преломления в области лазерного воздействия, предположительно, обусловленном пространственно-селективный нагрев тем, ЧТО сфокусированным ФС лазерным пучком может вызывать частичную или полную аморфизацию кристаллической фазы. Однако прямых подтверждений процессов фазовых превращений объеме возможности протекания В прозрачных ситаллов под действием ФС лазерных импульсов нет;

- ТКЛР 5. Стабильность значения вблизи нуля для промышленных ультра-термостойких ситаллов ограничена температурным диапазоном от 0 до 50 °C. Существующие проблемы создания сред для устройств навигации и астрооптики обусловливают необходимость расширения температурного диапазона стабильности ТКЛР, что требует углубления знаний о структуре стеклокристаллических материалов и процессах, обеспечивающих сверхнизкие значения ТКЛР, уточнения составов исходных стекол и разработок прецизионных режимов термообработок на первой и второй стадиях ситаллообразования;
- 6. Разработка методов записи волноводных структур в ситалловых матрицах со значением ТКЛР близким к нулю открывает пути для создания интегральных co значительно оптических компонентов повышенной температурной особенно стабильностью геометрических параметров, что важно для разработки интегральных оптических микрорезонаторов и устройств на их основе, предназначенных для работы в условиях больших температурных перепадов (системы аэрокосмического базирования и т.д.);
- 7. Коммерческие прозрачные ситаллы Ceramic Shield® и Kunlun® с высокой микротвердостью и повышенными прочностными характеристиками становятся основой нового класса покровных стекол экранов мобильных устройств ведущих компаний производителей. Трансляция методов записи волноводных структур в объеме прозрачных ситаллов позволит создавать фотонные устройства (температурные датчики, системы аутентификации и др.) интегрированные непосредственно в экраны мобильных устройств и оптические схемы, как это было продемонстрированно на примере стекол Gorilla® Glass.

# Глава 2. Методическая часть

### 2.1 Технология синтеза образцов стекол

### 2.1.1 Подготовка шихты

Технологическому процессу изготовления стекла предшествует входной контроль сырьевых материалов, необходимых для составления шихты – однородной смеси компонентов, подготовленных для стекловарения. Сырьевые материалы проходят контроль на содержание примесей, присутствие которых может существенно отразиться на качестве получаемых изделий. Помимо входного контроля, сырьевые материалы должны быть подвергнуты химическому анализу с целью определения массовой доли основного вещества.

Расчет шихты производился согласно заданному химическому составу стекла. Для изготовления стекол использовались следующие сырьевые материалы, приведенные в таблице 1.

№ п/п	Сырье для проведения опытных варок категория	Содержание основного
J (2 11/11		вещества, мас. %
1	Кремний оксид аморфный, ОСЧ	99,9
2	Алюминия гидроксид, ОСЧ 7-3	98,2
3	Алюминий фосфорнокислый мета, ХЧ	99,9
4	Литий углекислый, ХЧ	99,4
5	Оксид титана (IV), ОСЧ 5-2	99,9
6	Оксид циркония (IV), CAS#1314-23-4	99,99
7	Кальций углекислый, ОСЧ 7-3	99,2
8	Оксид магния, ХЧ	98,0
9	Барий азотнокислый, ХЧ	99,5
10	Барий углекислый, ХЧ	99,5
11	Оксид цинка, ХЧ	99,5
12	Ангидрид мышьяковистый, ОСЧ	99,9
13	Оксид сурьмы (III), ХЧ	99,5

Таблица 1 – Содержание основного вещества в используемых сырьевых материалах

Взвешивание компонентов шихты производилось на лабораторных весах ViBRA AJ-1200CE. Взвешенное в соответствии с расчетами количество сырьевых материалов засыпалось в смесительный барабан. Далее емкость с сырьевыми материалами помещалась в установку для смешивания шихты (валковый смеситель) и перемешивалось до достижения однородной сыпучей массы. После подготовленную смесь сырьевых материалов выгружали в корундовый тигель.

Перед варкой стекла осуществлялось прокаливание сырьевых материалов при температуре 1200 °С в течение 4 ч в лабораторной электрической печи шахтного типа с SiC нагревателями, представленной на рисунке 12.



Рисунок 12 – Внешний вид лабораторной печи шахтного типа с SiC нагревателями (слева) и эскиз ее рабочей камеры (справа)

Данный метод хорошо зарекомендовал себя для варки оптических ситаллов [191,192]. Предварительная термообработка шихты обеспечивает частичное протекание процессов силикато- и стеклообразования. Полученный плотный спек подвергался грубому и тонкому помолу, а также вторичному перемешиванию. Первичная термообработка шихты в конечном итоге приводит к уменьшению интенсивности вспенивания расплава, повышению однородности и снижению содержания газообразных включений в синтезируемом стекле.

#### 2.1.2 Варка стекла

Процесс варки исследуемых стекол проводили в корундовых тиглях марки КТЦ-600 (600 мл) в лабораторной элеваторной печи СЭО/18 (ООО "Промтермо") с MoSi<sub>2</sub> нагревателями (рисунок 13). Максимальная температура варки 1600±2 °C была обусловлена минимальной вязкостью расплава, необходимой для осветления

стекломассы. Длительность выдержки при максимальной температуре, обеспечивающая полную гомогенизацию стекломассы, не превышала 4 ч.



Рисунок 13 – Процесс выработки расплава стекломассы

# 2.1.3 Выработка расплава и отжиг стекла

Для уменьшения количества свилей и шлиров в объеме стекла необходимо точно подобрать вязкостной интервал выработки расплава. Опытным путем была определена оптимальная температура выработки ЛАС стекол 1460 °C, при необходимая которой достигается вязкость вырабатываемого расплава. Выработка расплава осуществлялась на разогретую до температуры отжига жаропрочную стальную плиту с ограничителями размером 100×100×50 мм. Контактные поверхности формы предварительно полировались до класса шероховатости 96 (ГОСТ 2789-73 «Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики») и натирались графитом, что снижало эффект прилипания и растрескивания стекломассы из-за больших температурных перепадов. После этапа выработки блок стекла помещался в муфельную печь отжига СНОЛ/ПЛ-5, разогретую до 600 °C, и выдерживался в течение 10 ч. По истечению времени печь отключалась и инерционно охлаждалась до комнатной температуры.

### 2.2 Методы исследования

### 2.2.1 Химический анализ состава стекла

В процессе варки стекла в результате испарения летучих компонентов шихты и частичного растворения материала стекловаренного сосуда его конечный состав может претерпевать изменения. Определение истинного состава стекла проводилось при помощи оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) 5800 VDV ICP-OES, оснащенного системой ввода проб в плазму в потоке аргона (Agilent Technologies Inc.).

Полное растворение порошковых проб образцов стекла проводилось методом автоклавной минерализации (Milestone Ethos Up, CCS Services) при температуре 180 °C в смеси кислот: 5 см<sup>3</sup> HF, 2 см<sup>3</sup> HCl, 3 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (категории чистоты ОСЧ). Полученная проба доводилась деионизированной водой (18,2 МОм·см) до объема 50 см<sup>3</sup> и разбавлялась 2 % раствором азотной кислоты, очищенной методом субперегонки. Холостая проба готовилась аналогичным образом.

Используемые при анализе эмиссионные линии λ, соответствующие определяемым элементам, приведены в таблице 2.

Элемент	λ, нм
Si	251,432; 251,611
Al	237,312; 396,152
Li	610,365; 670,783
Р	177,434; 213,618
Ti	336,122; 337,280
Zr	327,307; 343,823
Mg	279,553; 280,270
Ca	393,366; 422,673
Ba	230,424; 455,403
As	188,980; 193;696
Zn	206,200; 334,502
Sb	206,834; 231,146

Таблица 2 – Аналитические эмиссионные линии

Для определения истинного состава образца стекла полученные данные по 3 измерениям усреднялись и пересчитывались на соответствующие оксиды.

### 2.2.2 Определение плотности

Плотность образцов измерялась методом гидростатического взвешивания. Взвешивание осуществлялось с помощью платформенных весов Sartorius GC803S-OCE, оснащенных плотномером. Технические характеристики весов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Технические характеристики платформенных весов Sartorius GC803S-(	CE
---	----

Максимальный вес образца, г	160 г
Воспроизводимость, мг	±0,2 мг
Среднее время отклика, сек	2 сек.
Единицы измерения	г, кг, карат, фунт, унция
Класс точности	I специальный
Габариты (Г×Ш×В), мм	342×213×270
Вес, кг	5,2

Метод гидростатического взвешивания предполагает взвешивание образцов в воздушной среде и в жидкости с известной плотностью (дистиллированной воде). Расчет искомого параметра плотности производился по формуле:

$$\rho = \frac{W(a) \cdot [\rho(fl) - 0,0012]}{0,99983 \cdot G} + 0,0012, \tag{1}$$

где W(a) – масса образца на воздухе,  $\rho(fl)$  – плотность жидкости, G – выталкивающая сила.

# 2.2.3 Определение показателя преломления

Измерения показателя преломления образцов проводились на многоволновом рефрактометре Аббе DR-M4\1550 фирмы Atago с применением контактной жидкости (раствор серы в йодиде метилена), которая обеспечивает оптический контакт между гранью образца и призмой рефрактометра. Показатель преломления контактной жидкости  $n_D = 1,78$ . Технические характеристики прибора приведены в таблице 4.

Tae	Таблица 4 – Технические характеристики многоволнового рефрактометра Аббе DR-M4\1550		
	Диапазон измерения	Показатель преломления от 1,5219 до 1,9155 (при 450 нм) Показатель преломления от 1,4700 до 1,8700 (при 589 нм) Показатель преломления от 1,4561 до 1,8544 (при 680 нм) Показатель преломления от 1,4310 до 1,8259 (при 1100 нм) Показатель преломления от 1,4215 до 1,8136 (при 1550 нм)	
	Точность	± 0,0002 (при 589 нм)	
	Минимальная индикация	Показатель преломления: 0,0001 Число Аббе: 0,1	
	Размер и вес	13×29×31 см, 6,0 кг	
Диапазон измерения, t °С		От 0 до 50	

Для проведения измерений изготавливались образцы в форме четырехугольной призмы с двумя отполированными взаимно перпендикулярными гранями.

### 2.2.4 Дифференциально-сканирующая калориметрия

Термические свойства синтезированных стекол изучали методом ДСК в потоке аргона при помощи синхронного термоанализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Целью проведения термического анализа являлось определение основных характеристических температур, таких как температура стеклования  $(T_g)$ , температура максимума экзотермического эффекта  $(T_p)$ , а также исследования кинетических параметров кристаллизации исследуемых образцов.

Образцы изготавливались в виде дисков диаметром ~2 мм и массой 15±1 мг. Масса образцов контролировалась на платформенных весах Sartorius GC803S-OCE. Измерения проводились в платиновых тиглях в температурном диапазоне от 40 до 1000 °C. Скорость нагрева образцов варьировалась в диапазоне 5–20 °C/мин.

### 2.2.5 Политермический метод определения кристаллизационных свойств

Политермический метод анализа для исследуемых образцов стекол проводился с целью определения кристаллизационных свойств, а именно температурного интервала, в котором возможно получение прозрачных ситаллов. Стандартный метод политермического анализа проводился в печи с постоянным градиентом температур, согласно ОСТ 3-6403-88 «Стекло оптическое.

Политермический метод определения кристаллизации стекла и этапов плавления шихты». Метод заключается в выдержке образцов в градиентном температурном поле в течение заданного времени с последующей закалкой на воздухе. Диаграммы кристаллизации строились согласно исследованиям образцов с помощью просвечивающей оптической микроскопии. Постоянный градиент температур в камере печи обеспечивается благодаря разному расстоянию между витками спирального нагревателя (рисунок 14). Нагревательный элемент жаропрочного сплава выполнен из марки ХН70Ю В виде проволоки толщиной 1 мм.



Рисунок 14 – Эскиз камеры градиентной печи: 1,9 – пробка из легковесного огнеупора ШЛ-0,4; 2 – корпус печи из стали марки 20; 3 – легковесный огнеупор ШЛ-0,4; 4 – нагреватель; 5,6 – термоэлектрический преобразователь; 7 – защитный керамический цилиндр; 8 – трубка из корунда

Градуировка печи осуществлялась с помощью переносной термопары, регистрируя значения температуры на разных участках камеры печи. Образцы изготавливали в форме штапиков размером 100×10×10 мм с полированными гранями. Загрузка образцов в печь производилась при достижении заданной температуры горячего конца печи в корундовых лодочках. Длительность выдержки образцов определялась согласно их склонности к кристаллизации и варьировалась в диапазоне от 1 до 6 ч.

# 2.2.6 Рентгенофазовый анализ

В работе проводился качественный и количественный РФА образцов стекол и ситаллов методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра Bruker D2 Phaser.

В качестве источника электронного пучка использовалась вольфрамовая нить (катод), нагревающаяся до температуры 2100–2200°С, а в качестве мишени – Си (анод) (линия Си К<sub>α</sub>, никелевый фильтр). Измерения проводились при нормальных условиях в диапазоне углов  $2\theta = 10-60$ °. при скорости вращения детектора 1/4 °/мин. Съемка дифрактограмм производилась с порошковых проб образцов стекол и ситаллов с дисперсностью 40–50 мкм, полученных путем тщательного измельчения в агатовой ступке.

Идентификацию кристаллических фаз проводили путем сравнения относительных интенсивностей пиков кристаллических отражений на дифракционной кривой и соответствующих им межплоскостных расстояний с данными электронного каталога дифрактограмм ICDD PDF-2.

Размер кристаллитов (средний размер областей когерентного рассеяния) рассчитывался по уширению основного пика на рентгенограммах согласно уравнению Шеррера:

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\Delta\cos\theta},\tag{2}$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения (1,5406 Å),  $\theta$  – угол дифракции,  $\Delta$  – ширина рефлекса на половине высоты, *К* – коэффициент формы частиц, равный 1 [193].

### 2.2.7 Дилатометрический анализ

Дилатометрия является методом регистрации изменения длины материала в результате изменения температур. Дилатометрические кривые позволяют достаточно точно определить температурные границы интервала стеклования, а также оценить значения ТКЛР в различных температурных диапазонах.

Измерения относительного удлинения образцов стекол и ситаллов в процессе нагревания проводились на приборе Netzsch DIL 402C. Прибор оснащен

системой охлаждения, что позволяет проводить измерения в низкотемпературном диапазоне вплоть до –180 °C. Тепловое расширение образцов при нагревании регистрируется системой перемещения с кварцевым толкателем.

Для проведения измерений образцы изготавливали в виде штапиков размером  $5 \times 5 \times 20$  мм. Погрешность измерения длины образцов, заявленная производителем, нормируется в пределах  $\pm 1$  нм. Значения ТКЛР, рассчитанные по кривым удлинения, справедливы до величины значений  $10^{-8}$  K<sup>-1</sup>.

Результаты измерений строятся в координатах ( $\Delta L/L0$ ) = f(T). Расчет среднего значения ТКЛР проводили по формуле:

$$\alpha_{\rm cp} = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{l(T_2) - l(T_1)}{T_2 - T_1} = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta T},\tag{3}$$

где  $L_0$  – длина образца при комнатной температуре,  $l(T_1)$  и  $l(T_2)$  – длина образца при температуре  $T_1$  и  $T_2$ ,  $\Delta l$  – изменение длины образца в диапазоне температур  $T_1$ и  $T_2$ .

Кривые изменения физических значений ТКЛР в зависимости от температуры строили в координатах уравнения:

$$\alpha_1(T) = \frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_p,\tag{4}$$

Расчеты технический значений ТКЛР проводили согласно формуле:

$$\alpha(T_1, T_{ref.}) = \frac{\frac{dL}{L_0}(T_1) - \frac{dL}{L_0}(T_{ref.})}{T_1 - T_{ref.}},$$
(5)

где  $T_1$  – верхнее значение температурного диапазона,  $T_{ref.}$  – нижнее значение температурного диапазона, чаще обозначаемое как температурный референс. Технический коэффициент ТКЛР чаще всего применяют в керамической и стекольной промышленности. Обычно  $T_{ref.}$  для образцов стекол имеет значение 20°C, для керамики – 300 °C.

# 2.2.8 Определение микротвердости

Микротвердость синтезированных образцов стекол и ситаллов оценивали по методу Виккерса при помощи твердомера по Микро-Виккерсу HVS-1000 (Time Group Inc.). Прибор оснащен нагружающим механизмом с пониженным

трением, что обеспечивает приложение постоянного усилия и повышение точности испытаний. Для измерения образцы изготавливали в виде полированных плоскопараллельных пластин толщиной 5 мм.

Методика оценки микротвердости стандартизована по ГОСТ 9450-76 и заключается во вдавливании индентора в поверхность образца и измерении размеров отпечатка. В качестве индентора выступала правильная четырехгранная алмазная пирамидка с углом при вершине 136 °. Для испытания всех образцов режим измерений был фиксированным и включал нагрузку массой 200 г при времени вдавливания 10 с, что обеспечивало наиболее четкий контур отпечатка без возникновения трещин и сколов поверхности. После снятия нагрузки диагонали отпечатков измеряли при помощи встроенного окуляра микрометра с точностью ±0,2 мкм.

Расчет искомого параметра микротвердости производился по формуле:

$$HV = 1,854 \cdot \frac{F}{d^2},\tag{6}$$

где *HV* –микротвердость, *F* – нагрузка, *d*– диагональ отпечатка. Измерения проводили в 10 разных точках одного образца и усредняли для уменьшения погрешности.

### 2.2.9 Исследования спектрально-люминесцентных свойств

Оптическая абсорбционная и люминесцентная спектроскопия являются одними из основных способов исследования стекол и ситаллов с добавками оксидов РЗЭ. В зависимости от типа вхождения активатора люминесценции в среду – в кристаллическую фазу либо в аморфную фазу, значительно меняются спектральные свойства материала. При вхождении активатора только в эффект остаточную стеклофазу, с одной стороны, может возникать концентрационного тушения из-за слишком близкого расположения ионов, с другой, может проявляться эффект повышения интенсивности люминесценции вследствие многократного рассеяния излучения на нанокристаллах. В то же время многократное рассеяние может значительно снижать квантовый выход люминесценции, если активатор входит в состав кристаллической фазы.

Спектры оптического поглощения образцов стекол и ситаллов были получены с помощью спектрометра Shimadzu UV-3600. Преимуществом использования данного прибора является двухлучевая оптическая схема с двойным монохроматором, что позволяет повысить точность измерений и сократить длительность регистрации спектров. Спектральный диапазон съемки спектрометра находится в области 185–3300 нм, спектральное разрешение – 1 нм.

Нескорректированные спектры люминесценции регистрировали с применением спектрально-аналитического комплекса на базе монохроматора/спектрографа MS3504i (SOL instruments).

### 2.2.10 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектры КР получали при облучении образца светом определенной длины волны. При взаимодействии света с пробой начинается процесс неупругого рассеяния, именуемый эффектом Рамана. Возникающее при этом рассеянное излучение регистрируется в виде так называемого спектра КР или спектра Рамана. Наблюдаемые линии такого спектра однозначно могут быть отнесены к колебаниям молекул исследуемого материала и в зависимости от значения частоты, интенсивности и формы линий позволяют сделать вывод о структуре и идентичности материала [194].

Спектроскопия КР света проводилась с использованием конфокального КРС-микроспектрометра NTegra Spectra NT-MDT. В качестве источника возбуждения применялся аргоновый ионный лазер с длиной волны 488 нм. Лазерный луч фокусировался объективом микроскопа Mitutoyo MPlan 100X в пятно диаметром ~ 0,8 мкм.

Для максимального повышения выраженности полезного сигнала использовался режим накопления сигнала, при котором сигнал накапливается циклами (количество циклов – 10, время одного цикла 30 с).

# 2.2.11 Лазерная микрообработка

Эксперименты по лазерному микромодифицированию стекол и ситаллов проводили на установке прямой лазерной записи FemtoLab (Workshop of

55

Photonics) на основе ФС лазера Pharos SP (Light Conversion Ltd), излучающего импульсы длительностью 180 фс, энергией до 5 мкДж, частотой следования до 1 МГц на длине волны 1030 нм. Принципиальная схема лазерной установки приведены на рисунке 15.



Рисунок 15 – Принципиальная схема ФС лазерной установки Pharos SP

Прецизионное позиционирование и перемещение образцов относительно лазерного пучка проводилось с помощью трехкоординатного моторизированного столика ABL1000-Aerotech с линейными позиционерами на воздушной подушке. образца Управление движением относительно лазерного пучка И его синхронизация с лазерной генерацией была реализована при помоши программного обеспечения SCA Professor. Лазерный пучок фокусировался объективом Olympus LCPLN IR 50X (N.A. = 0.65) на глубину 100 мкм. Процесс микрообработки контролировался с помощью системы фото-И видео регистрации.

### 2.2.12 Оптическая микроскопия

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

При наблюдении в отраженном свете в светлом поле лучи от источника света через коллектор, теплофильтр, осветительную линзу, диафрагмы, отражаются от плоскопараллельной полупрозрачной пластины и направляются через объектив на объект. Лучи, отраженные от поверхности объекта, снова проходят через объектив, который совместно с дополнительной тубусной линзой проецирует изображение объекта в фокальную плоскость окуляров.

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

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

### 2.2.13 Количественная фазовая микроскопия

Количественная фазовая микроскопия (КФМ) проводилась на длине волны 1045 нм с целью оценки изменения показателя преломления в отдельных записанных лазером треках. Получение z-стека изображений треков, записанных при помощи перемещения лазерного пучка (то есть набора из 15-21 фотографий с шагом по глубине 1 мкм, полученных при различном положении модифицированной области образца относительно фокуса объектива) производилось на микроскопе Olympus BX-61, оснащенном моторизованным по координате Z столиком и монохромной 14-битной камерой Retiga 3000 (размер

57

пикселя – 4,54 мкм) в режиме светлого поля на длине волны 650 нм. С помощью специализированного программного обеспечения QPm 2.02.01.1069 (Iatia Ltd) полученные изображения обрабатывались для восстановления пространственного профиля показателя преломления *n*, взятого по траектории *L*.

Принцип обработки изображений подробно изложен в работе [195]. За изменение показателя преломления принималась разница в показателях преломления в центре модифицированной области и вдали от нее (на расстоянии около 3 мкм). Для получения надежных результатов для каждого трека было сделано усреднение по 100 профилям, взятых в различных местах по длине области модификации.

