

DOI: 10.17586/1023-5086-2023-90-03-68-100

УДК 54-161.6, 535.421

## Фототерморефрактивное стекло — перспективный материал фотоники (обзор)

Николай Валентинович Никоноров<sup>1</sup>✉,  
Сергей Александрович Иванов<sup>2</sup>,  
Екатерина Сергеевна Мусихина<sup>3</sup>

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

<sup>1</sup>nikonorov@oi.ifmo.ru      <https://orcid.org/0000-0002-1341-067X>

<sup>2</sup>ykkapoh@gmail.com      <https://orcid.org/0000-0002-4051-8803>

<sup>3</sup>katareb@bk.ru      <https://orcid.org/0000-0001-9970-7126>

### Аннотация

**Предмет исследования.** Фототерморефрактивное стекло — многофункциональный материал, крайне востребованный сегодня на рынке фотоники, который имеет большой потенциал как голографическая, люминесцентная, ионообменная и лазерная среда. Он перспективен для создания высокоэффективных элементов и устройств фотоники нового поколения. **Цель работы.** Обобщение и демонстрация в форме обзора широких возможностей фототерморефрактивных стекол для задач фотоники, в том числе для записи объемных голографических оптических элементов. **Методология.** Обзор содержит анализ российских и зарубежных литературных источников (оригинальных и обзорных статей, трудов конференций, патентов, монографий и диссертаций). **Основные результаты.** Обзор включает историческую справку создания фототерморефрактивных стекол, механизм изменения показателя преломления при фототермоиндуцированной кристаллизации стекла, используемого для записи фазовых голограмм. В обзоре рассмотрены свойства фототерморефрактивных стекол и голограмм на их основе, включая их достоинства и недостатки, а также технологии модификации таких стекол. Обзор содержит большое количество графического материала, иллюстрирующего освещаемую обзором тематику. **Практическая значимость.** Приведены примеры использования голографических оптических элементов на основе фототерморефрактивного стекла как в России, так и за рубежом. Показаны перспективы использования голографических оптических элементов на основе фототерморефрактивных стекол для создания лазерной техники нового поколения.

**Ключевые слова:** фототерморефрактивное стекло, фототермоиндуцированная кристаллизация, объемная брэгговская решетка, голографический оптический элемент, модуляция показателя преломления

**Благодарность:** работа выполнена в рамках проекта развития Университета ИТМО «Приоритет-2030».

**Ссылка для цитирования:** Никоноров Н.В., Иванов С.А., Мусихина Е.С. Фототерморефрактивное стекло — перспективный материал фотоники (обзор) // Оптический журнал. 2023. Т. 90. № 3. С. 68–100. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2023-90-03-68-100>

Коды OCIS: 160.2750, 160.5320, 050.7330

# Photo-thermo-refractive glass — promising photonics material (a review)

NIKOLAI V. NIKONOROV<sup>1</sup>✉, SERGEI A. IVANOV<sup>2</sup>, EKATERINA S. MUSIKHINA<sup>3</sup>

ITMO University, St. Petersburg, Russia

<sup>1</sup>nikonorov@oi.ifmo.ru <https://orcid.org/0000-0002-1341-067X>

<sup>2</sup>ykkapoh@gmail.com <https://orcid.org/0000-0002-4051-8803>

<sup>3</sup>katareb@bk.ru <https://orcid.org/0000-0001-9970-7126>

## Abstract

**Subject of study.** Photo-thermo-refractive glass is a multifunctional material that is in high demand today in the photonics market, which has great potential as a holographic, luminescent, ion-exchange and laser medium. It is promising for creating high-performance elements and devices of a new generation of photonics. **Objective.** The aim of the work was to generalize and demonstrate in the form of a review the wide possibilities of photo-thermo-refractive glasses for photonics problems, including for recording volume holographic optical elements. **Methodology.** The review includes an analysis of Russian and foreign literary sources (original and review articles, conference proceedings, patents, monographs and dissertations). **Main results.** The review includes a historical note on the creation of photo-thermo-refractive glasses, a mechanism for changing the refractive index during photo-thermally induced crystallization of photo-thermo-refractive glass used to record phase holograms. The review considers the properties of photo-thermo-refractive glasses and holograms based on them, including their advantages and disadvantages, as well as technologies for modifying photo-thermo-refractive glasses. The review contains a large amount of graphic material illustrating the covered topics. **Practical value.** Examples of the use of holographic optical elements based on photo-thermo-refractive glass both in Russia and abroad are given. The prospects for using holographic optical elements based on photo-thermo-refractive glasses to create a new generation of laser technology are shown.

**Keywords:** photo-thermo-refractive glass, photo-thermo-induced crystallization, volumetric Bragg grating, holographic optical element, refractive index modulation

**Acknowledgment:** the work was carried out as part of the ITMO University project "Priority 2030".

**For citation:** Nikonorov N.V., Ivanov S.A., Musikhina E.S. Photo-thermo-refractive glass — promising photonics material (a review) [in Russian] // Opticheskii Zhurnal. 2023. V. 90. № 3. P. 68–100. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2023-90-03-68-100>

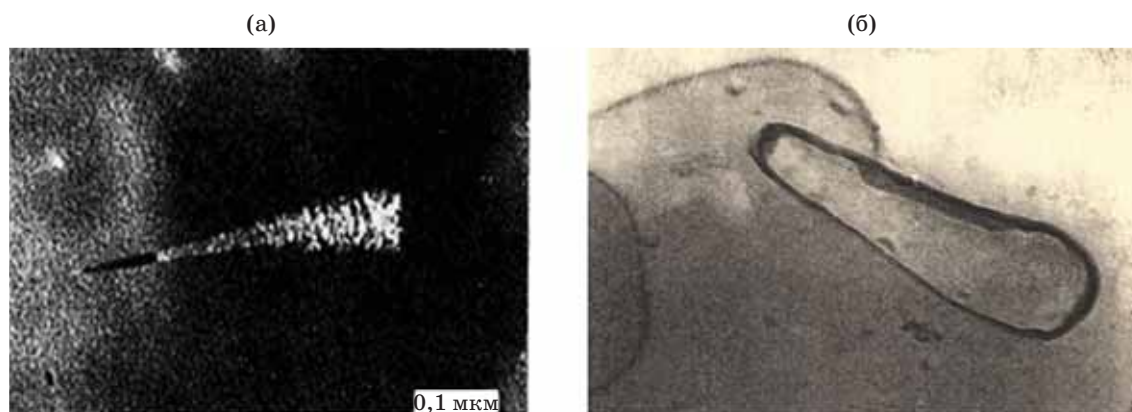
**OCIS codes:** 160.2750, 160.5320, 050.7330

## ВВЕДЕНИЕ: ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Фототерморефрактивные (ФТР) стекла — это новый класс фоточувствительных материалов, предназначенный для записи объемных фазовых голограмм, которые сегодня крайне востребованы на рынке фотоники. Прообразом (прототипом) ФТР стекол явилось полихромное (ПХ) стекло, разработанное S.D. Stokey, J.E. Pierson и G.H. Beall в американской компании *Corning* в 1977 г. [1–4].

Главная особенность ПХ стекол — возможность формировать цветное изображение как на поверхности стекла, так и в его объеме. Эти стекла можно окрашивать в разнообразные цвета в результате фототермоиндуцированной (ФТИ) кристаллизации, в основе кото-

рой лежат фотохимические и термодиффузионные процессы в стекле. Механизм такого окрашивания заключается в следующем. Под действием ультрафиолетового (УФ) излучения и последующей термической обработки в объеме ПХ стекла образуются центры кристаллизации — металлические наночастицы (НЧ) серебра, и на этих центрах происходит рост кристаллов AgBr-NaF субмикронных размеров. При определенных условиях ФТИ роста эти микрокристаллы (МК) приобретают сложную анизотропную форму в виде вытянутых по одной оси конусообразных структур, похожих на морковки. Длина и диаметр этих «морковок» зависит от дозы облучения, времени и температуры термообработки. Последующие



**Рис. 1.** Фотография микрокристалла фторида натрия вытянутой формы с покрытием металлического серебра в ПХ [4] (а) и МХ [6] (б) стеклах. Размер кристаллов 0,3–0,5 мкм

**Fig. 1.** Photograph of an elongated sodium fluoride microcrystal coated with metallic silver in (a) polychrome [4] and (b) multichromatic [6] glasses. The crystal size is 0.3–0.5 μm

дополнительные многократные УФ облучения и термообработки приводят к фотолитическому осаждению из матрицы стекла металлического серебра на вытянутые конусообразные МК (т.е. процессу декорирования) (рис. 1). Металлическое серебро, осажденное на поверхность МК в виде оболочки, также приобретает вытянутую форму, что приводит к сдвигу полос поглощения в видимой области спектра [3].

Таким образом, основным условием «полихромного» окрашивания является разнообразие вытянутых форм металлических оболочек серебра. Многостадийное облучение и термообработка приводят к формированию разнообразной окраски, включая полную гамму цветов: синего, зеленого, желтого, оранжевого, красного и их производных, что позволяет записывать в стекле цветное изображение [5].

В СССР такие стекла появились позже (в 80-е гг.). Они были разработаны под руководством В.А. Цехомского в ГОИ им. С.И. Вавилова. Стекла имели тот же функционал что и ПХ стекла и получили похожее название «мультихромные» (МХ) стекла [6–11] (рис. 2).

Следует отметить, что создание цветного изображения в ПХ или МХ стеклах путем облучения и термообработки (термопроявления) является очень привлекательной технологией, так как цвет можно получать без «химии и красителей», а также не только на поверхности, но и в объеме стекла. Однако до настоящего времени такая технология пока не нашла



**Рис. 2.** Пример селективного окрашивания образца МХ стекла, синтезированного в Университете ИТМО, по технологии, разработанной в ГОИ им. С.И. Вавилова [11]

**Fig. 2.** An example of selective staining of a sample of multichromatic glass synthesized at ITMO University using the technology developed at the Vavilov State Optical Institute [11]

какого-либо широкого применения. Основным сдерживающим фактором, который не позволил успешно выйти, прежде всего, на рынок продуктов широкого потребления гражданского назначения (цветные объемные изображения, декор), является высокая стоимость ПХ/МХ стекол и трудоемкость процесса при получении изображений разных цветов, так как «морковки» и, соответственно, серебряные оболочки на их поверхностях, надо создавать разной длины и разного диаметра.

В конце 80-х — начале 90-х гг. Л.Б. Глебов и Н.В. Никоноров (ГОИ им. С.И. Вавилова)

обнаружили, что ФТИ кристаллизация приводит к изменению показателя преломления (ПП), которое обусловлено различием ПП выделившийся кристаллической фазы и матрицы стекла [12–15]. В качестве первой фоточувствительной среды был использован фотоситалл, в котором в процессе ФТИ кристаллизации выделялись МК дисиликата лития [16]. Поскольку размер кристаллов был большой (единицы микрометров), то использование фотоситаллов для записи голограмм не рассматривалось. Позднее эти авторы предложили использовать процесс ФТИ кристаллизации для записи объемных фазовых голограмм, но уже в качестве регистрирующей среды были выбраны МХ стекла [17–20]. В этом случае использовалась только одна стадия ФТИ кристаллизации стекла — «облучение и последующая термическая обработка», при которой основное внимание уделялось не конусообразной форме МК и сдвигу спектров поглощения, а различию в ПП облученной (т.е. стекла с выделенными в нем МК) и необлученной областей стекла. Изменение ПП было использовано для записи объемных фазовых голограмм, в том числе брэгговских решеток [19]. Более того, с вытянутой формой МК велась «борьба», чтобы уменьшить их размер от сотен до десятков нанометров и ослабить рассеяние в записанных фазовых голограммах. Таким образом, в ГОИ вместо названий «ПХ» и «МХ» стекла было предложено новое название этому классу голографических материалов — «Фототерморефрактивные стекла» (ФТР стекла), т.е. стекла, в которых изменяется показатель преломления в результате облучения и последующей термической обработки [20].

Это название вытеснило названия ПХ и МХ стекла, оно закрепилось в мировом голографическом сообществе и стало активно использоваться с середины 90-х гг. по настоящее время у нас в стране (Университет ИТМО) [22–38] и за рубежом: в США (*University of Central Florida* — UCF, *OptiGrate* — с 2017 г. *OptiGrate* является частью *IPG Photonics*) [40–65], Китае (*Nanjing University of Posts and Telecommunications*, *University of Chinese Academy of Sciences*, *Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics*, *Northwestern Polytechnical University*, *Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics*) [66–77] и в Германии (*Otto-Schott-Institute for Materials Research*,

*Fraunhofer Institute for Microstructure of Materials and Systems*, *Institute for Optics and Quantum Electronics*) [78–80].

Фоточувствительность ФТР стекла определяется УФ полосой поглощения трехвалентного церия с максимумом на 310 нм. Следует отметить, что в конце 80-х начале 90-х гг. УФ лазеров с большой длиной когерентности для записи голограмм не существовало. В основном использовался импульсный (10 нс) азотный лазер с длиной волны 337 нм, который работал на краю полосы поглощения  $\text{Ce}^{3+}$ . Для записи голограмм использовались не традиционные схемы, а фазовые маски [19, 20]. И, как правило, голограммы, записанные при многократном импульсном облучении, имели невысокую дифракционную эффективность (70–80%). В конце 90-х гг. японская компания *Kimmon* выпустила на рынок непрерывный УФ He-Cd лазер с длиной волны излучения 325 нм, мощностью 50 мВт и большой длиной когерентности. Это позволило перейти на классические схемные решения записи голограмм, в том числе, отражающих и пропускающих брэгговских решеток, с высокой дифракционной эффективностью (близкой к 100%) и малым периодом (100 нм). Таким образом, появление специальных УФ лазеров позволило создавать конкурентные голографические оптические элементы (ГОЭ), востребованные на рынке лазерной техники. Так, например, в конце 90-х — начале 2000-х гг. в США появились компании (*OptiGrate*, PD-LD, *Ondax*) по производству ГОЭ на основе ФТР стекла, которые записывали He-Cd лазером объемные брэгговские решетки для спектральных фильтров, применяемых для обужения спектральных линий полупроводниковых лазеров и повышения их температурной стабилизации [81–83].

В начале 2000-х гг. Университет ИТМО модифицировал состав ФТР стекол, разработал собственную технологию синтеза стекла и технику записи ГОЭ. С этого момента началась конкуренция между основными игроками (Университетом ИТМО и UCF/*OptiGrate*) в области физикохимии ФТР стекол, технологии их синтеза и создания ГОЭ нового поколения для задач фотоники. В 2010–2020 гг. к основным игрокам присоединились китайские и немецкие университеты и институты. Эта конкуренция только расширила понимание



о самом ФТР стекле, т.е. как «стекло работает». Кроме того, она позволила существенно модифицировать ФТР стекло, улучшить его голографические характеристики, сделать его многофункциональным материалом (голографическим, лазерным, люминесцентным, ионообменным и др.), а также существенно расширить области его применения.

Целью настоящего обзора является обобщение и демонстрация широких возможностей ФТР стекол для задач фотоники, в том числе для записи объемных ГОЭ.

## 1. ПРОЦЕСС ФОТОТЕРМОИНДУЦИРОВАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ФОТОТЕРМОРЕФРАКТИВНОМ СТЕКЛЕ

Фототерморефрактивное стекло — это многокомпонентное стекло на основе системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с добавками  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , а также  $\text{F}^-$  и  $\text{Br}^-$  [32]. Церий, используемый в ФТР стеклах в качестве донора фотоэлектронов, обеспечивает чувствительность ФТР стекла к УФ излучению и таким образом является одним из основных компонентов ФТР стекла. Ионы сурьмы на стадии УФ облучения являются акцепторами фотоэлектронов, а на стадии термообработки — донорами электронов. Ионы серебра играют роль акцепторов электронов как на стадии УФ облучения (с образованием молекулярных серебряных кластеров), так и на стадии термообработки (с образованием серебряных НЧ). Ионы брома и фтора участвуют в процессе образования кристаллической фазы. Процесс ФТИ кристаллизации, используемый для записи ГОЭ, состоит из двух этапов

1. УФ облучение — на этом этапе формируются молекулярные кластеры серебра,

2. термообработка (термопроявление) — на этом этапе из кластеров серебра формируются НЧ серебра — центры кристаллизации, с последующим ростом на них бромидных оболочек и нанокристаллов (НК) фторида натрия.

Процесс подробно иллюстрирует рис. 3. Под действием УФ излучения, совпадающего с полосой поглощения  $\text{Ce}^{3+}$  с максимумом на длине волны 310 нм, ионы церия отдают электроны, которые могут захватываться ионами серебра с образованием молекулярных серебряных кластеров ( $\text{Ag}^0$ ,  $\text{Ag}_2$ ,  $\text{Ag}_3$ ,  $\text{Ag}_4$ ) и иона-

ми сурьмы (рис. 3а, б). Последующая термообработка при температуре ниже температуры стеклования (200–400 °С) приводит к сбросу электронов с ионов сурьмы, дополнительному образованию молекулярных серебряных кластеров и далее их агрегации в серебряные НЧ (рис. 3в, г). Термообработка, близкая к температуре стеклования ( $T_g \approx 520$  °С), приводит к образованию на НЧ серебра бромсодержащих оболочек сложного состава  $\text{NaBr}-\text{AgBr}$  и последующему росту на этих оболочках конусообразных НК  $\text{NaF}$  (рис. 3д и рис. 4). Следует отметить, что НК  $\text{NaF}$  на серебряных НЧ не образуются. Только наличие бромсодержащих оболочек приводит к росту НК  $\text{NaF}$ . Этот эффект впервые был обнаружен в 2001 г. в работе [84]. Последующие публикации [80, 85, 86], датированные 2008, 2011 и 2017 гг., также подтвердили этот факт, однако без ссылки на работу [84].

Подробно механизм ФТИ кристаллизации в ФТР стекле описан в обзоре [88], в работах [89–95] подробно изучена роль малых добавок (церия, серебра, сурьмы, брома и фтора) в процессе ФТИ кристаллизации, а также особенности структуры и спектральных свойств ФТР стекол.

## 2. ОСОБЕННОСТИ ФТОРИДНЫХ, БРОМИДНЫХ И ХЛОРИДНЫХ ФОТОТЕРМОРЕФРАКТИВНЫХ СТЕКОЛ

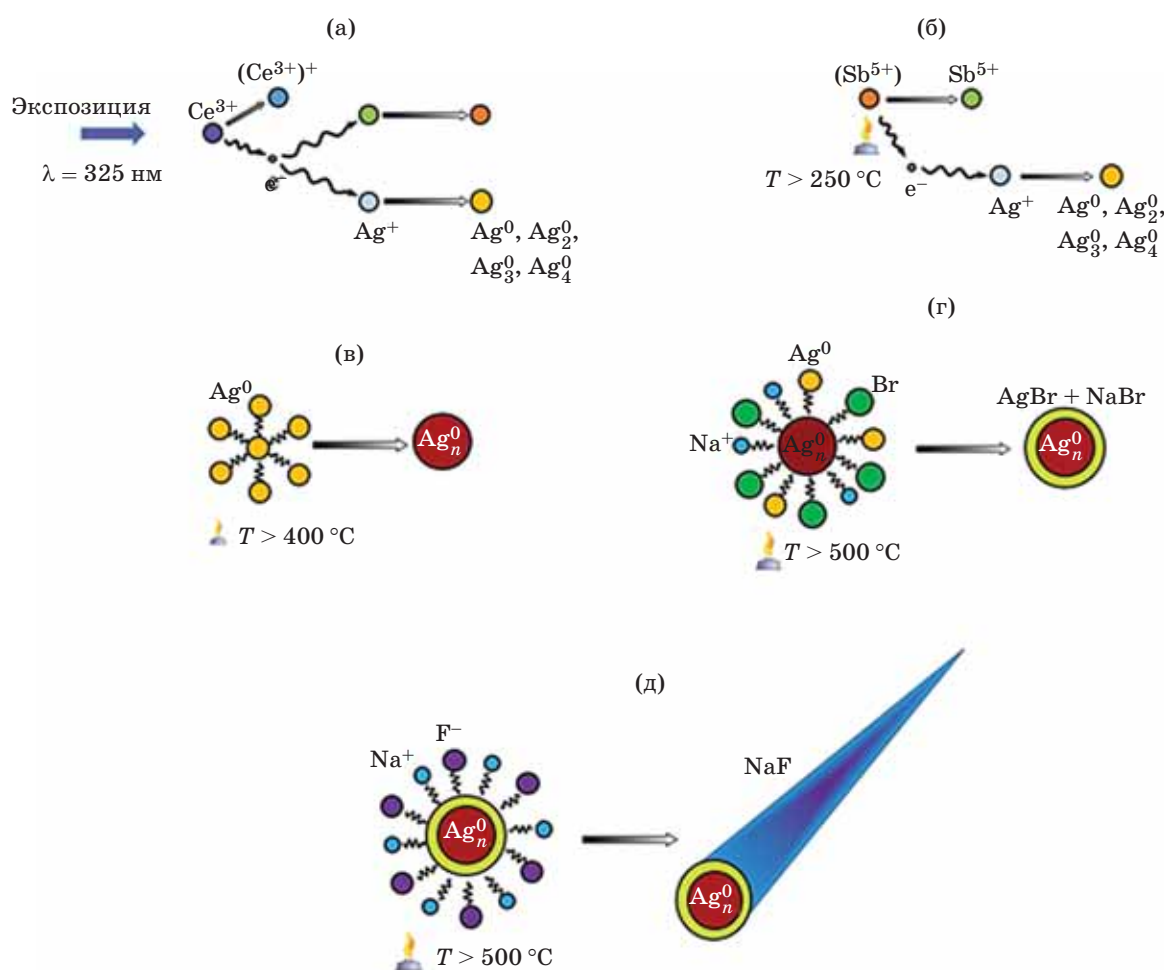
В процессе ФТИ кристаллизации ФТР стекла образуется сложная структура, в которой можно выделить три области

1. «ядро–оболочка–нанокристалл», т.е. НЧ серебра в виде ядра с бромсодержащей оболочкой  $\text{NaBr}-\text{AgBr}$  на ней и НК  $\text{NaF}$ , сформированного на оболочке,

2. «обедненная область стекла» вокруг первой структуры «ядро–оболочка–нанокристалл», компоненты которой (серебро, натрий, бром, фтор) за счет термодиффузионных процессов расходуются на «строительство» первой структуры,

3. «остаточная область стекла», не затронутая УФ облучением, и, соответственно, фотохимическими и диффузионными процессами.

