

06

Структурная модификация фемтосекундным лазерным излучением пленок халькогенидного стекла $As_{50}S_{50}$, полученных методом плазмохимического осаждения из газовой фазы*

© А.В. Ромашкин¹, А.А. Мурзанев¹, А.М. Киселев¹, А.И. Корытин¹, М.А. Кудряшов²,
А.В. Нежданов², Л.А. Мочалов², А.И. Машин², А.Н. Степанов¹

¹ Институт прикладной физики РАН,
603950 Нижний Новгород, Россия

² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

e-mail: romashkin@ipmras.ru

Поступила в редакцию 22.12.2017 г.

Представлены результаты исследования модификации тонкой пленки халькогенидного стекла состава $As_{50}S_{50}$ фемтосекундным лазерным излучением на длине волны 800 nm. Анализ характера модификации проводился методами интерферометрии, атомной силовой микроскопии и рамановской спектроскопии. Установлена связь изменения величины показателя преломления при модификации образца со структурными изменениями сетки стекла.

DOI: 10.21883/OS.2018.05.45957.314-17

Введение

Халькогенидные стекла обладают широким окном прозрачности в ближнем и среднем инфракрасном диапазоне длин волн, а величины линейного показателя преломления и нелинейных коэффициентов (нелинейный коэффициент преломления и сечение двухфотонного поглощения) довольно велики [1], что делает эти материалы весьма привлекательными для создания на их базе устройств нелинейной оптики. Кроме того, значения нелинейных коэффициентов могут варьироваться в зависимости от состава стекла [2] и способа его производства. В работе [3] показано, что значение нелинейного коэффициента преломления n_2 в стеклах системы As–Se на четыре порядка выше, чем для кварца. Описанные свойства обеспечивают халькогенидным материалам широкое применение [4] как в виде объемных образцов, так и в виде тонких пленок, а также волокон. В частности, этот класс материалов является перспективным для оптической передачи информации [5,6], измерений в инфракрасном диапазоне длин волн [7,8], создания оптических запоминающих устройств [9]. Исследование нелинейных свойств и их связь с микроскопической структурой стекла представляет собой отдельную задачу, для решения которой применяют различные методы [2], например z -сканирование [10] или метод нелинейного фазового контраста [11].

Применение фемтосекундного лазерного излучения при воздействии на халькогенидные материалы открывает широкие перспективы по модификации этих материалов [12] и созданию на их основе элементов фотоники [13], высокодобротных резонаторов [14], из-

готовлению оптических волокон [15]. Для таких целей часто выбирают халькогенидные стекла системы As–S, в частности As_2S_3 [16], так как этот материал в отличие от стекол системы As–Se достаточно прозрачен в ближнем инфракрасном диапазоне, что делает его доступным для модификации за счет нелинейного поглощения широко распространенных источников фемтосекундного излучения, работающих в этом диапазоне.

Отдельный интерес представляют тройные системы, они используются, например, при изготовлении волокон из халькогенидных стекол [17], замещение одного халькогенида другим дает слабое изменение координационного числа, но при этом приводит к ощутимым изменениям оптических свойств стекла [18]. Свойства халькогенидных стекол зависят не только от их состава, но и от способа приготовления [19], а модификация их фемтосекундным излучением приводит к локальному изменению их линейных свойств. Целью настоящей работы было проведение исследований по модификации и созданию микроструктур с измененными оптическими свойствами в тонкой пленке халькогенидного стекла состава $As_{50}S_{50}$, полученного методом плазмохимического осаждения из газовой фазы при воздействии на нее фемтосекундным лазерным излучением.

Синтез образцов

Традиционный способ получения халькогенидных стекол системы As–S состоит в плавлении шихты из мышьяка и серы в запаянном вакуумированном контейнере из кварцевого стекла с последующим отверждением расплава [20]. Недостатком такого способа получения является невысокая степень чистоты по отношению к примесям кислорода и водорода. Взвешивание исход-

* X Международная конференция молодых ученых и специалистов „Оптика 2017“, 16–20 октября 2017 г., Санкт-Петербург, Россия