### 2.2.14 Электронная микроскопия

Методы ПЭМ являются мощным инструментом для непосредственного наблюдения за протеканием различных микро- и наноразмерных превращений, происходящих в объеме образцов стекол и ситаллов в результате термической или лазерной обработки.

Для исследования структуры записанных лазером треков с помощью сфокусированного ионного пучка ИЗ поперечного сечения трека были подготовлены тонкие ламели на растровом электронно/ионном микроскопе Versa 3D (Thermo Fisher Scientific). Непосредственное наблюдение и исследование структуры модифицированных областей в наномасштабе выполнялось на просвечивающем электронном микроскопе Tecnai Osiris (Thermo Fisher Scientific). Исследования проводились при ускоряющем напряжении 200 кВ. Прибор оснащен высокоугловым кольцевым детектором темного поля (High-Angle Annular Dark-Field detector) (Fischione) и системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭДРС) SuperX (Bruker).

#### 2.2.15 Оценка оптических потерь в волноводах

После записи серии волноводных каналов образец был отполирован с торцов таким образом, что концы волноводов выходили на поверхности его граней. Входной сигнал от источника излучения фокусировался непосредственно на торец волновода. В качестве источника излучения использовали ФС лазерную систему ТЕТА-100 (длина волны 1030 нм) при частоте следования импульсов 10 кГц и длительности импульса 600 фс. Для регистрации интерференционной картины мод, распространяющихся в волноводе, выходящее из волновода излучение коллимировали с помощью линзы и направляли на анализатор профиля пучка Spiricon SP620U, как показано на схеме (рисунок 16). Для ослабления входного лазерного излучения был использован аттенюатор, состоящий из полуволновой пластины и призмы Глана.



Рисунок 16 – Экспериментальная установка измерения оптических потерь в волноводах

Основной действующий элемент анализатора профиля пучка Spiricon – CCD камера (с разрешением 1600х1200 пикселей, при размере пикселя 4,4 мкм), способная регистрировать излучение длин волн от 190 до 1100 нм. При этом она позволяет визуализировать распределение интенсивности излучения со средней мощностью от единиц мкВт до нескольких Вт, в частности, производить анализ поперечного сечения пучка как непрерывного, так и импульсного лазера.

Фокусирующую линзу и расстояние от линзы до входного торца волновода подбирали таким образом, чтобы диаметр перетяжки сфокусированного пятна оказался близким по величине с диаметром волновода. Прецизионная настройка положения пучка относительно волновода производилась по максимальному уровню мощности излучения после объектива. Рекомендуется производить измерения на нескольких волноводах, сформированных по одному и тому же режиму в одном образце, поскольку в зависимости от степени однородности образца и режима лазерной микрообработки при записи волновода может иметь место заметный разброс результатов.

# Глава 3. Результаты исследований и их анализ

# 3.1 Разработка образцов прозрачных ситаллов

Объектами исследований лазерной микрообработки являлись  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ многокомпонентные ситаллы на основе систем И ZnO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Чрезвычайная термостойкость и термостабильность ЛАС ситаллов и высокие показатели механических характеристик ЦМАС ситаллов при сохранении оптической прозрачности делает их перспективной средой для разработки методов ФС лазерной записи фотонных структур в их объеме.

# 3.1.1 Ситаллы на основе системы Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Прозрачные ситаллы на основе ЛАС системы нашли широкое применение в оптических системах, для которых термическая стабильность играет решающую роль. Возможность тонкой настройки термомеханических свойств с помощью температурной обработки исходных стекол, с одной стороны, открывает путь к новым применениям ЛАС ситаллов в фотонике и интегральной оптике, а с другой, обусловливает необходимость проведения более детальных исследований процессов фазового разделения в стеклах ЛАС системы. По этой причине одной из первоочередных задач работы являлось установление соотношений между условиями термообработки, инициированными ими структурными изменениями в ЛАС стекле и значениями ТКЛР ситаллов в широкой области температур с целью обнаружения путей прецизионного варьирования теплового расширения ситаллов в области значений близких к нулю, что отражено в работах [196–200].

### 3.1.1.1 Синтез образцов стекла

В основе работы лежит многокомпонентный состав стекла, на основе которого была продемонстрирована возможность получения прозрачных образцов ЛАС ситалла со средним значением ТКЛР =  $-1 \cdot 10^{-7}$  K<sup>-1</sup> в температурном диапазоне от -50 до 200 °C [191]. В качестве нуклеаторов (катализаторов) кристаллизации использовались оксиды циркония и титана. Кроме того, в состав стекла вводилась добавки второго стеклообразователя – оксида фосфора, который

интенсифицирует процесс фазового разделения и способствует выделению смешанного оксида ZrTiO<sub>4</sub> [158,201,202]. Модифицирующие добавки щелочных и щелочноземельных оксидов вводились с целью снижения температуры варки и образования твердых растворов на основе структуры β-кварца. Пример расчет шихты, выраженной в оксидной форме в мас. %, приведен в таблице 5.

Оксид	мас. %	Содержание основного вещества, мас. %	Кол-во сырьевых материалов; г	Шихтный множитель
SiO <sub>2</sub>	52,77	99,9	$\frac{52,77\cdot500\cdot1,0000}{99,9} = 264,11$	1,0000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,26	99,999	$\frac{20,89\cdot 500\cdot 1,0000}{99,999} = 104,45$	1,0000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-	99,9	*	5,1763
$\begin{array}{c} P_2O_5\\ Al(PO_3)_3 \end{array}$	9,90	99,9	$\frac{9,90\cdot 500\cdot 1,2394}{99,9} = 61,41$	1,2394
Li <sub>2</sub> O Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4,75	99,4	$\frac{4,75\cdot 500\cdot 2,4729}{99,4} = 59,09$	2,4729
TiO <sub>2</sub>	2,37	99,9	$\frac{2,37\cdot 500\cdot 1,0000}{99,9} = 11,86$	1,0000
ZrO <sub>2</sub>	1,58	99,99	$\frac{1,58\cdot 500\cdot 1,0000}{99,99} = 7,90$	1,0000
CaO CaCO <sub>3</sub>	0,29	99,2	$\frac{0,29\cdot 500\cdot 1,7848}{99,2} = 2,61$	1,7848
MgO	1,18	98,0	$\frac{1,18\cdot 500\cdot 1,0000}{98,0} = 6,02$	1,0000
BaO Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,86	99,5	$\frac{0,86\cdot 500\cdot 1,7044}{99,5} = 7,41$	1,7044
BaO BaCO <sub>3</sub>	0,86	99,5	$\frac{0,86\cdot 500\cdot 1,2870}{99,5} = 5,59$	1,2870
ZnO	0,49	99,0	$\frac{0,49 \cdot 500 \cdot 1,0000}{99,0} = 2,48$	1,0000
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,69	99,9	$\frac{0,69 \cdot 200 \cdot 1,0000}{99,9} = 3,45$	1,0000
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,99	99,5	$\frac{0,99 \cdot 200 \cdot 1,0000}{99,5} = 4,98$	1,0000
Σ			541,36	

Таблица 5 – Расчет шихты ЛАС стекла на 500 г стекломассы

\*В 61,41 г Аl(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> содержится 2,37 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тогда через Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> необходимо ввести 23,26–2,37=20,89 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Известно, что более высокую степень однородности (беспузырности) стекломассы удается достигнуть, используя двухстадийную технологическую

схему варки стекла, включающую термообработку исходной шихты при 1200 °С, грубый, а затем тонкий помол полученного спека [191,192]. Варка стекла осуществлялась из термообработанной и помолотой шихты в корундовом тигле объемом 600 мл (КТЦ-600) в лабораторной элеваторной печи с нижней загрузкой, оснащенной нагревательными элементами MoSi<sub>2</sub> (ООО "Промтермо"), по режиму, указанному на рисунке 17.



Рисунок 17 – Режим варки ЛАС стекол

Выработка расплава проводилась на разогретую до температуры отжига жаропрочную стальную пластину в форму с размерами 100×100×50 мм. Контактные поверхности формы предварительно полировались до класса шероховатости 9*в* и натирались графитом, что снижало эффект прилипания и растрескивания стекломассы из-за больших температурных перепадов. После выработки блок стекла помещался в муфельную печь и отжигался при температуре 600 °C в течение 10 ч с последующим инерционным охлаждением. Фотография полученной отливки ЛАС стекла приведена на рисунке 18.



Рисунок 18 – Внешний вид синтезированного блока ЛАС стекла

Поскольку синтез стекла производился при температуре 1600 °С, конечный состав стекла мог претерпеть значительные изменения в результате испарения летучих компонентов и частичного растворения стекловаренного сосуда. Потери массы в процессе варки не превысили 1,5 %. Оценка химического состава стекла после синтеза осуществлялась методом ИСП-ОЭС. Результаты химического анализа, представленные в таблице 6, указывают на хорошее соответствие между расчетным и аналитическим составом стекла.

Vourouout	По синтезу,	По анализу,
KOMIIOHCHI	мол. %	мол. %
SiO <sub>2</sub>	61,1	60,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,9	19,2
Li <sub>2</sub> O	11,1	10,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,9	4,6
TiO <sub>2</sub>	2,1	1,9
ZrO <sub>2</sub>	0,9	0,8
CaO	0,4	0,3
MgO	2,0	1,9
BaO	0,8	0,7
ZnO	0,4	0,4
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	0,1
$Sb_2O_3$	0,2	0,1

Таблица 6 – Сравнение расчетного и аналитического состава образца ЛАС стекла

64

Улет компонентов в процессе синтеза был минимальным для SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO, MgO, BaO и CaO, тогда как значительное увеличение содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вероятно, связано с растворением стенок корундового тигля. Также следует отметить снижение содержания Li<sub>2</sub>O до 10 % и незначительное уменьшение добавок As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На рисунке 19 представлены кривая ДСК и рентгенограмма полученного стекла. Кривая ДСК характеризуется одним экзотермическим пиком, обусловленным выделением кристаллической фазы β-кварцеподобного твердого раствора, что характерно для стекол ЛАС системы в рассматриваемой области [132]. Результаты РФА демонстрируют отсутствие составов признаков кристаллизации стекла, что выражается в наличии на рентгенограмме широкого гало с максимумом в области 23 °.



Рисунок 19-Кривая ДСК (а) и рентгенограмма синтезированного ЛАС стекла (б)

Для оценки кристаллизационных свойств синтезированного ЛАС стекла были измерены кинетические параметры зарождения и роста кристаллов по уравнению Киссенджера [203]:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\alpha}\right) = \frac{E}{RT_p} + \ln\frac{E}{R} - \ln\nu,\tag{7}$$

где E – энергия активации зародышеобразования (кДж/моль),  $T_p$  – температура максимума экзотермического пика, R – универсальная газовая постоянная, v – фактор частоты,  $\alpha$  – скорость нагрева ДСК (°С/мин).

На рисунке 20,а представлены результаты измерений ДСК образцов стекла с различной скоростью нагрева. Для определения энергии активации зародышеобразования полученные данные ДСК были построены в координатах  $ln(T_p^2/\alpha) = f(1/T_p)$  (рисунок 20,6).



Рисунок 20 – Кривые ДСК образцов ЛАС стекла, записанные при скорости нагрева  $\alpha = 5, 10, 15, 20$  °С/мин (а), и график зависимости  $ln(T_p^2/\alpha) = f(1/T_p)$  (б)

Согласно уравнению 7, энергия активации зародышеобразования может быть рассчитана по углу наклона аппроксимирующей прямой. Для исследуемого стекла  $E_{a\kappa m}$  составила 308,1 кДж/моль, что сопоставимо со значениями  $E_{a\kappa m}$  для промышленных аналогов термостойких ситаллов Zerodur® ( $E_{a\kappa m} = 330,5$  кДж/моль) [142].

Отличительной особенностью ситаллов промышленных составов на основе ЛАС системы является плотная однородная кристаллическая структура – результат объемной кристаллизации стекла. По полученному значению энергии активации зародышеобразования можно оценить характер кристаллизации [204]. Согласно уравнению Аугиса-Беннета, параметр Аврами (*n*) может быть рассчитан как:

$$n = \frac{2.5}{\Delta T} \cdot \frac{RT_p^2}{E},\tag{8}$$

где *ДТ* значение полной ширины экзотермического пика на кривой ДСК на половине его интенсивности. Значение параметра Аврами, рассчитанное для исследуемого состава ЛАС стекла по уравнению 8, составляет n = 3,95, что подтверждает объемный характер кристаллизации с трехмерным ростом кристаллов [205].

### 3.1.1.2 Определение температуры и времени зарождения кристаллов

Достижение нулевых значений ТКЛР в ЛАС ситаллах является результатом масштабного исследования кристаллизационных свойств ЛАС стекол [206]. Содержание кристаллической фазы в объеме прозрачных ситаллов варьируется от 50 до 90%, а размер кристаллов лежит в пределах нескольких десятков нанометров [207]. С одной стороны, для получения высокой степени закристаллизованности в ситалле в состав исходного стекла добавляют нуклеаторы кристаллизации. С другой стороны, для оптимизации кинетики процесса ситаллизации необходимо подобрать подходящий температурный режим, обеспечивающий требуемое соотношение скоростей зарождения и роста кристаллов в стекле [119,142].

Известно, что для получения тонкой нанокристаллической структуры прозрачных ситаллов используют двухстадийный режим кристаллизации стекла, где на первой стадии обеспечивается выделение наибольшего количества зародышей кристаллизации, а на второй – реализуется рост основной кристаллической фазы. Наибольшее влияние на конечную структуру и равномерное распределение кристаллической фазы в объеме ситалла оказывает этап нуклеации [139]. С целью получения наиболее однородной ситалловой исключения растрескивания материала В процессе роста структуры и фаз кристаллических с отличными OT матрицы термомеханическими характеристиками, было проведено определение наиболее эффективной температуры зародышеобразования.

Одним из косвенных методов определения температуры нуклеации является методика, предложенная А. Marotta и др. [140,141]. Метод основан на

термообработок, обеспечивающих определении условий смещение экзотермического пика на кривой ДСК в область более низких температур, что облегчением процесса кристаллизации обусловлено за счет образования зародышей на стадии предварительной термообработки стекла. Согласно данной методике, наиболее эффективная температура нуклеации определяется как максимум зависимости параметра (*T*'<sub>*p*</sub> - *T*<sub>*p*</sub>) от температуры обработки стекла. Параметр  $(T'_p - T_p)$  представляет собой разницу между значениями температуры максимума экзопика исходного стекла  $(T'_p)$ для И стекла после термообработки ( $T_p$ ).

Для оценки оптимальной температуры нуклеации исследуемого многокомпонентного ЛАС стекла по методу А. Marotta и др. была проведена серия термообработок образцов стекол при температурах, близких к температуре стеклования  $T_g$ . Кривые ДСК термообработанных стекол в диапазоне 625–725 °C при фиксированном времени выдержки ( $t_{TO}$ ) 2 ч приведены на рисунке 21,а.



Рисунок 21 – Кривые ДСК образов ЛАС стекла, термообработанных в диапазоне температур 625–725 °С в течение 2 ч (а), и график зависимости  $T'_P - T_P = f(T_{TO})$  (б)

Полученные результаты смещения температуры максимума экзотермического эффекта, построенные в координатах уравнения А. Marotta,

приведены на рисунке 21,6. Видно, что с увеличением температуры обработки положение экзопика претерпевает нелинейное смещение, проходя через экстремум. Анализ полученных значений параметра ( $T'_p - T_p$ ) демонстрирует, что при температуре обработки стекла, равной 670 °C, достигается максимум зависимости. В связи с этим данная температура была выбрана в качестве температуры нуклеации стекла.

Для оценки длительности выдержки при температуре нуклеации был применен аналогичный подход, включающий определение максимума зависимости параметра ( $T'_p - T_p$ ) от длительности выдержки при выбранной температуре [140]. На рисунке 22,а приведены кривые ДСК, полученные для образцов стекла с различной температурной выдержкой при 670 °C.



Рисунок 22 – Кривые ДСК образов ЛАС стекла, термообработанных при  $T_{HYKR} = 670$  °С и времени выдержки от 1 до 4 ч (а), и график зависимости  $T'_P - T_P = f(t_{TO})$  (б)

Анализ зависимости (*T*'<sub>p</sub> – *T*<sub>p</sub>) демонстрирует, что после длительности выдержки 2 ч возникает плато (рисунок 22,6). Это свидетельствует о том, что количество вновь возникающих зародышей кристаллизации достигает предела и не увеличивается с дальнейшим ростом времени выдержи. Аналогичная ситуация наблюдалась в исследованиях образования и развития нанонеднородностей в

литий- и магний алюмосиликатных стеклах методом малоуглового рассеяния нейтронов [127,130]. Следовательно, для нуклеации ЛАС стекла исследуемого состава выдержка при температуре 670 °C в течение 2 ч достаточна для зарождения максимально возможного количества зародышей кристаллизации.

Определенный режим нуклеации (первая ступень температурной обработки) для получения прозрачного ЛАС ситалла представляет собой нагрев стекла до температуры 670 °C и выдержку в течение 2 ч. Сравнение рентгенограмм и спектров КР исходного стекла и стекла после нуклеации по разработанному режиму демонстрирует отсутствие каких либо видимых изменений (рисунок 23,6).



Рисунок 23 – Рентгенограммы (а) и спектры КР (б) исходного ЛАС стекла и образца, полученного после стадии нуклеации при 670 °С в течение 2 ч

Однако ряд исследований стекол ЛАС системы в близкой области составов демонстрирует, что в процессе нуклеации в стекле зарождаются нанокристаллы ZrTiO<sub>4</sub> размером порядка 5 нм, на поверхности которых эпитаксиальном ростом инициируется рост кристаллических структур на основе кварца И алюмосиликатов лития [133,136,137]. При малом размере и количестве зародышей кристаллизации их обнаружение методами РФА и спектроскопии КР

весьма затруднено. В то же время исследования с привлечением современных методов ПЭМ позволяют детально описать механизм формирования таких зародышей. Согласно работам [137,208,209], он включает стадии фазового разделения с образованием нанообластей, обогащенных TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>, с последующим формированием нанокристаллов ZrTiO<sub>4</sub> со структурой ядрооболочка. В качестве оболочки выступает аморфная фаза, обогащенная Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, сдерживающая дальнейший рост ZrTiO<sub>4</sub>.

# 3.1.1.3 Определение влияния температуры и времени второй ступени кристаллизации на свойства прозрачного ситалла

В работе было исследовано влияние температурно-временных параметров второй ступени термообработки на структуру и свойства ЛАС ситалла. Для определения температуры кристаллизации, при которой возможно получение прозрачного ситалла на основе синтезированного ЛАС стекла, была проведена градиентная кристаллизация образцов. Осмотр полученных образцов позволяет выявить температурную область, в которой материал сохраняет прозрачность после прогрева в градиентной печи [175].

Температура горячего конца печи варьировалась в пределах от 800 до 1000 °С при времени выдержки 1 или 6 ч. При температуре более 900 °С кристаллизационные процессы протекали интенсивно и образцы были полностью непрозрачны. При снижении температуры горячего конца до 800 °С в образцах наблюдались три характерные зоны: прозрачная, опалесцирующая и полностью непрозрачная (рисунок 24).

Область прозрачного состояния для образца после выдержки в градиентной печи в течение 6 ч ограничивается температурой 690 °C. Дальнейшее увеличение температуры (до 720 °C) приводит к слабой, а затем и сильной опалесценции и потере прозрачности материала. Анализ оптических микрофотографий отдельных участков образца показал, что в зоне опалесценции присутствуют области с отличными от матрицы оптическими характеристиками, темные и светлые поля округлой формы с явно выраженными границами, причем их размер и плотность

71

распределения напрямую зависят от величины температурного поля. В области температур 720 °C их размер не превышает ~5 мкм, а при повышении температуры до 750 °C они имеют размер порядка ~15 мкм.



Рисунок 24 – Диаграммы кристаллизации образцов ЛАС стекла при температуре горячего конца градиентной печи 800 °С и времени выдержки 1 и 6 ч (сверху) и оптические микрофотографии выделенных участков в температурных областях: 720 °C, 735 °C, 750 °C (снизу)

Необходимо подчеркнуть, что описанные исследования с использованием градиентной кристаллизации проводились на исходных образцах стекол без предварительной стадии нуклеации, что приводило к неконтролируемому росту кристаллической фазы и, как следствие, потере прозрачности уже при температурах выше 720 °C, что более чем на 100 °C ниже температуры экзотермического эффекта на кривой ДСК для исходного стекла  $T_p = 867$  °C (рисунок 19,а). Однако стоит отметить, что для получения прозрачных в видимой области спектра ситаллов считается нецелесообразным использовать температуру кристаллизации, соответствующую максимуму экзотермического эффекта на кривой ДСК, так как при данной температуре скорость роста кристаллов слишком
высока, что осложняет возможность контроля их размеров и негативно отражается на прозрачности конечного материала [113].

Для получения более подробной информации о температуре второй ступени термообработок кристаллизации была проведена серия предварительно нуклеированных образцов стекол в диапазоне температур 690-730 °C в течение 20 ч, согласно результатам градиентной которая, кристаллизации, Визуальный осмотр прозрачную и опалесцирующую области. включала полученных образцов показал, что при температурах второй ступени 720 °С и выше образцы растрескиваются (рисунок 25).



Рисунок 25 – Внешний вид нуклеированных образцов после термообработки при температурах 690–730 °С в течение 20 ч

Микронапряжения, возникающие в процессе ситаллизации стекол, вероятно, являются результатом различия ТКЛР кристаллической фазы и остаточной стеклофазы и достигают значений соизмеримых с прочностью материала [151,152]. Таким образом в качестве температуры роста кристаллов на второй ступени кристаллизации была выбрана температура 710 °C, которая обеспечивала получение прозрачного материала без видимых дефектов.

Выбор длительности термообработки на второй ступени кристаллизации напрямую влияет на конечную структуру формируемого ситалла, что, в свою очередь, отражается на его характеристиках [207]. Чтобы оценить влияние длительности второй ступени термообработки на термомеханические характеристики ЛАС ситалла в работе была проведена серия двухстадийных термообработок образцов стекол. Образцы термообрабатывали в муфельной печи по температурному режиму с двумя зонами выдержки: 670 °C – 2 ч и 710 °C – X ч, где X = 0, 10, 20, 22, 5, 25, 27, 5, 30 (Далее обозначены соответственно GC–X).

На рисунке 26 приведены кривые ДСК образцов ЛАС стекла до и после температурных обработок.