Отличие в ПП между УФ облученной и необлученной областью в случае ФТР стекла составляет  $-\Delta n \approx 10^{-3}$ , при этом в облученной области абсолютное значение ПП меньше, чем



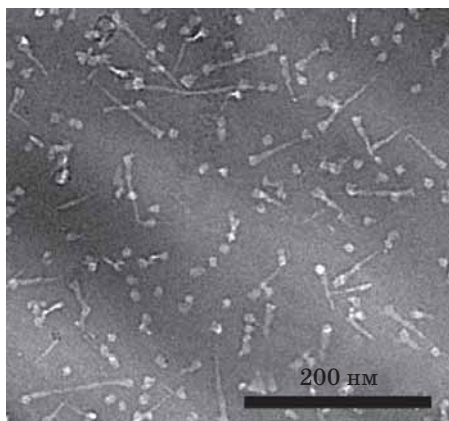
**Рис. 3.** Схематическое изображение процесса ФТИ кристаллизации во фторидном ФТР стекле [32]. Ультрафиолетовое облучение (например He-Cd лазером с  $\lambda = 325 \text{ нм}$ ) приводит к образованию фотоэлектронов от церия, их захвату ионами серебра с образованием молекулярных серебряных кластеров ( $\text{Ag}^0$ ,  $\text{Ag}_2$ ,  $\text{Ag}_3$ ,  $\text{Ag}_4$ ) и захвату фотоэлектронов ионами сурьмы (а, б). Термообработка при температуре ниже  $T_g$  приводит к сбросу запасенных сурьмой электронов, образованию дополнительных молекулярных кластеров серебра и последующему формированию НЧ серебра (центров кристаллизации) (в, г). Термообработка при температуре, близкой или выше  $T_g$ , включает диффузионные процессы, приводящие к формированию на серебряной НЧ тонкой оболочки NaBr-AgBr и последующему росту конусообразного НК NaF (д)

**Fig. 3.** Schematic representation of the photo-thermo-induced process of crystallization in fluoride photo-thermo-refractive glass [32]. (а, б) Ultraviolet irradiation (for example, a He-Cd laser with  $\lambda = 325 \text{ нм}$ ) leads to the formation of photoelectrons from cerium, their capture by silver ions with the formation of molecular silver clusters ( $\text{Ag}^0$ ,  $\text{Ag}_2$ ,  $\text{Ag}_3$ ,  $\text{Ag}_4$ ) and the capture of photoelectrons by antimony ions. (в, г) Heat treatment at a temperature below  $T_g$  leads to the release of electrons stored by antimony, the formation of additional molecular silver clusters, and the subsequent formation of silver nanoparticles (crystallization centers). (д) Heat treatment at a temperature close to or above  $T_g$  includes diffusion processes leading to the formation of a thin NaBr-AgBr shell on a silver nanoparticle and subsequent growth of a cone-shaped NaF nanocrystal

в необлученной области. Уменьшение ПП обусловлено ростом НК NaF с показателем преломления  $n = 1,32$  и выделением их объемной доли (размер и количество) в облученной области по сравнению с необлученной областью стекла с  $n = 1,497$ . Несмотря на малые кон-

центрации (5–6 мол %) фтора в составе ФТР стекла, в Университете ИТМО условно называли такие стекла «фторидными» ФТР стеклами, поскольку состав НК (NaF) и их объемная доля определяют значение и знак изменения ПП по отношению к необлученной части ФТР стекла.

В Университете ИТМО в 2018–2019 гг. разработаны еще два типа ФТР стекол, но в отличие от «фторидных» в этих стеклах кристаллическая фаза представляла собой кристаллические бром- NaBr-AgBr [96] и хлорсодержащие NaCl-AgCl оболочки [97, 98], выращенные на НЧ серебра (рис. 5а). Такие стекла были условно названы «бромидными» и «хлоридными» ФТР стеклами. Эти стекла обладают следующими отличительными особенностями от фторидных: форма НК не конусообразная, а сферическая, их размер в разы меньше, чем у НК NaF (рис. 5б). Следовательно, оптические потери, обусловленные рассеянием све-

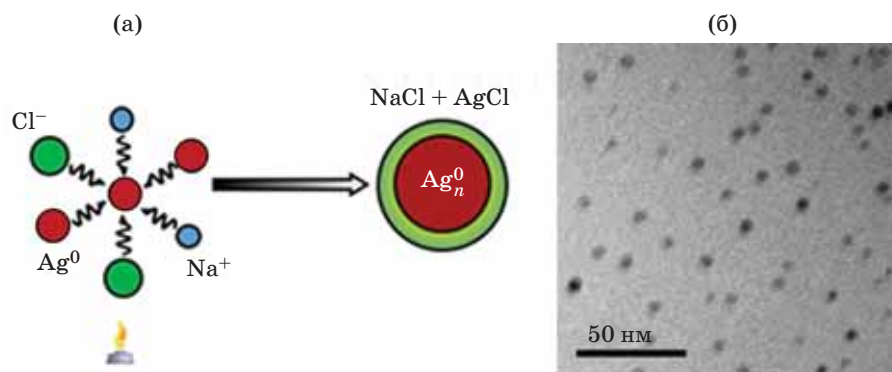


**Рис. 4.** Фотография, полученная с использованием электронного микроскопа, фторидного ФТР стекла после УФ облучения и термической обработки [87]

**Fig. 4.** Electron microscope photograph of fluoride photo-thermo-refractive glass after ultraviolet irradiation and heat treatment [87]

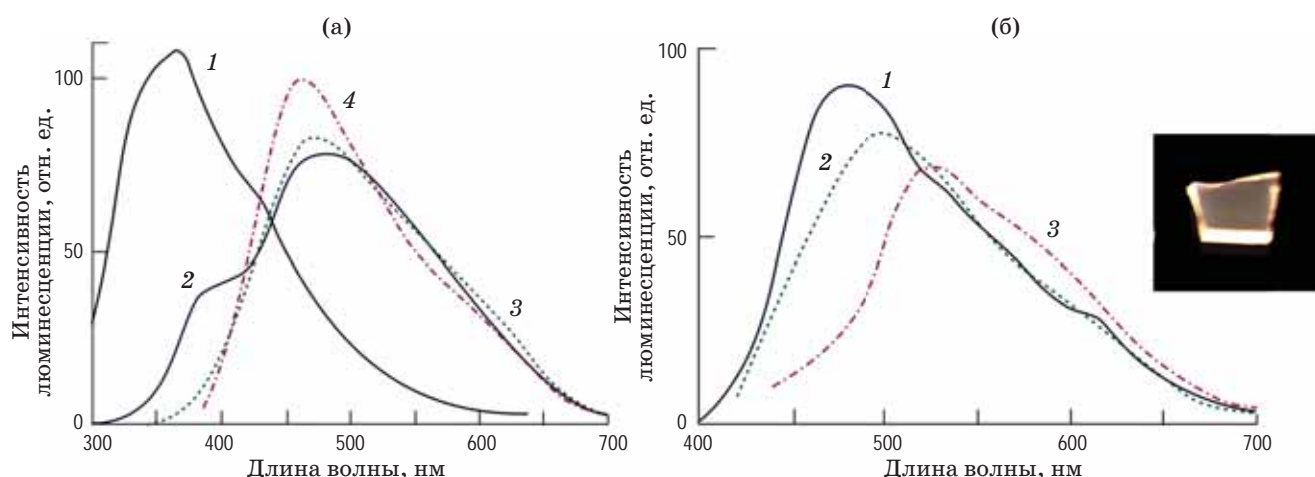
та, в таких стеклах меньше. Изменение ПП в облученной области положительное, оно достигает значений  $+\Delta n \approx 10^{-3}$ . Положительный прирост обусловлен большим ПП бромидов и хлоридов натрия и серебра ( $n = 1,64$  у NaBr,  $n = 1,54$  у NaCl,  $n = 2,23$  у AgBr,  $n = 2,05$  у AgCl) по сравнению с матрицей стекла, а также их объемной долей. Положительное изменение ПП дает дополнительные конкурентные преимущества бромидным и хлоридным ФТР стеклам по сравнению с фторидными, поскольку излучением можно формировать волноводные структуры разной архитектуры как на поверхности, так и в объеме ФТР стекла. Однако следует отметить, что бромидные и хлоридные стекла в первую очередь из-за НК AgBr и AgCl имеют сильные полосы поглощения в УФ и коротковолновой видимой областях спектра, что на сегодняшний день пока сдерживает их применение в фотонике.

Отметим еще одну важную особенность ФТР стекол. При облучении фторидного, хлоридного или бромидного ФТР стекол УФ излучением или при УФ облучении и последующей термообработке при невысокой температуре (100–200 °С), т.е. до образования НЧ серебра, в ФТР стекле формируются стабильные при комнатной температуре молекулярные серебряные, серебряно-хлоридные и серебряно-бромидные кластеры. Эти кластеры люминесцируют в видимом диапазоне спектра под действием УФ излучения или коротковолнового излучения видимого диапазона [99–104].



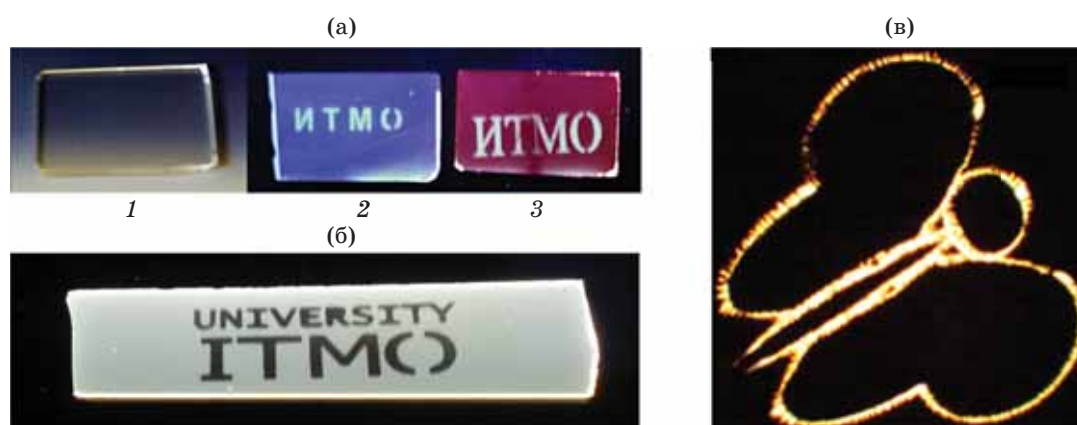
**Рис. 5.** Хлоридное ФТР стекло. Схематическое изображение роста хлорсодержащей оболочки на серебряной НЧ (а), фотография, полученная с использованием электронного микроскопа [32], (б)

**Fig. 5.** Chloride photo-thermo-refractive glass. (a) Schematic representation of the growth of a chlorine-containing shell on a silver nanoparticle, (b) photograph obtained using an electron microscope [32]



**Рис. 6.** Спектры люминесценции молекулярных серебряных кластеров во фторидном ФТР стекле при длинах волн накачки 240 (1), 320 (2), 340 (3), 360 (4) нм — (а) и при длинах волн накачки 390 (1), 410 (2), 440 (3) нм — (б). На вставке фотография люминесцирующего образца

**Fig. 6.** Luminescence spectra of molecular silver clusters in fluoride photo-thermo-refractive glass are shown in (a) at the following pump wavelengths (1) 240, (2) 320, (3) 340, (4) 360 nm, (б) at the following pump wavelengths (1) 390, (2) 410, (3) 440 nm. The inset shows a photograph of a luminescent sample



**Рис. 7.** Формирование люминесцентного изображения в объеме ФТР стекла. Образец после записи УФ излучением ( $\lambda < 330$  нм) изображения «ИТМО» (1), позитивные люминесцентные изображения при УФ облучении  $\lambda = 360\text{--}390$  нм во фторидном ФТР стекле (2) и фторидном ФТР стекле, активированном европием (3), — (а). Негативное люминесцентное изображение во фторидном ФТР стекле [11, 108] — (б). Люминесцентное изображение в объеме хлоридного ФТР стекла, записанное фемтосекундным лазером (120 фс,  $\lambda = 790$  нм, энергия в импульсе 3,5 мДж, частота повторения 1 кГц) [107] — (в)

**Fig. 7.** Formation of a luminescent image in the volume of photo-thermo-refractive glass. (1) Sample after recording with ultraviolet radiation ( $\lambda < 330$  nm) of the “ITMO” image, (2) positive luminescent images under ultraviolet irradiation ( $\lambda = 360\text{--}390$  nm) in fluoride photo-thermo-refractive glass, (3) and fluoride PTR glass, activated by europium are shown in (a). Negative luminescent image in fluoride PTR glass [11, 108] is shown in (б). Luminescent image in the volume of chloride PTR glass recorded by a femtosecond laser (120 fs,  $\lambda = 790$  nm, pulse energy 3.5 mJ, repetition rate 1 kHz) [107] is shown in (в)

На рис. 6 приведены характерные спектры люминесценции молекулярных серебряных кластеров в ФТР стекле.

Таким образом, УФ облучение и последующие термообработки при невысоких темпера-

турах позволяют создавать стабильные центры люминесценции и управлять их распределением в объеме ФТР стекла, и, соответственно, получать люминесцентное 3D изображение, т.е. можно создавать люминесцентные рисунки



сложного дизайна. На рис. 7 представлены варианты реализации такой технологии. Следует отметить, что 3D люминесцентные изображения в объеме ФТР стекла также можно создавать за счет многофотонного поглощения излучения фемтосекундного лазера ближнего инфракрасного (ИК) диапазона (рис. 7 [105–107]).

### 3. МЕХАНИЗМ ИЗМЕНЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ФОТОТЕРМОРЕФРАКТИВНЫХ СТЕКОЛ ПРИ ФОТОТЕРМОИНДУЦИРОВАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Раннее предположение о механизме изменения ПП в стекле было основано на том, что после выделения кристаллической фазы в стекле и его последующего охлаждения на границе стекло–кристалл образуются напряжения, которые меняют ПП стекла в данной области. Однако в работе [109] было показано, что даже при температуре стеклования брэгговские решетки сохраняют свои свойства, а изменение ПП в них остается на том же уровне, что и при комнатной температуре. Более того, решетки сохраняют свои свойства даже при температуре выше температуры стеклования. Таким образом, было установлено, что напряжения на границе кристалл–стекло не являются основным источником изменения ПП. В связи с этим был рассмотрен альтернативный подход к механизму изменения ПП. Согласно теории Максвелла–Гарнета ФТР стекло с выделенными кристаллами NaF можно рассматривать как эффективную среду (композит) с отличной от исходного материала диэлектрической проницаемостью. Основными параметрами, отвечающими за эффективную диэлектрическую проницаемость, являются объемная доля включений и разность ПП матрицы и включений. Используя выражение для конических частиц, авторы получили значение ПП облученного и термобработанного ФТР стекла. Изменение ПП было рассчитано как разность ПП эффективной среды и необлученного ФТР стекла. Значение изменения ПП, рассчитанного таким образом, с хорошей точностью совпало со значением ПП, полученным в эксперименте по измерению решетки, с которой брались данные для расчета. Таким образом, было показано, что именно разность

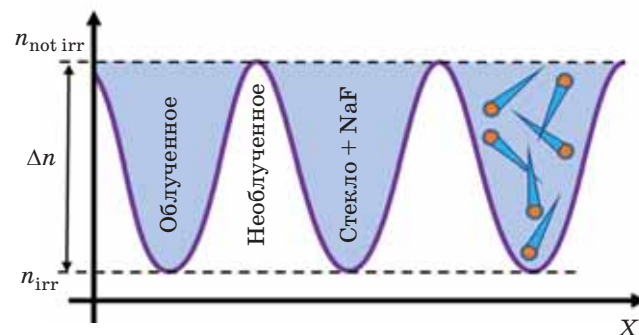


Рис. 8. Схематичное представление модуляции показателя преломления в брэгговской решетке на ФТР стекле

Fig. 8. Schematic representation of refractive index modulation in a Bragg grating on photo-thermo-refractive glass

ПП между ФТР стеклом и кристаллами NaF позволяет изменять ПП стекла за счет ФТИ кристаллизации, а объемная доля кристаллической фазы отвечает за значение его изменения (рис. 8).

### 4. ПРЕИМУЩЕСТВА ФОТОТЕРМОРЕФРАКТИВНЫХ СТЕКОЛ И ГОЛОГРАФИЧЕСКИЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Повышенное внимание к ФТР стеклам, прежде всего, обусловлено их физико-химическими свойствами и возможностью изготовления объемных ГОЭ разного функционального назначения. Можно отметить следующие преимущества ФТР стекол и ГОЭ на их основе. Брэгговские решетки могут быть записаны на большой глубине (0,1–10 мм). Это невозможно сделать при использовании традиционных голографических материалов (фотополимеров, фоторезистов, бихромированной желатины, галлоидосеребряных эмульсий), толщина которых составляет 5–20 мкм. Записанные элементы в ФТР стекле имеют высокую дифракционную эффективность (до 99,99%), а также угловую (менее 0,1 мрад) и спектральную (менее 0,01 нм) селективности.

По сравнению с традиционными голографическими материалами ФТР стекла и ГОЭ на их основе имеют высокие эксплуатационные характеристики: механическую, термическую и оптическую прочности, твердость, абразивоустойчивость, химическую устойчивость

к воздействию влаги и агрессивных сред, которые близки коммерческому оптическому стеклу К8 (зарубежный аналог ВК7). Показатель преломления ФТР стекла слабо зависит от температуры ( $dn/dT = 5 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ ), а температурный коэффициент линейного расширения довольно низок по сравнению с другими голографическими материалами ( $dx/dT = 9,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Фототерморефрактивное стекло и ГОЭ на его основе выдерживают воздействие мощного непрерывного и импульсного лазерного излучения. Пороги оптического пробоя ФТР стекла близки к порогам пробоя коммерческого оптического стекла К8 (ВК7): 30–40 Дж/см<sup>2</sup> при импульсном облучении (8 нс, на длине волны  $\lambda = 1064 \text{ нм}$ ) и 100 кВт/см<sup>2</sup> при непрерывном облучении ( $\lambda = 1095 \text{ нм}$ ) [110]. Также стоит отметить, что ГОЭ могут выдерживать многократный нагрев до высоких температур (500 °С) и охлаждение до температуры жидкого азота без потери своих свойств [32, 108]. Эти характеристики делают ФТР стекла крайне востребованными для создания ГОЭ, работающих с мощными лазерными пучками.