ных элементов в защитной атмосфере с последующим вакуумированием реактора не приводит к их полному удалению. Помимо данного „традиционного“ метода синтеза, также применяется метод плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) [21], суть которого состоит в плазмохимическом осаждении тонких пленок из газовой фазы при пониженном давлении в условиях неравновесной плазмы с использованием летучих макрокомпонентов стекла в качестве исходных веществ. Этот метод позволяет существенно снизить концентрацию примесей. Образец, который использовался в настоящей работе, был изготовлен методом PECVD на установке, подробно описанной в работах [22–25]. В качестве плазмообразующего газа и газа-носителя использовался аргон [26]. Давление в реакторе поддерживалось постоянным и равным 0.1 Торг. Разряд возбуждался ВЧ генератором с рабочей частотой 40 МГц и максимальной мощностью 50 Вт. Газ-носитель продувался через стеклянные резервуары с мышьяком и серой с постоянной скоростью. На поверхности резервуаров были установлены внешние нагревательные элементы для поддержания постоянной температуры и соответственно постоянного давления насыщенного пара компонентов в резервуарах. Температура нагрева серы составляла 180–200°C, температура нагрева мышьяка — 340–380°C. Скорость подачи смеси оставалась постоянной — 30 ml/min. В качестве подложки было использовано высокочистое кварцевое стекло размером 10 × 10 мм и толщиной 1 мм, ее температура в процессе синтеза образца поддерживалась постоянной и составляла 22°C. Температура стенок реактора составляла порядка 160°C. В результате на подложке была сформирована пленка халькогенидного стекла толщиной 4 μm состава As₅₀S₅₀.

Эксперимент

Для модификации халькогенидного стекла в настоящей работе в качестве источника лазерного излучения использовался генератор фемтосекундных лазерных импульсов на кристалле сапфира, допированного титаном, который генерировал импульсы длительностью $\tau_0 \sim 50$ fs с частотой повторения $f_0 = 78$ МГц, центральная длина волны которых лежала в диапазоне от 780 до 830 nm (в зависимости от настройки генератора), поляризация излучения горизонтальная. Максимальная энергия в импульсе составляла 1.3 нДж. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

Энергия в импульсе лазерного излучения, падающего на образец, изменялась с помощью поляризационного аттенюатора, состоявшего из полуволновой пластинки и тонкопленочного поляризатора, отражавшего излучение с вертикальной поляризацией. Далее размер лазерного пучка увеличивался с помощью телескопа до 5 мм и после прохождения через систему зеркал и делитель лазерное излучение фокусировалось на образец линзой с фокусным расстоянием 6.24 мм и числовой апертурой 0.4. Таким образом обеспечивалась острая фокуси-

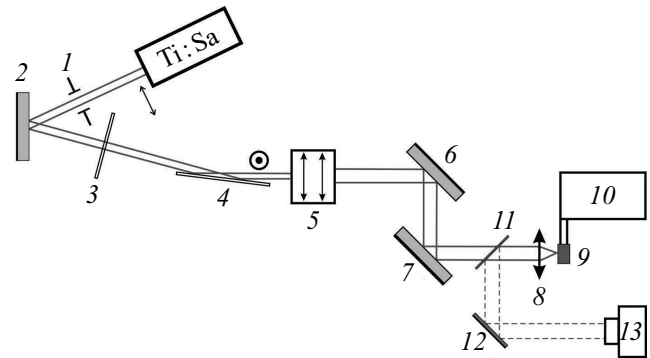


Рис. 1. Схема для изучения модификации вещества под действием фемтосекундного лазерного излучения. 1 — диафрагма 2 мм; 2, 6, 7, 12 — глухие зеркала; 3 — полуволновая фазовая пластинка; 4 — тонкопленочный поляризатор; 5 — телескоп; 8 — линза $f = 6.24$ мм; 9 — образец халькогенидного стекла; 10 — трехкоординатный транслятор; 11 — делитель излучения; 13 — CCD-камера.

ровка излучения на поверхность образца. Диаметр пучка в фокусе по нашим оценкам составлял порядка 1.5 μm.

В качестве образца использовалась пленка халькогенидного стекла состава As₅₀S₅₀ толщиной 4 μm, полученная методом плазменно-химического осаждения из газовой фазы (PECVD). Образец устанавливался в фокусе линзы на трёхкоординатный транслятор, состоявший из трёх линейных трансляторов и имевший две угловые юстировки, позволяющие осуществлять регулировку угла отклонения нормали к плоскости поверхности образца от направления падения лазерного излучения. Перед началом модификации проводилась настройка положения образца. Для этого излучение с малой энергией в лазерных импульсах (заведомо меньшей, чем необходимо для модификации) фокусировалось на образец, отражалось, и часть отраженного пучка с помощью делителя и зеркал заводилось на матрицу ПЗС-камеры, расположенную на расстоянии 2.8 м от образца. Контролируя размер пучка на камере положение образца настраивалось таким образом, что его плоскость поверхности оставалась перпендикулярной к направлению падения лазерного излучения при перемещении образца вдоль координат, перпендикулярных направлению падения излучения.