Рисунок 26 – Кривые ДСК исходного ЛАС стекла и термообработанных образцов

Увеличение длительности обработки стекла приводит к значительным изменениям на термограммах. Образцы GC–20 и GC–25 характеризуются экзотермическими пиками с максимумами при температуре 803 и 789 °C соответственно, что на 28 и 42 °C ниже, чем для образца GC–0. При этом заметно постепенное уширение пиков и снижение их интенсивности. Относительно исходного стекла температура стеклования остаточной стеклофазы образцов GC–20 и GC–25 увеличивается на 5 °C и 15 °C соответственно, что может быть связано с переходом части атомов лития из стеклофазы в состав формирующейся кристаллической фазы. Увеличение выдержки при 710 °C до 30 ч приводит к значительному изменению хода термограммы. Она характеризуется отсутствием видимых пиков, а температуру стеклования установить не представляется

возможным. Кривая ДСК образца GC–30 приобретает вид характерный для ситаллов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в интервале длительностей выдержки от 20 до 30 ч при 710 °C полностью формируется структура прозрачного ситалла и что в этой узкой области термообработок можно варьировать его физические свойства и в первую очередь ТКЛР.

На рисунке 27,а представлены спектры КР исходного стекла и образцов после термообработки при различной длительности второй ступени. На спектрах заметны две полосы: в области 470–480 см<sup>-1</sup> (полоса А) и в области 1070–1120 см<sup>-1</sup> (полоса Б).



Рисунок 27 – Спектры КР исходного ЛАС стекла и термообработанных образцов (a); соотношение интенсивности полос А и Б в зависимости от длительности термообработки на второй ступени ситаллизации (б)

Положение максимумов обеих полос смещается при изменении времени выдержки. Интенсивность полосы А заметно увеличивается, тогда как рост полосы Б менее заметен. Для исходного стекла максимум полосы А находится при 472 см<sup>-1</sup>. Согласно данным литературы, эта полоса связана с поперечными колебаниями связи Si–O–Si мостикового кислорода при соединении тетраэдров [SiO4] [210]. Полоса Б исходного стекла находится при 1073 см<sup>-1</sup>. Вероятно, она обусловлена ассиметричными растягивающими колебаниями связей Si-O в силикатной структуре Q<sup>n</sup>, где n характеризует количество мостиковых кислородов [211]. Для образца GC-22,5 полоса А сужается, а ее максимум сдвигается в область 480 см<sup>-1</sup>. Это может являться результатом уменьшения значений углов связей Si-O-Si, вызванным кристаллизацией силикатной фазы. Сдвиг максимума полосы Б в область 1120 см<sup>-1</sup>, который также наблюдается с увеличением времени выдержки, может быть связан с увеличением степени связанности остаточной силикатной стеклофазы, так как большая часть модификатора Li<sub>2</sub>O уходит в кристаллическую фазу, тем самым снижая количество немостиковых кислородов в структуре стекла. В предыдущих работах полосы в рассматриваемых областях на спектрах КР для кристаллических фаз в ЛАС системе относили к фазам SiO<sub>2</sub> – β-кварц, LiAlSiO<sub>4</sub> и LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> – β-эвкриптит и β-сподумен соответственно [212–214]. Из-за частичного наложения полос и их сильного уширения в стеклах детальная интерпретация фаз является затруднительной. В то же время полученные данные позволяют предварительно заключить, что наблюдаемое изменение в КР спектрах связано с кристаллизаций твердых растворов β-кварца, что является типичным для ЛАС стекол в рассматриваемой области составов.

Результат сравнения изменения отношений интенсивностей полос A и B  $(I_A/I_b)$  (представлен на рисунке 27,6) позволяет оценить динамику кристаллизации образцов с увеличением длительности выдержки на второй ступени. Для образца GC–22,5 соотношение интенсивностей полос нарастает постепенно, тогда как при увеличении длительности выдержки до 25 ч и выше происходит резкое (двукратное) увеличение рассматриваемого значения. Для образцов GC–27,5 и GC–30 соотношение интенсивностей выходит на плато. Такой характер косвенно демонстрирует колоссальное влияние времени выдержки на динамику кристаллизации стекла и на термомеханические свойства ЛАС ситалла.

Рентгенограммы образцов стекол после нуклеации и последующей кристаллизации при 710 °C с различным временем выдержки представлены на рисунке 28. Все рентгенограммы характеризуются наличием пиков, положение

которых с увеличением времени выдержки остается фиксированным, тогда как их интенсивность значительно повышается.

Положение основного пика при угле  $2\theta = 25,7^{\circ}$  может соответствовать нескольким кристаллическим фазам, приведенным на рисунке 28,6. Вполне преобладающей кристаллической фазой, образующейся вероятно, что В исследуемом ЛАС стекле при используемых условиях термообработки, является твердый раствор β-кварца типа Li<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nSiO<sub>2</sub>. Дифракционные пики этого твердого раствора смещены приблизительно на 0,5-1 ° в сторону больших углов по сравнению с отражениями β-эвкриптита (карточка PDF #00-026-0839), причем величина отклонения пропорциональна углу. Этот сдвиг можно объяснить нестехиометрическим содержанием SiO<sub>2</sub> в твердом растворе и сложным многокомпонентным составом исходного стекла. Согласно литературе, данная обозначается высококварцевые структура часто как твердые растворы Li<sub>x</sub>Al<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (карточка PDF #00-040-0073) [132,215].



Рисунок 28 – Рентгенограммы порошковых проб термообработанных образцов ЛАС стекла (а) и PDF штрих-рентгенограммы фаз Li<sub>x</sub>Al<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, LiAlSiO<sub>4</sub> и LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> для сравнения (б)

Увеличение длительности выдержки при 710 °C до 27,5 ч приводит к многократному нарастанию доли кристаллической фазы и сокращению доли стеклофазы (которая практически не наблюдается на рентгенограмме). Кроме того, расчет площади под рентгенограммами и сопоставление их значений с

суммой площадей под дифракционными рефлексами позволяет оценить степень закристаллизованности исследуемых образцов. В таблице 7 приведены расчетные значения степени закристаллизованности и размеров кристаллитов. Размер кристаллитов практически не зависит от длительности выдержки и составляет 38-43 нм. Напротив, закристаллизованность образцов увеличивается с ~14 % (при выдержке в течение 20 ч) до ~49 % (при 27,5 ч). В свою очередь твердые растворы β-кварцевого типа Li<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nSiO<sub>2</sub> (β-эвкриптит и β-сподумен) характеризуются отрицательными значениями ТКЛР [216]. Поэтому действительно можно ожидать значительных изменений В термомеханических свойствах образцов, термообработанных при 710 °C в исследуемом временном диапазоне. Эти результаты хорошо согласуются с данными ДСК и спектроскопии КР, где увеличение длительности выдержки ведет к значительному росту интенсивностей полос, обусловленных формированием кристаллической фазы (рисунки 26 и 27).

Таблица 7 – Результаты расчета степени закристаллизованности, размера кристаллитов и значений ТКЛР в различных температурных диапазонах (α<sub>T1÷T2</sub>) термообработанных образцов ЛАС стекла

Образец	Степень	Размер	α <sub>0÷50°C</sub> ,	$\alpha$ -100÷500°C,	α 20÷500°C,
	закристаллизованности, %	кристаллитов, нм	$\cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	$\cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	$\cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$
GC-20	14	38	36,4	43,4	47,3
GC-22,5	24	42	31,3	39,0	42,5
GC-25	32	43	5,1	7,7	9,4
GC–27,5	49	43	-7,7	-4,4	-3,4

Более детальная информация о микроструктуре закристаллизованных по двухступенчатому режиму образцов стекол была получена при помощи ПЭМ. На рисунке 29,а представлена микроструктура образца GC-27,5, типичная для ЛАС ситаллов. Детальный анализ ПЭМ изображений показывает, что микроструктура ситалла представлена кристаллитами различного размера (обозначенные как малые и большие частицы), что согласуется с данными о микроструктуре других ситаллов ЛАС системы [119,136]. Подсчет размеров демонстрирует, что средний размер малых частиц составляет 12±2 нм, тогда как больших – 40±11 нм (рисунок 29,б). Вероятнее всего являются малые частицы центрами зародышеобразования для роста кристаллов ЛАС фазы в виде крупных частиц.

Малые частицы могут быть выражены как нанокристаллами ZrTiO<sub>4</sub>, так и смешанной формой Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>1+x</sub>O<sub>4</sub>, что подтверждается многими исследователями [133,136,137].

Необходимо отметить, что ЛАС кристаллическая фаза чувствительна к воздействию электронного пучка, который используется при получении ПЭМ изображений, в связи с чем некоторая часть кристаллов могла деградировать в ходе съемки. Тем не менее значения размеров для кристаллов, определенные методом ПЭМ (40±11 нм), находятся в соответствии с расчетными размерами (38–43 нм), полученными по данным РФА.



Рисунок 29 – Светлопольное изображение ПЭМ микроструктуры образца ситалла GC–27,5 (а) и результаты расчета распределения частиц по размерам, согласно данным ПЭМ (б)

Определить влияние длительности термообработки на второй ступени кристаллизации на термомеханические свойства ситаллов позволяют дилатометрические кривые, записанные в широком диапазоне температур (от –120 до 500 °C). На рисунке 30 приведены кривые относительного удлинения и полученные на их основе зависимости значения ТКЛР от температуры. Варьирование времени выдержки при температуре 710 °C позволяет плавно изменять положения кривых относительного удлинения образцов.



Рисунок 30 – Дилатометрические кривые  $\Delta L/L_0$  ЛАС стекла и закристаллизованных образцов (а) и температурные зависимости ТКЛР (б)

Полученные значения ТКЛР при 100 °С для образцов GC-20 и GC-22,5 слишком существенно и составляют 40 и 35.10<sup>-7</sup> К<sup>-1</sup> различаются не соответственно. Наиболее значительное изменение термомеханических свойств термообработанных образцов происходит в диапазоне изменения длительности выдержки между 22,5 и 25 ч. Дальнейшее удлинение второй ступени термообработки 27,5 ч приводит к переходу ТКЛР до значения ОТ положительного  $5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  (для образца GC–25) к отрицательному  $-5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  (для образца GC-27,5). Увеличение длительности выдержки образца до 30 ч (положение кривой удлинения почти идентично положению кривой для образца GC-27,5) практически не приводит к изменению коэффициента расширения. Можно предположить, что при температуре 710 °С и времени выдержки 27,5 ч процессы завершены дальнейшее основные кристаллизационные уже И увеличение длительности термообработки не оказывает значительного влияния на структуру и свойства ЛАС ситалла. Таким образом, варьирование длительности выдержки на второй ступени ситаллизации исследуемых образцов при 710 °С в установленном узком диапазоне от 25 до 27,5 ч позволяет управлять положением

кривой ТКЛР, изменяя знак при сохранении стабильности значений коэффициента расширения вблизи нуля. Важно отметить, что длительный инкубационный период термообработки в 20 ч, при котором не наблюдается значительных изменений термомеханических свойств образцов, не противоречит данным литературы о ходе кристаллизации ЛАС стекол [126–128].

Зафиксированные изменения в характере кривых  $\Delta L/L_0$  с увеличением времени выдержки находятся в соответствии с изменениями на кривых ДСК КР (исчезновение экзоэффекта, рисунок 26) И спектрах (увеличение интенсивности полос, рисунок 27), а также результатами РФА (увеличение интенсивности основных рефлексов, рисунок 28,а). В таблице 7 приведены сравнительные значения ТКЛР для различных температурных диапазонов. Видно, что увеличение степени закристаллизованности во всех случаях приводит к снижению ТКЛР. Полученные результаты демонстрируют возможность тонкой настройки значений ТКЛР ЛАС ситалла в зависимости от времени выдержки на второй ступени термообработки.

Спектры оптического пропускания образцов ЛАС стекла толщиной 2 мм до и после кристаллизации показаны на рисунке 31. Важно отметить, что все образцы обладают оптической прозрачностью, с коэффициентом пропускания (T) в диапазоне от 70 % до 85 % в видимой области.



Рисунок 31 – Спектры светопропускания образцов ЛАС стекла толщиной 2 мм до и после кристаллизации

81

Результаты измерений некоторых характеристик синтезированного ЛАС стекла и ситалла GC–27,5, полученного согласно разработанному двухступенчатому режиму, с температурой первой ступени 670 °C и выдержкой 2 ч и температурой второй ступени 710 °C и выдержкой 27,5 ч, приведены в таблице 8. Внешний вид образца до и после ситаллизации показан на фотографиях на рисунке 32.

Таблица 8 – Измеренные характеристики синтезированного ЛАС стекла и ситалла GC-27,5, полученного на его основе

Свойство	ЛАС стекло	GC-27,5
р, г/см <sup>3</sup>	2,46	2,55
n <sub>D</sub>	1,531	1,544
Коэффициент пропускания, %	90	85
$\alpha_{-100 \div 500^{\circ}C}$ ·10 <sup>-7</sup> , K <sup>-1</sup>	47,7	-4,4
Микротвердость, ГПа	5,6	7,2
Степень закристаллизованности, %	_	49
Размер кристаллов, нм	_	40±11



Рисунок 32 – Фотографии образца ЛАС стекла и образца ситалла GC-27,5

### 3.1.1.4 Влияние малых добавок РЗЭ на кристаллизационные свойства

Прозрачные стеклокристаллические материалы и оптическая керамика долгое время не находили применения в качестве матричного материала для люминесцирующих сред в связи с высоким уровнем рассеяния света на границах раздела фаз и низкой оптической однородностью. Решение технологических задач синтеза стеклокристаллических материалов с тонкой нанокристаллической структурой позволило создать относительно дешевую и хорошо отработанную технологию оптических ситаллов, которые могут быть использованы как однородные матрицы для лазерных сред. Сохранение возможности получения ситалла с близким к нулю значением ТКЛР с добавками оксидов РЗЭ перспективно для создания основы светодиодов повышенной мощности и сверхчувствительных датчиков температуры [167,171]. Разработка методов записи волноводных каналов в объеме термостабильных ситаллов, обладающих люминесцентными свойствами, может стать основой создания миниатюрных интегральных оптических систем, в том числе для реализации нового поколения микрооптических гироскопов.

Один из наиболее широко используемых активаторов люминесценции в стеклах – оксид неодима. Он чувствителен к концентрационному тушению люминесценции с увеличением содержания и сегрегации. Для сред на основе оптических ЛАС ситаллов со значениями ТКЛР близкими к нулю вопрос достижимых пределов концентрации активаторов остается открытым.

В рамках настоящей работы изучено влияние люминесцирующей добавки Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на оптические и кристаллизационные свойства многокомпонентного ЛАС стекла и сохранение возможности получения ситалла с близким к нулю ТКЛР [217,218]. В качестве матрицы был выбран состав ЛАС стекла, для которого была проведена работа по уточнению температурно-временных параметров кристаллизации и показана возможность регулировки ТКЛР в широкой области температур.

Оксид неодима вводился сверх 100 % состава (таблица 6) в диапазоне концентраций 0,1–3,0 мол. %. Расчетная концентрация ионов неодима в синтезированных стеклах составляет 4,21·10<sup>19</sup>–1,24·10<sup>21</sup> ион/см<sup>3</sup>, что сопоставимо со значениями для промышленных составов лазерных неодимовых силикатных стекол (для стекла марки ГЛС  $2 - N_{Nd}^{3+} = 1,98 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>).

Шихта для варки стекол составлялась исходя из расчета на 500 г стекломассы из реактивов класса ХЧ и ОСЧ. Синтез стекла проводили в электрической печи при температуре 1600 °C с выдержкой 4 ч в корундовом тигле КТЦ-600 (600 мл). Расплав вырабатывали на разогретую стальную пластину с ограничителями размером 100×100×50 мм. Затем блок стекла помещали в муфельную печь и отжигали при температуре 600 °C. Ситаллизацию образцов

83

проводили в муфельной печи по двухступенчатому режиму: 670 °C – 2 ч и 710 °C – X ч (X = 20–30 ч). Далее образцы обозначены соответственно ЛАС–Ndx–y, где x – концентрация Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в стекле в мол. %, а y – время выдержки на второй ступени термообработки.

Введение оксида неодима в состав ЛАС стекла не ухудшило варочных технологических свойств расплава стекломассы относительно базового состава при аналогичных условиях варки. Интенсивность характерной для примеси катионов  $Nd^{3+}$  окраски стекол возрастает с ростом содержания  $Nd_2O_3$ . Признаков кристаллизации в исходных стеклах не обнаружено. Согласно данным РФА, все исходные стекла рентгеноаморфны. Данные ДСК, приведенные на рисунке 33, обнаруживают монотонное возрастание температуры стеклования  $T_g$  от 647 до 666 °C с увеличением содержания  $Nd_2O_3$  от 0,1 до 3 мол. %. Температура максимума экзотермического эффекта и форма экзопика для стекол с содержанием  $Nd_2O_3$  до 0,3 мол. % претерпевает незначительное изменение интенсивности.



Рисунок 33 – Кривые ДСК ЛАС стекол с различным содержанием Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (мол. %): 1) 0; 2) 0,1; 3) 0,3; 4) 1; 5) 3

Узкий интенсивный пик в области 861–844 °С на термограммах 2–4 (рисунок 33) позволяет говорить о незначительном влиянии добавок оксида неодима до 1 мол. % на кристаллизационные свойства ЛАС стекла. Напротив, увеличение содержания Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 3 мол. % приводит к сильному изменению характера кривой ДСК, вызывая дополнительный экзоэффект в области 800 °С (рисунок 33 – термограмма 5). При этом экзопик  $T_{p2} = 870$  °C, отвечающий за выделение основной кристаллической фазы, становится менее интенсивным и растягивается по температурной шкале.

Результаты измерения кинетических параметров кристаллизации образца ЛАС–Nd1 подтверждают, что введение 1 мол. % оксида неодима не оказывает значительного влияния на кристаллизационные свойства ЛАС стекла. Энергия активации зародышеобразования была рассчитана согласно уравнению 7. Данные ДСК, полученные при различных скоростях нагрева, и соответствующие им смещения положений экзоэффектов, построенные в координатах уравнения Киссенджера [203], приведены на рисунке 34.



Рисунок 34 — Кривые ДСК образцов стекла ЛАС–Nd1, полученные с различной скоростью нагрева  $\alpha$  (а), и график зависимости  $ln(T_p^2/\alpha) = f(1/T_p)$  (б)

Согласно уравнению 7, энергия активации зародышеобразования составила 299,5 кДж/моль, что сопоставимо со значениями  $E_{a\kappa m}$  для ЛАС стекла без неодима. Значение параметра Аврами – n, рассчитанное по уравнению 8, составило 3,64, что свидетельствует об объемном характере кристаллизации исследуемого состава с трехмерным ростом кристаллов [205]. Следовательно, есть основания полагать, что режимы кристаллизации, определенные для ЛАС стекла без добавок неодима, могут также оказывать значительное влияние на термомеханические свойства образцов стекла с 1 мол. % Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Результаты градиентной кристаллизации образцов стекла ЛАС-Nd1 позволяют наглядно оценить возможность получения прозрачного ситалла на основе исследуемого состава. Термообработка образцов осуществлялась в градиентной печи при температурах горячего конца от 800 до 1000 °C и времени выдержки 1 и 6 ч. Как и для исходного состава ЛАС стекла, кристаллизационные процессы в образцах с 1 мол. % Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре горячего конца более 900 °С протекали интенсивно и образцы были полностью непрозрачны. При этом полная кристаллизация образцов приводила к их частичному разрушению, что, вероятно, связано с ростом кристаллической фазы с отличным от матрицы значением ТКЛР. Стоит отметить, что градиентной термообработке подвергались образцы без предварительной стадии нуклеации, приводило что К неконтролируемому росту кристаллической фазы и, как следствие, потере прозрачности и возникновению механических напряжений.

При снижении температуры горячего конца до 800 °C в образцах наблюдались три характерные зоны: прозрачная, опалесцирующая и полностью непрозрачная (рисунок 35). Область прозрачного состояния для образца после выдержки в градиентной печи в течение 6 ч ограничивается температурой 670 °C. Увеличение температурного поля до 700 °C приводило к слабой, а затем и сильной опалесценции. Область опалесценции-глушения простирается до 740 °C. Дальнейшее увеличение температуры приводит к полной потере прозрачности и разрушению образца. Результаты градиентной кристаллизации образцов ЛАС–Nd1

86

не исключают возможности получения прозрачного ситалла, содержащего 1 мол. % Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Марка стекла	Выдер- жка, ч	Высота образца, мм	Температура, °С 650 700 750 800	Кристаллическая фаза
LAS-Nd1	1	6 4 2 0		Li, AL, Si-xOz
LAS-Nd1	6	6 4 2 0		Li, Al, Si-"Oz

Условные обозначения:

– Кристаллический слой толщиной более 1,0 мм

И – Сильная степень опалесценции

И – Слабая степень опалесценции

- – Поверхность без изменений
- — Проявление складок и мелких дефектов на поверхности прозрачного образца

Рисунок 35 – Диаграммы кристаллизации образцов стекла ЛАС–Nd1 при температуре горячего конца градиентной печи 800 °С и времени выдержки 1 и 6 ч

В дальнейшем была проведена серия термообработок образцов ЛАС–Nd1 по двухстадийному режиму, позволяющему регулировать термомеханические характеристики немодифицированной ЛАС матрицы. В ходе ситаллизации варьировалось время выдержки при температуре второй ступени термообработки 710 °C. Этап нуклеации образцов проводился при температуре 670 °C с выдержкой длительностью 2 ч.

Двухступенчатая термообработка стекла ЛАС–Nd1 приводит к значительным изменениям термических свойств образцов, что отражено на кривых ДСК, приведенных на рисунке 36. Образцы ЛАС–Nd1–20 и ЛАС–Nd1–25 характеризуются экзотермическими пиками с максимумами при температуре 836 и 785 °C соответственно, что на 8 и 59 °C ниже, чем для исходного стекла. При этом заметно постепенное уширение пиков при снижении их интенсивности. Увеличение выдержки до 30 ч приводит к значительному изменению хода термограммы. Она характеризуется отсутствием видимых пиков, а температуру стеклования установить не представляется возможным. Кривая ДСК образца ЛАС–Nd1–30 приобретает вид, характерный для ситаллов. Как и для исходного состава стекла, не содержащего Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные результаты свидетельствуют о том, что в интервале длительностей выдержки от 20 до 30 ч при 710 °C полностью формируется структура прозрачного ситалла.