Достоинствами ФТР стекол как материала для записи голограмм также являются его высокая однородность (флуктуации ПП в объеме порядка  $10^{-5}$ ) и воспроизводимость характеристик как при синтезе исходного стекла, подобно оптическому стеклу К8 (ВК7), так и при ФТИ кристаллизации. Фототерморефрактивные стекла допускают применение традиционных методов механической обработки — обычное и глубокое шлифование и полирование, что позволяет делать из них объемные оптические элементы (линзы, призмы, пластины, стержни и др.), что практически невозможно реализовать на голографических полимерах, галоидосеребряных эмульсиях, желатине. Кроме того, ФТР стекла допускают использование таких технологий формообразования как прессование, молирование, напыление, вытяжку оптического волокна. Так, например, в работах [111, 112] была впервые показана возможность вытяжки оптического волокна из ФТР стекла. Синтез ФТР стекла можно осуществлять как в лабораторных (до 5–10 кг), так и в промышленных (десятки килограммов) условиях с использованием простой и нетоксичной технологии. При этом химические реактивы, необходимые для синтеза

стекла, являются коммерчески доступными и недорогими. Перечисленные достоинства ФТР стекол делают их крайне привлекательными для создания ГОЭ и востребованными на рынке фотоники.

## 5. НЕДОСТАТКИ ФОТОТЕРМОРЕФРАКТИВНЫХ СТЕКОЛ И ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ИХ ОСНОВЕ И ПУТИ ИХ ПРЕОДОЛЕНИЯ

У ФТР стекол есть недостатки, которые в настоящее время ограничивают их широкое использование в фотонике и, следовательно, определяют задачи по совершенствованию состава ФТР стекол, технологии их синтеза и оптической записи голограмм. К этим недостаткам прежде всего можно отнести следующие.

### 5.1. Технология синтеза в платиновых тиглях

Сегодня потребность как в высококачественных ФТР стеклах, так и в их крупнотоннажном производстве, большая. Однако технология синтеза фторидных, бромидных и хлоридных ФТР стекол чрезвычайно трудоемкая, поскольку матрица стекла содержит высокую концентрацию кремнезема ( $\text{SiO}_2 \approx 72 \text{ мол } \%$ ), который повышает вязкость стекла, что затрудняет получение однородных заготовок особенно при выработке стекла в форму после его синтеза. Кроме того, ФТР стекло содержит ряд добавок (серебро, церий, галогениды), которые существенным образом влияют на оптическое качество стекла, его фоточувствительность, оптические потери и изменение ПП. Синтез ФТР стекла происходит при высоких температурах (1500 °С) в платиновых тиглях, допускающих их многократное использование. В свою очередь, платиновые тигли при многократном высокотемпературном синтезе деформируются и требуют ремонта или замены. Поскольку цена платиновых тиглей высокая, это отражается на стоимости самого ФТР стекла. Следует также отметить, что при многократном использовании платиновых тиглей при высокой температуре платина перекристаллизуется, в результате чего часть ее переходит в расплав стекла. Таким образом, в объеме ФТР стекла после синтеза присутствуют металлические платиновые НЧ.

Их наличие может приводить к спонтанной кристаллизации (выделению крупных галогенидных кристаллов) при термопроявлении ГОЭ и увеличению в них оптических потерь за счет рассеяния. Кроме того, наличие платиновых частиц в стекле существенно снижает его оптическую прочность. Этот негативный эффект наблюдается, например, при взаимодействии мощного лазерного излучения с лазерными неодимовыми стеклами, синтезированными в платиновых тиглях. Поэтому встает задача по разработке технологии синтеза ФТР стекол в более дешевых тиглях при сохранении оптического качества стекла и его ключевых характеристик (фоточувствительности, оптических потерь и изменения ПП). Переход от платиновых тиглей, например, к стекритовым позволит не только снизить себестоимость ФТР стекла, но также решить задачу увеличения объемов тиглей (сотни литров), т.е. задачу масштабирования и промышленного выпуска ФТР стекла, ориентируясь на потребности рынка современных ГОЭ. Однако такой переход требует решение задачи модификации состава ФТР стекла, поскольку часть кремнезема со стенок стекритовых тиглей переходит в расплав стекла при высокотемпературном синтезе.

## 5.2. Высокие оптические потери

Оптические потери являются одним из главных факторов, которые на сегодняшний день сдерживают широкое применение ГОЭ на основе ФТР стекол. Оптические потери в ФТР стекле обусловлены следующим:

1. Высокий уровень рассеяния за счет того, что размеры конусообразных НК NaF, как в случае фторидных ФТР стекол, большие (десятки нанометров). В настоящее время разрабатываются методы по снижению оптических потерь в ФТР стеклах. Так, для фторидных ФТР стекол предложен следующий подход. Рост НК NaF реализован не на оболочках NaBr-AgBr (как в случае классических ФТР стекол), а на оболочках NaCl-AgCl [112]. Хлорсодержащие фторидные ФТР стекла позволяют вводить серебро в более высокой концентрации по сравнению с бромсодержащими. В результате увеличения центров кристаллизации (серебряных НЧ) и вследствие ограниченной концентрации фтора на оболоч-

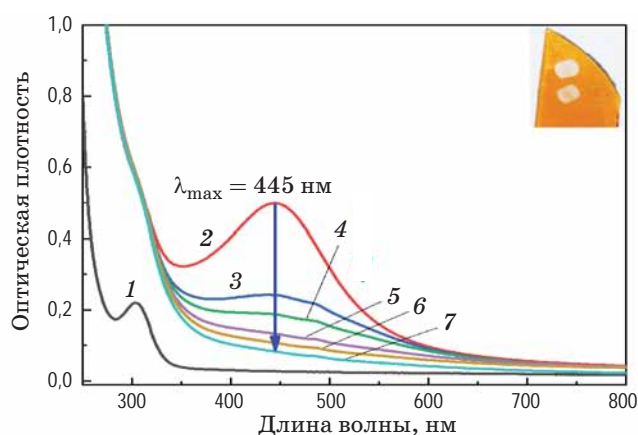
ках NaCl-AgCl вырастают НК NaF меньшего размера, чем на оболочках NaBr-AgBr.

У бромидных и хлоридных ФТР стекол размер НК в несколько раз меньше, чем у фторидных. Поэтому вклад рассеяния в общие потери у таких стекол невелик.

2. Высокий уровень наведенного поглощения в видимом диапазоне, обусловленный полосой поглощения НЧ серебра в спектральной области 420–450 нм. В случае фторидных ФТР стекол эта проблема не такая критическая, поскольку наведенные потери малы и не превышают  $0,01 \text{ см}^{-1}$ . Но в случае бромидных и хлоридных ФТР стекол, у которых наведенные потери могут превышать  $100 \text{ см}^{-1}$ , решение этой проблемы крайне актуально. Поэтому разработка методов уменьшения потерь во фторидных, хлоридных и бромидных ФТР стеклах является важной задачей для создания высокоэффективных ГОЭ.

В Университете ИТМО предложена технология для уменьшения оптических потерь в ФТР стеклах и ГОЭ на их основе [87]. Поглощение НЧ серебра во фторидных, бромидных и хлоридных ФТР стеклах может быть значительно снижено за счет процесса фотодеструкции, включающего фотофрагментацию и фотоионизацию серебряных НЧ. Этот процесс можно реализовать, например, при использовании излучения второй гармоники импульсного неодимового лазера [114–117], которое попадает в полосу поглощения серебряных НЧ. На рис. 9 иллюстрируется разрушение полосы поглощения серебряных НЧ во фторидном ФТР стекле под действием импульсного (10 нс) лазерного излучения второй гармоники неодимового лазера. При этом разрушаются только серебряные НЧ, а НК NaF сохраняются.

Также серебряные НЧ могут быть разрушены многофотонным поглощением излучения фемтосекундного лазера ближнего ИК диапазона при сохранении кристаллических оболочек [107, 118]. На рис. 10а представлен контур угловой селективности брэгговской решетки, записанной в хлоридном ФТР стекле, до обесцвечивания. Несимметричность контура свидетельствует о наличии модуляции не только показателя преломления, но и поглощения. После обесцвечивания контур становится симметричным (рис. 10б), что свидетельствует об отсутствии модуляции поглощения и сохранении кристаллических оболочек.

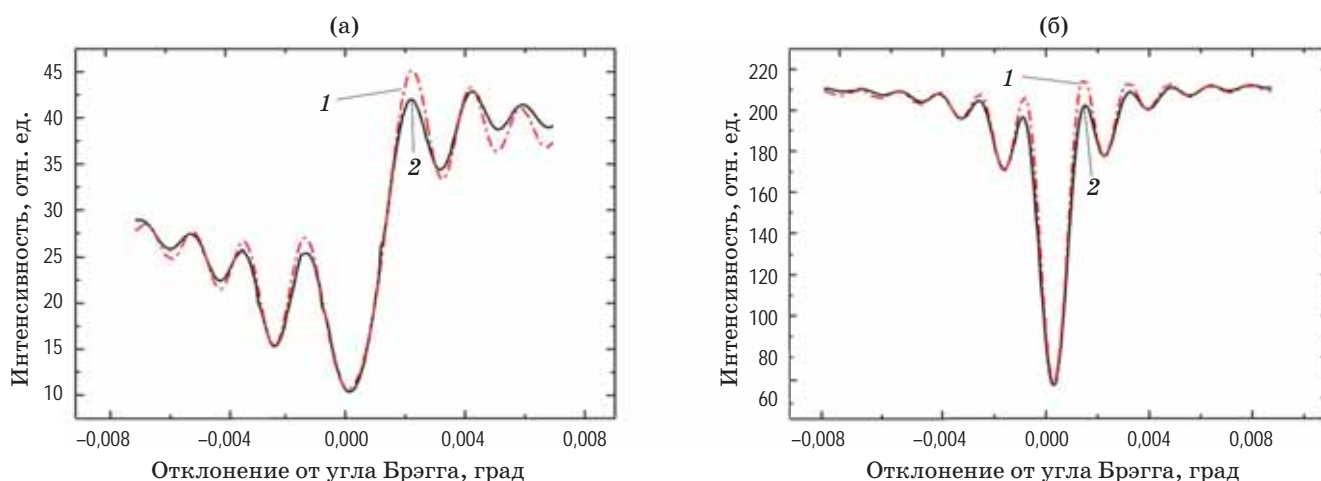


**Рис. 9.** Обесцвечивание фторидного ФТР стекла под действием импульсного (10 нс) лазерного излучения второй гармоники неодимового лазера (532 нм). 1 — Спектр исходного стекла, 2 — спектр облученного и термообработанного стекла и спектры обесцвеченного стекла при плотностях энергии импульса 105 (3), 210 (4), 630 (5), 2100 (6) Дж/см<sup>2</sup>. На вставке облученное и термообработанное ФТР стекло с обесцвеченными областями [87]

**Fig. 9.** Discoloration of fluoride photo-thermo-refractive glass under the action of pulsed (10 ns) laser radiation of the second harmonic of a neodymium laser (532 nm). (1) Spectrum of the original glass, (2) spectrum of ultraviolet irradiated and heat-treated glass, discolored glass at pulse energy densities (3) 105, (4) 210, (5) 630, (6) 2100 J/cm<sup>2</sup>. The inset shows ultraviolet irradiated and heat-treated photo-thermo-refractive glass with discolored areas [87]

Технология обесцвечивания позволяет улучшить термические характеристики объемных брэгговских решеток. На рис. 11 иллюстрация нагрева излучением лазерного диода ( $\lambda = 972$  нм) объемной брэгговской решетки в хлоридном ФТР стекле. Видно, что обесцвечивание решетки позволяет существенно уменьшить нагрев, и, следовательно, уменьшить температурные сдвиги длины волны и угла Брэгга [118]. Так, например, до обесцвечивания изменение температуры решетки составляло 8,3 К/(Вт/см<sup>2</sup>), что приводило к сдвигу длины волны Брэгга на 50 пм/(Вт/см<sup>2</sup>) и сдвигу угла Брэгга на 2,7 мград/(Вт/см<sup>2</sup>). Однако после обесцвечивания изменение температуры составило всего 0,95 К/(Вт/см<sup>2</sup>), а спектральные и угловые сдвиги решетки — 5,7 пм/(Вт/см<sup>2</sup>) и 0,3 мград/(Вт/см<sup>2</sup>) соответственно.

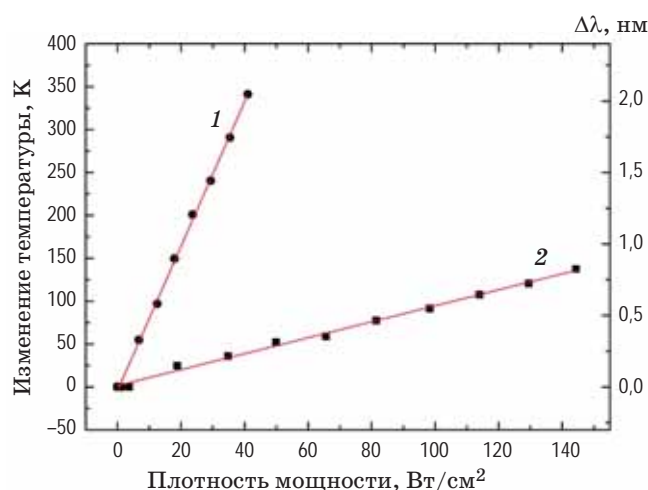
3. Высокий уровень поглощения в ближней ИК области спектра, обусловленный наличием гидроксильных групп, в интервале 2,5–3 мкм, который характерен практически для всех оксидных стекол. Эти оптические потери сдерживают применение ГОЭ на основе ФТР стекол в ближней ИК области спектра. Одним из путей уменьшения вклада «водяных» полос поглощения в общие оптические потери является технология дегидрирования расплава стекла за счет продувки его сухим воздухом [119], которая позволила снизить потери в этой области с 0,4 до 0,04 см<sup>-1</sup> на  $\lambda = 2,8$  мкм.



**Рис. 10.** Теоретический (1) и экспериментальный (2) контуры угловой селективности объемной брэгговской решетки, записанной в хлоридном ФТР стекле, до (а) и после (б) обесцвечивания излучением фемтосекундного лазера (120 фс,  $\lambda = 790$  нм, энергия в импульсе 3,5 мДж, частота повторения 1 кГц) [118]

**Fig. 10.** The angular selectivity theoretical (1) and experimental (2) contours of a volume Bragg grating recorded in chloride photo-thermo-refractive glass (a) before and (b) after bleaching by femtosecond laser radiation (120 fs,  $\lambda = 790$  nm, pulse energy 3.5 mJ, repetition frequency 1 kHz) [118]





**Рис. 11.** Зависимости нагрева объемной брэгговской решетки до (1) и после (2) обесцвечивания решетки фемтосекундным лазером в хлоридном ФТР стекле от плотности мощности излучения лазерного диода ( $\lambda = 972$  нм) [118]

**Fig. 11.** Dependences of the heating of a volume Bragg grating (1) before and (2) after bleaching of the grating by a femtosecond laser in chloride photothermo-refractive glass on the laser diode radiation power density ( $\lambda = 972$  nm) [118]

Однако в перспективе стоит рассматривать технологию с применением тяжелой воды для смещения полос поглощения гидроксильных групп в длинноволновую область спектра и дальнейшему снижению поглощения ФТР стекла в ближней ИК области.

### 5.3. Фоточувствительность в ультрафиолетовой области спектра

Как отмечалось выше, для записи ГОЭ на ФТР стеклах используется непрерывный He-Cd лазер с высокой длиной когерентности, длина волны излучения которого (325 нм) близка к полосе поглощения  $\text{Ce}^{3+}$ , отвечающего за фоточувствительность. Таким образом, использование церия существенно ограничивает возможности записи ГОЭ по сравнению с традиционными голографическими средами, для которых используются более дешевые когерентные лазерные источники широкого спектрального диапазона (от видимого до ближнего ИК). Поэтому встает задача по сдвигу фоточувствительности ФТР стекол в длинноволновую область. Надо отметить, что в этом направлении существуют лишь единичные публикации. Так, например, в работах [120–122] предложен метод

записи ГОЭ в длинноволновой области спектра за счет замены в ФТР стекле ионов церия на ионы тербия. В этом случае использовалось совместное действие УФ излучения 365 нм (в качестве «подсветки») и лазерного излучения в среднем спектральном диапазоне видимого излучения 532 нм (в качестве записывающего излучения). Ультрафиолетовое излучение позволяет возбуждать уровень тербия  $^5D_4$  и реализовывать поглощение из возбужденного состояния с уровня  $^5D_4$  на верхний уровень  $^5D_3$ . Такое возбуждение должно обеспечивать генерацию свободных электронов, необходимых для запуска цепочки фотоструктурных преобразований. В работах [123, 124] предложена соактивация ионов церия и тербия в ФТР стекле. В этом случае был использован перенос энергии с возбужденного уровня церия на уровень тербия  $^5D_4$ . Несмотря на достигнутый результат — запись длинноволновым излучением, механизмы сдвига фоточувствительности ФТР стекла в длинноволновую область спектра практически не изучены и будут являться предметом для дальнейших исследований.

## 6. ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИКАЦИИ ФОТОТЕРМОРЕФРАКТИВНОГО СТЕКЛА

Фототерморефрактивное стекло в отличие от традиционных регистрирующих сред (фотополимеров, фоторезистов, галогеносеребряных эмульсий, бихромированного желатина и др.) допускает модификацию его состава и физико-химических свойств путем использования известных методов и технологий. Это открывает новые возможности использования ФТР стекла для задач фотоники. Ниже рассмотрены технологии модификации ФТР стекла.

### 6.1. Ионный обмен

Вследствие низкой растворимости серебра в силикатных стеклах (порядка  $10^{19}$  см $^{-3}$  у кальциевосиликатных стекол [125]) концентрация  $\text{Ag}_2\text{O}$  в ФТР стеклах не превышает 0,15 мол %. Однако методом низкотемпературного ионного обмена  $\text{Na}_{\text{gl}}^+ \leftrightarrow \text{Ag}_{\text{salt melt}}^+$  концентрация ионов серебра может быть повышена на два порядка (при условии полного замещения  $\text{Na}^+$  на  $\text{Ag}^+$ ). Столь высокая концентрация ионов серебра обеспечивает впоследствии

значительно более высокие концентрации серебряных молекулярных кластеров и серебряных НЧ в поверхностных слоях по сравнению с получаемыми в объеме ФТР стекол при УФ облучении и последующей термической обработки.

Следует отметить, что ФТР стекла содержат ионы натрия ( $\text{Na}_2\text{O} \approx 15$  мол %) и к таким стеклам применима ионообменная технология, например, возможно заменять ионы натрия в ФТР стекле на ионы серебра, ( $\text{Na}_{\text{gl}}^+ \leftrightarrow \text{Ag}_{\text{salt melt}}^+$ ), а также на ионы калия, рубидия, цезия ( $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}$ ,  $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Rb}^+$  и  $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Cs}^+$ ) из внешнего источника, например, расплавов солей  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{RbNO}_3$  и  $\text{CsNO}_3$ . Эта технология позволяет существенно изменить физико-химические свойства ФТР стекла, т.е.

1. Повышать ПП ( $\Delta n = 10^{-3}$ ) на поверхности ФТР стекла и создавать ионообменные оптические  $\text{Ag}^+$ -,  $\text{K}^+$ -,  $\text{Rb}^+$ - и  $\text{Cs}^+$ -волноводы [126, 127]. Подробно ионообменные технологии для создания оптических волноводных структур в силикатных стеклах описаны в обзорах и монографиях [128–130].

2. Повышать механическую, термическую и оптическую прочность ФТР стекла в случае обмена ионов разного радиуса ( $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}$ ,  $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Rb}^+$  и  $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Cs}^+$ ) за счет сжимающих диффузионных напряжений, достигающих сотни мегапаскалей [131]. Подробно ионообменные технологии, позволяющие повышать механическую, термическую и оптическую

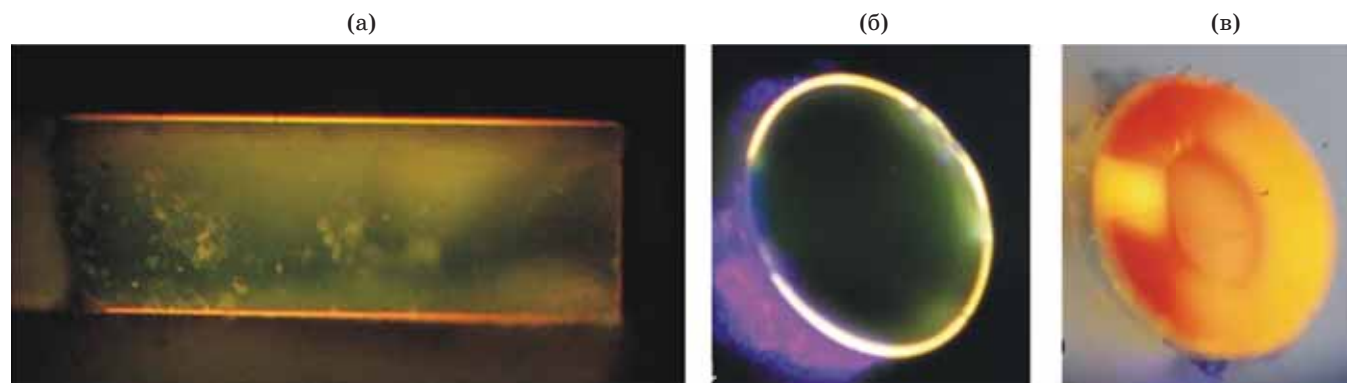
прочности стекла, описаны в обзорах и монографиях [132, 133].