По окончании настройки происходил процесс модификации образца: при подаче лазерного излучения с достаточно высокой и изменяемой энергией в импульсе его положение изменялось путем вертикального смещения линейного транслятора в направлении, перпендикулярном лазерному лучу. При каждой энергии лазерных импульсов проводились четыре последовательных воздействия на образец с разными скоростями перемещения образца, которые при превышении порога модификации приводили к формированию протяженных структур (каналов) длиной 0.44 мм и шириной несколько микрометров. Были выбраны следующие значения скорости перемещения образца для каждого из каналов:

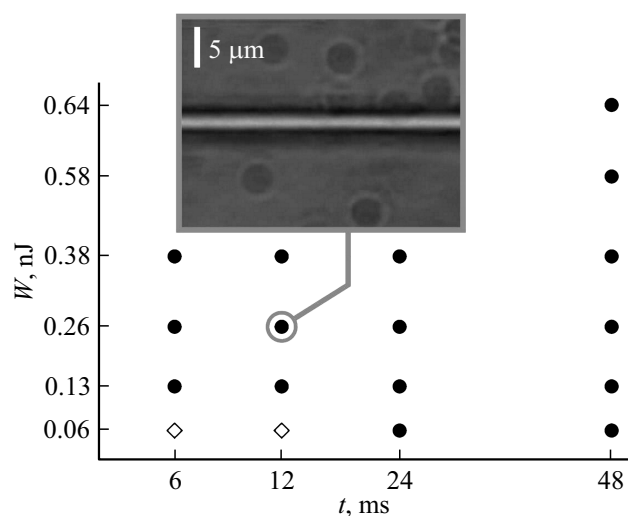


Рис. 2. Двумерная карта модификации образца $As_{50}S_{50}$ в области параметров „энергия в импульсе–время экспозиции“ (точки — модификация есть, ромбы — нет). На врезке изображение модифицированного канала.

31.2, 62.5, 125.0 и 250.0 $\mu\text{m/s}$. Этим значениям соответствует время экспозиции данного места образца, равное 6, 12, 24 и 48 ms. Время экспозиции вычислялось как отношение диаметра пучка в фокусе к скорости перемещения образца. После выполнения серии воздействия на образец при заданной энергии образец смещался по горизонтали на фиксированное расстояние, устанавливалась другая энергия в импульсе лазерного излучения, и процедура модификации повторялась. В проведенных экспериментах энергия в импульсе изменялась в диапазоне от 0.06 до 0.64 nJ. По оценке, это соответствовало изменению интенсивности в образце в пределах от 0.1 до 1.3 TW/cm^2 . Число лазерных импульсов, попадающих в одно и то же место образца при лазерном воздействии, составляло 10^5 – 10^6 импульсов в зависимости от скорости перемещения образца. При превышении энергией лазерных импульсов некоторого порогового значения в образце образовывались области модифицированного вещества, имеющие вид каналов. Они визуализировались в оптическом микроскопе Leica DMLS. По данным с микроскопа составлялась двумерная карта модификации, позволявшая указать пороговые значения энергии лазерного импульса и времени экспозиции, при которых возникла модификация вещества (рис. 2).

Для измерения изменений коэффициента преломления халькогенидного стекла в результате модификации под действием фемтосекундного лазерного излучения применялся интерферометрический метод. В эксперименте использовался интерферометр Майкельсона, состоящий из двух зеркал и клина, одна из поверхностей которого играла роль светоделителя пластины. Источником излучения служил лазерный диод с длиной волны 850 nm, лежащей в области окна прозрачности исследуемого материала. Изображение образца с помощью линзы

с фокусным расстоянием 1.1 cm переносилось на ПЗС-камеру (SDU-415, „Спецтелетехника“), расположенную на выходе интерферометра. Обработка интерферограмм проводилась с помощью программного пакета IDEA (<http://www.optics.tugraz.at/idea/idea.html>), позволяющего вычислить набег фазы по изменению формы полос в интерференционных картинах.

Профиль поверхности полученных образцов снимался в атмосферных условиях с использованием атомно-силовой сканирующей головки Smena на базе зондовой нанолаборатории NTEGRA Spectra производства компании NT-MDT (Зеленоград, Россия) в контактном и полуконтактном режимах с использованием зондов марки HA_NC и HA_C (NT-MDT, Зеленоград, Россия). Шероховатость поверхности оценивалась стандартными программными методами. Для повышения точности определения толщины осуществлялась калибровка по эталонной решетке TGZ3 с высотой полос 520 ± 3 nm.

Исследование спектров комбинационного рассеяния света образцами халькогенидных стекол проводилось на комплексе рамановской спектроскопии NTEGRA Spectra производства компании NT-MDT (Зеленоград) на длине волны HeNe-лазера $\lambda = 632.8$ nm. Излучение фокусировалось 100x объективом с апертурой $NA = 0.95$. Мощность несфокусированного лазерного излучения, измеряемая с помощью кремниевого фотодетектора 11PD100-Si (Standa Ltd), составляла ~ 0.15 mW. Исследование спектров комбинационного рассеяния света проводилось в схеме на отражение в диапазоне 50 – 900 cm^{-1} . Все спектры были получены при комнатной температуре.

Изучение элементного состава образцов осуществлялось с использованием рентгеновского микроструктурного анализа, выполненного на электронном сканирующем микроскопе (JSM IT-300LV, JEOL) оснащенный энергодисперсионным детектором (X-MaxN 20, Oxford Instruments), в глубоком вакууме при ускоряющем напряжении 20 kV.