Рисунок 36 – Кривые ДСК для стекла ЛАС-Nd1 и закристаллизованных образцов

Результаты РФА образцов стекла ЛАС–Nd1 после серии термообработок (рисунок 37) демонстрируют, что в ходе их ситаллизации, независимо от изменения времени выдержки второй ступени кристаллизации, формируется β-кварцеподобный твердый раствор (алюмосиликат лития Li<sub>x</sub>Al<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, карточка PDF #00-040-0073).

Результаты РФА хорошо согласуются с прежними данными для ЛАС без добавок Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Увеличение температуры второй ситалла ступени термообработки приводит к росту интенсивности дифракционных пиков и снижению площади аморфного гало, что говорит об уменьшении доли остаточной стеклофазы. При увеличении длительности второй ступени кристаллизации до 30 ч степень закристаллизованности, согласно расчетам, увеличивается до 30 %, а размер кристаллитов, оцененный по уравнению Шеррера, нарастает от 47 до 59 нм. При образцы ЛАС-Nd1-30 обнаруживают визуальной оценке

значительную опалесценцию, что согласуется с увеличением размера кристаллических зерен.



Рисунок 37 – Рентгенограммы стекла ЛАС–Nd1 после этапа нуклеации (ЛАС–Nd1–0) и закристаллизованных образцов

Спектрометрия образцов ЛАС–Nd1–30 подтверждает критический уровень рассеяния света, исключая их пригодность в качестве люминесцирующих сред. Плотность образцов ЛАС–Nd1 с увеличением температуры второй ступени термообработки увеличивается от 2,45 до 2,60 г/см<sup>3</sup>, указывая на рост степени закристаллизованности, что согласуется с данными РФА. Ожидаемый результат наблюдается при измерении показателя преломления на длине волны 589 нм. Увеличение степени закристаллизованности и увеличение размера кристаллитов приводит к росту  $n_D$  от 1,53 до 1,55.

Спектры поглощения образца ЛАС–Nd1–25 демонстрируют смещение края фундаментального поглощения в область больших длин волн в ходе кристаллизации (рисунок 38,а). Анализ спектров поглощения образца ЛАС–Nd1–25 дает возможность полагать, что внедрения ионов Nd<sup>3+</sup> в состав кристаллической фазы не происходит, что характерно для β-эвкриптитовых ситаллов на основе ЛАС системы. Однако для более детального анализа положения активных центров люминесценции в синтезированных ситаллах требуется проведение дополнительных исследований.



Рисунок 38 – Спектры светоослабления (а) и люминесценции (б) (λ<sub>exc</sub>=583 нм, Δλ<sub>exc</sub>=4 нм, Δλ<sub>rec</sub>=2 нм) образцов стекла ЛАС–Nd1 и ситалла ЛАС–Nd1–25

Спектры люминесценции стекла и закристаллизованного образца ЛАС–Nd1 (рисунок 38,6) имеют сопоставимый уровень интенсивности полос. Это означает, что термостабильная ситалловая матрица на основе многокомпонентного состава ЛАС системы может рассматриваться в качестве основы для создания светоизлучающих термостабильных оптических сред. Однако для получения термостабильного ситалла, активированного ионами неодима вплоть до уровня  $N_{\rm Nd}^{3+} = \sim 4 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>, необходимо проведение исследований, направленных на уточнение температурно-временных параметров ситаллизации.

### 3.1.2 Ситаллы на основе системы ZnO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Еще одной ситаллообразующей системой, исследованной в работе, являлась кордиеритовая система с большим содержанием оксида цинка. При сохранении прозрачности выделение фаз сапфирина Mg4(Mg3Al9)O4[Si3Al9O36] и ганита ZnAl2O4 в ситаллах кордиеритовой системы значительно повышает механическую прочность и микротвердость конечного материала. Благодаря своим прочностным характеристикам ситаллы на основе ЦМАС системы имеют большой потенциал для применения в оптике и фотонике.

За основу был выбран известный многокомпонентный состав ЦМАС стекла, для которого неоднократно была продемонстрирована возможность получения

прозрачных образцов ситалла с повышенными механическими характеристиками, а именно с микротвердостью до 10 ГПа [174,175,219,220]. Состав исходного стекла включал (мол. %): 47,0 SiO<sub>2</sub>; 9,8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 19,9 ZnO; 14,2 MgO; 5,9 TiO<sub>2</sub>; 1,7 ZrO<sub>2</sub>; 1,1 Na<sub>2</sub>O; 0,3 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Небольшое количество Na<sub>2</sub>O вводилось с целью снижения вязкости расплава и снижения температуры варки. Интенсификация процессов удаления газовых пузырей и осветления стекломассы обеспечивалась благодаря введению в состав оксида мышьяка. Смесь оксидов TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> вводились в состав в качестве нуклеаторов.

Сырьевые компоненты высокой чистоты марки ХЧ и ОСЧ взвешивали согласно расчетам на 500 г стекломассы (по примеру ЛАС стекла, таблица 5). Варку стекла осуществляли в лабораторной элеваторной печи с нижней загрузкой, оснащенной нагревательными элементами MoSi<sub>2</sub> (ООО "Промтермо"). Расплав выдерживали в корундовом тигле КТЦ-600 (600 мл) при максимальной температуре варки 1620 °C в течение 2 ч. Стекло вырабатывали на разогретую стальную пластину с ограничителями. Для снятия остаточных напряжений блок стекла помещали в муфельную печь и отжигали при температуре 550 °C в течение 4 ч. После отжига стекло было визуально прозрачным, не содержало пузырей и представляло собой блок размером 150×90×20 мм (рисунок 39).



Рисунок 39 – Внешний вид синтезированного ЦМАС стекла

Согласно данным литературы, оптимальным режимом ситаллизации синтезированного состава является двухстадийная термообработка [212,213]. Первый этап ситаллизации (нуклеации) рекомендуется осуществлять при 680 °C с выдержкой длительностью 4 ч. Этап роста кристаллов при 820 °C в течение 10 ч приводит к получению образцов прозрачного ситалла со светопропусканием более 90 % на толщине 0,55 мм, с основной кристаллической фазой, выраженной цинковой шпинелью ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Согласно результатам ПЭМ, размер выделяющихся кристаллов не превышает значений ~20 нм [175]. Образцы характеризуются плотностью 3,55 г/см<sup>3</sup>, показателем преломления  $n_D$  1,654, коэффициентом расширения  $\alpha_{50+500°C}$  56·10<sup>-7</sup> K<sup>-1</sup>, микротвердостью по Виккерсу 10 ГПа.

Указанные результаты были успешно воспроизведены в ходе выполнения работы. Термообработка синтезированного ЦМАС стекла по предложенному двухстадийному режиму позволила получить образцы прозрачного ситалла со схожими характеристиками.

#### 3.2 Лазерная микрообработка прозрачных ситаллов

Эксперименты по лазерному микромодифицированию ситаллов проводили на установке прямой лазерной записи FemtoLab (Workshop of Photonics) на основе ΦC лазера Pharos SP (Light Conversion Ltd), излучающего импульсы длительностью 180 фс на длине волны 1030 нм. Лазерное микромодифицирование образцов ситаллов выполнялось пучком с частотой следования импульсов 10 и 500 кГц, что обеспечивало атермический и тепловой характер лазерного воздействия соответственно [51]. Прецизионное позиционирование И перемещение образцов относительно лазерного пучка проводилось с помощью трехкоординатного моторизированного столика ABL1000-Aerotech с линейными воздушной позиционерами на подушке И оптическим аттенюатором Altechna WattPilot.

Для определения наиболее выгодных режимов лазерной обработки, обеспечивающих формирование однородных модификаций в объеме ситаллов, были записаны серии протяженных параллельных областей (треков) путем образцов перемещения перпендикулярно направлению распространения сфокусированного лазерного луча со скоростью 200-1000 мкм/с. Энергия импульсов варьировалась в диапазоне от 40 до 500 нДж. Управление движением образца относительно лазерного пучка и его синхронизация с лазерной была реализована при генерацией помощи программного обеспечения SCA Professor. Лазерный фокусировался пучок объективом Olympus LCPLN IR 50X (числовая апертура N.A. = 0,65) на глубину  $100 \cdot n$  мкм, где *n* – показатель преломления образца ситалла.

## 3.2.1 Лазерная аморфизация кристаллической фазы в объеме ситалла системы Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>

Образец ЛАС ситалла GC–27,5, характеризующийся близким к нулю ТКЛР, был изготовлен в виде параллелепипеда размером 5×5×20, отполированного с четырех сторон. В объеме образца равномерно перемещающимся лазерным пучком были записаны серии треков при варьируемых параметрах лазерного

воздействия. В зависимости от различных сочетаний энергии импульсов и скорости сканирования лазерным пучком, ширина треков изменяется от 1,5 до 3 мкм и от 2 до 7 мкм для атермического и теплового режима соответственно. Результаты для наиболее удачного сочетания параметров записи приведены на оптических микрофотографиях (рисунок 40).



Рисунок 40 – Оптическая микрофотография трека, записанного в тепловом режиме при частоте следования 500 кГц, энергии импульсов 300 нДж и скорости сканирования 200 мкм/с (а); оптическая микрофотография трека, карта фазового сдвига и усредненное по десяти профилям изменения показателя преломления в поперечном сечении трека, записанного в атермическом режиме при частоте следования импульсов 10 кГц, энергии импульсов 300 нДж и скорости сканирования 200 мкм/с (б). Здесь и далее указаны направления волнового вектора лазерного пучка *k* и перемещения лазерного пучка относительно образца *v* 

Для оценки преломления локального изменения показателя В модифицированных областях проводилась регистрация серии оптических снимков трека в проходящем свете с шагом по глубине 1 мкм на длине волны 639 нм. Далее с помощью программной обработки строилось фазовое изображение, на основе которого, зная глубину записанного трека, можно рассчитать разность между показателем преломления немодифицированной области ситалла и области, подвергшейся лазерной обработке – Дл. Различие показателей преломления в разных областях материала является обязательным условием для реализации в нем эффекта полного внутреннего отражения, на

котором основаны методы создания оптических волокон и волноводных систем [25,27]. Лазерная запись треков в ЛАС ситалле в тепловом режиме воздействия вызывает локальное изменение показателя преломления переменного знака на разной глубине и формирует сложный профиль  $\Delta n$  в записанных лазером треках. Кроме того, возникновение значительных напряжений на границе модифицированных областей приводит к дополнительным оптическим искажениям. Однако под действием пучка ФС лазера при частоте следования импульсов 10 кГц показатель преломления стабильно уменьшается и при энергии 300 кДж его локальное изменение достигает уровня  $\Delta n = -0,005$  (рисунок 41,а).



Рисунок 41 – Зависимость величины изменения показателя преломления *Дn* в модифицированной области ЛАС ситалла от энергии импульсов лазерного излучения (a); тепловая карта измерения *Дn* треков записанных ФС пучком с различной энергией импульсов в объеме образца ЛАС ситалла

Наблюдаемый эффект может быть обусловлен частичным или полным расплавлением кристаллической фазы под действием лазерных импульсов. Полученные результаты хорошо соотносятся с представленными в работах [11,13] данными по лазерному модифицированию стекол и ситаллов марок Zerodur® и Robax® в атермическом режиме. Авторы работы [12] демонтируют возможность частичной аморфизации в объеме MAC ситалла, что косвенно подтверждено увеличением ширины полос на спектрах КР, обусловленных присутствием кристаллических фаз, но непосредственное наблюдение и детальный анализ локальной аморфизации ситаллов в записанных лазером треках не проводились.

Измерения *in-situ* КФМ при нагревании образца демонстрируют постоянство записанных ФС лазером микроструктур вплоть до 500 °C. Результаты, выраженные в виде тепловой карты, представлены на рисунке 41,6.

Торцы записанных лазерным пучком треков с помощью полирования выводились на поверхность образца для изучения методами оптической микроскопии в проходящем свете (микроскоп Olympus BX-61) и конфокальной КР-спектроскопии [221]. На рисунке 42 приведены оптические микрофотографии торцов треков, записанных при частоте следования 10 и 500 кГц. При изменении энергии лазерных импульсов от 100 до 500 нДж высота поперечного сечения треков изменяется в диапазоне 10-20 мкм. Также на рисунке 42, в приведены спектры КР немодифицированного ситалла, областей записанных лазерным пучком В атермическом треков И тепловом режимах И исходного неситаллизированного стекла.



Рисунок 42 – Оптические микрофотографии торцов треков, записанных в объеме ЛАС ситалла при частоте следования импульсов 10 кГц (а) и 500 кГц (б), энергии импульсов 300 нДж и скорости сканирования 200 мкм/с; спектры КР (в) немодифицированной области ситалла (1), записанных лазером треков в атермическом (2) и тепловом (3) режимах, исходного стекла (4)

Спектры КР треков, записанных В ЛАС ситалле, демонстрируют промежуточную картину спектрами между ситалла исходного И незакристаллизованного ЛАС стекла. Низкочастотные пики В области  $100-180 \text{ см}^{-1}$  и пик при ~490 см<sup>-1</sup>, соответствующие титансодержащим фазам и фазе на основе β-кварца [212-214], становятся слабее и уширяются, таким

образом становясь ближе по форме к соответствующим участкам спектра КР исходного ЛАС стекла.

В ходе лазерной микрообработки ЛАС ситалла сфокусированным пучком с частотой следования импульсов 10 кГц, вероятно, наблюдается атермический характер воздействия. Предположение основано на оценке критической часты следования, при которой реализуется тепловой режим лазерного воздействия [51]:  $f_{cr} = D_{th}/d^2 \approx 436$  кГц, где  $D_{th} = 7,2\cdot10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с – коэффициент температуропроводности ЛАС ситалла при 20 °C [100], d = 1,3 мкм – теоретический диаметр перетяжки лазерного пучка, рассчитанный для 50Х объектива. Пиковая температура  $T_P$ , достигнутая в модифицированной области, может быть оценена в соответствии с уравнением:

$$T_P = T_{amb} + \frac{E}{C_p m},\tag{9}$$

где  $T_{amb}$  – температура окружающей среды, E – поглощенная энергия,  $C_p$  – теплоемкость образца, m – масса.

Исходя из размера модифицированной области, энергии лазерного импульса и теплофизических свойств ЛАС ситалла, которые условно можно считать близкими к известным промышленным ситаллам марки Zerodur®, в фокальной области лазерного пучка, приближенной к форме цилиндра размером  $01,5 \times 9,8$  мкм, достигается повышение температуры ~ до 2850 °C за один импульс с энергией 100 нДж. То есть, температура в области лазерной обработки достаточно высока для аморфизации нанокристаллов  $\beta$ -кварцевых твердых растворов (Li<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nSiO<sub>2</sub>), которые плавятся инконгруэнтно при температурах в диапазоне 1350–1450 °C [100]. Фактическая максимальная температура может быть несколько ниже, поскольку энергия, поглощаемая образцом ЛАС ситалла при взаимодействии с одним импульсом, может быть меньше 100 нДж. Результат дает возможность оценить порядок величин температурного воздействия в области ФС лазерной модификации.

Для получения более детальной картины о протекающих процессах в области лазерного воздействия в объеме ЛАС ситалла с помощью сфокусированного ионного пучка из поперечного сечения трека были подготовлены ламели толщиной не более 120 нм на растровом электронно/ионном микроскопе. В подтверждение того, что ЛАС кристаллическая фаза чувствительна к сканированию электронным пучком, на рисунке 43 приведены снимки образца в начале и после записи ПЭМ изображений.



Рисунок 43 – Светлопольное ПЭМ изображение ламели, вырезанной при помощи ионного пучка из образца ЛАС ситалла с областью записанного ФС лазером трека при частоте следования 500 кГц, энергии импульсов 300 нДж и скорости сканирования 200 мкм/с, в начале и после съемки

Исследования методами ПЭМ подтверждают аморфизацию кристаллической фазы в исследуемом ситалле, как в тепловом (рисунок 43), так и в атермическом (рисунок 44) режимах [222]. На снимках хорошо видна фазоворазделенная структура вне области лазерной записи, характерная для ЛАС области включающая размером порядка 10 - 20ситалла, темные HM, предположительно соответствующие нанокристаллам ZrTiO<sub>4</sub> [133,135,137], тогда как структура трека оказывается однородна.



Рисунок 44 – Светлопольные ПЭМ изображения области ЛАС ситалла с треком (а) и границы трека (б), записанного в ЛАС ситалле в тепловом режиме лазерным пучком с частотой следования импульсов 500 кГц, энергией импульсов 300 нДж при скорости сканирования 200 мкм/с, и картины дифракции электронов от выделенных областей

Непосредственно наблюдаемое исчезновение нанокристаллов в треках хорошо коррелирует с дифракционными картинами, записанными в области воздействия лазерного пучка и за пределами этой области: в областях внутри трека брэгговские рефлексы отсутствуют, тогда как на дифракционной картине области за пределами зоны действия лазерного пучка наблюдаются точечные рефлексы от отдельных нанокристаллов, которые формируют кольца, что говорит о произвольной ориентации кристаллитов, и гало вокруг центрального рефлекса от аморфной матрицы. Аналогичные результаты были получены и для трека, записанного атермическом режиме при частоте следования В лазерных импульсов 10 кГц. Результатом также была полная аморфизация кристаллической фазы в объеме ситалла (рисунок 45).

99



Рисунок 45 – Светлопольные ПРЭМ изображения участка ситалла вне зоны лазерного модифицирования (а) и области ситалла в пределах трека (б), записанного в атермическом режиме ФС лазерным пучком с частотой следования импульсов 10 кГц, энергией импульсов 300 нДж при скорости сканирования 200 мкм/с, и картины дифракции электронов от выделенных областей

Таким образом, даже в условиях не вызывающих эффекта накопления тепла от многих импульсов [51,53], тепловое воздействие отдельных импульсов оказывается достаточным для того, чтобы расплавить нанокристаллы β-кварцеподобных твердых растворов, устранить многофазную структуру и восстановить однородную структуру стекла. Неполное исчезновение признаков присутствия кристаллической фазы на спектрах КР треков, вероятно, обусловлено тем, что несмотря на конфокальную схему регистрации спектров, локализация области съемки оказывается недостаточной, и в спектрах присутствует вклад аморфизированную областей, зону окружающих полностью содержащих кристаллическую фазу.

# 3.2.2 Лазерная аморфизация кристаллической фазы в объеме ситалла системы ZnO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>

Для экспериментов по ФС лазерной микромодификации структуры ЦМАС ситалла был изготовлен образец в виде параллелепипеда размером 5×5×20, отполированный с четырех сторон. В объеме образца равномерно перемещающимся пучком, были записаны серии треков при варьируемых

параметрах лазерного воздействия. Как и в случае ФС микрообработки ЛАС ситалла. В зависимости от частоты следования импульсов характер модифицированных областей в ЦМАС ситалле резко отличается. При увеличении энергии импульсов от 100 до 500 нДж ширина треков варьируется в диапазоне от 2 до 5 мкм и от 4 до 12 мкм для атермического и теплового режима записи Помимо ширины треков, соответственно. увеличение энергии лазерного излучения ведет к увеличению высоты их поперечных сечений от 20 до 40 мкм. Оптические микрофотографии торцов треков, записанных лазерными импульсами с энергией 500 нДж с частотой следования импульсов 10 и 500 кГц, приведены на рисунке 46.



Рисунок 46 – Оптическая микрофотография торцов треков, записанных в объеме ЦМАС ситалла с частотой следования импульсов 10 кГц (а) и 500 кГц (б) при энергии импульсов 500 нДж и скорости сканирования 200 мкм/с; спектры КР (в) немодифицированной области (1), записанного трека в атермическом (2) и тепловом (3) режимах, исходного стекла (4)

На спектре КР ЦМАС ситалла (рисунок 46,в) полоса при ~420 см<sup>-1</sup> обусловлена присутствием ганита, в то время как пик при ~800 см<sup>-1</sup> имеет более сложную природу: полоса, связанная с колебаниями тетраэдров [SiO4], перекрывается полосой, обусловленной колебаниями связей Ti–O в полиэдрах [TiO<sub>5</sub>] и [TiO<sub>6</sub>], которые могли образоваться в процессе разделения фаз [223]. Стоит отметить, что спектр КР трека, записанного в ЦМАС ситалле в атермическом режиме импульсами с энергией 500 нДж и скорости сканирования 200 мкм/с при частоте следования импульсов 10 кГц, демонстрирует заметное снижение интенсивности полос, тогда как спектр КР трека, записанного при

частоте следования импульсов увеличенной до 500 кГц и позволяющей реализовать режим накопления теплоты, практически полностью соответствует спектру КР неситаллизированного стекла.

На рисунке 47 приведены оптические микрофотографии вида сверху на записанные треки в ЦМАС ситалле. Для исследования отклика показателя преломления ЦМАС ситалла на воздействие лазерных импульсов проводилась регистрация серии оптических снимков треков при помощи КФМ.



Рисунок 47 – Оптические микрофотографии треков в ЦМАС ситалле, записанных в тепловом режиме (а) при частоте следования 500 кГц, энергии импульсов 300 нДж и скорости сканирования 200 мкм/с, и оптическая микрофотография трека, карта фазового сдвига и усредненное по десяти профилям изменение показателя преломления в поперечном сечении трека, записанного в атермическом режиме (б) при частоте следования импульсов 10 кГц, энергии импульсов 300 нДж и скорости сканирования 200 мкм/с

Как и в случае лазерной обработки ЛАС ситалла, формирование треков в режиме аккумулирования тепла в ЦМАС ситалле не позволяет провести корректную оценку изменения показателя преломления  $\Delta n$  из-за сложного поперечного профиля торцов треков. Однако в случае лазерной записи в атермическом режиме при энергии импульсов 500 нДж  $\Delta n$  имеет положительную величину и достигает значения 0,0007. Фазовое изображение (рисунок 47,6) демонстрирует однородность изменения показателя преломления на всем

протяжении записанного трека. Полученный результат расходится с результатом, полученным ранее для ситаллов на основе ЛАС системы, для которых в результате лазерной микрообработки наблюдалось локальное уменьшение показателя преломления [11,13], однако хорошо согласуется с данными работы [12], которой с помощью прямой лазерной формировали В записи непосредственно сердцевину волновода в МАС ситалле. При этом лазерноиндуцированная аморфизация как ЛАС, так и МАС ситалла была косвенно подтверждена увеличением ширины полос, соответствующих кристаллическим фазам на спектрах КР треков, записанных ФС лазерным пучком. Таким образом, возникает вопрос, чем обусловлена разница в поведении показателя преломления ЛАС и ЦМАС ситалла при лазерном воздействии.