Этот подход позволяет создавать ГОЭ, которые могут работать в мощных лазерных установках, например, в качестве сверхузкополосных спектральных фильтров или сумматоров лазерных пучков.

3. Формировать люминесцентные серебряные и серебряно-галогенидные кластеры на поверхности ФТР стекла, которые люминесцируют в видимом диапазоне спектра [134–140].

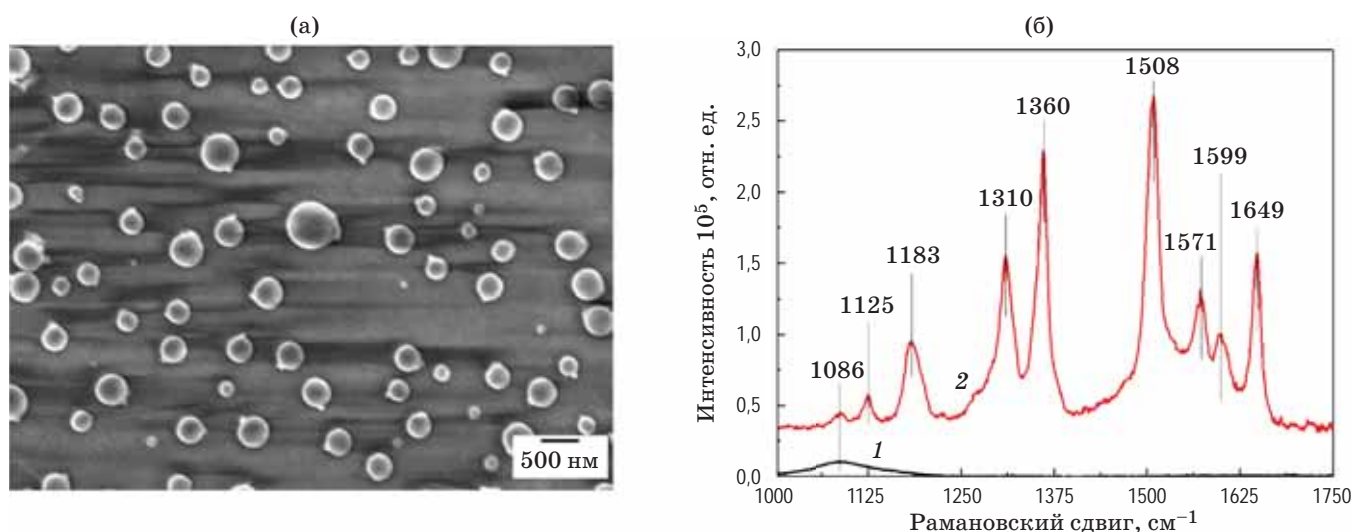
Техника создания люминесцентных центров в поверхностных ионообменных слоях такая же, как и в случае создания люминесцентных центров в объеме ФТР стекла: при УФ облучении и последующей термообработке при невысокой температуре (100–200 °C) в поверхностных ионообменных слоях ФТР стекла формируются молекулярные серебряные, а также серебряно-хлоридные и серебряно-бромидные кластеры, которые люминесцируют в видимом диапазоне спектра под действием УФ излучения или излучения коротковолнового видимого диапазона. На рис. 12 приведены примеры создания люминесцентных планарных волноводов и оптических волокон на основе ФТР стекла.

4. Формировать плазмонные волноводы. В работе [131] показано, что термообработка (350–500 °C) ФТР стекол с серебром, введенным методом ионного обмена в воздушной атмосфере, приводит к диффузии ионов серебра на поверхность, их восстановлению и формированию НЧ серебра в виде металлической



**Рис. 12.** Примеры люминесцентных планарных (время обмена 15 мин) — (а) и волоконных (время обмена 15 мин (б) и 15 ч (в)) волноводов на основе ФТР стекла (ионный обмен  $\text{Na}_{\text{gl}}^+ \leftrightarrow \text{Ag}_{\text{salt melt}}^+$ , температура обмена 400 °C, длина волны возбуждения люминесценции 405 нм)

**Fig. 12.** Examples of (a) luminescent planar (ion exchange time 15 min) and fiber (exchange time (б) 15 min and (в) 15 h) waveguides based on photo-thermo-refractive glass (ion exchange  $\text{Na}_{\text{gl}}^+ \leftrightarrow \text{Ag}_{\text{salt melt}}^+$ , temperature exchange 400 °C, luminescence excitation wavelength 405 nm)



**Рис. 13.** Плазмонные волноводы. Фотография, полученная с использованием сканирующего электронного микроскопа, поверхности ФТР стекла после ионного обмена ( $\text{Na}^+_{\text{gl}} \leftrightarrow \text{Ag}^+_{\text{salt melt}}$ ) и последующей термообработки (температура 450 °С, 7 ч) — (а). Рамановские спектры капли водного раствора ( $8 \times 10^{-7}$  моль/л) родамина 6G на поверхности исходного ФТР стекла (1) и плазмонного волновода (2), сформированного в результате ионного обмена (5%  $\text{AgNO}_3$ , 320 °С, 15 мин) и термообработки (350 °С, 7ч) [131] — (б)

**Fig. 13.** Plasmon waveguides. (a) Photograph obtained using a scanning electron microscope of the photo-thermo-refractive glass surface after ion exchange ( $\text{Na}^+_{\text{gl}} \leftrightarrow \text{Ag}^+_{\text{salt melt}}$ ) and subsequent heat treatment (temperature 450°C, 7 h). (б) Raman spectra of an aqueous solution ( $8 \times 10^{-7}$  mol/l) a drop of rhodamine 6G on (1) the surface of the initial PTR glass and (2) a plasmonic waveguide formed as a result of ion exchange (5%  $\text{AgNO}_3$ , 320 °C, 15 min) and heat treatment (350 °C, 7 h) [131]

островковой пленки (рис. 13а). Такие плазмонные волноводы могут быть использованы в качестве химических сенсоров, работа которых основана на явлении поверхностно-усиленного рамановского рассеяния (рис. 13б).

## 6.2. Электронно-лучевое облучение

Электронный луч является мощным инструментом, позволяющим модифицировать поверхность и приповерхностные слои стекол. Основным достоинством электронно-лучевой обработки материалов является возможность фокусировать электронный луч в пятно диаметром менее 10 нм. Это позволяет проводить обработку материалов локально в наноразмерных масштабах. Основными процессами, происходящими при облучении стекол быстрыми электронами, являются следующие:

- нагрев приповерхностных слоев стекла электронами,
- разрыв химических связей сетки стекла быстрыми электронами с последующим образованием новых структурных дефектов сетки стекла,

– восстановление положительных ионов компонентов стекла термализованными (потерявшими энергию) электронами с последующим захватом термализованных электронов структурными дефектами сетки стекла,

– формирование термализованными электронами под поверхность стекла области отрицательного объемного заряда,

– полевая миграция подвижных положительных ионов металлов в область отрицательного объемного заряда и их восстановление термализованными электронами.

Все эффекты, перечисленные выше, оказывают существенное влияние на процессы, происходящие в серебросодержащих силикатных стеклах при облучении электронами. Варьируя такие параметры как энергия электронов, плотность электронного тока, доза облучения и диаметр электронного луча, можно управлять процессами, происходящими в стекле при электронном облучении, и оказывать влияние на состояние и пространственную локализацию серебра в стекле.

В работах [141–143] демонстрируется возможность модификации поверхности ФТР стекол при электронно-лучевом облучении (35 кэВ) и последующей термообработке исходного ФТР стекла. В этом случае на поверхности ФТР стекла образуются металлические НЧ, формирующие плазмонные волноводные структуры.

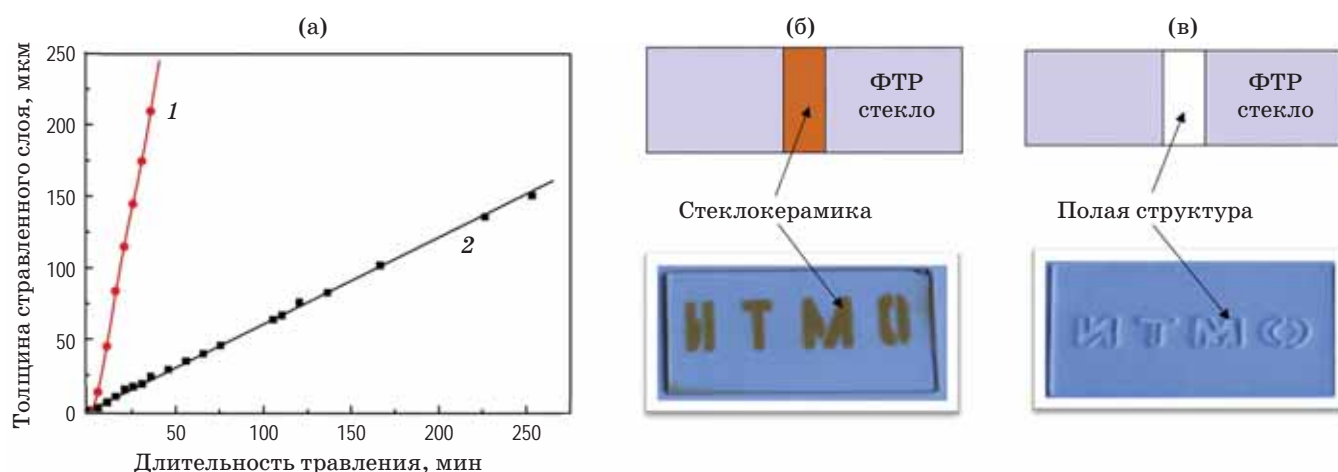
### 6.3. Химическое травление кристаллической фазы

В 1953 г. S.D. Stokey из американской компании *Corning* обнаружил, что в фотоситаллах скорость химического травления кристаллической фазы (дисиликата лития), созданной при ФТИ кристаллизации, выше в 10–40 раз скорости травления силикатного стекла [144]. В дальнейшем этот эффект был использован для создания рельефных, а также полых мини- и микроструктур сложной формы, которые в принципе не могут быть сформированы традиционными методами механической обработки, например [5, 145]. В настоящее время коммерчески доступными фотоструктурируемыми материалами являются фотоситаллы *Fotoform*<sup>TM</sup> (*Corning*, США), *Foturan*<sup>TM</sup> (*Schott*, Германия) и *PEG*<sup>TM</sup> (*Hoya*, Япония), которые используются для изготовления микротурбин, микрореакторов, микродвигателей, различных датчиков (давления, темпера-

туры, химических и биологических агентов и др.), трехмерных микроструктур и структур «лаборатория-на-чипе», микротвердотопливных элементов ( $\mu$ -SOFC), микроэлектромеханических и микрооптоэлектромеханических систем (MEMS и MOEMS) [145]. Однако перечисленные фотоситаллы, используемые сегодня для микроструктурирования, имеют большие оптические потери, связанные, прежде всего, с рассеянием света на крупных МК дисиликата лития, что ограничивает их применение в фотонике и в частности — в голографии. Так, например, дифракционная эффективность объемных голограмм, записанных в *Foturan*<sup>TM</sup> и *PEG3*<sup>TM</sup>, не превышает 10% [146].

В работах [147, 148] впервые обнаружено, что в ФТР стекле скорость травления закристаллизованной области материала в 10–20 раз выше скорости травления исходного ФТР стекла, что уже вполне сопоставимо со скоростями травления известных фотоситаллов (*Foturan*<sup>TM</sup>, *Photoform*<sup>TM</sup>, *PEG*<sup>TM</sup>). То есть ФТР стекло позволяет создавать в нем трехмерные полые (мини- и микрофлюидные) структуры, что дает возможность конкуренции с фотоситаллами (рис. 14).

Следует отметить, что после получения полых 3D структур ФТР стекло допускает последующее создание в нем высокоэффективных



**Рис. 14.** Травление фторидного ФТР стекла в плавиковой кислоте и получение полых структур. Кинетика травления кристаллической фазы (1) и стекла (2) — (а). Исходный образец ФТР стекла с записанным изображением после УФ облучения и термообработки (б) и образец ФТР стекла после вытравливания кристаллической фазы (в). Толщина образца 3 мм [11, 108, 148]

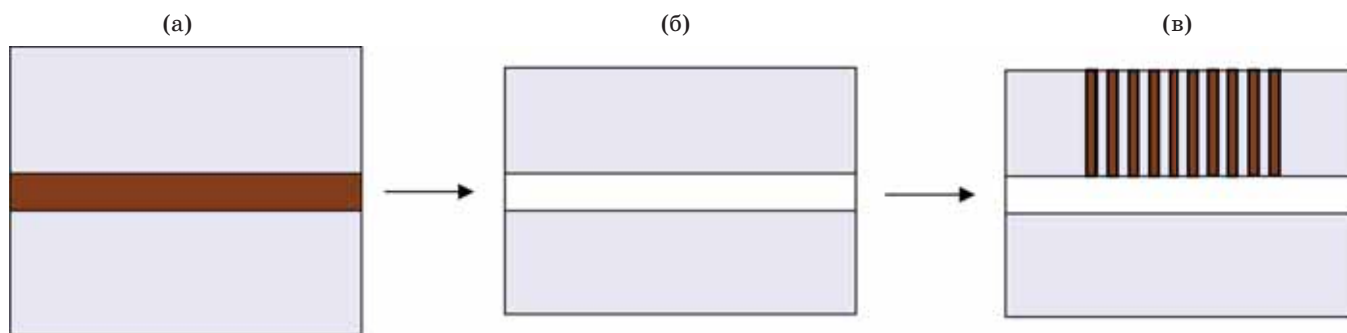
**Fig. 14.** Etching of fluoride photo-thermo-refractive glass in hydrofluoric acid and obtaining hollow structures. (a) Etching kinetics of (1) the crystalline phase and (2) the glass. (b) The initial photo-thermo-refractive glass sample with the recorded image after ultraviolet irradiation and heat treatment and (c) the photo-thermo-refractive glass sample after etching of the crystalline phase. Sample thickness 3 mm [11, 108, 148]



ГОЭ методом ФТИ кристаллизации (рис. 15). Этот факт дает конкурентное преимущество ФТР стеклу перед известными фотоситаллами.

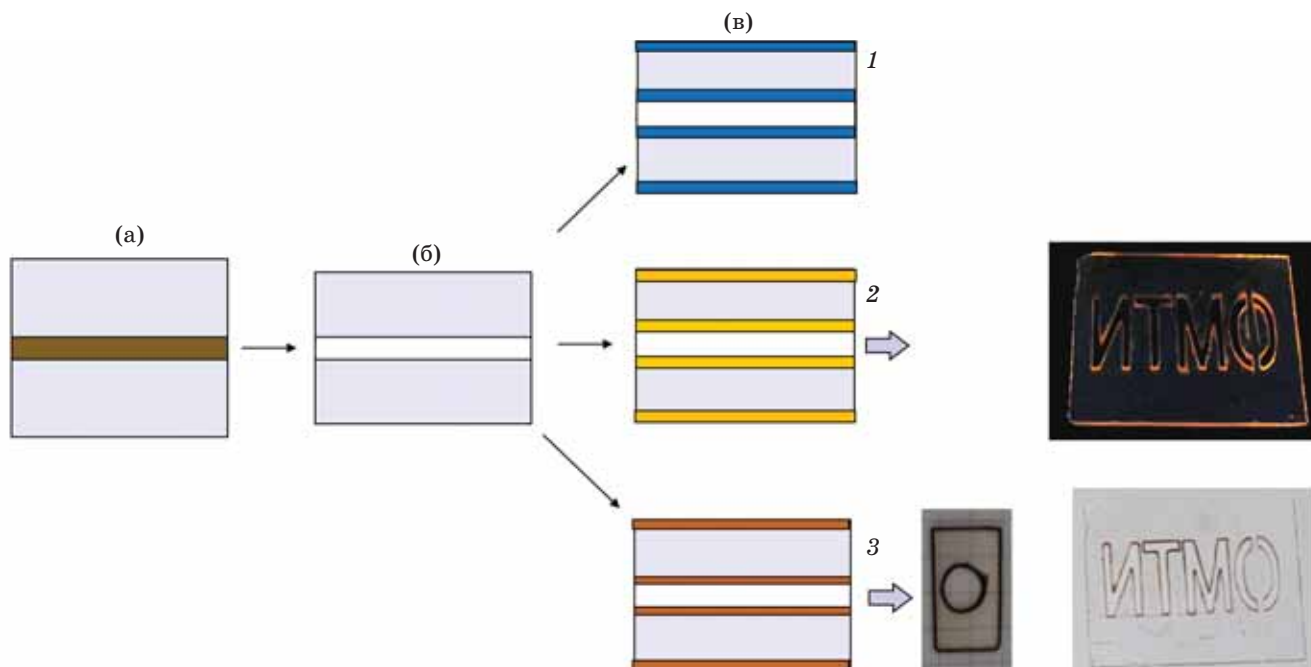
Можно также отметить, что ФТР стекло позволяет реализовывать более сложную комбинацию технологий, например ФТИ кристалли-

зацию, химическое травление и ионный обмен. Рисунок 16 демонстрирует совместное использование этих технологий, т.е. возможность создания оптических, люминесцентных и плазмонных волноводов как на поверхности ФТР стекла, так и на поверхности 3D полых структур.



**Рис. 15.** Объединение двух технологий в ФТР стекле. Создание сплошных каналов с кристаллической фазой методом ФТИ кристаллизации (а), создание полых структур (флюидных каналов) методом химического травления (б), создание ГОЭ методом ФТИ кристаллизации (в)

**Fig. 15.** Combining two technologies in photo-thermo-refractive glass. (a) Creation of continuous channels with a crystalline phase by the photo-thermo-induced crystallization method, (б) creation of hollow structures (fluid channels) by the chemical etching method, (в) creation of holographic optical element by the crystallization photo-thermo-induced method



**Рис. 16.** Комбинация технологий ФТИ кристаллизации (а), химического травления (б) и ионного обмена (в) в ФТР стекле, позволяющая получать внутри полых структур в объеме стекла оптические (1), люминесцентные (2) и плазмонные (3) структуры

**Fig. 16.** Combination of photo-thermo-induced technologies for (a) crystallization, (б) chemical etching, and (в) ion exchange in photo-thermo-refractive glass that allows to obtain (1) optical, (2) luminescent, and (3) plasmonic structures inside hollow structures in the volume of this material

#### 6.4. Легирование фототерморефрактивных стекол ионами редкоземельных металлов

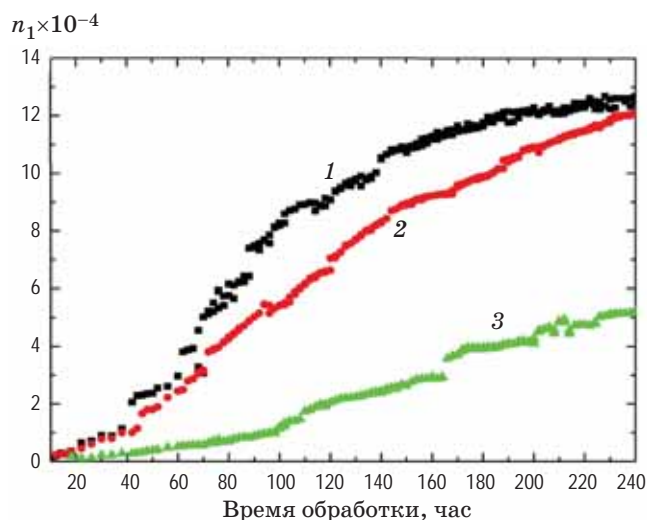
Интеграция брэгговских решеток непосредственно в активную лазерную среду, т.е. создание распределенной обратной связи внутри активного элемента, позволяет создавать лазеры с распределенной обратной связью (РОС) и с распределенными брэгговскими отражателями (РБО). Концепция лазеров с РОС была впервые успешно реализована Н. Kogelnik в 1971 г. [149]. В этой работе была получена генерация на желатиновой пленке, активированной родамином 6Ж, в которой была записана решетка с периодом 0,3 мкм. При плотности накачки в 106 Вт/см<sup>2</sup> была получена генерация на длине волны 0,63 мкм, а полуширина линии на выходе лазера составила 50 пм, что являлось пределом разрешения спектроанализатора, использованного в работе. Следует отметить, что полуширина излучения без периодической структуры составляла 5 нм. То есть наличие периодической структуры вынуждает лазер работать на частоте, определяющейся из условий Брэгга. Более того, наличие решетки существенно сужает выходной спектр такого лазера. В пионерской работе было получено сужение линии генерации на 2 порядка. Последующая работа М. Nakamura и А. Yariv [150] с использованием полупроводникового кристалла GaAs и гофрированной брэгговской решетки подтвердила идею Н. Kogelnik по сужению спектра излучения лазера. Данные работы послужили началом нового направления — созданию одночастотных лазеров с РОС/РБО, которое сегодня активно развивается на основе полупроводниковых структур.