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 2 приведена двумерная карта модификации образца в координатах энергия в лазерном импульсе — время экспозиции, полученная путем анализа изображения области облучения образца в оптическом микроскопе. Для пленки состава $As_{50}S_{50}$ при превышении некоторого порогового уровня по энергии лазерного импульса наблюдалась модификация вещества в канале, подвергнутом облучению. Пороговый уровень энергии лазерного импульса снижался при увеличении времени экспозиции в процессе модификации. Как показали дальнейшие измерения, наблюдаемая модификация вещества в канале сопровождалась изменением коэффициента преломления. Измеренный порог модификации стекла $As_{50}S_{50}$ составил 0.06 nJ при экспозиции, равной или превышающей 24 ms, при больших значениях энергии лазерного излучения модификация неизменно наблюдалась.

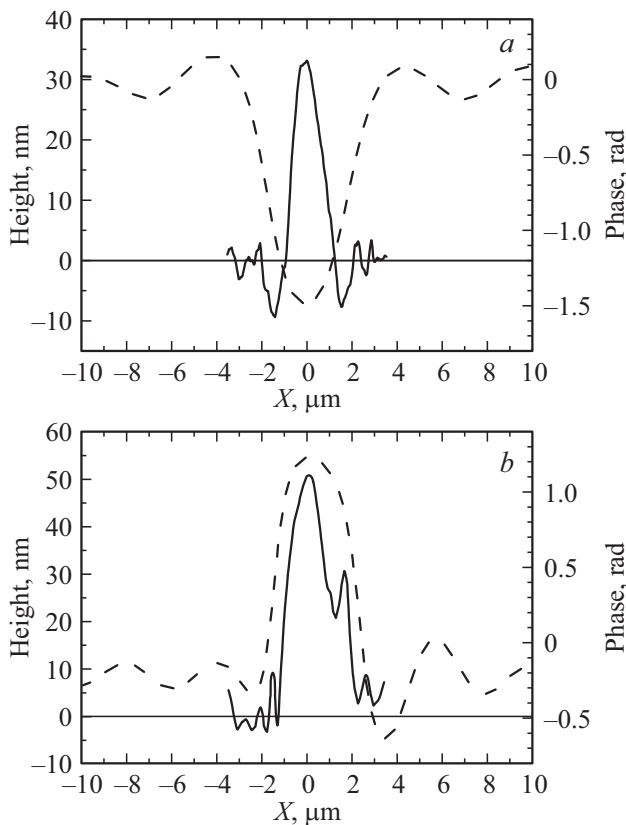


Рис. 3. Распределение фазы (штриховая кривая) и профиль поверхности (сплошная кривая) в направлении, перпендикулярном модифицированному каналу для двух разных значений энергии в лазерных импульсах 0.13 (a) и 0.38 nJ (b), время экспозиции 48 ms.

Для сформированных в образце лазерным излучением каналов методом интерферометрии было получено распределение набег фазы в канале в направлении, перпендикулярном направлению канала. На рис. 3 представлены распределения фазы для двух каналов, образованных при облучении образца фемтосекундными лазерными импульсами с энергией 0.13 и 0.38 nJ. На том же рисунке приведены распределения изменений высоты поверхности образца в области каналов, полученные с помощью атомно-силового микроскопа.

Поперечный размер канала модифицированного вещества по интерферометрическим измерениям составил порядка 3–7 μm и примерно соответствовал размерам, наблюдаемым в оптический микроскоп. Знак дополнительно приобретенной пробным излучением фазы в области модификации менялся в зависимости от величины энергии в фемтосекундных лазерных импульсах, модифицирующих образец. При малых энергиях ($W = 0.13$ nJ) знак фазы был отрицательным, при повышении энергии лазерных импульсов знак фазы менялся на положительный и монотонно возрастал при дальнейшем ее увеличении (рис. 4). Можно отметить, что аналогичное поведение для коэффициента преломления от средней мощности лазерного излучения наблюдалось

в работе [27]. Данные с атомно-силового микроскопа показывают увеличение толщины пленки образца во всем диапазоне изменения энергии в лазерных импульсах, при которых наблюдалась модификация. Увеличение толщины планки составляло несколько десятков нанометров, что необходимо учитывать при оценке величины изменения показателя преломления.