Известно, что кроме плавления кристаллической фазы под воздействием интенсивного лазерного излучения изменение показателя преломления может быть обусловлено локальным снижением плотности материала [224], а также и изменением химического состава в модифицированной области за счет термодиффузионных процессов [44–46]. В зависимости от химического состава в щелочеалюмосиликатных, боросиликатных и фосфатных стеклах воздействие лазерных импульсов приводит к разному знаку  $\Delta n$  [13,225].

Для выяснения влияния лазерной микрообработки на структуру ЦМАС ситалла был проведен анализ треков методами ПЭМ [226]. Для исследований из торцов треков с помощью ионного пучка были вырезаны и подготовлены ламели толщиной не более 120 нм. Светлопольные ПЭМ изображения полученных образцов с модифицированными областями в атермическом и тепловом режимах записи приведены на рисунке 48.



Рисунок 48 – Светлопольное ПЭМ изображение ламелей, вырезанных при помощи ионного пучка из образца ЦМАС ситалла с областями треков (указаны стрелками), записанных ФС лазером с частотой следования импульсов 10 кГц (а) и 500 кГц (б), энергией 500 нДж и скоростью сканирования 200 мкм/с

На полученных изображениях хорошо заметна граница, разделяющая области воздействия ФС лазерных импульсов (указаны стрелками) и немодифицированные области ЦМАС ситалла. Причем в случае теплового воздействия лазерных импульсов с частотой следования 500 кГц (рисунок 48,6) по мере приближения к границе ситалл-модифицированная область заметно увеличение размеров нанокристаллов.

Прямое подтверждение лазерной аморфизации кристаллической фазы в исследуемом ЦМАС ситалле дают изображения ПЭМ с высоким разрешением областей, модифицированных лазером приведенные на рисунке 49. Непосредственно наблюдаемое исчезновение нанокристаллов в треках хорошо коррелирует с дифракционными картинами, записанными в области воздействия лазерного пучка и за пределами этой области: в областях внутри трека брэгговские рефлексы отсутствуют, тогда как на дифракционной картине области за пределами зоны действия лазерного пучка наблюдаются четкие точечные рефлексы от кристаллических частиц и гало вокруг центрального рефлекса от аморфной матрицы. Таким образом, данные ПЭМ и дифракции электронов наглядно показывают, что в треке кристаллы исчезают полностью, а зона аморфизации имеет резкую границу, за которой в случае работы в тепловом

режиме наблюдается увеличение размеров нанокристаллов до 60 нм (рисунок 49,а).



Рисунок 49 – Светлопольные ПЭМ изображения границы треков, записанных в ЦМАС ситалле в тепловом (*a*) и в атермическом (*б*) режимах ФС лазерным пучком с частотой следования импульсов 500 и 10 кГц соответственно, энергией импульсов 500 нДж при скорости сканирования 200 мкм/с, и картины дифракции электронов от выделенных областей

Последнее, очевидно, связано с тем, что у границ трека температура не достигает точки плавления кристаллов или достигает ее на недостаточное для плавления время, но при этом время пребывания кристаллов в температурном диапазоне максимальной скорости роста оказывается достаточным для увеличения их размеров или агрегации соседних нанокристаллов в кристаллы увеличенных размеров.

Предложенная схема формирования границы раздела трек/ситалл хорошо согласуется с известными закономерностями зарождения и роста кристаллов в ситаллизующихся стеклах. Причем данные малоуглового рассеяния нейтронов для титаносодержащих стекол алюмосиликатной системы [130] свидетельствуют о резком возрастании скорости роста частиц первой выделившейся в стекле фазы в температурном интервале ~700–850 °C.

Трек, записанный в атермическом режиме (рисунок 49,б), также имел полностью аморфизированную область в центре, однако разрастания нанокристаллов на границе трека не наблюдалось, что, очевидно, связано с гораздо меньшим лазерно-индуцированным температурным градиентом в фокальной области [53].

Измерения элементного состава на границе трек/ситалл (рисунок 50) методом ЭДРС позволяют оценить изменение элементного состава исследуемых областей ЦМАС ситалла.



Рисунок 50 – Светлопольное ПЭМ изображение с обозначенными областями микроанализа химического состава области ЦМАС ситалла с записанным треком (обозначен стрелками) лазером пучком с частотой следования лазерных импульсов 10 кГц, энергией импульсов 500 нДж и скоростью сканирования 200 мкм/с

Результаты измерений представлены в таблице 9. Значительных отклонений в элементном составе между ситаллом и треком не обнаружено, однако заметно небольшое отклонение в содержании цинка и алюминия.

Таблица 9 – Результаты микроанализа химического состава в области записанного трека (1) и немодифицированной области ЦМАС ситалла (2)

	Атомное содержание, %		
Элемент	Область 1	Область 2	
0	74,0	75,9	
Si	10,2	10,3	
Al	6,7	5,6	
Mg	3,3	3,1	
Zn	4,7	3,9	
Ti	1,1	1,3	

Согласно численным данным, содержание атомов Zn и Al в аморфизированной области увеличивается на ~20 % относительно

немодифицированной области ситалла. Если учесть, что при формировании кристаллической фазы в процессе роста кристаллов в ЦМАС ситалле остаточная стеклофаза в основном содержит оксиды Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>, а ZnO преимущественно концентрируется в кристаллической фазе, то, вероятно, растворение зерен ганита может приводить к насыщению оксидом цинка и алюминия области лазерного воздействия. Известно, что увеличение содержания оксида цинка В алюмосиликатном стекле приводит к увеличению показателя преломления [227]. Можно предположить, что с данным явлением связано увеличение показателя преломления в результате лазерной аморфизации ЦМАС ситалла.

Исходя из принципов записи волноводных структур, зависящих от изменения показателя преломления, записанные треки в ЦМАС ситалле должны обладать световедущими свойствами и их можно отнести к волноводам I типа. Их оптические характеристики будут изучены в рамках будущих работ.

## 3.3 Разработка методики лазерной записи интегральных волноводов в объеме прозрачных ситаллов

Недавний прогресс сверхбыстрой В лазерно-индуцированной микромодификации прозрачных диэлектриков подтверждает актуальность прямой лазерной исследования записи канальных волноводов И других компонентов [28,29,86–88,189,190]. интегральных оптических Прозрачные ситаллы с близким к нулю значением ТКЛР являются перспективной средой для создания в их объеме интегральных оптических схем для применений в широком диапазоне температур благодаря как чрезвычайной стабильности размеров, так и повышенной механической прочности и термостойкости по сравнению с однородными стеклами.

Разработка метода прямой лазерной записи канальных волноводов в разработанной прозрачной термостабильной стеклокристаллической ЛАС матрице представляет значительный интерес ряда для потенциальных применений – от воздушно-космических объектов, работающих в экстремальных электроники условиях [11,12], ДО смартфонов И другой С прочными дисплеями [28,29]. Основываясь на разработанной методике локальной ФС лазерной аморфизации кристаллической фазы исследуемого ЛАС ситалла, в его объеме могут быть сформированы волноводы III типа [25]. Предполагается, что оболочка световедущего канала должна быть представлена модифицированными лазером областями, характеризующимися пониженным показателем преломления и аморфной структурой, а сердцевина – немодифицированным объемом ситалла [10,228].

В образце GC–27,5 ( $\alpha_{-100+500^{\circ}C} = -4,4\cdot10^{-7}$  K<sup>-1</sup>) в атермическом режиме с частотой следования 10 кГц и энергией импульсов 200 нДж длительностью 180 фс была записана серия параллельных треков с различной скоростью перемещения перетяжки лазерного пучка, которая изменялась в диапазоне 10–3600 мкм/с. Корреляции изменения показателя преломления в протяженных модифицированных областях от скорости записи обнаружено не было. Влияние энергии импульсов на величину  $\Delta n$  было подробно описано ранее (рисунок 41,а).
Для достижения минимальных оптических потерь в волноводных структурах важно достичь их высокой однородности [72]. Поэтому для записи оболочек волноводных каналов рационально использовать умеренную скорость сканирования не более 200 мкм/с. При данной скорости в сочетании с частотой следования импульсов 10 кГц лазерная микрообработка обеспечит покрытие области модифицирования образца ФС импульсами более 98 %, что должно повысить однородность записанных треков.

Сравнение поляризованных изображений поперечных сечений модифицированных участков демонстрируют, что нарастание напряжений, индуцированных лазерной микрообработкой, коррелирует с увеличением энергии ФС импульсов (рисунок 51).



Рисунок 51 – Оптические микрофотографии (сверху) и изображения, полученные в скрещенных поляризаторах (снизу), поперечных сечений треков, записанных ФС лазерным пучком в объеме ЛАС ситалла с различной энергией импульсов и скорости сканирования 200 мкм/с

Умеренный уровень напряжений в записанных треках сохраняется вплоть до энергии записывающих импульсов 300 нДж. Ввиду этого, запись протяженных волноводных структур в объеме образца ЛАС ситалла рационально проводить при энергии импульсов не выше указанных значений, что позволит снизить локальные напряжения в сердцевине световедущих каналов и обеспечит снижение показателя преломления оболочки до значений  $\Delta n = -0,005$ .

В ходе работы была записана серия волноводов с аморфными оболочками в образце термостабильного ЛАС ситалла, с варьированием энергии лазерных импульсов в диапазоне 100–300 нДж и диаметра сердцевины. Расстояние между треками, вместе образующими оболочку световедущих каналов, и их количество изменялись в зависимости от диаметра сердцевины волновода. Глубина фокусировки лазерного луча выбиралась отдельно для каждого трека и была рассчитана так, чтобы сформировать сердцевину волновода с почти круглым поперечным сечением, центрированную на глубине 150 мкм под поверхностью образца. Поскольку запись оболочек производилась в атермическом режиме, а фокальных областей лазерного воздействия теплопередача ИЗ была сердцевины незначительной, волноводов можно считать состоящими из немодифицированной ситалловой матрицы. После записи серии оболочек с геометрическими параметрами образец ЛАС различными ситалла был отполирован с торцов таким образом, чтобы концы волноводов выходили на поверхности граней. Общая длина образца с записанными волноводами составила 17,3 мм.

Анализ волноводов проводился на длине волны 1064 нм с использованием одномодового непрерывного Nd:YAG лазера. Лазерное излучение направлялось в волновод двумя линзами с фокусным расстоянием 200 мм и 50 мм, варьируя линзами. Для точного позиционирования расстояние между образец с волноводами был помещен на 6-осевой нанопозиционный стенд Thorlabs NanoMax<sup>тм</sup>. Выходное излучение собиралось объективом Olympus LCPLN IR 10X, который формировал профиль режима ближнего поля на ПЗС-камере Ophir Spiricon SP620U. Эта камера использовалась и для записи профилей мод в дальнем поле. Потери на распространение света в волноводах оценивались путем измерения оптического пропускания установки с образцом и без него с учетом потерь френеля.

Для учета потерь на френелевское отражение необходимо знать значение показателя преломления для соответствующей длины волны оптического излучения. Показатель преломления исследуемого образца при 1064 нм был

110

рассчитан исходя из зависимости показателя преломления от длины волны согласно уравнению Зельмейера [229]:

$$n^{2} - 1 = \frac{B_{1}\lambda^{2}}{\lambda^{2} - C_{1}^{2}} + \frac{B_{2}\lambda^{2}}{\lambda^{2} - C_{2}^{2}} + \frac{B_{3}\lambda^{2}}{\lambda^{2} - C_{3}^{2}},$$
(10)

где  $\lambda$  – длина волны, выраженная в мкм. Необходимые для расчета коэффициенты  $n_D$ ,  $n_F$ ,  $n_C$  и  $v_D$  исходного незакристаллизованного ЛАС стекла и образца ситалла приведены в таблице 10.

Образец	ЛАС стекло	GC–27,5
$n_D$	1,5311	1,5440
$n_F$	1,5373	1,5506
nc	1,5278	1,5411
$v_D$	55,9	57,3
$B_1$	0,424045	0,443049
$B_2$	0,421965	0,441117
B3	0,455759	0,457189
$C_1$	0,109875	0,110800
$C_2$	0,085088	0,083814
C3	0,112250	0,111328
n <sub>расч</sub> (1064 нм)	1,5212	1,5343

Таблица 10 – Оптические характеристики ЛАС стекла и ситалла GC-27,5

По полученным данным были построены кривые хода дисперсии исследуемого образца ситалла GC-27,5 и незакристаллизованного ЛАС стекла (рисунке 52).



Рисунок 52 – Измеренные значения (отмечены точками) и рассчитанные дисперсионные кривые показателя преломления для образцов ЛАС стекла и ситалла GC–27,5

Рассчитанное значение показателя преломления ЛАС ситалла на длине волны 1064 нм было использовано для оценки потерь на распространение света в сформированных канальных волноводах. Собственные оптические потери ситалловой матрицы, связанные с поглощением материала и рассеянием, были оценены на уровне значения 0,1 дБ/см.

Оптические изображения граней волноводов показывают, что их поперечные сечения имеет эллиптическую форму с главной осью, совпадающей с направлением распространения записывающего лазерного пучка (рисунок 53). Отклонение формы поперечного сечения от круглой, вероятно, связано с неполной коррекцией положения фокуса лазерного пучка в процессе записи в соответствии с показателем преломления ситалла. Наблюдаемое потемнение сердцевины волновода предположительно связано с оптическим артефактом, возникающем при отклонении от параллельности оси волновода относительно оптического пути микроскопа.



Рисунок 53 – Оптические микрофотографии поперечного сечения волноводов с различным диаметром сердцевины, записанных в ЛАС ситалле, (сверху) и изображения профиля интенсивности моды на выходе из соответствующего волновода (снизу). Вектор *Е* показывает направление ориентации плоскости поляризации света в волноводе

Для наглядности геометрические характеристики сформированных канальных волноводов и режимы записи аморфных оболочек приведены в таблице 11.

Волновод,	Энергия	Диаметр	Количество треков,	Размер сердцевины, мкм	
	записывающи		формирующих		
N⁰	х импульсов,	ин мкм	аморфную	горизонтальный	вертикальный
	нДж	пы, шки	оболочку		
WG#1	100	18	20	17,7	24,2
WG#2	140	18	20	17,5	22,9
WG#3	200	18	20	18,5	25,6
WG#4	300	18	20	17,8	25,0
WG#5	200	9	12	11,1	16,8
WG#6	200	12	16	13,6	18,8
WG#7	200	24	24	24,9	33,3

Таблица 11 – Режимы записи и геометрические характеристики волноводных структур, записанных ФС лазерным пучком в объеме образца ЛАС ситалла

На рисунке 53 показаны профили интенсивности излучения на выходе из волноводов на длине волны 1064 нм для горизонтально и вертикально поляризованного света. Аморфная оболочка WG#1, записанная лазерным пучком с энергией импульсов 100 нДж, не обеспечивает волноводного эффекта, предположительно, из-за малого и недостаточного изменения показателя преломления, о чем свидетельствуют измерения КФМ ( $\Delta n = -0,0015$ ).

Ввиду ограничений на размещение ПЗС-камеры перед выходной гранью волноводов на расстоянии 1 мм от торца образца был установлен экран. Излучение на выходе из волноводов проецировалось на него и затем полученное изображение реконструировалось на ПЗС-камере с помощью объектива Olympus LCPLN IR 10Х. Зернистость изображения профилей излучения на выходе ИЗ волноводов В дальнем поле обусловлена зернистостью люминесцентной бумаги, из которой был изготовлен экран. Анализ профилей излучения на выходе из волноводов в дальнем поле показывает, что на длине волны 1064 нм часть из записанных волноводов (WG#3, WG#4, WG#7) поддерживают распространение только одной поперечной моды низшего порядка, то есть функционируют как одномодовые (рисунок 54). Волноводы, записанные

при тех же условиях, но с меньшим диаметром WG#5 и WG#6 (9 и 12 мкм соответственно), оказались многомодовыми, что расходится с мнением, что чем меньше диаметр сердцевины, тем меньше число мод, распространяющихся по волноводу. Наблюдаемый эффект может быть вызван тем, что при меньшем диаметре сечения световедущего канала, напряжения, возникающие в процессе записи отдельных треков, формирующих оболочку, оказывают большее влияние на волноводные свойства.



Рисунок 54 – Профили излучения на расстоянии 1 мм от выхода из волноводов WG#2 (a) и WG#7 (б) в дальнем поле для горизонтально поляризованного излучения. Области, ограниченные белыми, линиями использовали для усреднения при Гауссовой аппроксимации профиля пучка

Для волноводного канала WG#7 модовая характеристика хорошо согласуется с распределением Гаусса (коэффициент детерминации ~0,95). Расходимость луча в горизонтальном и вертикальном направлениях, оцененная по профилям излучения в дальнем поле, полученным на расстояниях 1 и 2,5 мм от его выходной грани, не превышает значений 59 и 54 мРад соответственно. Они сопоставимы с ограниченными дифракцией значениями, оцененным по размеру  $1/e^2$  в ближнем поле (MFD<sub>x</sub> = 22,8 мкм, MFD<sub>y</sub> = 25,3 мкм).

Одномодовые волноводы характеризуются эллиптичностью ниже значений 1,25. Соответствующая коррекция положения образца во время лазерной записи аморфной оболочки позволит снизить эти значения и приблизить поперечные сечения сердцевины к форме круга. Оценка потерь на распространение света с учетом френелевского отражения на концах волноводов проводилась согласно уравнению:

$$a = -\frac{10}{L} lg \left( \frac{I_{transm}}{I_{total} \cdot T_F^2} \right), \tag{11}$$

где L – длина волновода (см),  $I_{transm}$  и  $I_{total}$  – мощность оптического излучения, вышедшего из волновода, и мощность излучения без образца соответственно (измерения проводили при помощи программного обеспечения BeamGage<sup>TM</sup> Standart 6.9.1).

Коэффициент пропускания френеля, зависящий от показателя преломления *n* образца определяли по уравнению:

$$T_F = \frac{4n}{(n+1)^2},$$
(12)

Потери на распространение света в многомодовых волноводах были сравнительно высокими и превышали 5 дБ/см. Наилучшие результаты были получены для одномодового волновода WG#7, потери в котором имеют величину 2,7 и 2,4 дБ/см для горизонтальной и вертикальной поляризации света соответственно.

Предположительно, снижение потерь в волноводных каналах может быть достигнуто как путем оптимизации геометрии их оболочки, так и за счет оптимизации нанокристаллической структуры прозрачного ситалла, поскольку уменьшение светорассеяния и повышение прозрачности не рассматривались в качестве основного фактора при разработке термостабильной ситалловой ЛАС матрицы. Стабильность значений ТКЛР вблизи нуля ЛАС ситаллов при сохранении прозрачности и разработанные методы ФС лазерной микрообработки их структуры открывают путь к развитию технологий создания интегральнооптических приборов и миниатюризации крупных оптических установок с чрезвычайной стабильностью геометрических характеристик В широком температурном диапазоне, которые используются в астрономии и аэрокосмической навигации, где массогабаритные параметры являются важным фактором.

## Заключение

- Прозрачные ситаллы на основе ЛАС и ЦМАС систем, характеризующиеся стабильностью свойств в широком температурном диапазоне и повышенными механическими характеристиками соответственно, являются перспективной средой для разработки методов ФС лазерной записи в их объеме функциональных элементов фотоники и интегральной оптики.
- Комплексный подход к исследованию кристаллизационных свойств ЛАС стекла позволил скорректировать температурно-временные параметры зарождения и роста кристаллической фазы β-кварцеподобных твердых растворов и сократить время второй ступени ситаллизации, необходимое для полного формирования структуры прозрачного ситалла.
- 3. Для ЛАС ситалла показана возможность регулирования среднего значения ТКЛР в диапазоне -4,4÷43,4·10<sup>-7</sup> K<sup>-1</sup> в температурном интервале от -100 до 500 °C. Термообработки длительностью в несколько часов в области температур, соответствующих стадии зарождения кристаллической фазы, после длительного периода 20–27,5 ч, позволяют изменять степень закристаллизованности прозрачных образцов от 14 до 49 % и знак ТКЛР ситалла с положительного на отрицательный, сохраняя его знакопостоянство во всем интервале температур вблизи нулевых значений ТКЛР.
- 4. Введение оксида неодима до 1 мол. % в многокомпонентный состав ЛАС стекла не изменяет фазовый состав ситалла, полученного на его основе в результате двухстадийных термообработок, и сохраняет потенциальную возможность создания термостабильных светоизлучающих сред с околонулевым значением ТКЛР.
- 5. Продемонстрирована возможность прямой лазерной аморфизации наноразмерных кристаллов β-кварцеподобных твердых растворов в ЛАС ситалле с ТКЛР, близким к нулю. Методами ПЭМ высокого разрешения и анализа дифракции электронов установлено, что полная аморфизация ситалла может быть достигнута как в тепловом, так и в атермическом режимах воздействия ФС лазерных импульсов. В атермическом режиме при частоте

следования импульсов 10 кГц полная аморфизация ситалла в области лазерной обработки приводит к заметному снижению показателя преломления ( $\Delta n = -0,005$ ).

- 6. Продемонстрирована возможность прямой лазерной аморфизации наноразмерных кристаллов ганита в ЦМАС ситалле. Методами ПЭМ и анализа дифракции электронов установлено, что в атермическом режиме воздействия ФС лазерных импульсов с частотой следования 10 кГц происходит полная аморфизация ситалла, приводящая к увеличению показателя преломления (Δn = 0,0007) в локальной области лазерной обработки, а значит, к наличию волноводных свойств.
- 7. Существенное отличие влияния лазерной микрообработки исследованных образцов ЛАС и ЦМАС ситаллов на локальное изменение показателя преломления свидетельствует о том, что плавление кристаллической фазы под действием ФС лазерных импульсов является не единственным определяющим его фактором. При разработке технологии записи волноводов в ситаллах сложных составов необходимо учитывать все многообразие физико-химических процессов, которые происходят под воздействием лазерного пучка и могут конкурировать между собой в процессе локального модифицирования показателя преломления.
- 8. Впервые продемонстрирована возможность лазерной записи аморфной оболочки световедущих каналов в объеме ЛАС ситалла со значением ТКЛР –4,4·10<sup>-7</sup> K<sup>-1</sup> в диапазоне температур от –100 до 500 °C. В ходе экспериментов были определены геометрические параметры сердцевины волноводов и параметры их лазерной записи, которые обеспечивают одномодовый характер волноводов на длине волны 1064 нм.
- 9. Минимальные потери при распространение света с длинной волны 1064 нм в сформированных одномодовых волноводах в ЛАС ситалле, с учетом френелевского отражения, не превышают 2,4 дБ/см. Снижение потерь света в волноводе может быть достигнуто как путем оптимизации геометрии аморфной оболочки световедущих каналов в процессе записи, так и за счет оптимизации нанокристаллической структуры прозрачной ситалловой матрицы.