Логичным развитием идеи Н. Kogelnik является реализация ее на основе стекла, которое объединяет в себе свойства голографической и лазерной среды, т.е. в котором можно записывать брэгговские решетки и получать генерацию. Фототерморефрактивное стекло, активированное ионами редкоземельных металлов, является многообещающим кандидатом для создания одночастотных лазеров с РОС/РБО, а также реализации монолитной интеграции оптических элементов (планарных волноводов, спектральных мультиплексоров, усилителей, лазеров, брэгговских отражателей, фильтров и др.) при использовании одного материала, т.е. создания многофункциональных интегрально-оптических схем.

Идея легирования ФТР стекла эрбием, иттербием, иттербий-эрбием, неодимом была впервые высказана и реализована в Университете ИТМО в начале 2000-х гг. [151–156]. Последующие работы американских коллег [52, 157–159] также продемонстрировали возможность легирования ФТР стекла редкоземельными элементами и получения генерации, но без ссылок на пионерские работы.

В работах [113, 156, 160–167] подробно изучены спектрально-люминесцентные свойства фторидных, бромидных и хлорсодержащих ФТР стекол, легированных эрбием, иттербием, иттербий-эрбием, неодимом. Изучено влияние редкоземельного активатора на фоточувствительность, кинетику ФТИ кристаллизации ФТР стекла и модуляцию показателя преломления брэгговских решеток. Так, например, в работах [152, 154, 156, 167] показано, что введение ионов эрбия и иттербия, которые не имеют полос поглощения в области поглощения ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , не влияет на фоточувствительность активированного ФТР стекла. В то же время введение неодима, имеющего полосы поглощения в УФ области спектра, близкие к полосе поглощения  $\text{Ce}^{3+}$ , снижают фоточувствительность ФТР стекла из-за перекрытия цериевой полосы, а также из-за переноса возбуждений с церия на неодим. Кроме того, был сделан вывод о том, что введение редкоземельных элементов в ФТР стекло повышает температуру его стеклования, а также высказана гипотеза, что редкоземельные ионы удерживают вокруг себя фтор, создавая фторидное окружение, замедляя тем самым формирование НК NaF (рис. 17). В этих работах дана рекомендация по увеличению концентрации фтора при синтезе ФТР стекла до 6–12 мол % [113, 162, 165, 168, 169].

В активированных ФТР стеклах получено усиление и генерация (рис. 18) [156–161, 164], что открывает возможности по реализации в ФТР стекле идеологии монолитной интеграции брэгговских решеток и лазерной среды по аналогии с полупроводниковыми лазерами с РОС. Однако следует отметить, что, несмотря на большое количество работ по исследованию ФТР стекол, активированных редкоземельными ионами, на сегодняшний день идея получения узких спектральных линий при генерации в РОС/РБО-лазерах пока не реализована и является предметом дальнейших исследований.



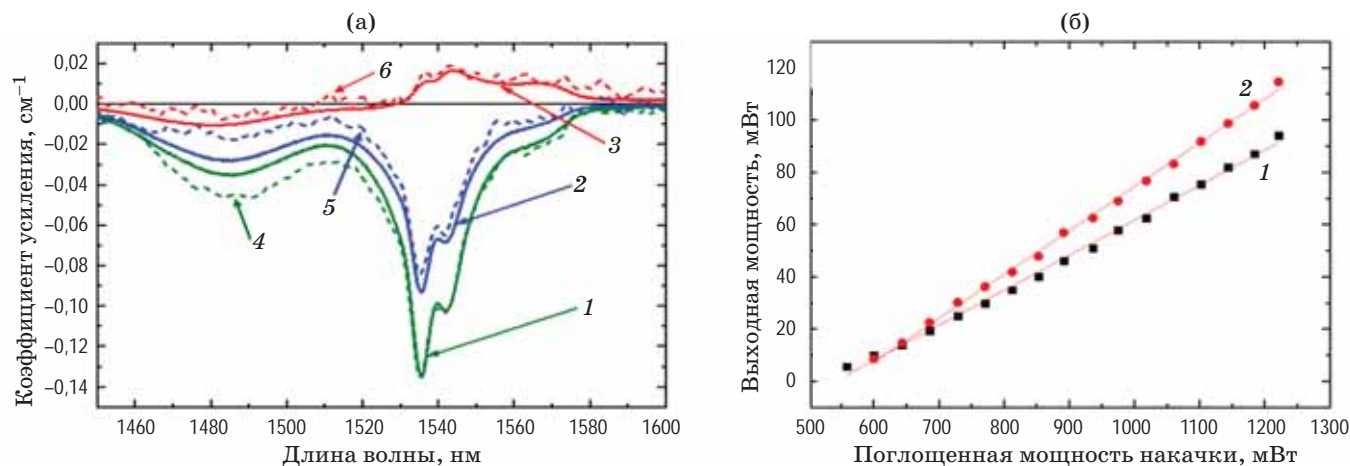
**Рис. 17.** Зависимости модуляции первой гармоники ПП от продолжительности термообработки ФТР стекла при концентрациях эрбия  $\text{Er}_2\text{O}_3$  0 (1), 0,1 (2) и 0,2 мол % (3) [161]

**Fig. 17.** Dependences of the modulation of the first harmonic of the refractive index on the duration of the photo-thermo-refractive glass heat treatment of glasses at erbium  $\text{Er}_2\text{O}_3$  concentrations of (1) 0, (2) 0.1, and (3) 0.2 mol % [161]

## 7. ГОЛОГРАФИЧЕСКИЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ФОТОТЕРМОРЕФРАКТИВНЫХ СТЕКОЛ

Свойства ФТР стекол дают большие возможности для создания широкой линейки ГОЭ. Так, например, на основе ФТР стекло можно получать пропускающие и отражающие брэгговские решетки, брэгговские решетки с переменным периодом (чирпированные решетки), а также записывать несколько решеток в одном локальном объеме (мультиплексные решетки). Первые патенты по созданию ГОЭ появились в 2003–2004 гг. (UCF) [170, 171].

Первый коммерческий выпуск ГОЭ на основе ФТР стекла с выходом на мировой рынок фотоники осуществила компания *OptiGrate* в конце 2010-х гг. Компания предложила широкую линейку ГОЭ [172]: отражающие брэгговские решетки (*BragGrate<sup>TM</sup>-Mirror*) для селекции лазерных мод, компрессоры и декомпрессоры (*BragGrate<sup>TM</sup>-Pulse*) для получения сверхкоротких импульсов, сверхузкие (менее  $10 \text{ см}^{-1}$ ) фильтры (*BragGrate<sup>TM</sup>-Notch Filter*) для рамановской спектроскопии, отра-



**Рис. 18.** Лазерные характеристики ФТР стекла. Спектр усиления-потерь в ФТР стекле, активированном иттербий-эрбием, при разных накачках на 980 нм (кривые 1, 2, 3 — результаты моделирования спектров усиления при накачке в 0, 12 и 52% соответственно, кривые 4, 5, 6 — экспериментально полученные результаты спектров усиления при накачке в 0, 12 и 52% соответственно) — (а). Эффективность генерации для ФТР стекла, активированного  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (0,5 мол %) при разных значениях пропускания выходного зеркала — (б) (кривая 1 — пропускание выходного зеркала 0,5%, кривая 2 — пропускание выходного зеркала 1%)

**Fig. 18.** Laser characteristics of photo-thermo-refractive glass. Gain-loss spectra in photo-thermo-refractive glass activated with ytterbium-erbium at different pumping at 980 nm (curves 1, 2, 3 are the results of simulation of the gain spectra for pumping at 0, 12, and 52% respectively, curves 4, 5, 6 are experimental obtained results of gain spectra at pumping at 0, 12, and 52% respectively) are shown in (a). Generation efficiency for photo-thermo-refractive glass activated with  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (0.5 mol %), for different output mirror transmission values are shown in (b) (curve 1 is for output mirror transmission 0.5%, curve 2 is for output mirror transmission 1%)

жающие брэгговские решетки (*BragGrate<sup>TM</sup>-Bandpass Filter*) для спектральной селекции, отражающие брэгговские решетки (*BragGrate<sup>TM</sup>-Spatial Filter*) для пространственной селекции, пропускающие брэгговские решетки (*BragGrate<sup>TM</sup>-Deflector*) для угловой селекции, отражающие и пропускающие брэгговские решетки (*BragGrate<sup>TM</sup>-Combiner*) для спектрального сложения лазерных пучков.

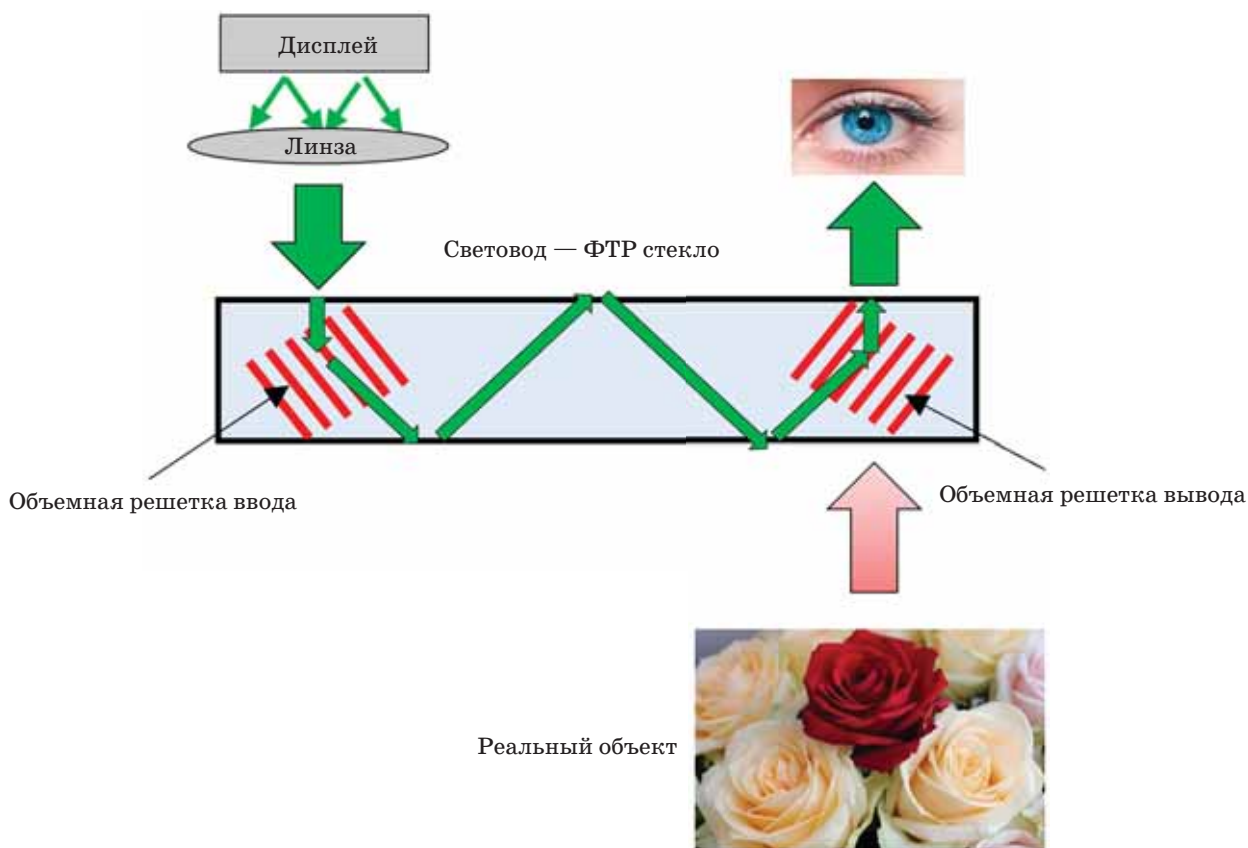
Необходимо также отметить следующие пионерские работы сотрудников UCF в области разработки и создания ГОЭ на основе ФТР стеккол: сверхузкополосные фильтры для обуздания спектральных линий полупроводниковых лазеров, а также для их температурной стабилизации [53, 172–175], комбайнеры для сложения лазерных пучков [61, 83, 176–180], компрессоры и декомпрессоры для получения сверхкоротких лазерных импульсов [64, 83, 182].

В Университете ИТМО воспроизвели практически всю линейку голографической про-

дукции, производимой *OptiGrate* и *Ondax*. Так, например, на основе ФТР стекла был создан сверхузкополосный фильтр со спектральной шириной полосы 5 пм для повышения спектральной яркости и температурной стабилизации длины волны излучения лазерных диодов (совместно с ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН) [183]. Разработана технология получения chirпированных брэгговских решеток для компрессии лазерных импульсов [184]. Следует также отметить следующие разработки университета ИТМО, дополняющие широкую линейку ГОЭ,

- голографические призмы на основе мультиплексных брэгговских решеток (более 20 решеток, записанных в единичном объеме) для калибровки высокоточных угловых приборов (совместно с концерном «ЦНИИ «Электроприбор») [185–189],

- изображающие голографические метки для коллиматорных голографических прицелов [190, 191],



**Рис. 19.** Световодный комбайнер для очков дополненной реальности на основе световодной пластины из ФТР стекла и брэгговских элементов ввода/вывода дополненного изображения

**Fig 19.** Lightguide combiner for augmented reality glasses based on a light-guide plate made of photo-thermo-refractive glass and augmented image input/output Bragg elements



– осевой делитель пучка на основе решеток с общим углом Брэгга [192],

– оптический модуль (световодный комбинер) для очков дополненной реальности (рис. 19) на основе подхода монолитной интеграции волноводной пластины из ФТР стекла с записанными в ней мультиплексными голограммами для ввода и вывода информации (совместно с МГТУ им. Н.Э. Баумана) [193, 194].

## ВЫВОДЫ

Таким образом, можно заключить, что ФТР стекла имеют большой потенциал как голографическая, люминесцентная и лазерная среды, и, несомненно, такие материалы будут востребованы при создании элементов и устройств фотоники нового поколения. Отмеченные технологические особенности ФТР

стекло позволяют использовать технологии ионного обмена и химического травления, а также вытягивать оптическое волокно. Фототерморефрактивное стекло, легированное редкоземельными активаторами, является одновременно лазерной и голографической средой. Это открывает новые возможности для применения ФТР стекла в фотонике, например, для создания лазеров с РОС. Особая роль ФТР стекла отводится в создании уникальных ГОЭ для лазерной техники. На основе ФТР стекла создана широкая линейка сверхузкополосных фильтров, фильтров для стабилизации длины волны лазерных диодов, фазовых пластин для получения вихревых лазерных пучков, компрессоров и декомпрессоров лазерных импульсов, комбайнеров мощных лазерных пучков и др., которые сегодня крайне востребованы на рынке фотоники.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pierson J.E., Stookey S.D. Method for making photosensitive colored glasses // US Patent № 4057408. 1977.
2. Pierson J.E., Stookey S.D. Photosensitive colored glasses // US Patent № 4017318. 1977.
3. Stookey S.D., Beall G.H., Pierson J.E. Full-color photosensitive glass // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. № 10. P. 5114–5123. <https://doi.org/10.1063/1.324458>
4. Stookey S.D., Beall G.H., Pierson J.I. Lichtempfindliches Glas mit massiver Farbung // F. M.-Feinwerktech Mes. 1978. Bd. 86. № 8. S. 387–390.
5. Borrelli N.F. Photosensitive glass and glass-ceramics. Boca Raton: CRC Press, 2016. 245 p.
6. Аношкина Э.В., Евдосеева И. А., Паньшева Е.И. и др. О выделении микрокристаллической фазы в мультихромном стекле // Физика и химия стекла. 1994. Т. 20. № 1. С. 50–57. Anoshkina E.V., Evdoseeva I.A., Panyшева E.I., et al. Precipitation of a microcrystalline phase in a polychromatic glass // Glass Physics and Chemistry. 1994. V. 20. № 1. P. 50–57.
7. Доценко А.В., Ефремов А.М., Захаров В.К. и др. О выделении микрокристаллической фазы в мультихромном стекле // Физика и химия стекла. 1985. Т. 11. № 5. С. 592–594. Dotsenko A.V., Efremov A.M., Zakharov V.K., et al. Absorption spectra of polychromatic glass [in Russian] // Glass Physics and Chemistry. 1985. V. 11. № 5. P. 592–594.
8. Паньшева Е.И., Туниманова И.В., Цехомский В.А. Исследование процесса окрашивания мультихромных стекол // Физика и химия стекла. 1990. Т. 16. № 2. С. 239–244. Panyшева E.I., Tunimanova I.V., Tsekhomskii V.A. A study of coloring in polychromatic glasses [in Russian] // Glass Physics and Chemistry. 1990. V. 16. № 2. P. 239–244.
9. Паньшева Е.И., Туниманова И.В., Цехомский В.А. Влияние состава матрицы мультихромного стекла на его свойства // Физика и химия стекла. 1991. Т. 17. № 6. С. 891–898. Panyшева E.I., Tunimanova I.V., Tsekhomskii V.A. Effect of matrix composition on the properties of polychromatic glass [in Russian] // Glass Physics and Chemistry. 1991. V. 17. № 6. P. 891–898.
10. Паньшева Е.И., Туниманова И.В. О роли ионов фтора в мультихромном процессе // Физика и химия стекла. 1996. Т. 22. № 2. С. 125–131. Panyшева E.I., Tunimanova I.V. The role of fluorine ions in the polychromatic process // Glass Physics and Chemistry. 1996. V. 22. № 2. P. 125–131.
11. Никоноров Н.В. Фото-термо-рефрактивное стекло: история, свойства, применения в голографии, сенсорике и лазерной технике // Тез. докл. XVII междунар. конф. по голографии и прикладным оптическим технологиям — HOLOEXPO-2020. Москва, Россия. 08–09 сентября 2020. С. 48–55. Nikonorov N.V. Photo-thermo-refractive glass: History, properties, applications in holography, sensing, and laser technique [in Russian] // XVII Internat. Conf. on Holography and Applied Optical Technologies — HOLOEXPO-2020 (Abstracts of reports). Moscow, Russia. 2020. P. 48–55.