Действительно, при прохождении пленки толщиной l , состоящей из материала с коэффициентом преломления n , оптическое излучение приобретает фазу $\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} nl$, где λ — длина волны оптического излучения. При изменении в модифицированной области как коэффициента преломления, характеризующегося величиной δn , так и толщины (δl) дополнительное изменение фазы, измеряемое в эксперименте, запишется как

$$\delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda}(n_0\delta l + l_0\delta n).$$

То есть вклад в дополнительный набег фазы дают как изменение коэффициента преломления, так и изменение толщины пленки. На рис. 5 представлена зависимость изменения показателя преломления в пленке образца As₅₀S₅₀, восстановленная из интерферометрических измерений с учетом экспериментальных изменений толщины пленки, от энергии лазерных импульсов. Как видно из приведенной зависимости, при превышении энергии в импульсе порога модификации уменьшается коэффициент преломления ($\delta n < 0$). По нашим представлениям это происходит в силу того, что в процессе лазерного облучения материал образца (халькогенидное стекло) размягчается (расплавляется). Это приводит к вспучиванию пленки образца в области модификации (канала), что фиксирует атомно-силовая микроскопия, и, как следствие, к уменьшению плотности материала. Уменьшение плотности вещества сопровождается уменьшением коэффициента преломления. Последующий рост δn с увеличением энергии в

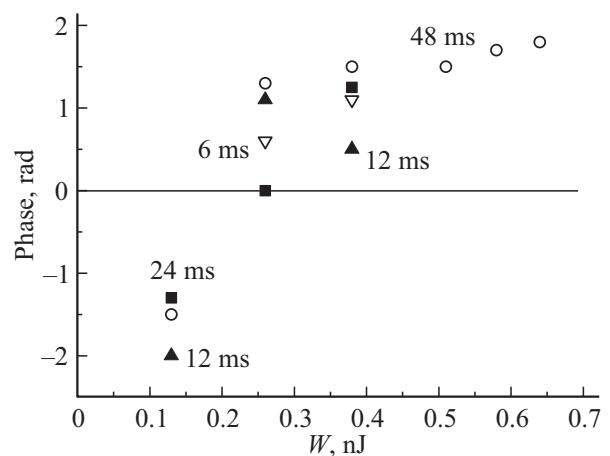


Рис. 4. Зависимость максимального набег фазы в модифицированной области образца от энергии в фемтосекундных лазерных импульсах для различных времен экспозиции: 48, 24, 12, 6 ms.

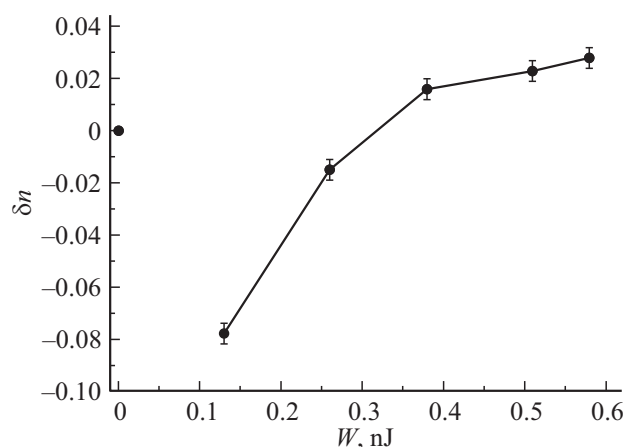


Рис. 5. Зависимость величины изменения показателя преломления пленки халькогенидного стекла от энергии фемтосекундных лазерных импульсов, время экспозиции 48 мс.

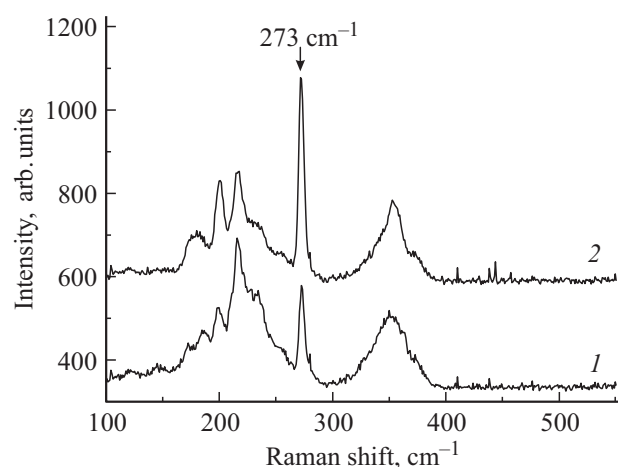


Рис. 6. Спектры рамановского рассеяния пленки стекла $As_{50}S_{50}$: исходная пленка (1), область модифицированного канала (2).

лазерных импульсах является следствием происходящих в халькогенидном стекле структурных изменений (см. ниже раздел, посвященный рамановскому рассеянию). При больших энергиях в лазерных импульсах знак изменения коэффициента преломления становится положительным. Последнее означает, что сформированные под действием фемтосекундного лазерного излучения каналы с модифицированным веществом обладают волноведущими свойствами для оптического излучения.