## Список литературы

1. Tan, D. Ultrafast Laser Direct Writing in Glass: Thermal Accumulation Engineering and Applications/ D. Tan, B. Zhang, J. Qiu // Laser & Photonics Reviews. – 2021. – V. 15. – P. 2000455.

Meany, T. Laser written circuits for quantum photonics / T. Meany,
 M. Gräfe, R. Heilmann, A. Perez-Leija, S. Gross, M.J. Steel, M.J. Withford,
 A. Szameit // Laser & Photonics Reviews. – 2015. – V. 9. – P. 363–384.

3. Stoian, R. Ultrafast Laser Nanostructuring – The Pursuit of Extreme Scales
/ R. Stoian, J. Bonse. – Switzerland: Springer Nature, 2023. – V. 239. – 1245 p.
– ISBN 978-3-031-14751-7.

4. Stoian, R. Advances in ultrafast laser structuring of materials at the nanoscale/ R. Stoian, J.P. Colombier // Nanophotonics. 2020. V. 9. P. 4665–4688.

 Zhang, B. Recent Advances in Femtosecond Laser Processing of LiNbO<sub>3</sub> Crystals for Photonic Applications / B. Zhang, L. Wang, F. Chen // Laser & Photonics Reviews. – 2020. – V. 14. – P. 1900407.

6. Wlodarczyk, K.L. Maskless, rapid manufacturing of glass microfluidic devices using a picosecond pulsed laser / K.L. Wlodarczyk, D.P. Hand, M.M. Maroto-Valer // Scientific Reports. – 2019. – V. 9. – P. 20215.

7. Wolf, A. Arrays of fiber Bragg gratings selectively inscribed in different cores of 7-core spun optical fiber by IR femtosecond laser pulses / A. Wolf, A. Dostovalov, K. Bronnikov, S. Babin // Optics Express. - 2019. - V. 27. - P. 13978-13990.

8. Holand, W. Glass-Ceramic Technology / W. Holand, G.H. Beall. – 3<sup>nd</sup> ed. – USA: Wiley / The American Ceramic Society, 2019. – 441 p. – ISBN 978-0-470-48787-7.

9. Zanotto, E.D. A bright future for glass-ceramics / E.D. Zanotto // American Ceramic Society Bulletin. – 2010. – V. 89. – No. 8. – P. 19–27.

 Lipatiev, A. Direct laser writing of depressed-cladding waveguides in extremely low expansion lithium aluminosilicate glass-ceramics / A. Lipatiev, S. Fedotov, S. Lotarev, A. Naumov, T. Lipateva, V. Savinkov, G. Shakhgildyan, V. Sigaev // Optics & Laser Technology. – 2021. – V. 138. – P. 106846. 11. Guan, J. Femtosecond-laser-written integrated photonics in bulk glassceramics Zerodur / J. Guan // Ceramics International. – 2021. – V. 47. – P. 10189–10192.

 Ferreira, P.H.D. Transparent glass-ceramic waveguides made by femtosecond laser writing / P.H.D. Ferreira, D.C.N. Fabris, M.V. Boas, I.G. Bezerra, C.R. Mendonça, E.D. Zanotto // Optics & Laser Technology. – 2021. – V. 136. – P. 106742.

 Bhardwaj, V.R. Femtosecond laser-induced refractive index modification in multicomponent glasses / V.R. Bhardwaj, E. Simova, P.B. Corkum, D.M. Rayner, C. Hnatovsky, R.S. Taylor, B. Schreder, M. Kluge, J. Zimmer // Journal of Applied Physics. – 2005. – V. 97. – P. 083102.

14. Lotarev, S.V. Ultrafast-laser vitrification of laser-written crystalline tracks in oxide glasses / S.V. Lotarev, A.S. Lipatiev, T.O. Lipateva, S.S. Fedotov, A.S. Naumov, I.A. Moiseev, V.N. Sigaev // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2019. – V. 516. – P. 1–8.

15. Tanaka, H. YAG laser-induced  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystalline dot formation in Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses / H. Tanaka, T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2003. – V. 64. – P. 1179–1184.

Gupta, P. Creation of tailored features by laser heating of Nd<sub>0.2</sub>La<sub>0.8</sub>BGeO<sub>5</sub>
 glass / P. Gupta, H. Jain, D.B. Williams, J. Toulouse, I. Veltchev // Optical Materials.
 2006. - V. 29. - P. 355-359.

 Shimada, M. Laser patterning of oriented LiNbO<sub>3</sub> crystal particle arrays in NiO-doped lithium niobium silicate glasses / M. Shimada, T. Honma, T. Komatsu // International Journal of Applied Glass Science. – 2018. – V. 9. – P. 518–529.

 Honma, T. Nonlinear optical crystal-line writing in glass by yttrium aluminum garnet laser irradiation / T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, R. Sato // Applied Physics Letters. – 2003. – V. 82. – P. 892–894. 19. Honma, T. Patterning of *c*- axis-oriented  $Ba_2TiX_2O_8$  (X = Si, Ge) crystal lines in glass by laser irradiation and their second-order optical nonlinearities / T. Honma, T. Komatsu, Y. Benino // Journal of Materials Research. – 2008. – V. 23. – P. 885–888.

Feng, X. Laser-induced crystalline optical waveguide in glass fiber format /
 X. Feng, J. Shi, C.C. Huang, P. Horak, P.S. Teh, S. Alam, M. Ibsen, W.H. Loh //
 Optics Express. – 2012. – V. 20. – P. B85–B93.

Suzuki, F. Laser patterning and preferential orientation of two-dimensional planar β-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystals on the glass surface / F. Suzuki, K. Ogawa, T. Honma, T. Komatsu // Journal of Solid State Chemistry. – 2012. – V. 185. – P. 130–135.

22. Davis, K.M. Writing waveguides in glass with a femtosecond laser / K.M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto, K. Hirao // Optics Letters. – 1996. – V. 21. – P. 1729–1731.

23. Miura, K. Optical waveguides induced in inorganic glasses by a femtosecond laser / K. Miura, H. Inouye, J. Qiu, T. Mitsuyu, K. Hirao // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam interactions with materials and atoms. -1998. - V. 141. - P. 726-732.

24. Sugioka, K. Femtosecond laser three-dimensional micro- and nanofabrication / K. Sugioka, Y. Cheng // Applied Physics Reviews. – 2014. – V. 1. – P. 041303.

Sima, F. Three-dimensional femtosecond laser processing for lab-on-a-chip applications / F. Sima, K. Sugioka, R.M. Vázquez, R. Osellame, L. Kelemen, P. Ormos // Nanophotonics. – 2018. – V. 7. – P. 613–634.

26. Eaton, S.M. Transition from thermal diffusion to heat accumulation in high repetition rate femtosecond laser writing of buried optical waveguides / S.M. Eaton, H. Zhang, M.L. Ng, J. Li, W.J. Chen, S. Ho, P.R. Herman // Optics Express. – 2008. – V. 16. – P. 9443–9458.

27. Choudhury, D., Ultrafast laser inscription: perspectives on future integrated applications / D. Choudhury, J.R. Macdonald, A.K. Kar // Laser & Photonics Reviews. – 2014. – V. 8. – P. 827–846.

28. Lapointe, J. Making smart phones smarter with photonics / J. Lapointe,
M. Gagné, M.J. Li, R. Kashyap // Optics Express. - 2014. - V. 22. - P. 15473.

29. Lapointe, J. Toward the integration of optical sensors in smartphone screens using femtosecond laser writing/ J. Lapointe, F. Parent, E.S. de Lima Filho, S. Loranger, R. Kashyap // Optics Letters. – 2015. – V. 40. – P. 5654–5657.

30. Della Valle, G. Micromachining of photonic devices by femtosecond laser pulses / G. Della Valle, R. Osellame, P. Laporta // Journal of Optics A: Pure and Applied Optics. – 2009. – V. 11. – P. 013001.

31. Batista, A.J. QR code micro-certified gemstones: femtosecond writing and Raman characterization in Diamond, Ruby and Sapphire / A.J. Batista, P.G. Vianna, H.B. Ribeiro, C.J.S. Matos, A.S.L. Gomes // Scientific Reports. – 2019. – V. 9. – P. 8927.

32. Chen, Q. Three-Dimensional Laser Writing Aligned Perovskite Quantum Dots in Glass for Polarization-Sensitive Anti-Counterfeiting / Q. Chen, X. Huang, D. Yang, Y. Le, Q. Pan, M. Li, H. Zhang, J. Kang, X. Xiao, J. Qiu, Z. Yang, G. Dong // Advanced Optical Materials. – 2023. – V. 11. – P. 2300090.

33. Li, X. Photochromic 3D Optical Storage: Laser-Induced Regulation of Localized Optical Basicity of Glass / X. Li, Y. Wu, H. Lin, G. Chen, Y. Hao, P. Wang, S. Lin, J. Xu, Y. Cheng, Y. Wang // Laser & Photonics Reviews. – 2023. – V. 18.– P. 2300744.

Marcinkevičius, A. Femtosecond laser-assisted three-dimensional microfabrication in silica / A. Marcinkevičius, S. Juodkazis, M. Watanabe, M. Miwa, S. Matsuo, H. Misawa, J. Nishii // Optics Letters. – 2001. – V. 26. – P. 277–279.

35. Shimotsuma, Y. Self-Organized Nanogratings in Glass Irradiated by Ultrashort Light Pulses / Y. Shimotsuma, P.G. Kazansky, J. Qiu, K. Hirao // Physical Review Letters. – 2003. – V. 91. – P. 247405.

36. Gamaly, E.G. Three-dimensional write-read-erase memory bits by femtosecond laser pulses in photorefractive LiNbO<sub>3</sub> crystals / E.G Gamaly, S. Juodkazis, V. Mizeikis, H. Misawa // Current Applied Physics. – 2008. – V. 8. – P. 416–419.

37. Fedotov, S.S. 3-bit writing of information in nanoporous glass by a single sub-microsecond burst of femtosecond pulses / S.S. Fedotov, A.G. Okhrimchuk, A.S. Lipatiev, A.A. Stepko, K.I. Piyanzina, G.Yu. Shakhgildyan, M.Yu. Presniakov, I. S. Glebov, S.V. Lotarev, V.N. Sigaev // Optics Letters. - 2018. - V. 43. - P. 851-854.

38. Schaffer, C.B. Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses / C.B. Schaffer,
A. Brodeur, E. Mazur // Measurement Science and Technology. - 2001. - V. 12.
-P. 1784–1794.

39. Honma, T. Writing of crystal lines and its optical properties of rare-earth ion ( $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$ ) doped lithium niobate crystal on glass surface formed by laser irradiation / T. Honma, K. Koshiba, Y. Benino, T. Komatsu // Optical Materials. – 2008. – V. 31. – P. 315–319.

40. Komatsu, T. Preferential growth orientation of laser-patterned LiNbO<sub>3</sub> crystals in lithium niobium silicate glass / T. Komatsu, K. Koshiba, T. Honma // Journal of Solid State Chemistry. – 2011. – V. 184. – P. 411–418.

41. Miyamoto, I. Evaluation of nonlinear absorptivity in internal modification of bulk glass by ultrashort laser pulses / I. Miyamoto, K. Cvecek, M. Schmidt // Optics Express. – 2011. – V. 19. – P. 10714.

42. Shimizu, M. Formation mechanism of element distribution in glass under femtosecond laser irradiation / M. Shimizu, M. Sakakura, S. Kanehira, M. Nishi,
Y. Shimotsuma, K. Hirao, K. Miura // Optics Letters. – 2011. – V. 36. – P. 2161–2163.

43. Zhang, B. Self-Organized Periodic Crystallization in Unconventional Glass Created by an Ultrafast Laser for Optical Attenuation in the Broadband Near-Infrared Region / B. Zhang, D. Tan, X. Liu, L. Tong, P.G. Kazansky, J. Qiu // Advanced Optical Materials. – 2019. – V. 7. – P. 1900593.

44. Liu, Y. Micromodification of element distribution in glass using femtosecond laser irradiation / Y. Liu, M. Shimizu, B. Zhu, Y. Dai, B. Qian, J. Qiu, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao // Optics Letters. – 2009. – V. 34. – P. 136–138

45. Fernandez, T.T. Ion migration assisted inscription of high refractive index contrast waveguides by femtosecond laser pulses in phosphate glass / T.T. Fernandez,
P. Haro-González, B. Sotillo, M. Hernandez, D. Jaque, P. Fernandez, C. Domingo,
J. Siegel, J. Solis // Optics Letters. – 2013. – V. 38. – P. 5248–5251.

46. Sakakura, M. Shape control of elemental distributions inside a glass by simultaneous femtosecond laser irradiation at multiple spots / M. Sakakura, T. Kurita, M. Shimizu, K. Yoshimura, Y. Shimotsuma, N. Fukuda, K. Hirao, K. Miura // Optics Letters. – 2013. – V. 38. – P. 4939–4942.

47. Gattass, R.R. Micromachining of bulk glass with bursts of femtosecond laser pulses at variable repetition rates / R.R. Gattass, L.R. Cerami, E. Mazur // Optics Express. – 2006. – V. 14. – P. 5279–5284.

48. Fernandez, T.T. Bespoke photonic devices using ultrafast laser driven ion migration in glasses / T.T. Fernandez, M. Sakakura, S.M. Eaton, B. Sotillo, J. Siegel, J. Solis, Y. Shimotsuma, K. Miura // Progress in Materials Science. – 2018. – V. 94. – P. 68–113.

49. Mardilovich, P. Ultrafast Laser Fabrication of Hybrid Micro- and Nano-Structures in Semiconductor-doped Borosilicate Glasses / P. Mardilovich, L.B. Fletcher, N.W. Troy, L. Yang, H. Huang, S.H. Risbud, D.M. Krol // International Journal of Applied Glass Science. – 2013. – V. 4. – P. 87–99.

50. Luo, F. Femtosecond laser-induced inverted microstructures inside glasses by tuning refractive index of objective's immersion liquid / F. Luo, J. Song, X. Hu, H. Sun, G. Lin, H. Pan, Y. Cheng, L. Liu, J. Qiu, Q. Zhao, Z. Xu // Optics Letters. – 2011. – V. 36. – P. 2125–2127.

51. Benayas, A. Ultrafast laser writing of optical waveguides in ceramic Yb:YAG: a study of thermal and non-thermal regimes / A. Benayas, W.F. Silva, A. Ródenas, C. Jacinto, J. Vázquez de Aldana, F. Chen, Y. Tan, R.R. Thomsom, N.D. Psaila, D.T. Reid, G.A. Torchia, A.K. Kar, D. Jaque // Applied Physics A. – 2011. – V. 104. – P. 301–309.

52. Shimizu, M. Mechanism of heat-modification inside a glass after irradiation with high-repetition rate femtosecond laser pulses / M. Shimizu, M. Sakakura, M. Ohnishi, Y. Shimotsuma, T. Nakaya, K. Miura, K. Hirao // Journal of Applied Physics. – 2010. – V. 108. – P. 073533.

53. Eaton, S.M. Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate / S.M. Eaton, H. Zhang, P.R. Herman, F. Yoshino, L. Shah, J. Bovatsek, A.Y. Arai // Optics Express. – 2005. – V. 13. – P. 4708–4716.

54. Honma, T. Patterning of two-dimensional planar lithium niobate architectures on glass surface by laser scanning / T. Honma, T. Komatsu // Optics Express. – 2010. – V. 18. – P. 8019–8024.

55. Komatsu, T. Design and control of crystallization in oxide glasses /
T. Komatsu // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2015. – V. 428. – P. 156–175.

56. Lipatiev, A.S. Direct Laser Writing of LaBGeO<sub>5</sub> Crystal-in-Glass Waveguide Enabling Frequency Conversion / A.S. Lipatiev, T.O. Lipateva, S.V. Lotarev, A.G. Okhrimchuk, A.S. Larkin, M.Y. Presnyakov, V.N. Sigaev // Crystal Growth & Design. – 2017. – V. 17. – P. 4670–4675.

57. Komatsu, T. Laser patterning and growth mechanism of orientation designed crystals in oxide glasses: A review / T. Komatsu, T. Honma // Journal of Solid State Chemistry. – 2019. – V. 275. – P. 210–222.

58. McAnany, S.D. Evolution of glass structure during femtosecond laser assisted crystallization of LaBGeO<sub>5</sub> in glass / S.D. McAnany, K.J. Veenhuizen, A.M. Kiss, J. Thieme, D.A. Nolan, B.G. Aitken, V. Dierolf, H. Jain // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2021. – V. 551. – P. 120396.

59. Komatsu, T. Patterning of Non-Linear Optical Crystals in Glass by Laser-Induced Crystallization / T. Komatsu, R. Ihara, T. Honma, Y. Benino, R. Sato, H.G. Kim, T. Fujiwara // Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – V. 90. – P. 699–705.

60. Stone, A. Directionally controlled 3D ferroelectric single crystal growth in LaBGeO<sub>5</sub> glass by femtosecond laser irradiation / A. Stone, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, G. Stone, P. Gupta, K. Miura, K. Hirao, V. Dierolf, H. Jain // Optics Express. – 2009. – V. 17. – P. 23284–23289.

61. Ogawa, K. Birefringence imaging and orientation of laser patterned  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystals with bending and curved shapes in glass / K. Ogawa, T. Honma, T. Komatsu // Journal of Solid State Chemistry. – 2013. – V. 207. – P. 6–12.

62. Shinozaki, K. Self-organized homo-epitaxial growth in nonlinear optical BaAlBO<sub>3</sub>F<sub>2</sub> crystal crossing lines patterned by laser in glass / K. Shinozaki, S. Abe, T. Honma, T. Komatsu // Optical Materials. – 2015. – V. 49. – P. 182–189.

63. Cao, J. Femtosecond Laser-Induced Crystallization in Glasses: Growth Dynamics for Orientable Nanostructure and Nanocrystallization / J. Cao, M. Lancry, F. Brisset, L. Mazerolles, R. Saint-Martin, B. Poumellec // Crystal Growth & Design. – 2019. – V. 19. – P. 2189–2205.

64. Veenhuizen, K. Ferroelectric domain engineering of lithium niobate single crystal confined in glass / K. Veenhuizen, S. McAnany, R. Vasudevan, D. Nolan, B. Aitken, S. Jesse, S.V. Kalinin, H. Jain, V. Dierolf // MRS Communications. – 2019. – V. 9. – P. 334–339.

65. Veenhuizen, K. The Role of Glass Composition in the 3D Laser Fabrication of Lithium Niobate Single Crystal in Lithium Niobosilicate Glass / K. Veenhuizen, C. Barker, J. Franklin, S. McAnany, B. Aitken, D. Nolan, V. Dierolf, H. Jain // Optical Materials. – 2022. – V. 128. – P. 112380.

66. Dai, Y. Femtosecond laser-induced oriented precipitation of Ba<sub>2</sub>TiGe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> crystals in glass / Y. Dai, H. Ma, B. Lu, B. Yu, B. Zhu, J. Qiu // Optics Express. – 2008. – V. 16. – P. 3912–3917.

67. Dai, Y. Direct writing three-dimensional Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> crystalline pattern in glass with ultrashort pulse laser / Y. Dai, B. Zhu, J. Qiu, H. Ma, B. Lu, S. Cao, B. Yu // Applied Physics Letters. – 2007. – V. 90. – P. 181109.

68. Lin, G. Space-selective precipitation of Ge crystalline patterns in glasses by femtosecond laser irradiation / G. Lin, F. Luo, F. He, Y. Teng, W. Tan, J. Si, D. Chen, J. Qiu, Q. Zhao, Z. Xu // Optics Letters. – 2011. – V. 36. – P. 262–264.

69. Veenhuizen, K. Fabrication of graded index single crystal in glass /
K. Veenhuizen, S. McAnany, D. Nolan, B. Aitken, V. Dierolf, H. Jain // Scientific Reports. - 2017. - V. 7. - P. 44327.

70. McAnany, S.D. Challenges of Laser-Induced Single-Crystal Growth in Glass: Incongruent Matrix Composition and Laser Scanning Rate / S.D. McAnany, K. Veenhuizen, D.A. Nolan, B.G. Aitken, V. Dierolf, H. Jain // Crystal Growth & Design. – 2019. – V. 19. – P. 4489–4497.

71. Cao, J. Pulse energy dependence of refractive index change in lithium niobium silicate glass during femtosecond laser direct writing / J. Cao, B. Poumellec, F. Brisset, M. Lancry // Optics Express. - 2018. - V. 26. - P. 7460-7474.

1. Lipatiev, A.S. Growth of Fresnoite Single Crystal Tracks Inside Glass
Using Femtosecond Laser Beam Followed by Heat Treatment / A.S. Lipatiev,
I.A. Moiseev, S.V. Lotarev, T.O. Lipateva, M.Y. Presnyakov, S.S. Fedotov,
V.N. Sigaev // Crystal Growth & Design. – 2018. – V. 18. – P. 7183–7190.

73. Sigaev, V.N. Stillwellite glass-ceramics with ferroelectric properties / V.N. Sigaev, S.Y. Stefanovich, P.D. Sarkisov, E.V. Lopatina // Materials Science and Engineering: B. – 1995. – V. 32. – P. 17–23.

74. Sigaev, V.N. Grain-oriented surface crystallization of lanthanum borosilicate and lanthanum borogermanate glasses / V.N. Sigaev, E.V. Lopatina, P.D. Sarkisov, S.Y. Stefanovich, V.I. Molev // Materials Science and Engineering: B. – 1997. – V. 48. – P. 254–260.

75. Липатьев, А.С. Ранние стадии кристаллизации лантаноборогерманатного стекла под воздействием фемтосекундного лазерного пучка / А.С. Липатьев, С.В. Лотарев, Т.О. Липатьева, Е.В. Лопатина, В.Н. Сигаев // Стекло и керамика. – 2018. – Т. 91. – № 6. – С. 213–216. 76. Haussühl, S. Growth and physical properties of fresnoite Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> / S. Haussühl, J. Eckstein, K. Recker, F. Wallrafen // Journal of Crystal Growth. – 1977. – V. 40. – P. 200–204.