12. Боргман В.А., Глебов Л.Б., Никоноров Н.В. и др. Фототерморефрактивный эффект в силикатных стеклах // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 2. С. 336–339.  
Borgman V.A., Glebov L.B., Nikonorov N.V., et al. Photothermorefractive effect in silicate-glasses [in Russian] // Reports of the Academy of Sciences of the USSR. 1989. V. 309. № 2. P. 336–339.
13. Глебов Л.Б., Никоноров Н.В., Паньшева Е.И. и др. Новые возможности фоточувствительных стеклокристаллических материалов для оптической записи информации // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Проблемы оптической памяти». Москва, 1990. С. 22–23.  
Glebov L.B., Nikonorov N.V., Panysheva E.I., et al. New possibilities of photosensitive glass-ceramic materials for optical recording of information [in Russian] // All-Union Conf. Optical Memory Problems (Abstracts of reports). Moscow, 1990. P. 22–23.
14. Глебов Л.Б., Никоноров Н.В., Петровский Г.Т. и др. Фототерморефрактивный эффект в оксидных стеклах // Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по взаимодействию оптического излучения с веществом. Ленинград, 1990. Т. 1. С. 104.  
Glebov L.B., Nikonorov N.V., Petrovskii G.T., et al. Photothermorefractive effect in silicate-glasses [in Russian] // VIII All-Union Conf. Interaction of Optical Radiation with Matter (Abstracts of reports). Leningrad, 1990. V. 1. P. 104.
15. Glebov L.B., Nikonorov N.V., Petrovsky G.T., et al. Formation of optical elements by photo-thermo-induced crystallization of glass // Proc. SPIE: Optical Radiation Interaction with Matter. Leningrad, Russian Federation. 1991. V. 1440. P. 24–35. <https://doi.org/10.1117/12.48131>
16. Бережной А.И. Ситаллы и фотоситаллы. М.: Машиностроение, 1966. 348 с.  
Berezhnoi A.I. Glass-ceramics and photo-glass-ceramics [in Russian]. Moscow: Mashinostroyeniye Publisher, 1966. 348 p.
17. Никоноров Н.В., Паньшева Е.И., Саввин В.В. и др. Мультихромные стекла — новая среда для оптической записи информации // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Оптическое изображение и регистрирующие среды». Ленинград, 1990. Т. 2. С. 48.  
Nikonorov N.V., Panysheva E.I., Savvin V.V., et al. Multichromatic glasses — a new medium for optical recording of information [in Russian] // All-Union Conf. on Optical Imaging and Recording Media (Abstracts of reports). Leningrad, 1990. V. 2. P. 48.
18. Глебов Л.Б., Никоноров Н.В., Паньшева Е.И. и др. Мультихромные стекла — новые материалы для записи объемных фазовых голограмм // Докл. АН СССР. 1990. Т. 314. № 4. С. 849–853.  
Glebov L.B., Nikonorov N.V., Panysheva E.I., et al. Multichromatic glasses — new materials for recording volume phase holograms [in Russian] // Reports of the Academy of Sciences of the USSR. 1990. V. 314. № 4. P. 849–853.
19. Кучинский С.А., Никоноров Н.В., Паньшева Е.И. и др. Свойства объемных фазовых голограмм на мультихромных стеклах // Опт. и спектр. 1991. Т. 70. № 6. С. 1296.  
Kuchinsky S.A., Nikonorov N.V., Panysheva E.I., et al. Properties of volume phase holograms on polychromatic glasses // Opt. Spectrosc. 1991. V. 70. № 6. P. 757–760.
20. Глебов Л.Б., Никоноров Н.В., Паньшева Е.И. и др. Новые возможности фоточувствительных стекол для записи объемных фазовых голограмм // Опт. и спектр. 1992. Т. 73. № 2. С. 237–241.  
Glebov L.B., Nikonorov N.V., Panysheva E.I., et al. New ways to use photosensitive glasses for recording volume phase holograms // Opt. Spectrosc. 1992. V. 73. № 2. P. 237–241.
21. Глебов Л.Б., Никоноров Н.В., Паньшева Е.И. и др. Фототерморефрактивное стекло // Докл. VII Всесоюз. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов. Рига, 1989. Т. 527.  
Glebov L.B., Nikonorov N.V., Panysheva E.I., et al. Photo-thermo-refractive glass [in Russian] // Proc. VII All-Union Conf. on Radiation Physics and Chemistry of Inorganic Materials. Riga, 1989. V. 527.
22. Начаров А.П., Никоноров Н.В., Сидоров А.И. и др. Влияние ультрафиолетового облучения и термообработки на морфологию наночастиц серебра в фототерморефрактивных стеклах // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 6. С. 912–921. <https://doi.org/10.7868/S0030403413030136>  
Nacharov A.P., Nikonorov N.V., Sidorov A.I., et al. Influence of ultraviolet irradiation and heat treatment on the morphology of silver nanoparticles in photothermorefractive glasses // Glass Physics and Chemistry. 2008. V. 34. № 6. P. 693–699. <https://doi.org/10.1134/S1087659608060060>
23. Златов А.С., Корзинин Ю.Л., Никоноров Н.В. Получение мультиплексных голограмм на фототермо-рефрактивном стекле // Научно-технический вестник Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики. 2010. № 4. С. 120.  
Zlatov A.S., Korzinin Yu.L., Nikonorov N.V. Obtaining multiplex holograms on photo-thermo-refractive glass [in Russian] // Scientific and technical bulletin of the St. Petersburg State University of Information Technologies, Mechanics and Optics. 2010. № 4. P. 120.

24. Златов А.С., Иванов С.А., Приказов М.Ю. и др. Влияние термообработки на изменение показателя преломления объемных фазовых голограмм, записанных на фото-термо-рефрактивном стекле // Научно-технический вестник Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики. 2010. № 4. С. 121.  
Zlatov A. S., Ivanov S. A., Prikazov M. Yu., et al. Effect of heat treatment on the change in the refractive index of volumetric phase holograms recorded on photo-thermo-refractive glass [in Russian] // Scientific and technical bulletin of the St. Petersburg State University of Information Technologies, Mechanics and Optics. 2010. № 4. P. 121.
25. Иванов С.А., Игнатиев А.И., Никоноров Н.В. и др. Голографические характеристики модифицированного фототерморефрактивного стекла // Оптический журнал. 2014. Т. 81. № 6. С. 72–77.  
Ivanov S.A., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., et al. Holographic characteristics of a modified photothermorefractive glass // J. Opt. Technol. 2014. V. 81. № 6. P. 356–360. <https://doi.org/10.1364/JOT.81.000356>
26. Dubrovin V.D., Ignatiev A.I., Nevedomskii V.M., et al. The influence of synthesis conditions and ultraviolet irradiation on the morphology and concentration of silver nanocrystals in photo-thermo-refractive glasses // Glass Technol. Part A. 2014. V. 55. № 6. P. 191–195.
27. Ivanov S.A., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V. Advances in photo-thermo-refractive glass composition modifications // Holography: Advances and Modern Trends IV. Prague, Czech Republic, 2015. V. 9508. P. 109–114. <https://doi.org/10.1117/12.2178651>
28. Ivanov S.A., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., et al. Characteristics of PTR glass with novel modified composition // Radiophys. Quantum El. 2015. V. 57. № 8. P. 659–664. <https://doi.org/10.1007/s11141-015-9551-z>
29. Nikonorov N., Aseev V., Dubrovin V., et al. Design and fabrication of optical devices based on new polyfunctional photo-thermo-refractive glasses // 4th Internat. Conf. Photonics, Optics and Laser Technology (PHOTOPTICS). Rome, Italy. 27–29 February 2016. P. 18–25.
30. Никоноров Н.В. Новые фото-термо-рефрактивные стекла для записи объемных голограмм: свойства, технологии и применения // Тез. докл. XIII междунар. конф. по голографии и прикладным оптическим технологиям — HOLOEXPO-2016. 2016. Ярославль, Россия. 12–5 сентября 2016. С. 68–70.  
Nikonorov N.V. New photo-thermo-refractive glasses for recording volume holograms: Properties, technologies, and applications [in Russian] // XIII Internat. Conf. on Holography and Applied Optical Technologies — HOLOEXPO-2016. (Abstracts of reports). Yaroslavl, Russia. P. 68–70.
31. Иванов С.А., Доан В.Б., Игнатиев А.И. и др. Особенности записи наложенных голограмм в фото-термо-рефрактивном стекле // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2016. Т. 16. № 3. С. 428–435.  
Ivanov S.A., Doan V.B., Ignatiev A.I., et al. Features of recording superimposed holograms in photo-thermo-refractive glass [in Russian] // Sci. Tech. J. Inf. Technol. Mech. Opt. 2016. V. 16. № 3. P. 428–435.
32. Nikonorov N., Ivanov S., Dubrovin V., Ignatiev A. New photo-thermo-refractive glasses for holographic optical elements: Properties and applications // Holographic materials and optical systems / Eds. Nayadenova I., Nazarova D., Babeva T. InTech. 2017. P. 435–461.
33. Nikonorov N., Aseev V., Dubrovin V., et al. Photonic, plasmonic, fluidic, and luminescent devices based on new polyfunctional photo-thermo-refractive glass // Optics, photonics and laser technology / Eds. Ribeiro P.A., Raposo M. Cham: Springer, 2018. P. 83–113.
34. Никоноров Н.В., Иванов С.А., Пичугин И.С. Фото-термо-рефрактивные стекла для новых приложений в голографии, метрологии и лазерной технике // Тез. докл. XV международной конференции по голографии и прикладным оптическим технологиям — HOLOEXPO-2018. Нижний Новгород, Россия. 11–13 сентября 2018. С. 43–44.  
Nikonorov N.V., Ivanov S.A., Pichugin I.S. Photo-thermo-refractive glasses for new applications in holography, metrology and laser technology [in Russian] // XV Internat. Conf. on Holography and Applied Optical Technologies — HOLOEXPO-2018. (Abstracts of reports). Nizhny Novgorod, Russia. September 11–13. 2018. P. 43–44.
35. Ivanov S.A., Kozlova D.A., Nikonorov N.V. Fine structure of a core-shell system in photo-thermo-refractive glass // Holography: Advances and Modern Trends VI. Prague, Czech Republic. 2019. V. 11030. P. 187–194. <https://doi.org/10.1117/12.2523024>
36. Кузьмин Д.В., Железнов В.Ю., Одинокоев С.Б. и др. Запись дифракционных оптических элементов на поверхности ФТР-стекла фемтосекундным лазером // Тез. докл. XVI междунар. конф. по голографии и прикладным оптическим технологиям — HOLOEXPO-2019. Санкт-Петербург, Россия. 2019. С. 253–257  
Kuzmin D.V., Zheleznov V.Yu., Odinokov S.B., et al. Recording of diffractive optical elements



- on the surface of PTR glass by a femtosecond laser [in Russian] // XVI Internat. Conf. on Holography and Applied Optical Technologies — HOLOEXPO-2019. (Abstracts of reports). St. Petersburg, Russia. 2019. P. 253–257.
37. Ivanov S., Musikhina E., Nikonorov N. Study of optical diffraction in Bragg and intermediate regime for gratings on PTR glass // Proc. SPIE. 2020. V. 11367. P. 113670I. <https://doi.org/10.1117/12.2555575>
38. Никоноров Н.В., Иванов С.А., Федоров Ю.К. и др. Прогресс в технологии синтеза и модификации фото-термо-рефрактивных стекол для записи объемных брэгговских решеток // Тез. докл. XVIII междунар. конф. по голографии и прикладным оптическим технологиям — HOLOEXPO-2021. Геленджик, Россия. 2021. С. 285–289.  
Nikonorov N. V., Ivanov S. A., Fedorov Yu. K., et al. Progress in the technology of synthesis and modification of photo-thermo-refractive glasses for recording volume Bragg gratings [in Russian] // XVIII Internat. Conf. on Holography and Applied Optical Technologies — HOLOEXPO-2021. (Abstracts of reports). Gelendzhik, Russia. 2021. P. 285–289.
39. Efimov O.M., Glebov L.B., Glebova L.N., et al. High-efficiency Bragg gratings in photo-thermorefractive glass // Appl. Opt. 1999. V. 38. № 4. P. 619–627. <https://doi.org/10.1364/AO.38.000619>
40. Efimov O.M., Glebov L.B., Smirnov V.I. High-frequency Bragg gratings in a photo-thermorefractive glass. // Opt. Lett. 2000. V. 25. № 23. P. 1693–1695. <https://doi.org/10.1364/OL.25.001693>
41. Glebov L.B. Photochromic and photo-thermo-refractive (PTR) glasses // Encyclopedia of smart materials / NY: John Wiley & Sons, 2002. P. 770–780.
42. Cardinal T., Efimov O.M., Francois-Saint-Cyr H.G., et al. Comparative study of photo-induced variations of X-ray diffraction and refractive index in photo-thermo-refractive glass // J. Non-Cryst. Solids. 2003. V. 325. № 1–3. P. 275–281. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00310-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00310-7)
43. Ciapurin I.V., Glebov L.B., Smirnov V.I. Modeling of phase volume diffractive gratings, part 1: Transmitting sinusoidal uniform gratings // Opt. Eng. 2006. V. 45. № 1. P. 015802. <https://doi.org/10.1117/1.2159470>
44. Santran S., Martinez-Rosas M., Canioni L., et al. Nonlinear refractive index of photo-thermo-refractive glass // Opt. Mater. 2006. V. 28. № 4. P. 401–407. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.02.004>
45. Glebov L.B. Photosensitive holographic glass — new approach to creation of high power lasers // Phys. Chem. Glasses-B. 2007. V. 48. № 3. P. 123–128.
46. Lumeau J., Glebova L., Glebov L.B. Influence of UV-exposure on the crystallization and optical properties of photo-thermo-refractive glass // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. № 2–9. P. 425–430. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.06.082>
47. Glebov L.B. Volume holographic elements in a photo-thermo-refractive glass // J. Holography and Speckle. 2009. V. 5. № 1. P. 77–84. <https://doi.org/10.1166/jhs.2009.011>
48. Andrusyak O., Canioni L., Cohanoschi I., et al. Cross-correlation technique for dispersion characterization of chirped volume Bragg gratings // Appl. Opt. 2009. V. 48. № 30. P. 5786–5792. <https://doi.org/10.1364/AO.48.005786>
49. Souza G.P., Fokin V.M., Zanutto E.D., et al. Micro and nanostructures in partially crystallised photothermorefractive glass // Phys. Chem. Glasses-B. 2009. V. 50. № 5. P. 311–320.
50. Lumeau J., Glebova L., Golubkov V., et al. Origin of crystallization-induced refractive index changes in photo-thermo-refractive glass // Opt. Mater. 2009. V. 32. № 1. P. 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.07.007>
51. Andrusyak O., Smirnov V., Venus G., et al. Beam combining of lasers with high spectral density using volume Bragg gratings // Opt. Commun. 2009. V. 282. № 13. P. 2560–2563. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2009.03.019>
52. Воробьева Н.С., Глебов Л.Б., Смирнов В.И. и др. Генерация штарковских спектральных компонент в Nd:YAP- и Nd:YAG-лазерах с помощью объемных брэгговских решеток // Квант. электрон. 2009. Т. 39. № 1. С. 43–45. <https://www.mathnet.ru/rus/qe/v39/i1/p43>  
Vorobiev N.S., Glebov L.B., Smirnov V.I., et al. Generation of Stark spectral components in Nd:YAP and Nd:YAG lasers by using volume Bragg gratings // Quant. Electron. 2009. V. 39. № 1. P. 43. <https://doi.org/10.1070/qe2009v039n01abeh013943>
53. Smirnov V.I., Lumeau J., Mokhov S., et al. Ultranarrow bandwidth moiré reflecting Bragg gratings recorded in photo-thermo-refractive glass // Opt. Lett. 2010. V. 35. № 4. P. 592–594. <https://doi.org/10.1364/OL.35.000592>
54. Fokin V.M., Souza G.P., Zanutto E.D., et al. Sodium fluoride solubility and crystallization in photo-thermo-refractive glass // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. № 3. P. 716–721. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03478.x>
55. Lumeau J., Glebova L., Glebov L.B. Near-IR absorption in high-purity photothermorefractive glass and holographic optical elements: Measurement and application for high-energy



- lasers // *Appl. Opt.* 2011. V. 50. № 30. P. 5905–5911. <https://doi.org/10.1364/AO.50.005905>
56. Souza G.P., Fokin V.M., Rodrigues C.F., et al. Liquid–liquid phase separation in photo-thermo-refractive glass // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. № 1. P. 145–150. (<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04053.x>)
  57. Souza G.P., Fokin V.M., Baptista C.A., et al. Effect of bromine on NaF crystallization in photo-thermo-refractive glass // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. № 9. P. 2906–2911. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04691.x>
  58. Lumeau J., Koc C., Mokhun O., et al. Single resonance monolithic Fabry–Perot filters formed by volume Bragg gratings and multilayer dielectric mirrors // *Opt. Lett.* 2011. V. 36. № 10. P. 1773–1775. <https://doi.org/10.1364/OL.36.001773>
  59. Hemmer M., Joly Y., Glebov L.B., et al. Sub-5-pm linewidth, 130-nm-tuning of a coupled-cavity Ti:sapphire oscillator via volume Bragg grating-based feedback // *Appl. Phys. B.* 2012. V. 106. № 4. P. 803–807. <https://doi.org/10.1007/s00340-012-4904-1>
  60. SeGall M., Rotar V., Lumeau J., et al. Binary volume phase masks in photo-thermo-refractive glass // *Opt. Lett.* 2012. V. 37. № 7. P. 1190–1192. <https://doi.org/10.1364/OL.37.001190>
  61. Drachenberg D.R., Andrusyak O., Venus G., et al. Ultimate efficiency of spectral beam combining by volume Bragg gratings // *Appl. Opt.* 2013. V. 52. № 30. P. 7233–7242. <https://doi.org/10.1364/AO.52.007233>
  62. Hofmann P., Amezcua-Correa R., Antonio-Lopez E., et al. Strong Bragg gratings in highly photosensitive photo-thermo-refractive glass optical fiber // *IEEE Photonics Tec. L.* 2012. V. 25. № 1. P. 25–28. <https://doi.org/10.1109/LPT.2012.2227308>
  63. Lumeau J., Glebova L., Glebov L.B. Absorption and scattering in photo-thermo-refractive glass induced by UV-exposure and thermal development // *Opt. Mater.* 2014. V. 36. № 3. P. 621–627. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.10.043>
  64. Glebov L.B., Smirnov V., Rotari E., et al. Volume-chirped Bragg gratings: Monolithic components for stretching and compression of ultrashort laser pulses // *Opt. Eng.* 2014. V. 53. № 5. P. 051514. <https://doi.org/10.1117/1.OE.53.5.051514>
  65. Magon C.J., Gonzalez J.P.D., Lima J.F., et al. Electron paramagnetic resonance (EPR) studies on the photo-thermo-ionization process of photo-thermo-refractive glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2016. V. 452. P. 320–324. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.09.012>
  66. Zhang X., Yuan X., Wu S., et al. Two-dimensional angular filtering by volume Bragg gratings in photothermorefractive glass // *Opt. Lett.* 2011. V. 36. № 11. P. 2167–2169. <https://doi.org/10.1364/OL.36.002167>
  67. Wang P., Lu M., Li W., et al. Crystallization and absorption properties of novel photo-thermal refractive glasses with the addition of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *J. Non-Cryst. Solids.* 2013. V. 368. P. 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.03.002>
  68. Zhang Y.J., Zhang G.D., Chen C.L., et al. Transmission volume phase holographic gratings in photo-thermo-refractive glass written with femtosecond laser Bessel beams // *Opt. Mater. Exp.* 2016. V. 6. № 11. P. 3491–3499. <https://doi.org/10.1364/OME.6.003491>
  69. Zhang Y.J., Zhang G.D., Bai J., et al. Double line and tubular depressed cladding waveguides written by femtosecond laser irradiation in PTR glass // *Opt. Mater. Exp.* 2017. V. 7. № 7. P. 2626–2635. <https://doi.org/10.1364/OME.7.002626>
  70. Wang Y., Shen X.L., Zheng R.L., et al. Optical planar waveguides in photo-thermal-refractive glasses fabricated by single- or double-energy carbon ion implantation // *Opt. Eng.* 2018. V. 57. № 1. P. 017103. <https://doi.org/10.1117/1.OE.57.1.017103>
  71. Chen P., Jin Y., He D., et al. Design and fabrication of multiplexed volume Bragg gratings as angle amplifiers in high power beam scanning system // *Opt. Exp.* 2018. V. 26. № 19. P. 25336–25346. <https://doi.org/10.1364/OE.26.025336>
  72. Dai H., Jin Y., Chen P., et al. Broadband chirped volume Bragg grating for one-hundred-femtosecond pulse compression // 10th Internat. Conf. Thin Film Physics and Applications (TFPA 2019). Qingdao, China. 2019. V. 11064. P. 116–121. <https://doi.org/10.1117/12.2540586>
  73. Li P., Zheng R., Yao X., et al. Preparation and optical properties of boron-doped Si-Na-Al-Zn photo-thermal-refractive glass // *Mater. Sci. Eng.* 2019. V. 677. № 2. P. 022117. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/677/2/022117>
  74. Xu X., Li Z., Zheng T., et al. Effects of different compositions on the properties of rare earth doped photorefractive glass-ceramics // *Ferroelectrics.* 2019. V. 547. № 1. P. 68–76. <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1592485>
  75. Wang X., Zhang G., Zhang Y., et al. Photochemical response triggered by ultrashort laser Gaussian-Bessel beams in photo-thermo-refractive glass // *Opt. Exp.* 2020. V. 28. № 21. P. 31093–31102. <https://doi.org/10.1364/OE.401905>
  76. Zhang Y., Wang X., Zhang G., et al. Nano-crystal and microstructure formation in fluoride photo-thermo-refractive glass using chirp-controlled ultrafast laser Bessel beams // *Nanomaterials.* 2021. V. 11. № 6. P. 1432. <https://doi.org/10.3390/nano11061432>
  77. Zhao J., Jin Y., Kong F., et al. Optical vortex switch based on multiplexed volume gratings