На рис. 6 приведен спектр комбинационного (рамановского) рассеяния света пленки халькогенидного стекла состава $As_{50}S_{50}$ из области вне модификации (исходная пленка) и из модифицированного канала. Основными особенностями наблюдаемых спектров являются наличие широких полос в областях $170\text{--}270$ и $325\text{--}375\text{ cm}^{-1}$ с максимумами на 175 , 185 , 200 , 220 , 235 и 355 cm^{-1} , а также сильной линии вблизи 275 cm^{-1} . Сравнение

рамановских спектров пленок до и после облучения лазером и формирования в пленках каналов с модифицированным веществом показало следующие особенности. После облучения лазером в модифицированной области заметно увеличились спектральные линии на 175 , 185 , 200 и 273 cm^{-1} и несколько уменьшилось отношение амплитуды низкочастотной спектральной полосы ($170\text{--}270\text{ cm}^{-1}$) к амплитуде высокочастотной полосы ($325\text{--}375\text{ cm}^{-1}$). Кроме этого, уменьшился низкочастотный край спектральной полосы рассеяния в области $325\text{--}375\text{ cm}^{-1}$.

Известны следующие стабильные формы кристаллов As-S системы: As_2S_3 (аурипигмент), As_4S_5 (узонит), As_4S_4 (реальгар), As_4S_3 (диморфит) и As_4S (дюранюзит). Структурные единицы этих кристаллов составляют основу стекла и изотропных пленок As-S-системы [28]. Доминирующей особенностью рамановского спектра стекла системы As_2S_3 является широкая полоса вблизи 345 cm^{-1} , которая связана с колебаниями AsS_3 — пирамид [29,30]. Несимметричная форма полосы рамановского спектра на рис. 6 в области $325\text{--}375\text{ cm}^{-1}$, а также сдвиг на 10 cm^{-1} в сторону высоких частот свидетельствуют о том, что эта полоса состоит из нескольких перекрывающихся полос, включая полосу колебаний пирамид AsS_3 . Известно, что вклад в эту полосу могут внести множество колебательных мод реальгара [31] и диморфита [32]. Сильная линия на 273 cm^{-1} может быть связана с колебаниями диморфита, имеющего интенсивную моду вблизи 275 cm^{-1} [32]. Широкая полоса в области $170\text{--}270\text{ cm}^{-1}$ очевидно связана с колебаниями металлических кластеров As (предположительно As_4), которые имеют широкую полосу ($170\text{--}310\text{ cm}^{-1}$) с центром на 225 cm^{-1} [28]. Локальные максимумы в этой области могут быть связаны с колебаниями As-связей молекул диморфита (173 , 187 и 200 cm^{-1}) [29], реальгара (222 и 360 cm^{-1}) [29] и кластеров S_2As — AsS_2 (235 cm^{-1}) [33]. Относительное снижение рассеяния в области $310\text{--}340\text{ cm}^{-1}$ при лазерном облучении может быть связано с уменьшением содержания узонита [28] и, следовательно, с присутствием молекул As_4S_5 в свежеприготовленных пленках.

Таким образом, анализ рамановских спектров рассеяния позволяет сказать, что структура исходной пленки образована кристаллическими структурами реальгара As_4S_4 , диморфита As_4S_3 , узонита As_4S_5 , пирамидами AsS_3 , а также кластерами аморфного As и S_2As — AsS_2 . Лазерное излучение и формирование модифицированной области в пленках приводит к изменению структурного состава материала образца: увеличению содержания в сетке стекла кристаллических структур диморфита As_4S_3 (линии 173 , 187 , 200 cm^{-1} и узкая линия 273 cm^{-1}) и уменьшению концентрации структур As_4S_5 и металлических кластеров As.

Яркой особенностью рамановских спектров халькогенидного стекла является заметное увеличение при лазерном облучении интенсивности линии 273 cm^{-1} , которая связана с колебаниями диморфита As_4S_3 . На рис. 7

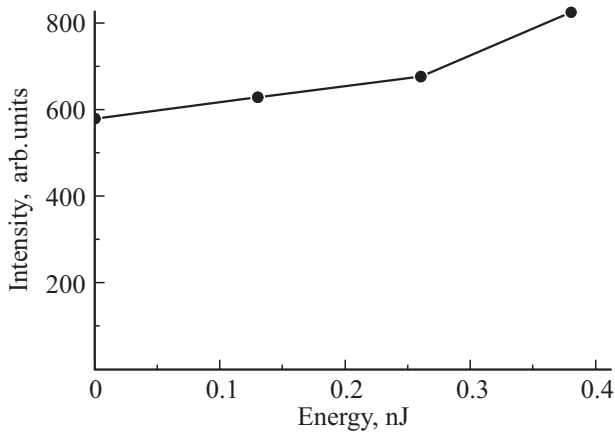


Рис. 7. Зависимость интенсивности линии на 273 см^{-1} от энергии фемтосекундных лазерных импульсов, время экспозиции 48 ms.