77. Wisniewski, W. Fresnoite glass-ceramics – A review / W. Wisniewski,
K. Thieme, C. Rüssel // Progress in Materials Science. – 2018. – V. 98. – P. 68–107.

78. Weis, R.S. Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure / R.S. Weis, T.K. Gaylord // Applied Physics A. – 1985. – V. 37. – P. 191–203.

79. Sigaev, V.N. Second-order optical non-linearity initiated in Li<sub>2</sub>O–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub> and Li<sub>2</sub>O–ZnO–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses by formation of polar and centrosymmetric nanostructures / V.N. Sigaev, N.V. Golubev, S.Y. Stefanovich, T. Komatsu, Y. Benino, P. Pernice, A. Aronne, E. Fanelli, B. Champagnon, V. Califano, D. Vouagner, T.E. Konstantinova, V.A Glazunova // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2008. – V. 354. – P. 873–881.

80. Cao, J. Angular Dependence of the Second Harmonic Generation Induced by Femtosecond Laser Irradiation in Silica-Based Glasses: Variation with Writing Speed and Pulse Energy / J. Cao, B. Poumellec, F. Brisset, A.L. Helbert, M. Lancry // World Journal of Nano Science and Engineering. -2015. -V. 5. -No. 3. -P. 96–106.

81. Cao, J. Modifications in lithium niobium silicate glass by femtosecond laser direct writing: morphology, crystallization, and nanostructure / J. Cao, L. Mazerolles, M. Lancry, F. Brisset, B. Poumellec // Journal of the Optical Society of America B. – 2017. – V. 34. – P. 160–168.

82. Lipatiev, A.S. Crystal-in-glass architecture engineering: writing, erasing and rewriting by a femtosecond laser beam / A.S. Lipatiev, S.V. Lotarev, A.G. Okhrimchuk, T.O. Lipateva, S.S. Fedotov, V.N. Sigaev // CrystEngComm. – 2018. – V. 20. – P. 3011–3015.

83. Miyamoto, I. Fusion Welding of Glass Using Femtosecond Laser Pulses with High-repetition Rates / I. Miyamoto, A. Horn, J. Gottmann, D. Wortmann, F. Yoshino // Journal of Laser Micro/Nanoengineering. – 2007. – V. 2. – No. 1. – P. 57–63.

84. Richter, S. Bonding of glass with femtosecond laser pulses at high repetition rates / S. Richter, S. Döring, A. Tünnermann, S. Nolte // Applied Physics A. - 2011. - V. 103. - P. 257-261.

85. Федотов, С.С. Фемтосекундная лазерная сварка стекла и ситалла с существенно различающимися значениями ТКЛР / С.С. Федотов, А.С. Липатьев, Т.О. Липатьева, Г.Ю. Шахгильдян, С.В. Лотарев, В.И. Савинков, В.Н. Сигаев // Стекло и керамика. – 2023. – Т. 96. – № 2. – Р. 3–8.

86. Lv, J. Femtosecond Laser Writing of Optical-Lattice-Like Cladding Structures for Three-Dimensional Waveguide Beam Splitters in LiNbO<sub>3</sub> Crystal / J. Lv, Y. Cheng, J.R.V. de Aldana, X. Hao, F. Chen // Journal of Lightwave Technology. – 2016. – V. 34. – P. 3587–3591.

87. Hadden, J.P. Integrated waveguides and deterministically positioned nitrogen vacancy centers in diamond created by femtosecond laser writing / J.P. Hadden, V. Bharadwaj, B. Sotillo, S. Rampini, R. Osellame, J.D. Witmer, H. Jayakumar, T.T. Fernandez, A. Chiappini, C. Armellini, M. Ferrari, R. Ramponi, P.E. Barclay, S.M. Eaton // Optics letters. – 2018. – V. 43. – P. 3586.

88. Li, L. Laser-writing of ring-shaped waveguides in BGO crystal for telecommunication band / L. Li, W. Nie, Z. Li, C. Romero, R.I. Rodriguez-Beltrán, J.R.V. de Aldana, F. Chen // Optics express. – 2017. – V. 25. – P. 24236–24241.

89. Okhrimchuk, A.G. Phase transformation under direct laser writing in a YAG single crystal / A.G. Okhrimchuk, A.S. Lipatiev, E.V. Zharikov, G. Orlova, V. Mezentsev, P.G. Kazansky // Optical Materials Express. – 2017. – V. 7. – P. 3408–3421.

90. Miese, C. Waveguide inscription in Bismuth Germanate crystals using high repetition rate femtosecond lasers pulses / C. Miese, S. Gross, M.J. Withford, A. Fuerbach // Optical Materials Express. – 2015. – V. 5. – P. 323–329.

91. Cao, J. Nanoscale Phase Separation in Lithium Niobium Silicate Glass by Femtosecond Laser Irradiation / J. Cao, B. Poumellec, L. Mazerolles, F. Brisset, A.L. Helbert, S. Surble, X. He, M. Lancry // Journal of the American Ceramic Society. – 2017. – V. 100. – P. 115–124. 92. Lipatiev, A.S. Ultrafast-Laser-Induced Tailoring of Crystal-in-Glass
Waveguides by Precision Partial Remelting / A.S. Lipatiev, S.V. Lotarev,
T.O. Lipateva, S.S. Fedotov, E.V. Lopatina, V.N. Sigaev // Micromachines. – 2023.
– V. 14. – P. 801.

93. Stookey, S.D. Catalyzed Crystallization of Glass in Theory and Practice /
S.D. Stookey // Industrial & Engineering Chemistry. – 1959. – V. 51. – P. 805–808.

94. Beall, G.H. Dr. S. Donald (Don) Stookey (1915–2014): Pioneering Researcher and Adventurer / G.H. Beall // Frontiers in Materials. – 2016. – V. 3. – P. 37.

95. Смолеговский, А.М. И.И. Китайгородский и его труды в области химии и химической технологии стекла, керамики и ситаллов / А.М. Смолеговский. – Пермь: Базальтовые технологии, 2005. – 142 с.

96. Beall, G.H. Design and Properties of Glass-Ceramics / G.H. Beall // Annual Review of Materials Science. – 1992. – V. 22. – P. 91–119.

97. Павлушкин, Н.М. Основы технологии ситаллов: Учебное пособие для
вузов / Н.М. Павлушкин. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Стройиздат,
1979. – 360 с.

98. Sigaev, V.N. KTiOPO<sub>4</sub> precipitation from potassium titanium phosphate glasses, producing second harmonic generation / V.N. Sigaev, P. Pernice, A. Aronne, O.V. Akimova, S.Yu. Stefanovich, A. Scaglione // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2001. – V. 292. – P. 59–69.

99. Sigaev, V.N. Amorphous nanostructuring in potassium niobium silicate glasses by SANS and SHG: a new mechanism for second-order optical non-linearity of glasses/ V.N. Sigaev, S.Y. Stefanovich, B. Champagnon, I. Gregora, P. Pernice, A. Aronne, R. LeParc, P.D. Sarkisov, C. Dewhurst // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2002. – V. 306. – P. 238–248.

100. Low thermal expansion glass ceramics / By ed. H. Bach, D. Krause. – 2<sup>nd</sup> ed. – Berlin: Springer, 2005. – 247 p. – ISBN 3-540-24111-6.

101. Liu, X. Transparent glass-ceramics functionalized by dispersed crystals /
X. Liu, J. Zhou, S. Zhou, Y. Yue, J. Qiu // Progress in Materials Science. – 2018.
-V. 97. – P. 38–96.

102. Deubener, J. Updated definition of glass-ceramics / J. Deubener, M. Allix,
M.J. Davis, A. Duran, T. Höche, T. Honma, T. Komatsu, S. Krüger, I. Mitra,
R. Müller, S. Nakane, M.J. Pascual, J.W.P. Schmelzer, E.D. Zanotto, S. Zhou //
Journal of Non-Crystalline Solids. – 2018. – V. 501. – P. 3–10.

103. Hartmann, P. Glass ceramic ZERODUR®: Even closer to zero thermal expansion: a review, part 1 / P. Hartmann, R. Jedamzik, A.vCarré, J. Krieg, T. Westerhoff // Journal of Astronomical Telescopes, Instruments, and Systems. – 2021. – V. 7. – P. 020901.

104. Hartmann, P. Glass ceramic ZERODUR®: Even closer to zero thermal expansion: a review, part 2 / P. Hartmann, R. Jedamzik, A.vCarré, J. Krieg, T. Westerhoff // Journal of Astronomical Telescopes, Instruments, and Systems. – 2021. – V. 7. – P. 020902.

105. Gardopee, G.J. Pyroelectric glass-ceramics / G.J. Gardopee, R.E. Newnham, A.G. Halliyal, A.S. Bhalla // Applied Physics Letters. – 1980. – V. 36. – P. 817–818.

106. Sigaev, V.N. Glass ceramic textures based on new ferroelectric complex oxides / V.N. Sigaev, P.D. Sarkisov, S.Y. Stefanovich, P. Pernice, A. Aronne // Ferroelectrics. – 1999. – V. 233. – P. 165–185.

107. Honma, T. Unique properties and potential of glass-ceramics / T. Honma,
K. Maeda, S. Nakane, K. Shinozaki // Journal of the Ceramic Society of Japan.
2022. - V. 130. - No. 8. - P. 545-551.

108. Yu, Y. Mesoscale engineering of photonic glass for tunable luminescence /
Y. Yu, Z. Fang, C. Ma, H. Inoue, G. Yang, S. Zheng, D. Chen, Z. Yang, A. Masuno,
J. Orava, S. Zhou, J. Qiu // NPG Asia Materials. – 2016. – V. 8. – P. e318–e318.

109. Mashinsky, V.M. Microfluorescence Analysis of Nanostructuring Inhomogeneity in Optical Fibers with Embedded Gallium Oxide Nanocrystals / V.M. Mashinsky, N.M. Karatun, V.A. Bogatyrev, V.N. Sigaev, N.V. Golubev, E.S. Ignat'eva, R. Lorenzi, M.C. Mozzati, A. Paleari, E.M. Dianov // Microscopy and Microanalysis. – 2012. – V. 18. – P. 259–265.

110. Grabtchikov, A.S. Optical amplification in Ni<sup>2+</sup>-doped gallium germanosilicate glass-ceramics / A.S. Grabtchikov, I.A. Khodasevich, N.V. Golubev, E.S. Ignat'eva, V.M. Mashinsky, E.O. Kozlova, G.E. Malashkevich, V.N. Sigaev // Optics Communications. – 2021. – V. 491. – No. 15. – P. 126955.

111. Karpukhina, N. Crystallization in oxide glasses – a tutorial review / N. Karpukhina, R.G. Hill, R.V. Law // Chemical Society Reviews. – 2014. – V. 43. – P. 2174–2186.

112. Fokin, V.M. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective / V.M. Fokin, E.D. Zanotto, N.S. Yuritsyn, J.W.P. Schmelzer // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2006. – V. 352. – P. 2681–2714.

113. Venkateswaran, C. Crystallization studies on site saturated lithium aluminosilicate (LAS) glass / C. Venkateswaran, S.C. Sharma, B. Pant, V.S.Chauhan, R. Vaish // Thermochimica Acta. – 2019. – V. 679. – P. 178311.

114. Orlova, L.A. Recent advances in radio transparent glass-ceramic materials based on high-temperature aluminosilicate systems / L.A Orlova, A.S. Chainikova, L.A. Alekseeva, M.V. Voropaeva // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2015. – V. 60. – No. 13. – P. 1692–1707.

115. Beverini, N. High-Accuracy Ring Laser Gyroscopes: Earth Rotation Rate and Relativistic Effects / N. Beverini, A.Di. Virgilio, J. Belfi, A. Ortolan, K.U. Schreiber, A. Gebauer, T. Klügel // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – V. 723. – P. 012061.

116. Kuznetsov, A.G. Precise laser gyroscope for autonomous inertial navigation / A.G. Kuznetsov, A.V. Molchanov, M.V. Chirkin, E.A. Izmailov // Quantum Electronics. -2015. - V.45. - No. 1. - P.78-88.

117. Golyaev, Yu.D. Thermally stable optical cavities for Zeeman laser gyroscopes / Y.D. Golyaev, N.R. Zapotyl'ko, A.A. Nedzvetskaya, A.O. Sinel'nikov // Optics and Spectroscopy. – 2012. – V. 113. – P. 227–229.

118. Manske, E. Progress of nanopositioning and nanomeasuring machines for cross-scale measurement with sub-nanometre precision / E. Manske, T. Fröhlich, R. Füßl, I. Ortlepp, R. Mastylo, U. Blumröder, D. Dontsov, M. Kühnel, P. Köchert // Measurement Science and Technology. – 2020. – V. 31. – P. 085005.

119. Mitra, I. ZERODUR: a glass-ceramic material enabling optical technologies / I. Mitra // Optical Materials Express. – 2022. – V. 12. – P. 3563–3576.

120. Liu, T. Characterization of structure and properties of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass-ceramics / T. Liu, C. Li, Q. Huang, C. Liu, C. Lin, Q. Zhang, Z. Luo, L. Zhu, A. Lu // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2020. – V. 543. – P. 120154.

121. Denry, I. Ceramics for Dental Applications: A Review / I. Denry,
J. Holloway // Materials. - 2010. - V. 3. - No. 1. - P. 351-368.

122. Kokubo, T. Bioactive glass ceramics: properties and applications / T. Kokubo // Biomaterials. – 1991. – V. 12. – P. 155–163.

123. Montazerian, M. History and trends of bioactive glass-ceramics /
M. Montazerian, E.D. Zanotto // Journal of Biomedical Materials Research Part A.
- 2016. - V. 104. - P. 1231–1249.

124. Sohn, S.B. Controlled crystallization and characterization of cordierite glass-ceramics for magnetic memory disk substrate / S.B. Sohn, S.Y. Choi, Y.K. Lee // Journal of Materials Science. – 2000. – V. 35. – P. 4815–4821.

125. Benitez, T. Transparent ceramic and glass-ceramic materials for armor applications / T. Benitez, S.Y. Gómez, A.P.N. de Oliveira, N. Travitzky, D. Hotza // Ceramics International. – 2017. – V. 43. – P. 13031–13046.

126. Ходаковская, Р.Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов / Р.Я. Ходаковская. – Москва: Химия, 1978. – 288 с. 127. Ходаковская, Р.Я. Фазовое разделение стекол системы Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> на начальных стадиях ситаллизации / Р.Я. Ходаковская, В.Н. Сигаев, Н.Ф. Плуталов // Физика и химия стекла. 1979. Т. 5. № 2. С. 134 – 140.

128. Сычева, Г.А. Зарождение кристаллов в литиевосиликатных фоточувствительных стеклах / Г.А. Сычева. – Саарбрюккен: LAP LAMBERT Academic Publishing, – 2011. 148 с. – ISBN: 978-3-8454-1285-6.

129. Matusita, K. Rate of homogeneous nucleation in alkali disilicate glasses /
K. Matusita, M. Tashiro // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1973. – V. 11.
– P. 471–484.

130. Loshmanov, A.A. Small-angle neutron scattering on silica glasses containing titania / A.A. Loshmanov, V.N. Sigaev, R.Y. Khodakovskaya, N.M. Pavlushkin, I.I. Yamzin // Journal of Applied Crystallography. – 1974. – V. 7. – P. 207–210.

131. Сигаев, В.Н. Строение титаносиликатных стекол по данным нейтронной дифракции / А.А. Лошманов, В.Н. Сигаев, Р.Я. Ходаковская, Н.М. Павлушкин, И.И. Ямзин // Физика и химия стекла. – 1975. – Т. 1. – № 5. – С. 403 – 406.

132. Kleebusch, E. The evidence of phase separation droplets in the crystallization process of a  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  glass with  $TiO_2$  as nucleating agent – An X-ray diffraction and (S)TEM-study supported by EDX-analysis / E. Kleebusch, C. Patzig, T. Höche, C. Rüssel // Ceramics International. – 2018. – V. 44. – P. 2919–2926.

133. Kleebusch, E. Crystallization of lithium aluminosilicate and microstructure of a lithium alumino borosilicate glass designed for zero thermal expansion / E. Kleebusch, C. Thieme, C. Patzig, T. Höche, C. Rüssel // Ceramics International. – 2023. – V. 49. – P. 21246–21254.

134. Kleebusch, E. A modified  $B_2O_3$  containing  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  glass with ZrO<sub>2</sub> as nucleating agent – Crystallization and microstructure studied by XRD and (S)TEM-EDX / E. Kleebusch, C. Patzig, T. Höche, C. Rüssel // Ceramics International. – 2018. – V. 44. – P. 19818–19824.

135. Kleebusch, E. The titanium coordination state and its temporal evolution in  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  (LAS) glasses with  $ZrO_2$  and  $TiO_2$  as nucleation agents – A XANES investigation / E. Kleebusch, C. Patzig, M. Krause, Y. Hu, T. Höche, C. Rüssel // Ceramics International. – 2020. – V. 46. – P. 3498–3501.

136. Kleebusch, E. Effect of the concentrations of nucleating agents  $ZrO_2$  and  $TiO_2$  on the crystallization of  $Li_2O$ – $Al_2O_3$ – $SiO_2$  glass: an X-ray diffraction and TEM investigation / E. Kleebusch, C. Patzig, T. Höche, C. Rüssel // Journal of Materials Science. – 2016. – V. 51. – P. 10127–10138.

137. Höche, T. Temporal Evolution of Diffusion Barriers Surrounding ZrTiO<sub>4</sub>
Nuclei in Lithia Aluminosilicate Glass-Ceramics / T. Höche, C. Patzig, T. Gemming,
R. Wurth, C. Rüssel, I. Avramov // Crystal Growth & Design. – 2012. – V. 12.
– P. 1556–1563.

138. Kleebusch, E. Evidence of epitaxial growth of high-quartz solid solution on ZrTiO<sub>4</sub> nuclei in a Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass / E. Kleebusch, C. Rüssel, C. Patzig, T. Höche // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 748. – P. 73–79.

139. Li, M. Study on Crystallization Process of Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> Glass-Ceramics Based on In Situ Analysis / M. Li, C. Xiong, Y. Ma, H. Jiang // Materials. – 2022. – V. 15. – P. 8006.

140. Marotta, A. Nucleation in glass and differential thermal analysis /
A. Marotta, A. Buri, F. Branda // Journal of Materials Science. – 1981. – V. 16.
– P. 341–344.

141. Marotta, A. Nucleation and crystal growth in Na<sub>2</sub>O·2CaO·3SiO<sub>2</sub> glass: a
DTA study / A. Marotta, S. Saiello, F. Branda, A. Buri // Thermochimica Acta.
- 1981. - V. 46. - P. 123–129.

142. Davis, M.J. Crystallization Measurements Using DTA Methods: Applications to Zerodur® / M.J. Davis, I. Mitra // Journal of the American Ceramic Society. – 2003. – V. 86. – P. 1540–1546.

143. Beall, G.H. Nanophase Glass-Ceramics / G.H. Beall, L.R. Pinckney // Journal of the American Ceramic Society. – 2004. – V. 82. – P. 5–16. 144. Wang, Y. The application and development of ultra low expansion glassceramic in aerospace area / Y. Wang, Y. Zhang, L. Dong, J. Zhang, C. Li, G. Yu, J. Chen // Proc. Applied Optics and Photonics China (AOPC 2017), 27 October 2017 / Proc. SPIE. – Beijing, China, 2017. – V. 104630. – P. 104630G1–104630G6.

145. Hatch, R.A. Phase equilibrium in the system:  $Li_2O \cdot Al_2O_3 - SiO_2$  / R.A. Hatch // American Mineralogist. - 1943. - V. 28. - No. 9-10. - P. 471-496.

146. Konar, B. Critical thermodynamic optimization of the Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system and its application for the thermodynamic analysis of the glass-ceramics / B. Konar, D.G. Kim, I.H. Jung // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – V. 38. – P. 3881–3904.

147. Roy, R. Compositional and Stability Relationships Among the Lithium Aluminosilicates: Eucryptite, Spodumene, and Petalite / R. Roy, D.M. Roy, E.F. Osborn // Journal of the American Ceramic Society. – 1950. – V. 33. – P. 152–159.

148. Schulz, H. Thermal Expansion of Beta Eucryptite / H. Schulz // Journal of the American Ceramic Society. – 1974. – V. 57. – P. 313–318.

149. Gillery, F.H. Thermal Contraction of  $\beta$ -Eucryptite (Li<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>) by X-Ray and Dilatometer Methods / F.H. Gillery, E.A. Bush // Journal of the American Ceramic Society. – 1959. – V. 42. – P. 175–177.

150. Lichtenstein, A.I. Anisotropic thermal expansion in the silicate βeucryptite: A neutron diffraction and density functional study / A.I. Lichtenstein, R.O. Jones, H. Xu, P.J. Heaney // Physical Review B. – 1998. – V. 58. – P. 6219–6223.

151. Serbena, F.C. Internal residual stresses in glass-ceramics: A review /
F.C. Serbena, E.D. Zanotto // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2012. – V. 358.
– P. 975–984.

152. Serbena, F.CInternal Residual Stresses in Sintered and Commercial Low Expansion Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> Glass-Ceramics / F.C. Serbena, V.O. Soares, O. Peitl, H. Pinto, R. Muccillo, E.D. Zanotto, // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – V. 94. – P. 1206–1214.

153. Patent No. 7220690 B2 United States, Int. Cl. C03C 10/12 (2006.01), C03C 10/14 (2006.01). Glass ceramic having a low thermal expansion: No. 11/052,581: appl. 07.02.2005: publ. 08.09.2005 / Mitra I., Alkemper J. – 9 p.

154. Patent No. 7406841 B2 United States, Int. Cl. C03B 5/24 (2006.01). Glassceramic product with variably adjustable zero crossing of the CTE–T curve: No. 11/168,573: appl. 29.06.2005: publ. 27.10.2005 / Mitra I. – 15 p.

155. Patent No. 7665330 B2 United States, Int. Cl. C03C 10/12 (2006.01), C03C 10/14 (2006.01). Method for manufacturing glass-ceramics: No. 12/219,803: appl. 29.07.2008: publ. 27.11.2008 / Nakajima K. – 16 p.

156. Petzoldt, J. Chemistry and structure of glass-ceramic materials for high precision optical applications / J. Petzoldt, W. Pannhorst // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1991. – V. 129. – P. 191–198.

157. Zhu, L. Dual effect of  $ZrO_2$  on phase separation and crystallization in  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$  glasses / L. Zhu, M. Wang, Y. Xu, X. Zhang, P. Lu // Journal of the American Ceramic Society. – 2022. – V. 105. – P. 5698–5710.