- with high diffraction efficiency // *Opt. Exp.* 2021. V. 29. № 21. P. 34293–34301. <https://doi.org/10.1364/OE.434584>
78. Stoica M., Herrmann A., Hein J., et al. UV-vis spectroscopic studies of  $\text{CaF}_2$  photo-thermo-refractive glass // *Opt. Mater.* 2016. V. 62. P. 424–432. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.10.031>
79. Stoica M., Patzig C., Bocker C., et al. Structural evolution of  $\text{CaF}_2$  nanoparticles during the photo-induced crystallization of a  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$  glass // *J. Mater. Sci.* 2017. V. 52. № 23. P. 13390–13401. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1443-5>
80. Stoica M., Kracker M., Rüssel C. Photo-induced formation of silver nanoparticles in a new  $\text{Na}_2\text{O/K}_2\text{O/CaO/CaF}_2\text{/Al}_2\text{O}_3\text{/ZnO/SiO}_2$  photo thermal refractive glass: Evidence of Ag-AgBr core shell structures // *Opt. Mater. Exp.* 2017. V. 7. № 12. P. 4427–4434. <https://doi.org/10.1364/OME.7.004427>
81. Glebov A.L., Mokhun O., Rapaport A., et al. Volume Bragg gratings as ultra-narrow and multiband optical filters // *SPIE Micro-Optics*. Brussels, Belgium, 2012. V. 8428. P. 42–52. <https://doi.org/10.1117/12.923575>
82. Volodin B.L., Dolgy S.V., Melnik E.D., et al. Wavelength stabilization and spectrum narrowing of high-power multimode laser diodes and arrays by use of volume Bragg gratings // *Opt. Lett.* 2004. V. 29. № 16. P. 1891–1893. <https://doi.org/10.1364/OL.29.001891>
83. Glebov L. High-performance solid-state and fiber lasers controlled by volume Bragg gratings // *The Review of Laser Engineering*. 2013. V. 41. № 9. P. 684. [https://doi.org/10.2184/ljsj.41.9\\_684](https://doi.org/10.2184/ljsj.41.9_684)
84. Никоноров Н.В., Панышева Е.И., Туниманова И.В. и др. Влияние состава стекла на изменение показателя преломления при фото-термоиндуцированной кристаллизации // *Физика и химия стекла*. 2001. Т. 27. № 3. С. 241–249.  
Nikonorov N.V., Panysheva E.I., Tunimanova I.V., et al. Influence of glass composition on the refractive index change upon photothermoinduced crystallization // *Glass Physics and Chemistry*. 2001. V. 27. № 3. P. 241–249. <https://doi.org/10.1023/A:1011392301107>
85. Glebova L., Lumeau J., Klimov M., et al. Role of bromine on the thermal and optical properties of photo-thermo-refractive glass // *J. Non-Cryst. Solids*. 2008. V. 354. № 2–9. P. 456–461. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.06.086>
86. Souza G.P., Fokin V.M., Baptista C.A., et al. Effect of bromine on NaF crystallization in photo-thermorefractive glass // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. № 9. P. 2906–2911. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04691.x>
87. Nikonorov N., Sidorov A. Silver nanoparticles in silicate glasses: Synthesis, modification and destruction // *Metal Nanoparticles* / NY: Nova Science Publisher, 2018. P. 61–123.
88. Lumeau J., Zanotto E.D. A review of the photo-thermal mechanism and crystallization of photo-thermo-refractive (PTR) glass // *Internat. Mater. Rev.* 2017. V. 62. № 6. P. 348–366. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1264132>
89. Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Tsekhomskii V.A. Silver nanoparticles in oxide glasses: Technologies and properties // *Silver Nanoparticles* / Ed. Perez D.P. Vukovar, Croatia: In-Tech, 2010. P. 177–199. <https://doi.org/10.5772/8506>
90. Nikonorov N., Sidorov A., Tsekhomsky V. Properties and structure of oxide glasses: Technologies and properties // *Silver Nanoparticles* / Ed. Perez D.P. Vukovar, Croatia: In-Tech, 2010. P. 143–159. <https://doi.org/10.5772/8506>
91. Efimov A.M., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., et al. Quantitative UV-VIS spectroscopic studies of photo-thermo-refractive glasses. II. Manifestations of  $\text{Ce}^{3+}$  and Ce (IV) valence states in the UV absorption spectrum of cerium-doped photo-thermo-refractive matrix glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2013. V. 361. P. 26–37. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.10.024>
92. Ефимов А.М., Игнатьев А.И., Никоноров Н.В. и др. Спектральные компоненты, формирующие УФ спектр поглощения валентных состояний  $\text{Ce}^{3+}$  и Ce(IV) в матрице фототермо-рефрактивных стекол // *Опт. и спектр.* 2011. Т. 111. № 3. С. 458–465.  
Efimov A.M., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., et al. Spectral components that form UV absorption spectrum of the  $\text{Ce}^{3+}$  and Ce(IV) valence states in a matrix of photo-thermo-refractive glasses // *Opt. Spectrosc.* 2011. V. 111. № 3. P. 426–433. <https://doi.org/10.1134/S0030400X11090050>
93. Efimov A.M., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., et al. Ultraviolet-VIS spectroscopic manifestations of silver in photo-thermo-refractive glass matrices // *Glass Technol. Part A*. 2013. V. 54. № 4. P. 155–164.
94. Efimov A.M., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., et al. Photo-thermo-refractive glasses: Effects of dopants on their ultraviolet absorption spectra // *Internat. J. Appl. Glass Sci.* 2015. V. 6. № 2. P. 109–127. <https://doi.org/10.1111/ijag.12116>
95. Sidorov A.I., Nikonorov N.V., Ignatiev A.I., et al. The effect of UV irradiation and thermal treatments on structural properties of silver-containing photo-thermo-refractive glasses: Studies by Raman spectroscopy // *Opt. Mater.* 2019. V. 98. P. 109422. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109422>
96. Dubrovin V., Nikonorov N., Ignatiev A. Bromide photo-thermo-refractive glass for volume Bragg

- gratings and waveguide structure recording // *Opt. Mater. Exp.* 2017. V. 7. № 7. P. 2280–2292. <https://doi.org/10.1364/OME.7.002280>
97. Dubrovin V.D., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V. Chloride photo-thermo-refractive glasses // *Opt. Mater. Exp.* 2016. V. 6. № 5. P. 1701–1713. <https://doi.org/10.1364/OME.6.001701>
  98. Ivanov S.A., Nikonorov N.V., Dubrovin V.D., et al. Analysis of the hologram recording on the novel chloride photo-thermo-refractive glass // *Holography: Advances and Modern Trends V. Proc. SPIE*. 2017. V. 10233. P. 79–86. <https://doi.org/10.1117/12.2265433>
  99. Игнатьев А.И., Никоноров Н.В., Сидоров А.И. и др. Влияние УФ облучения и термической обработки на люминесценцию молекулярных кластеров серебра в фото-термо-рефрактивном стекле // *Опт. и спектр.* 2013. Т. 114. № 5. С. 838. <https://doi.org/10.7868/S0030403413030136>  
Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Sidorov A.I., et al. Influence of UV irradiation and heat treatment on the luminescence of molecular silver clusters in photo-thermo-refractive glasses // *Opt. Spectrosc.* 2013. V. 114. № 5. P. 769–774. <https://doi.org/10.1134/S0030400X13030132>
  100. Dubrovin V.D., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., et al. Luminescence of silver molecular clusters in photo-thermo-refractive glasses // *Opt. Mater.* 2014. V. 36. № 4. P. 753–759. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.11.018>
  101. Дубровин В.Д., Игнатьев А.И., Никоноров Н.В. и др. Влияние галогенидов на люминесценцию серебряных молекулярных кластеров в фото-термо-рефрактивном стекле // *ЖТФ*. 2014. Т. 84. № 5. С. 106–108.  
Dubrovin V.D., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., et al. Influence of halogenides on luminescence from silver molecular clusters in photothermo-refractive glasses // *Technical Physics. J.* 2014. V. 84. № 5. P. 733–735.
  102. Klyukin D.A., Sidorov A.I., Ignatiev A.I., et al. Luminescence quenching and recovering in photo-thermo-refractive silver-ion doped glasses // *Opt. Mater.* 2014. P. 38. P. 233–237. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.10.037>
  103. Ignatiev A.I., Klyukin D.A., Leontieva V.S., et al. Formation of luminescent centers in photo-thermo-refractive silicate glasses under the action of UV laser nanosecond pulses // *Opt. Mater. Exp.* 2015. V. 5. № 7. P. 1635–1646. <https://doi.org/10.1364/OME.5.001635>
  104. Игнатьев А.И., Игнатьев Д.А., Никоноров Н.В. и др. Влияние УФ лазерного излучения на поглощение и люминесценцию фототерморефрактивного стекла, содержащего ионы серебра // *Опт. и спектр.* 2015. Т. 119. № 2. P. 249–254. <https://doi.org/10.7868/S0030403415080097>
  - Ignatiev A.I., Ignatiev D.A., Nikonorov N.V., et al. The influence of UV laser radiation on the absorption and luminescence of photo-thermo-refractive glasses containing silver ions // *Opt. Spectrosc.* 2015. V. 119. № 2. P. 238–242. <https://doi.org/10.1134/S0030400X15080093>
  105. Клюкин Д.А., Сидоров А.И., Игнатьев А.И. и др. Формирование люминесцентных центров и нелинейных оптических эффектов в серебросодержащих стеклах при облучении фемтосекундными лазерными импульсами // *Опт. и спектр.* 2015. Т. 119. № 3. С. 464–468. <https://doi.org/10.7868/S0030403415090172>  
Klyukin D.A., Sidorov A.I., Ignatiev A.I., et al. Formation of luminescent centers and nonlinear optical effects in silver-containing glasses under femtosecond laser pulses // *Opt. Spectrosc.* 2015. V. 119. № 3. P. 456–459. <https://doi.org/10.1134/S0030400X15090143>
  106. Klyukin D.A., Dubrovin V.D., Pshenova A.S., et al. Formation of luminescent and non-luminescent silver nanoparticles in silicate glasses by near-infrared femtosecond laser pulses and subsequent thermal treatment: The role of halogenides // *Opt. Eng.* 2016. V. 55. № 6. P. 067101. <https://doi.org/10.1117/1.OE.55.6.067101>
  107. Klyukin D., Silvennoinen M., Svirko Y., et al. Fluorescent clusters in chloride photo-thermo-refractive glass by femtosecond laser bleaching of Ag nanoparticles // *Opt. Exp.* 2017. V. 25. P. 12944–12951. <https://doi.org/10.1364/OE.25.012944>
  108. Никоноров Н.В., Петров В.М. Голографические оптические компоненты на основе фоторефрактивных кристаллов и стекол: сравнительный анализ и перспективы развития // *Опт. и спектр.* 2021. Т. 129. № 4. С. 385–392. <https://doi.org/10.21883/OS.2021.04.50764.290-20>  
Nikonorov N.V., Petrov V.M. Holographic optical components based on photorefractive crystals and glasses: Comparative analysis and development prospects // *Opt. Spectrosc.* 2021. V. 129. № 4. P. 530–537. <https://doi.org/10.1134/S0030400X21040172>
  109. Ivanov S., Dubrovin V., Nikonorov N., et al. Origin of refractive index change in photo-thermo-refractive glass // *J. Non-Cryst. Solids*. 2019. V. 521. P. 119496. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119496>
  110. Efimov O.M., Glebov L.B., Papernov S., et al. Laser-induced damage of photo-thermo-refractive glasses for optical holographic element writing // *Laser-Induced Damage in Opt. Mater.* 1999. V. 3578. P. 564–575. <https://doi.org/10.1117/12.344406>
  111. Hofmann P., Amezcua-Correa R., Antonio-Lopez E., et al. Strong Bragg gratings in highly



- photosensitive photo-thermo-refractive-glass optical fiber // *IEEE Photonics Technol. Lett.* 2012. V. 25. № 1. P. 25–28. <https://doi.org/10.1109/LPT.2012.2227308>
112. Hofmann P., Amezcua-Correa R., Antonio-Lopez E., et al. Photo-thermo-refractive glass fibers // *Workshop on Specialty Optical Fibers and their Applications*. OSA. 2013. P. F1.2.
113. Nasser K., Ivanov S.A., Kharisova R.D., et al. A novel photo-thermo-refractive glass with chlorine instead of bromine for holographic application // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 18. P. 26750–26757. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.372>
114. Игнатъев А.И., Игнатъев Д.А., Никоноров Н.В. Фотодеструкция наночастиц серебра в фото-термо-рефрактивных стеклах // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2013. Т. 85. № 3. С. 158–159.  
Ignatiev A.I., Ignatiev D.A., Nikonorov N.V. Photodestruction of silver nanoparticles in photo-thermo-refractive glasses [in Russian] // *Sci. Tech. J. Inf. Technol. Mech. Opt.* 2013. V. 85. № 3. P. 158–159.
115. Игнатъев Д.А., Игнатъев А.И., Никоноров Н.В. и др. Обратимая фотодеструкция наночастиц серебра в фото-термо-рефрактивных стеклах // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2014. Т. 89. № 1. С. 206.  
Ignatiev D.A., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., et al. Reversible photodestruction of silver nanoparticles in photo-thermo-refractive glasses [in Russian] // *Sci. Tech. J. Inf. Technol. Mech. Opt.* 2014. V. 89. № 1. P. 206.
116. Игнатъев Д.А., Игнатъев А.И., Никоноров Н.В. и др. Взаимодействие фемтосекундного лазерного излучения с наночастицами серебра в фототермо-рефрактивном стекле // *Оптический журнал*. 2015. Т. 82. № 11. С. 24–29.  
Ignatiev D.A., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., et al. Interaction of femtosecond laser radiation with silver nanoparticles in photo-thermo-refractive glasses // *J. Opt. Technol.* 2015. V. 82. № 11. P. 734–737. <https://doi.org/10.1364/JOT.82.000734>
117. Ignatiev A., Ignatiev D., Klyukin D., et al. Influence of 532 and 355 nm nanosecond laser pulses on photodestruction of silver nanoparticles in photo-thermo-refractive glasses // *2016 4th Internat. Conf. Photonics, Optics and Laser Technology (PHOTOPTICS)*. Rome, Italy. 27–29 February 2016. P. 243–247.
118. Klyukin D., Ivanov S., Krykova V., et al. Thermal stability of volume Bragg gratings in chloride photo-thermo-refractive glass after femtosecond laser bleaching // *Opt. Lett.* 2018. V. 43. № 5. P. 1083–1086. <https://doi.org/10.1364/OL.43.001083>
119. Shirshnev P.S., Alvarez R.A., Glebov L.B. Long-wavelength optical absorption edge of photo-thermo-refractive glass // *Opt. Mater. Exp.* 2021. V. 11. № 9. P. 2883–2891. <https://doi.org/10.1364/OME.427974>
120. Kompan F., Venus G., Glebova L., et al. Photo-thermo-refractive glass with sensitivity to visible and near IR radiation // *Opt. Mater. Exp.* 2016. V. 6. № 12. P. 3881–3891. <https://doi.org/10.1364/OME.6.003881>
121. Kompan F., Divliansky I., Smirnov V., et al. Complex holographic elements in photo-thermo-refractive glass for the visible spectral region // *Components and Packaging for Laser Systems III*. San Francisco, California, United States. 2017. V. 10085. P. 175–185. <https://doi.org/10.1117/12.2252766>
122. Kompan F.M. Holographic optical elements for visible light applications in photo-thermo-refractive glass // *PhD thesis*. UCF, Orlando, Florida, USA. 2019. 201 p.
123. Chen X., Xia Z. Synthesis and color-tunable luminescence of  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  codoped  $\text{Sr}_6\text{YSc}(\text{BO}_3)_6$  phosphor // *J. Sol. State Lighting*. 2014. V. 1. № 1. P. 1–10. <https://doi.org/10.1186/2196-1107-1-4>
124. Zhang Y., Li D., Pun E.Y.B., et al. Cerium and terbium ions doped strontium aluminosilicate polycrystalline phosphors // *J. Lumin.* 2017. V. 187. P. 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.02.065>
125. Borsella E., Battaglin G., Garcia M.A., et al. Structural incorporation of silver in soda-lime glass by the ion-exchange process: A photoluminescence spectroscopy study // *Appl. Phys. A-Mater.* 2000. V. 71. № 2. P. 125–132. <https://doi.org/10.1007/PL00021106>
126. Sgibnev Y.M., Nikonorov N.V., Vasilev V.N., et al. Optical gradient waveguides in photo-thermo-refractive glass formed by ion exchange method // *J. Lightwave Technol.* 2015. V. 33. № 17. P. 3730–3735. <https://doi.org/10.1109/JLT.2015.2456239>
127. Sgibnev E.M., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., et al. Effects of silver ion exchange and subsequent treatments on the UV–VIS spectra of silicate glasses. I. Undoped,  $\text{CeO}_2$ -doped, and  $(\text{CeO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3)$ -codoped photo-thermo-refractive matrix glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2013. V. 378. P. 213–226. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2013.07.010>
128. Ramaswamy R.V., Srivastava R. Ion-exchanged glass waveguides: A review // *J. Lightwave Technol.* 1988. V. 6. № 6. P. 984–1000. <https://doi.org/10.1109/50.4090>
129. Никоноров Н.В., Петровский Г.Т. Стекла для ионного обмена в интегральной оптике:



- современное состояние и тенденции дальнейшего развития (обзор) // Физика и химия стекла. 1999. Т. 25. № 1. С. 16–55.
- Nikonorov N.V., Petrovskii G.T. Ion-exchanged glasses in integrated optics: The current state of research and prospects (a review) // Glass Physics and Chemistry. 1999. V. 25. № 1. P. 16–55.
130. Najafi S.I. Introduction to glass integrated optics. Boston: Artech House, 1992. 170 p.
131. Сгибнев Е. Оптические и спектральные свойства серебряных ионообменных слоев фото-термо-рефрактивных стекол // Дисс. канд. физ.-мат. наук. Университет ИТМО, Санкт-Петербург. 2017. 175 с.
- Sgibnev E. Optical and spectral properties of silver ion-exchange layers of photo-thermo-refractive glasses [in Russian] // PhD thesis. ITMO University, St. Petersburg. 2017. 175 p.
132. Никоноров Н.В. Влияние ионообменной обработки на физико-химические свойства поверхности стекол и волноводов // Физика и химия стекла. 1999. Т. 25. № 3. С. 271–308.
- Nikonorov N.V. Effect of ion exchange on the physicochemical properties of glasses and surface waveguides // Glass Physics and Chemistry. 1999. V. 25. № 3. P. 271–308.
133. Gy R. Ion exchange for glass strengthening // Mater. Sci. Eng. B-Adv. 2008. V. 149. № 2. P. 159–165. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.11.029>
134. Sgibnev Y.M., Nikonorov N.V., Ignatiev A.I. Luminescence of silver clusters in ion-exchanged cerium-doped photo-thermo-refractive glasses // J. Lumin. 2016. V. 176. P. 292–297. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.04.001>
135. Сгибнев Е.М., Никоноров Н.В., Игнатьев А.И. и др. Люминесцентные свойства кластеров серебра, сформированных методом ионного обмена в фото-термо-рефрактивном стекле // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2016. Т. 16. № 6. С. 1031–1037.
- Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Ignatiev D.A., et al. Luminescent properties of silver clusters formed by ion exchange in photo-thermo-refractive glass [in Russian] // Sci. Tech. J. Inf. Technol. Mech. Opt. 2016. V. 16. № 6. P. 1031–1037.
136. Сгибнев Е.М., Никоноров Н.В., Игнатьев А.И. и др. Спектрально-люминесцентные свойства серебряных молекулярных кластеров и наночастиц, сформированных ионным обменом в фото-термо-рефрактивном стекле с сурьмой // Опт. и спектр. 2017. Т. 122. № 1. С. 146–152. <https://doi.org/10.7868/S0030403417010287>
- Sgibnev Y.M., Nikonorov N.V., Ignatiev A.I., et al. Spectral-luminescent properties of silver molecular clusters and nanoparticles formed by ion exchange in photo-thermo-refractive glasses with antimony // Opt. Spectrosc. 2017. V. 122. № 1. P. 133–138. <https://doi.org/10.1134/S0030400X1701026X>
137. Sgibnev Y.M., Nikonorov N.V., Ignatiev A.I. High efficient luminescence of silver clusters in ion-exchanged antimony-doped photo-thermo-refractive glasses: Influence of antimony content and heat treatment parameters // J. Lumin. 2017. V. 188. P. 172–179. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.04.028>
138. Marasanov D.V., Mironov L.Y., Sgibnev Y.M., et al. Luminescence and energy transfer mechanisms in photo-thermo-refractive glasses co-doped with silver molecular clusters and  $\text{Eu}^{3+}$  // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. № 40. P. 23342–23350. <https://doi.org/10.1039/D0CP02786C>
139. Sgibnev Y., Asamoah B., Nikonorov N.V., et al. Tunable photoluminescence of silver molecular clusters formed in  $\text{Na}^+\text{-Ag}^+$  ion-exchanged antimony-doped photo-thermo-refractive glass matrix // J. Lumin. 2020. V. 226. P. 117411. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117411>
140. Sgibnev Y., Nikonorov N., Ignatiev A. Governing functionality of silver ion-exchanged photo-thermo-refractive glass matrix by small additives // Appl. Sci. 2021. V. 11. № 9. P. 3891. <https://doi.org/10.3390/app11093891>
141. Востоков А.В., Игнатьев А.И., Никоноров Н.В. и др. Влияние электронного облучения на формирование нанокластеров серебра в фототермо-рефрактивных стеклах // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. № 17. С. 58–62.
- Vostokov A.V., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., et al. Effect of electron irradiation on the formation of silver nanoclusters in photo-thermo-refractive glasses // Technical Physics Letters. 2009. V. 35. № 17. P. 58–62.
142. Podsvirov O.A., Ignatiev A.I., Nashchekin A.V., et al. Modification of Ag containing photo-thermo-refractive glasses induced by electron-beam irradiation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2010. V. 268. P. 3103–3106. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.05.061>
143. Востоков А.В., Верзин И.А., Игнатьев А.И. и др. Сравнение кинетик формирования серебряных наночастиц в фото-термо-рефрактивном стекле после ультрафиолетового и электронного облучения // Опт. и спектр. 2010. Т. 109. № 3. С. 458–463.
- Vostokov A.V., Verzin I.A., Ignatiev A.I., et al. Comparison of the kinetics of the formation of silver nanoparticles in photo-thermo-refractive glass after ultraviolet and electron irradiation // Opt. Spectrosc. 2010. V. 109. № 3. P. 366–371. <https://doi.org/10.1134/S0030400X10090092>