приведена зависимость интенсивности линии 273 см^{-1} от энергии фемтосекундных лазерных импульсов, установленной при модификации образца (время экспозиции 48 ms). Приведенная зависимость свидетельствует о возникновении значительных структурных изменений в халькогенидном стекле при его модификации, нарастающих с ростом энерговыклада от лазерного излучения. По-видимому, именно структурными изменениями в образце и обеспечено увеличение показателя преломления при высоких значениях энерговыклада.

По нашим представлениям, основной причиной, приводящей к модификации образца, является локальный нагрев образца, вызванный двухфотонным поглощением сфокусированного фемтосекундного лазерного излучения. По нашим оценкам, при интенсивностях лазерного излучения, достигаемых в эксперименте, поглощение лазерной энергии образцом происходит в основном благодаря двухфотонному механизму поглощения [34]. Проведенный анализ на основе решения уравнения теплопроводности показал, что поглощенной образцом энергии уже вблизи порога появления модификации достаточно для нагрева стекла до температуры порядка температуры плавления (размягчения). Тем более это справедливо при повышении энергии лазерных импульсов. В расплавленном (размягченном) стекле происходят структурные изменения, отраженные в рамановских спектрах и изменении коэффициента преломления. Эти изменения остаются зафиксированными в процессе быстрого (по сравнению со временем экспозиции) остывания материала образца после окончания его модификации.

Заключение

В работе была исследована структурная модификация фемтосекундным лазерным излучением халькогенидного стекла, полученного методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) на подложку из

кварцевого стекла. Исследована пленка халькогенидного стекла состава $\text{As}_{50}\text{S}_{50}$ толщиной 4 мкм . С помощью многоимпульсной фемтосекундной лазерной модификации на длине волны 800 нм в ней были получены протяженные структуры (каналы) с измененными показателем преломления и профилем поверхности. Показано, что зависимость изменения показателя преломления от энергии лазерных импульсов в модифицированных областях является монотонно растущей. Величина изменения показателя преломления меняет знак с отрицательного при малых энергиях лазерных импульсов на положительный при больших, что свидетельствует о волноведущих свойствах каналов, созданных при больших энергиях. Согласно наблюдаемым изменениям в спектрах комбинационного рассеяния, при лазерной модификации происходит структурная перестройка сетки халькогенидного стекла с увеличением содержания структур типа диморфита и уменьшением содержания структур узонита и металлического мышьяка, что коррелирует с экспериментально измеренной зависимостью изменения показателя преломления от энергии лазерных импульсов.

Авторы выражают благодарность Д.А. Усанову за помощь в характеристике образцов. Работа выполнена в рамках государственного задания ИПФ РАН, проект № 0035-2014-0006. В части синтеза образцов проект поддержан из средств базовой части гос. задания Минобрнауки России № 3.6507.2017 8.9.

Список литературы

- [1] *Kokorina V.* Glasses for Infrared Optics, CRC Press, 1996, 256 p.
- [2] *Yashunin D.A., Velmuzhov A.P., Nezhdanov A.V., Murzanev A.A., Malkov Yu.A., Kudryashov M.A., Mashin A.I., Mochalov L.A., Lobanov A.S., Korytin A.I., Vorotyntsev A.V., Vorotyntsev V.M., Stepanov A.N.* // Journal of Non-Crystalline Solids. 2016. V. 453. P. 84. doi 10.1016/j.jnoncrysol.2016.09.027
- [3] *Ogusu K., Yamasaki J., Maeda S., Kitao M., Minakata M.* // Opt. Lett. 2004. V. 29. N 3. P. 265. doi 10.1364/OL.29.000265
- [4] *Zakery A., Elliott S.R.* // J. Non-Crystalline Solids. 2003. V. 330. N 1. P. 1. doi 10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.064
- [5] *Harbold J.M., Ilday F.O., Wise F.W., Sanghera J.S., Nguyen V.Q., Shaw L.B., Aggarwal I.D.* // Opt. Lett. 2002. V. 27. N 2. P. 119. doi 10.1364/OL.27.000119
- [6] *Meneghini C., Villeneuve A.* // J. Opt. Soc. Am. 1998. V. 15. N 12. P. 2946. doi 10.1364/JOSAB.15.002946
- [7] *Lucas P., Le Coq D., Juncker C., Collier J., Boesewetter D.E., Boussard-Pledel C., Bureau B., Riley M.R.* // Appl. Spectrosc. 2005. V. 59. N 1. P. 1. doi 10.1366/0003702052940387
- [8] *Ganjoo A., Jain H., Yu C., Irudayaraj J., Pantano C.* // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. P. 2757.
- [9] *Kolobov A.V., Tominaga J.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2003. V. 14. P. 677.
- [10] *Wang T., Gai X., Wei W., Wang R., Yang Z., Shen X., Madden S., Luther-Davies B.* // Optical Materials Express. 2014. V. 4. N 5. P. 1011. doi 10.1364/OME.4.001011