158. Wu, J. The effect of complex nucleating agent on the crystallization, phase formation and performances in lithium aluminum silicate (LAS) glasses / J. Wu, C. Lin, J. Liu, L. Han, H. Gui, C. Li, T. Liu, A. Lu // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2019. – V. 521. – P. 119486.

159. Maier, V. Mechanism of Oxide Nucleation in Lithium Aluminosilicate
Glass-Ceramics / V. Maier, G. Muller // Journal of the American Ceramic Society.
– 1987. – V. 70. – P. 176–178.

160. Kumar, A. Transparent ultra-low expansion lithium aluminosilicate glass-ceramics: Crystallization kinetics, structural and optical properties / A. Kumar, A. Chakrabarti, M.S. Shekhawat, A.R. Molla // Thermochimica Acta. – 2019. – V. 676. – P. 155–163.

161. Figueira, F.C. Sinter-crystallization of spodumene LAS glass-ceramic tiles processed by single-firing / F.C. Figueira, A.M. Bernardin // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 800. – P. 525–531.

162. Zhang, R. Rapid preparation of low thermal expansion transparent LAS nanocrystalline glass by one-step thermoelectric treatment / R. Zhang, L. Yi, F. Kong, X. Liang, Z. Yin, Y. Rao, D. Wang, Z. Chen, X. Yu, H. Jiang // Ceramics International. – 2021. – V. 47. – P. 34380–34387.

163. Qian, G. Demonstrations of centimeter-scale polymer resonator for resonant integrated optical gyroscope / G. Qian, T. Zhang, L.J. Zhang, J. Tang, X.Y. Zhang, Y. Lu, F.H. Wan // Sensors and Actuators A: Physical. – 2016. – V. 237. – P. 29–34.

164. De Carlo, M. Design Rules of a Microscale PT-Symmetric Optical Gyroscope Using Group IV Platform / M. De Carlo, F. De Leonardis, V.M.N. Passaro // Journal of Lightwave Technology. – 2018. – V. 36. – P. 3261–3268.

165. Yanagisawa, T. Long-term accelerated current operation of white lightemitting diodes / T. Yanagisawa, T. Kojima // Journal of luminescence. – 2005. – V. 114. – P. 39–42.

166. Chen, D. Advances in transparent glass–ceramic phosphors for white light-emitting diodes – A review / D. Chen, W. Xiang, X. Liang, J. Zhong, H. Yu, M. Ding, H. Lu, Z. Ji // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – V. 35. – P. 859–869.

167. Dymshits, O. Transparent glass-ceramics for optical applications /
O. Dymshits, M. Shepilov, A. Zhilin // MRS Bull. – 2017. – V. 42. – P. 200–205.

168. Dymshits, O.S. Structural characteristics and spectral properties of novel transparent lithium aluminosilicate glass-ceramics containing (Er,Yb)NbO<sub>4</sub> nanocrystals / O.S. Dymshits, I.P. Alekseeva, A.A. Zhilin, M.Y. Tsenter, P.A. Loiko, N.A. Skoptsov, A.M. Malyarevich, K.V. Yumashev, X. Mateos, A.V. Baranov // Journal of Luminescence. – 2015. – V. 160. – P. 337–345.

169. Dymshits, O. Phase Transformations upon Formation of Transparent Lithium Alumosilicate Glass-Ceramics Nucleated by Yttrium Niobates / O. Dymshits, A. Bachina, I. Alekseeva, V. Golubkov, M. Tsenter, S. Zapalova, K. Bogdanov, D. Danilovich, A. Zhilin // Ceramics. – 2023. – V. 6. – P. 1490–1507.

170. Da, N. Intense red photoluminescence from Mn<sup>2+</sup>-doped (Na<sup>+</sup>; Zn<sup>2+</sup>) sulfophosphate glasses and glass ceramics as LED converters / N. Da, M. Peng, S. Krolikowski, L. Wondraczek // Optics Express. – 2010. – V. 18. – P. 2549–2557.

171. de Sousa-Vieira, L. Whispering gallery modes in a holmium doped glass microsphere: Temperature sensor in the second biological window / L. de Sousa-Vieira, S. Ríos, I.R. Martín, L. García-Rodríguez, V.N. Sigaev, V.I. Savinkov, G.Yu Shakhgildyan // Optical Materials. – 2018. – V. 83. – P. 207–211.

172. Molla, A.R. Crystallization, mechanical, and optical properties of transparent, nanocrystalline gahnite glass-ceramics / A.R. Molla, A.M. Rodrigues, S.P. Singh, R.F. Lancelotti, E.D. Zanotto, A.C.M. Rodrigues, M.R. Dousti, A.S.S. de Camargo, C.J. Magon, I.D.A.A. Silva // Journal of the American Ceramic Society. – 2017. – V. 100. – P. 1963–1975.

173. Mitchell, A.L. Nanoscale microstructure and chemistry of transparent gahnite glass-ceramics revealed by atom probe tomography / A.L. Mitchell, D.E. Perea, M.G. Wirth, J.V. Ryan, R.E. Youngman, A. Rezikyan, A.J. Fahey, D.K. Schreiber // Scripta Materialia. – 2021. – V. 203. – P. 114110.

174. Шахгильдян, Г.Ю. Исследование структуры и влияние ионного обмена на микротвердость малощелочной прозрачной стеклокерамики на основе ганита / Г.Ю. Шахгильдян, Р.О. Алексеев, А.С. Наумов, А.А. Золикова, В.И. Савинков, В.Н. Сигаев // Стекло и керамика. – 2023. – Т. 96. – № 3. – С. 17–25.

175. Shakhgildyan, G.Y. One-Step Crystallization of Gahnite Glass-Ceramics in
a Wide Thermal Gradient / G.Y. Shakhgildyan, R.O. Alekseev, N.V. Golubev,
V.I. Savinkov, A.S. Naumov, N.N. Presnyakova, V.N. Sigaev // ChemEngineering.
- 2023. - V. 7. - P. 37.

176. Chen, G.H. Sintering, crystallization and properties of MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system glass-ceramics containing ZnO / G.H. Chen, X.Y. Liu // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – V. 431. – P. 282–286.

177. Seidel, S. High-strength, translucent glass-ceramics in the system MgO– $ZnO-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$  / S. Seidel, M. Dittmer, W. Höland, C. Rüssel // Journal of the European Ceramic Society. – 2017. – V. 37. – P. 2685–2694.

178. Patent No. 112919810 A China, Int. Cl. C03C 21/00 (2006.01), C03C 10/04 (2006.01), C03C 10/14 (2006.01), C03C 32/02 (2006.01). Glass-ceramic, glass-ceramic article and method for producing same: No. 202110306394.3: appl. 23.03.2021: publ. 08.06.2021 / Yuan B., Yu T., Jiang T., Nie X., Hu B., Huang Kaiwen. – 38 p.

179. Han, J. Portable waveguide display system with a large field of view by integrating freeform elements and volume holograms / J. Han, J. Liu, X. Yao, Y. Wang // Optics express. – 2015. – V. 23. – P. 3534–3549.

180. Veiko, V.P. Phase-structure transformations of glass-ceramics under laser heating as a way to create new micro-optical components and materials / V.P. Veiko, Q.K. Kieu // Proc. Laser-Assisted Micro- and Nanotechnologies 2003, 2 April 2004 / Proc. SPIE. – St. Petersburg, Russian Federation, 2004. – V. 5399. – P. 11.

181. Veiko, V.P. Phase-structural modification of glass-ceramic induced by laser radiation / V.P. Veiko, N.V. Nikonorov, P.A. Skiba // Journal of Optical Technology. – 2006. – V. 73. – P. 419–424.

182. Veiko, V.P. Laser modification of glass-ceramics structure and properties: a new view to traditional materials / V.P. Veiko, Q.K. Kieu, N.V. Nikonorov // Fifth International Symposium on Laser Precision Microfabrication, 8 October 2004 / Proc. SPIE. – Nara, Japan, 2004. – V. 5662. P. 119.

183. Veiko, V.P. Fast and reversible phase-structure modifications of glassceramic materials under CO<sub>2</sub>-laser action / V.P. Veiko, G.K. Kostyuk, N.V. Nikonorov, A.N. Rachinskaya, E.B. Yakovlev, D.V. Orlov // Proc. Advanced Laser Technologies 2006, 25 April 2007 / Proc. SPIE. – Brasov, Romania, 2007. – V. 6606. P. 66060Q.

184. Senn, F. Influencing the Crystallization of Glass-Ceramics by Ultrashort Pulsed Laser Irradiation after Nucleation / F. Senn, R. Holtz, S.M. Gross-Barsnick, U. Reisgen // New Journal of Glass and Ceramics. – 2018. – V. 8. – No. 1. – P. 1–11.

185. Kang, M. Refractive index patterning of infrared glass ceramics through laser-induced vitrification / M. Kang, L. Sisken, J. Cook, C. Blanco, M.C. Richardson, I. Mingareev, K. Richardson // Optical Materials Express. – 2018. – V. 8. – P. 2722–2733.

186. Richter, S. Ultrashort pulse induced modifications in ULE - from nanograting formation to laser darkening / S. Richter, D. Möncke, F. Zimmermann, E.I. Kamitsos, L. Wondraczek, A. Tünnermann, S. Nolte // Optical Materials Express. – 2015. – V. 5. – P. 1834–1850.

187. Efthimiopoulos, I. Femtosecond laser-induced transformations in ultra-low expansion glass: Microstructure and local density variations by vibrational spectroscopy / I. Efthimiopoulos, D. Palles, S. Richter, U. Hoppe, D. Möncke, L. Wondraczek, S. Nolte, E.I. Kamitsos // Journal of Applied Physics. – 2018. – V. 123. – P. 233105.

188. Gross, S. On the use of the Type I and II scheme for classifying ultrafast laser direct-write photonics / S. Gross, M. Dubov, M.J. Withford // Optics Express. – 2015. – V. 23. – P. 7767–7770.

189. Corrielli, G. Symmetric polarization-insensitive directional couplers fabricated by femtosecond laser writing / G. Corrielli, S. Atzeni, S. Piacentini, I. Pitsios, A. Crespi, R. Osellame // Optics Express. – 2018. – V. 26. – P. 15101–15109.

190. Abou Khalil, A. Direct laser writing of a new type of waveguides in silver containing glasses / A. Abou Khalil, J.P. Bérubé, S. Danto, J.C. Desmoulin, T. Cardinal, Y. Petit, R. Vallée, L. Canioni // Scientific reports. – 2017. – V. 7. – P. 11124.

191. Патент № 2569703 С1 Российская Федерация, МПК С03С 10/12 (2006.01). Способ получения оптического ситалла: № 2014124965/03: заявл. 19.06.2014: опубл. 27.11. 2015 / Сигаев В.Н., Савинков В.И., Строганова Е.Е., Игнатов А.Н.. – 9 с.

192. Сигаев, В.Н. Стеклообразование и кристаллизация стекол литийалюмосиликатной системы: влияние вида сырьевых материалов на варочные и кристаллизационные свойства / В.Н. Сигаев, В.И. Савинков, Е.Е. Строганова, Е.И. Гришина, А.Н. Игнатов, Е.Ю. Крехова // Стекло и керамика. – 2014. – Т. 87. – № 7. – С. 3–7.

193. Langford, J.I. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size / J.I. Langford, A.J.C. Wilson // Journal of Applied Crystallography. – 1978. – V. 11. – P. 102–113.

194. Липатьева, Т.О. Зондовая нанолабортория «ИНТЕГРА Спектра». Спектроскопия комбинационного рассеяния. Учебно-методическое пособие / Т.О. Липатьева, С.В. Лотарев, В.Н. Сигаев. – Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – 32 с. – ISBN 978-5-7237-1268-3.

195. Curl, C.L. Quantitative phase microscopy: a new tool for measurement of cell culture growth and confluency in situ / C.L. Curl, T. Harris, P.J. Harris, B.E. Allman, C.J. Bellair, A.G. Stewart, L.M.D. Delbridge // Pflügers Archiv – European Journal of Physiology. – 2004. – V. 448. – P. 462–468.

196. Савинков, В.И. Влияние оксида сурьмы на особенности кристаллизации литиево-алюмосиликатных стекол / В.И. Савинков, Г.Ю. Шахгильдян, А.С. Наумов, Клименко Н.Н., Сигаев В.Н. // Стекло и керамика. – 2019. – Т. 92. – № 10. – С. 30–34.

197. Сигаев, В.Н. О возможности прецизионного управления температурным коэффициентом линейного расширения прозрачных литиевоалюмосиликатных ситаллов вблизи нулевых значений / В.Н. Сигаев, В.И. Савинков, Г.Ю. Шахгильдян, А.С. Наумов, С.В. Лотарев, Н.Н. Клименко, Н.В. Голубев, М.Ю. Пресняков // Стекло и керамика. – 2019. – Т. 92. – № 12. – С. 11–16.

198. Наумов, А.С. Зарождение и рост кристаллов в объеме стекла на основе системы Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> / А.С. Наумов, Р.О. Алексеев, В.И. Савинков, В.Н. Сигаев // Стекло и керамика. – 2023. – Т. 96. – № 8. – С. 3–11.

199. Наумов, А.С. Прозрачные ситаллы на основе литиевоалюмосиликатной системы / А.С. Наумов, В.Н. Сигаев // Стекло и керамика. – 2023. – Т. 96. – № 11. – С. 54–63.

141

200. Naumov, A.S. Tuning the Coefficient of Thermal Expansion of Transparent Lithium Aluminosilicate Glass-Ceramics by a Two-Stage Heat Treatment / A.S. Naumov, G.Yu. Shakhgildyan, N.V. Golubev, A.S. Lipatiev, S.S. Fedotov, R.O. Alekseev, E.S. Ignat'eva, V.I. Savinkov, V.N. Sigaev // Ceramics. – 2023. – V. 7. – P. 1–14.

201. Guo, X. Crystallization and microstructure of Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass containing complex nucleating agent / X. Guo, H. Yang, C. Han, F. Song // Thermochimica Acta. – 2006. – V. 444. –P. 201–205.

202. Сигаев, В.Н. Стеклообразование и кристаллизация стекол литийалюмосиликатной системы: влияние оксида фосфора, лития и бария на кристаллизационные свойства / В.Н. Сигаев, В.И. Савинков, Е.Е. Строганова, Е.И. Гришина, А.Н. Игнатов, Е.Ю. Крехова // Стекло и керамика. – 2014. – Т. 88. – № 10. – С. 21–24.

203. Kissinger, H.E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis / H.E. Kissinger // Analytical chemistry. – 1957. – V. 29. – P. 1702–1706.

204. Augis, J.A. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method / J.A. Augis, J.E. Bennett // Journal of thermal analysis. – 1978. – V. 13. – P. 283–292.

205. Matusita, K. Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis - criterion on application of Kissinger plot / K. Matusita, S. Sakka // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1980. – V. 38–39. – P. 741–746.

206. Venkateswaran, C. Lithium aluminosilicate (LAS) glass-ceramics: a review of recent progress / C. Venkateswaran, H. Sreemoolanadhan, R. Vaish. // International Materials Reviews. – 2022. – V. 67. – P. 620–657.

207. Wurth, R. Crystal growth in a multicomponent lithia aluminosilicate glass /
R. Wurth, F. Munoz, M. Müller, C. Rüssel // Materials Chemistry and Physics.
- 2009. - V. 116. - P. 433-437.

208. Höche, T. ZrTiO<sub>4</sub> crystallisation in nanosized liquid–liquid phaseseparation droplets in glass – a quantitative XANES study / T. Höche, M. Mäder, S. Bhattacharyya, G.S. Henderson, T. Gemming, R. Wurth, C. Rüssel, I. Avramov // CrystEngComm. – 2011. – V. 13. – P. 2550–2556.

209. Bhattacharyya, S. Direct Evidence of Al-Rich Layers around Nanosized ZrTiO<sub>4</sub> in Glass: Putting the Role of Nucleation Agents in Perspective / S. Bhattacharyya, T. Höche, J.R. Jinschek, Isak Avramov, R. Wurth, M. Müller, C. Rüssel // Crystal Growth & Design. – 2010. – V. 10. – P. 379–385.

210. Ross, S. Lithium conductivity in glasses of the Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system /
S. Ross, A.M. Welsch, H. Behrens // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015.
- V. 17. – P. 465–474.

211. Wei, A. Thermal expansion coefficient tailoring of LAS glass-ceramic for anodic bondable low temperature co-fired ceramic application / A. Wei, Z. Liu, F. Zhang, M. Ma, G. Chen, Y. Li // Ceramics International. – 2020. – V. 46. – P. 4771–4777.

212. Bates, J.B. Polarized Raman Spectra of  $\beta$ -Quartz / J.B. Bates, A.S. Quist // The Journal of Chemical Physics. – 1972. – V. 56.– P. 1528–1533.

213. Zhang, MVibrational spectroscopy of  $\beta$ -eucryptite (LiAlSiO<sub>4</sub>): optical phonons and phase transition(s) / M. Zhang, H. Xu, E.K.H. Salje, P.J. Heaney // Physics and Chemistry of Minerals. – 2003. – V. 30. – P. 457–462.

214. Alekseeva, I. Raman spectroscopy quantifying the composition of stuffed β-quartz derivative phases in lithium aluminosilicate glass-ceramics / I. Alekseeva,
O. Dymshits, V. Ermakov, A. Zhilin, V. Petrov, M. Tsenter // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2008. – V. 354. – P. 4932–4939.

215. Chen, M. Low Li<sub>2</sub>O content study in Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass-ceramics / M. Chen, F. He, J. Shi, J. Xie, H. Yang, P. Wan // Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – V. 39. – P. 4988–4995.

216. Roy, R. Very Low Thermal Expansion Coefficient Materials / R. Roy,
D.K. Agrawal, H.A. McKinstry // Annual Review of Materials Science. – 1989. – V. 19.
– P. 59–81.

217. Савинков, В.И. Прозрачный термостабильный литиевоалюмосиликатный ситалл, допированный оксидом неодима / В.И. Савинков, А.С. Наумов, С.В. Лотарев, Н.Н. Клименко, Е.С. Игнатьева, В.Н. Сигаев // Стекло и керамика. – 2020. – Т. 93. – № 11. – С. 19–23.

218. Патент № 2756886 С1 Российская Федерация, МПК С03/С 3/068 (2006.01). Люминесцирующий стеклокристаллический материал: № 2020141045: заявл. 14.12.2020: опубл. 06.10.2021 / Сигаев В.Н., Наумов А.С., Савинков В.И., Лотарев С.В. – 7 с.

219. Шахгильдян Г.Ю. Влияние условий ситаллизации на твердость прозрачных ситаллов в системе ZnO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> / / Г.Ю. Шахгильдян, В.И. Савинков, А.Ю. Шахгильдян, Р.О. Алексеев, А.С. Наумов, Е.В. Лопатина, В.Н. Сигаев // Стекло и керамика. 2020. – Т. 93. – № 11. С. 24–27.

220. Патент № 2645687 С1 Российская Федерация, МПК С03С 10/08 (2006.01), С03С 3/095 (2006.01), С03С (2006.01), С03В 5/08 (2006.01). Прозрачный ситалл и способ его получения: № 2016152364: заявл. 29.12.2016: опубл. 27.02.2018 / В.Н. Сигаев, В.И. Савинков, А.В. Закалашный, Р.О. Алексеев. – 7 с.

221. Сигаев, В.Н. Фемтосекундное лазерное модифицирование прозрачного литиево-алюмосиликатного ситалла и исходного стекла, содержащего сурьму / В.Н. Сигаев, А.С. Липатьев, С.С. Федотов, С.В. Лотарев, Г.Ю. Шахгильдян, А.С. Наумов, В.И. Савинков // Стекло и керамика. – 2019. – Т. 92. – № 10. – С. 9–13.

222. Наумов, А.С. Лазерная аморфизация кристаллической фазы в объеме термостабильного литиевоалюмосиликатного ситалла / А.С. Наумов, С.В. Лотарев, А.С. Липатьев, Г.Ю. Шахгильдян, С.С. Федотов, Е.В. Лопатина, И.А. Каратеев, В.Н. Сигаев // Неорганические материалы. – 2023. – Т. 59. – № 4. – С. 419–424.
223. Golubkov, V.V. Small-angle X-ray scattering and low-frequency Raman scattering study of liquid phase separation and crystallization in titania-containing glasses of the  $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$  System / V.V. Golubkov, O.S. Dymshits, V.I. Petrov, A.V. Shashkin, M.Y. Tsenter, A.A. Zhilin, U. Kang // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2005. – V. 351. – P. 711–721.

224. Richter, S. Ultrashort high repetition rate exposure of dielectric materials: Laser bonding of glasses analyzed by micro-Raman spectroscopy / S. Richter, F. Zimmermann, S. Döring, A. Tünnermann, S. Nolte // Applied Physics A. – 2013. – V. 110. – P. 9–15.

225. Fuerbach, A. Refractive index change mechanisms in different glasses induced by femtosecond laser irradiation / A. Fuerbach, S. Gross, D. Little, A. Arriola, M. Ams, P. Dekker, M. Withford // Pacific Rim Laser Damage 2016: Optical Materials for High Power Lasers, 18–20 May 2016 / Proc. SPIE. – Yokohama, Japan, 2016. – V. 9983. – P. 99830W.

226. Сигаев, В.Н. Фазовые превращения под воздействием фемтосекундных импульсов в ситалле системы ZnO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> / В.Н. Сигаев, А.С. Наумов, А.С. Липатьев, Г.Ю. Шахгильдян, С.В. Лотарев, С.С. Федотов, И.А. Каратеев // Стекло и керамика. – 2023. – Т. 96. – № 1. – С. 3–11.

227. Smedskjaer, M.M. Impact of ZnO on the structure and properties of sodium aluminosilicate glasses: Comparison with alkaline earth oxides / M.M. Smedskjaer, R.E. Youngman, J.C. Mauro // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2013. – V. 381. – P. 58–64.

№ 228. Патент 2781465 C1 Российская Федерация, МПК G02/B Способ 6/10 (2022.08). лазерной записи интегральных волноводов: № 2021136305: заявл. 09.12.2021: опубл. 12.10.2022 / Наумов А.С., Лотарев С.В., Липатьев А.С., Федотов С.С., Савинков В.И., Сигаев В.Н. –7 с.

229. Malitson, I.H. Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused
Silica / I.H. Malitson // Journal of the Optical Society of America. – 1965. – V. 55.
– P. 1205–1209.