144. Stookey S.D. Chemical machining of photo-sensitive glass // *Ind. Eng. Chem.* 1953. V. 45. № 1. P. 115–118.
145. Abgrall P., Gue A.M. Lab-on-chip technologies: Making a microfluidic network and coupling it into a complete microsystem — a review // *J. Micromech. Microeng.* 2007. V. 17. № 5. P. R15. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/17/5/R01>
146. Kösters M., Hsieh H.-T., Psaltis D., et al. Holography in commercially available photoetchable glasses // *Appl. Opt.* 2005. V. 44. № 17. P. 3399–3402. <https://doi.org/10.1364/AO.44.003399>
147. Игнатьев А.И., Никоноров Н.В., Сорокина М.Г. Кинетика химического травления фото-термо-рефрактивного стекла и наностеклокерамики на его основе // Научно-технический вестник Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики. 2011. Т. 73. № 3. С. 29–33. Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Sorokina M.G. Kinetics of chemical etching of photo-thermo-refractive glass and nanoglass-ceramics based on it [in Russian] // *Scientific and technical bulletin of the St. Petersburg State University of Information Technologies, Mechanics and Optics.* 2011. V. 73. № 3. P. 29–33.
148. Sgibnev Y., Nikonorov N., Ignatiev A., et al. Photostructurable photo-thermo-refractive glass // *Opt. Exp.* 2016. V. 24. № 5. P. 4563–4572. <https://doi.org/10.1364/OE.24.004563>
149. Kogelnik H., Shank C.V. Stimulated emission in a periodic structure // *Appl. Phys. Lett.* 1971. V. 18. № 4. P. 152–154. <https://doi.org/10.1063/1.1653605>
150. Nakamura M., Yariv A., Yen H.W., et al. Optically pumped GaAs surface laser with corrugation feedback // *Appl. Phys. Lett.* 1973. V. 22. № 10. P. 515–516. <https://doi.org/10.1063/1.1654490>
151. Чухарев А.В. Спектрально-люминесцентные свойства эрбиевых фототерморефрактивных стекол для интегрально-оптических усилителей и лазеров // Дисс. канд. физ.-мат. наук. Университет ИТМО, Санкт-Петербург. 2001. 148 с. Chukharev A.V. Spectral and luminescent properties of erbium photo-thermo-refractive glasses for integrated optical amplifiers and lasers [in Russian] // PhD thesis. ITMO University, St. Petersburg. 2001. 148 p.
152. Асеев В.А., Никоноров Н.В. Спектрально-люминесцентные свойства фототерморефрактивных наностеклокерамик, легированных ионами итербия и эрбия // *Оптический журнал.* 2008. Т. 75. № 10. С. 81–88. Aseev V.A., Nikonorov N.V. Spectral-luminescent properties of photo-thermo-refractive nanoglass-ceramics doped with ytterbium and erbium ions // *J. Opt. Technol.* 2008. V. 75. № 10. P. 676–681. <https://doi.org/10.1364/JOT.75.000676>
153. Nikonorov N., Aseev V. Holographic optical elements and devices based on polyfunctional photo-thermo-refractive glass // 2009 Internat. Conf. Optical Instruments and Technology: Optical Systems and Modern Optoelectronic Instruments. Shanghai, China. 2009. V. 7506. P. 181–189. <https://doi.org/10.1117/12.838459>
154. Aseev V.A., Nikonorov N.V., Przhnevskii A.K. Photo-thermo-refractive nanoglassceramics doped with ytterbium and erbium ions for microchip laser // 14th Internat. Conf. Laser Optics. St. Petersburg, Russia. 2010. P. 38.
155. Nikonorov N., Aseev V., Ignatiev A., et al. New polyfunctional photo-thermo-refractive glasses for photonics applications // Technical Digest of 7th Internat. Conf. Optics-photonics Design & Fabrication. 2010. V. 10. P. 209–210.
156. Асеев В.А. Спектрально-люминесцентные свойства лазерных высококонцентрированных иттербий-эрбиевых стекол и наноструктурированных стеклокерамик // Дисс. канд. физ.-мат. наук. Университет ИТМО, Санкт-Петербург. 2011. 195 с. Aseev V.A. Spectral-luminescent properties of laser highly concentrated ytterbium-erbium glasses and nanostructured glass-ceramics [in Russian] // PhD thesis. ITMO University, St. Petersburg. 2011. 195 p.
157. Glebova L., Lumeau J., Glebov L.B. Photo-thermo-refractive glass co-doped with Nd<sup>3+</sup> as a new laser medium // *Opt. Mater.* 2011. V. 33. № 12. P. 1970–1974. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.03.044>
158. Sato Y., Taira T., Smirnov V., et al. Continuous-wave diode-pumped laser action of Nd<sup>3+</sup>-doped photo-thermo-refractive glass // *Opt. Lett.* 2011. V. 36. № 12. P. 2257–2259. <https://doi.org/10.1364/OL.36.002257>
159. Rysanyanskiy A., Vorobiev N., Smirnov V., et al. DBR and DFB lasers in neodymium-and ytterbium-doped photo-thermo-refractive glasses // *Opt. Lett.* 2014. V. 39. № 7. P. 2156–2159. <https://doi.org/10.1364/OL.39.002156>
160. Ivanov S.A., Aseev V.A. Resonator free Er-Yb laser based on photo-thermo-refractive (PTR) glass // *Proc. SPIE.* 2014. V. 8959. P. 89591E. <https://doi.org/10.1117/12.2037660>
161. Иванов С.А. Лазерные и оптические свойства фото-термо-рефрактивных стекол, активированных редкоземельными ионами // Дисс. канд. физ.-мат. наук. Университет ИТМО, Санкт-Петербург. 2017. 143 с. Ivanov S.A. Laser and optical properties of photo-thermo-refractive glasses activated by

- rare-earth ions [in Russian] // PhD thesis. ITMO University, St. Petersburg. 2017. 143 p.
162. Nikonorov N., Ivanov S.A., Kozlova D.A., et al. Effect of rare-earth-dopants on Bragg gratings recording in PTR glasses // *Proc. SPIE*. 2017. V. 10233. P. 102330P. <https://doi.org/10.1117/12.2265716>
  163. Nikonorov N.V., Ivanov S., Kozlova D., et al. Rare earth doped photo-thermo-refractive glasses for monolithic integration of lasers and volume Bragg gratings // *Proc. SPIE*. 2019. V. 11030. P. 102–109. <https://doi.org/10.1117/12.2523013>
  164. Никоноров Н.В., Иванов С.А., Нассер Х. и др. Голографические и лазерные свойства фото-терморефрактивных стекол, активированных редкоземельными ионами // Тез. докл. XVI междунар. конф. по голографии и прикладным оптическим технологиям конференции — HOLOEXPO-2019. Санкт-Петербург, Россия. 2019.  
Nikonorov N.V., Ivanov S.A., Nasser K., et al. Holographic and laser properties of photo-thermo-refractive glasses activated by rare-earth ions [in Russian] // XVI Internat. Conf. on Holography and Applied Optical Technologies — HOLOEXPO-2019. (Abstracts of reports). St. Petersburg, Russia. 2019. P. 60–63.
  165. Nasser K., Aseev V., Ivanov S., et al. Optical, spectroscopic properties and Judd–Ofelt analysis of Nd<sup>3+</sup>-doped photo-thermo-refractive glass // *J. Lumin.* 2019. V. 213. P. 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.05.022>
  166. Нассер Х., Асеев В.А., Игнатъев А.И. и др. Спектрально-люминесцентные свойства эрбия в бромидно-фторидных фото-терморефрактивных стеклах // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2020. Т. 20. № 4. С. 520–524.  
Nasser K., Aseev V., Ignatiev A., et al. Erbium spectral-luminescent characteristics in bromide-fluoride photo-thermo-refractive glasses [in Russian] // *Sci. Tech. J. Inf. Technol. Mech. Opt.* 2020. V. 20. № 4. P. 520–524. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2020-20-4-520-524>
  167. Nasser K., Aseev V., Ivanov S., et al. Spectroscopic and laser properties of erbium and ytterbium co-doped photo-thermo-refractive glass // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 16. P. 26282–26288. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.271>
  168. Nasser K., Aseev V.A., Ivanov S.A., et al. Comprehensive study of spectroscopic and holographic properties of the chlorine-containing photo-thermo-refractive glass doped with neodymium ions // *Opt. Mater.* 2022. V. 134. P. 113108. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113108>
  169. Нассер Х., Никоноров Н.В., Игнатъев А.И. и др. Влияние редкоземельных ионов на голографические свойства хлорсодержащего фото-терморефрактивного стекла // Тез. докл. XIX междунар. конф. по голографии и прикладным оптическим технологиям HOLOEXPO-2022 Наука и практика. Санкт-Петербург, Россия. 2022. С. 316–321.  
Nasser K., Nikonorov N.V., Ignatiev A.I., et al. Influence of rare earth ions on holographic properties of chlorine-containing photo-thermo-refractive glass [in Russian] // XIX Internat. Conf. on Holography and Applied Optical Technologies — HOLOEXPO-2022 Science and Practice. (Abstracts of reports). St. Petersburg, Russia. 2022. P. 316–321.
  170. Efimov O.M., Glebov L.B., Glebova L.N., et al. Process for production of high efficiency volume diffractive elements in photo-thermo-refractive glass // US Patent № 6586141. 2003.
  171. Efimov O.M., Glebov L.B., Smirnov V.I. High efficiency volume diffractive elements in photo-thermo-refractive glass // US Patent № 6673497. 2004.
  172. Electronic resource URL: [www.OptiGrate.com/](http://www.OptiGrate.com/)
  173. Venus G.B., Sevia A., Smirnov V.I., et al. High-brightness narrow-line laser diode source with volume Bragg-grating feedback // High-power diode laser technology and applications. San Jose, California, United States / *Proc. SPIE*. March 2005. V. 5711. P. 166–176. <https://doi.org/10.1117/12.590425>
  174. Glebov L.B. High brightness laser design based on volume Bragg gratings // Laser source and system technology for defense and security II. Orlando (Kissimmee), Florida, United States / *Proc. SPIE*. May 2006. V. 6216. P. 6216-01–2. <https://doi.org/10.1117/12.667196>
  175. Venus G., Glebov L., Rotar V., et al. Volume Bragg semiconductor lasers with near diffraction limited divergence // Laser source and system technology for defense and security II. Orlando (Kissimmee), Florida, United States / *Proc. SPIE*. May 2006. V. 6216. P. 6216-12–18. <https://doi.org/10.1117/12.666193>
  176. Chung T.Y., Rapaport A., Smirnov V., et al. Solid-state laser spectral narrowing using a volumetric photo-thermo-refractive Bragg grating cavity mirror // *Opt. Lett.* 2006. V. 31. № 2. P. 229–231. <https://doi.org/10.1364/OL.31.000229>
  177. Ciapurin I., Smirnov V., Glebov L. High-density spectral beam combining by thick PTR Bragg gratings // Solid state and diode lasers. Technical review. Albuquerque, New Mexico, United States / *Proc. SPIE*. 2004. P. 116–124.
  178. Andrusyak O., Smirnov V., Venus G., et al. Spectral combining and coherent coupling of lasers by volume Bragg gratings // *IEEE J.*



- Sel. Top. Quant. 2009. V. 15. № 2. P. 344–353. <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2009.2012438>
179. Andrusyak O. Dense spectral beam combining with volume Bragg gratings in photo-thermo-refractive glass // PhD thesis. 2009. UCF, Orlando. 168 p.
180. Andrusyak O., Smirnov V., Venus G. Applications of volume Bragg gratings for spectral control and beam combining of high power fiber lasers // Fiber lasers VI: Technology, systems, and applications. San Jose, California, United States / Proc. SPIE. 2009. V. 7195. P. 393–403. <https://doi.org/10.1117/12.813402>
181. Ott D., Divliansky I., Anderson B., et al. Scaling the spectral beam combining channels in a multiplexed volume Bragg grating // Opt. Exp. 2013. V. 21. № 24. P. 29620–29627. <https://doi.org/10.1364/OE.21.029620>
182. Chang G., Rever M., Smirnov V., et al. Femtosecond Yb-fiber chirped-pulse amplification system based on chirped-volume Bragg gratings // Opt. Lett. 2009. V. 34. № 19. P. 2952–2954. <https://doi.org/10.1364/OL.34.002952>
183. Ivanov S.A., Nikonov N.V., Ignatiev A.I., et al. Narrowing of the emission spectra of high-power laser diodes with a volume Bragg grating recorded in photo-thermo-refractive glass // Semiconductors. 2016. V. 50. № 6. P. 819–823. <https://doi.org/10.1134/S1063782616060087>
184. Angervaks A.E., Ivanov S.A., Klimentev S.I., et al. Chirped volume Bragg grating recording in photo-thermo-refractive glass // J. Phys.: Conf. Series. 2018. V. 1062. № 1. P. 012017. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1062/1/012017>
185. Ivanov S.A., Angervaks A.E., Doan V., et al. Holographic prism based on photo-thermo-refractive glass // Proc. SPIE. 2017. V. 10329. P. 103292Z. <https://doi.org/10.1134/S0030400X17120025>
186. Ангервакс А.Е., Гороховский К.С., Грановский В.А. и др. Голографическая призма на фото-термо-рефрактивном стекле: требования и возможности // Опт. и спектр. 2017. Т. 123. № 6. С. 963–969. <https://doi.org/10.7868/S0030403417120030>
- Angervaks A.E., Gorokhovskii K.S., Granovskii V.A., et al. Holographic prism made from photo-thermo-refractive glass: Requirements and possibilities // Opt. Spectrosc. 2017. V. 123. № 6. P. 970–976. <https://doi.org/10.1134/S0030400X17120025>
187. Доан Ван Бак, Иванов С.А., Окунь Р.А. и др. Анализ ошибок записи и чтения голографической призмы на фото-термо-рефрактивном стекле // Опт. и спектр. 2018. Т. 124. № 6. С. 850–855. <https://doi.org/10.21883/OS.2018.06.46091.37-18>
- Doan V.B., Ivanov S.A., Okun R.A., et al. Analysis of errors in recording and reading of a holographic prism on photo-thermo-refractive glass // Opt. Spectrosc. 2018. V. 124. № 6. P. 895–900. <https://doi.org/10.1134/S0030400X18060231>
188. Angervaks A.E., Gorokhovskii K.S., Granovskii V.A., et al. Holographic prism based on photo-thermo-refractive glass: New facilities for metrological application // Proceedings. Optical Fabrication, Testing, and Metrology VI. Frankfurt, Germany. 2018. V. 10692. P. 58–65. <https://doi.org/10.1117/12.2312436>
189. Доан Ван Бак. Оптическая малогабаритная мера плоского угла на основе мультиплексных голографических брэгговских решеток в фото-термо-рефрактивном стекле для систем углового позиционирования // дисс. канд. техн. наук. Университет ИТМО, Санкт-Петербург. 2018. 109 с.
- Doan Van Bak. Optical compact flat angle measure based on multiplex holographic Bragg gratings in photo-thermo-refractive glass for angular positioning systems [in Russian] // PhD thesis. ITMO University. St. Petersburg. 2018. 109 p.
190. Ivanov S.A., Angervaks A.E., Shcheulin A.S. Application of photo-thermo-refractive glass as a holographic medium for holographic collimator gun sights // Proc. SPIE. 2014. V. 9131. P. 91311B. <https://doi.org/10.1117/12.2052160>
191. Иванов С.А., Ангервакс А.Е., Щеулин А.С. и др. Запись голографических меток для телескопических систем в фототерморефрактивном стекле // Опт. и спектр. 2014. Т. 117. № 6. С. 999. <https://doi.org/10.7868/S0030403414120113>
- Ivanov S.A., Angervaks A.E., Shcheulin A.S., et al. Recording holographic marks for telescopic systems in photo-thermo-refractive glass // Opt. Spectrosc. 2014. V. 117. № 6. P. 971–976. <https://doi.org/10.1134/S0030400X1412011X>
192. Мусихина Е.С., Иванов С.А. Осевое мультиплексирование объемных Брэгговских решеток с общим углом Брэгга в фото-термо-рефрактивном стекле // Тез. докл. XIX междунар. конф. по голографии и прикладным оптическим технологиям — HOLOEXPO-2022 Наука и практика. Санкт-Петербург, Россия. 2022. С. 138–141.
- Musikhina E.S., Ivanov S.A. Axial multiplexing of volume Bragg gratings with a common Bragg angle in photo-thermo-refractive glass [in Russian] // XIX Internat. Conf. on Holography and Applied Optical Technologies — HOLOEXPO-2022 Science and Practice. (Abstracts of reports). St. Petersburg, Russia. 2022. P. 138–141.



193. Odínokov S., Shishova M., Markin V., et al. Augmented reality display based on photo-thermo-refractive glass planar waveguide // Opt. Exp. 2020. V. 28. № 12. P. 17581–17594. <https://doi.org/10.1364/OE.395273>
194. Иванов С.А., Мусихина Е.С., Никоноров Н.В. Световодный оптический комбинер на фото-термо-рефрактивном стекле с брэгговскими решетками для наплемных дисплеев // Тез. докл. XIX междунар. конф. по голографии и прикладным оптическим

технологиям — HOLOEXPO-2022 Наука и практика. Санкт-Петербург, Россия. 2022. С. 165–167.

Ivanov S.A., Musikhina E.S., Nikonorov N.V. Light-guide optical combiner on photo-thermo-refractive glass with Bragg gratings for helmet-mounted displays [in Russian] // XIX Internat. Conf. on Holography and Applied Optical Technologies — HOLOEXPO-2022 Science and Practice. (Abstracts of reports). St. Petersburg, Russia. 2022. P. 165–167.

## АВТОРЫ

**Николай Валентинович Никоноров** — доктор физико-математических наук, профессор, ведущий профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 190171, Россия; Scopus ID: 7003772604; <https://orcid.org/0000-0002-1341-067X>; [nikonorov@oi.ifmo.ru](mailto:nikonorov@oi.ifmo.ru)

**Сергей Александрович Иванов** — кандидат физико-математических наук, ведущий инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 190171, Россия; Scopus ID: 56453860700; <https://orcid.org/0000-0002-4051-8803>; [ykkapoh@gmail.com](mailto:ykkapoh@gmail.com)

**Екатерина Сергеевна Мусихина** — студент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 190171, Россия; Scopus ID: 57216907933; <https://orcid.org/0000-0001-9970-7126>; [katareb@bk.ru](mailto:katareb@bk.ru)

## AUTHORS

**Nikolai V. Nikonorov** — Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Lead Professor, ITMO University, St. Petersburg, 190171, Russia; Scopus ID: 7003772604; <https://orcid.org/0000-0002-1341-067X>; [nikonorov@oi.ifmo.ru](mailto:nikonorov@oi.ifmo.ru)

**Sergei A. Ivanov** — PhD, Leading Engineer, ITMO University, St. Petersburg, 190171, Russia; Scopus ID: 56453860700; <https://orcid.org/0000-0002-4051-8803>; [ykkapoh@gmail.com](mailto:ykkapoh@gmail.com)

**Ekaterina S. Musikhina** — Student, ITMO University, St. Petersburg, 190171, Russia; Scopus ID: 57216907933; <https://orcid.org/0000-0001-9970-7126>; [katareb@bk.ru](mailto:katareb@bk.ru)

Статья поступила в редакцию 30.11.2022  
Одобрена после рецензирования 20.01.2023  
Принята к печати 26.01.2023

The article was submitted to the editorial office 30.11.2022  
Approved after review 20.01.2023  
Accepted for publication 26.01.2023