- [11] Murzanev A.A., Korytin A.I., Kulagin D.I., Romashkin A.V., Stepanov A.N. // *Quant. Electron.* 2017. V. 47. N 3. P. 245. doi 10.1070/QEL16308
- [12] Davis K.M., Miura K., Sugimoto N., Hirao K. // *Opt. Lett.* 1996. V. 21. N 21. P. 1729.
- [13] Popescu A., Miclos S., Savastru D., Savastru R., Ciobanu M., Popescu M., Lörinczi A., Sava F., Velea A., Jipa F., Zamfirescu M. // *J. Optoelectronic. Adv. Mater.* 2009. V. 11. N 11. P. 1874.
- [14] Levy S., Klebanov M., Zadok A. // *Photonics Research.* 2015. V. 3. N 3. P. 63.
- [15] Le Coq D., Caulier O., Bychkov E., Troles J., Masselin P. // *Transparent Optical Networks (ICTON), 2015 17th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), IEEE.* 2015. P. 1. doi 10.1109/ICTON.2015.7193574
- [16] Juodkazis S., Kondo T., Misawa H., Rode A., Samoc M., Luther-Davies B. // *Optics Express.* 2006. V. 14. N 17. P. 7751. doi 10.1364/OE.14.007751
- [17] Churbanov M.F., Shiryayev V.S., Scripachev I.V., Snopatin G.E., Gerasimenko V.V., Smetanin S.V., Fadin I.E., Plotnichenko V.G. // *Journal of non-crystalline solids.* 2001. V. 284. N 1. P. 146. doi 10.1016/S0022-3093(01)00394-5
- [18] Alekberov R.I., Mekhtiyeva S.I., Isayeva A.I., Fabian M. // *J. Non-Crystalline Solids.* 2017. V. 470. P. 152. doi 10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.015
- [19] Mochalov L., Kudryashov M., Logunov A., Zelentsov S., Nezhdanov A., Mashin A., Gogova D., Chidichimo G., De Filpo G. // *Superlattices and Microstructures.* 2017. V. 111. P. 1104. doi 10.1016/j.spmi.2017.08.007
- [20] Churbanov M.F. // *J. Non-Crystall. Solids.* 1992. N 140. P. 324. doi 10.1016/S0022-3093(05)80790-2
- [21] Nagels P. // *Physics a. Technoques of Semiconductors.* 1998. V. 32. N 8. P. 958.
- [22] Gonzalez-Leal J.M., Stuchlik M., Vlcek M., Jimenez-Garay R., Marquez E. // *Appl. Surface Sci.* 2005. V. 246. P. 348. doi 10.1016/j.apsusc.2004.11.050
- [23] Mochalov L., Nezhdanov A., Usanov D., Chidichimo G., De Filpo G., Gogova D., Mashin A. // *Superlattice. Microstruct.* 2017. V. 111. P. 173. doi 10.1016/j.spmi.2017.06.030
- [24] Mochalov L., Nezhdanov A., Kudryashov M., Logunov A., Markin A., Chidichimo G., De Filpo G., Mashin A. // *Opt. Quant. Electron.* 2017. V. 49. P. 274. doi 10.1007/s11082-017-1117-1
- [25] Mochalov L., Nezhdanov A., Kudryashov M., Logunov A., Markin A., Strikovskiy A., Gushchin M., Chidichimo G., De Filpo G., Mashin A. // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2017. V. 37. P. 1417. doi 10.1007/s11090-017-9830-x
- [26] Воромытцев А.В. и др. // *ЖПХ.* 2016. Т. 89. № 2.
- [27] Masselin P., Le Coq D., Bychkov E. // *Opt. Mater.* 2011. V. 33. N 6. P. 872. doi 10.1016/j.optmat.2011.01.014
- [28] Nemeč P., Jedelsky J., Frumar M., Vlcek M. // *J. Optoelectronic. Adv. Mater.* 2005. N 7. P. 2635.
- [29] Lucovsky G., Martin R.M. // *J. Non-Crystalline Solids.* 1972. V. 8. N 10. P. 185. doi 10.1016/0022-3093(72)90134-2
- [30] Kobliska R.J., Solin S.A. // *J. Non-Crystalline Solids.* 1972. V. 8. N 10. P. 191. doi 10.1016/0022-3093(72)90135-4
- [31] Bonazzi P., Menchetti S., Pratesi G., Muniz-Miranda M., Sbrana G. // *American Mineralogist.* 1996. V. 81. P. 874. doi 10.2138/am-1996-7-810
- [32] Christian B.H., Gillespie R.J., Sawyer J.F. // *Inorganic Chemistry.* 1981. V. 20. N 10. P. 3410. doi 10.1021/ic50224a051
- [33] Frumar M., Polak Z., Cernosek Z. // *J. Non-Crystalline Solids.* 1999. V. 256–257. P. 105. doi 10.1016/S0022-3093(99)00454-8
- [34] Tanaka K. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 80. N 2. P. 177. doi 10.1063/1.1433908