

---

---

# ЛАЗЕРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

---

---

УДК 536.42; 539.213.27

В. П. ВЕЙКО, Э. И. АГЕЕВ, А. В. КОЛОБОВ, ДЖ. ТОМИНАГА

## ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННАЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Проанализированы экспериментальные и качественные теоретические результаты исследований фундаментальных фотохимических и фотофизических процессов, протекающих при лазерном воздействии на силикатные стекла и стеклокерамики, с одной стороны, и на халькогенидные стекла — сплавы для памяти на фазовых переходах — с другой. В рассматриваемых средах лазерное излучение может локально изменять свойства материала, в частности, пропускание в видимом и ИК спектральных диапазонах или химическую растворимость. В некоторых случаях эти процессы могут быть обратимы как за счет теплового воздействия, так и за счет выбора подходящих параметров повторного лазерного облучения.

*Ключевые слова:* силикатные стекла, халькогенидные стекла, структурно-фазовая модификация, лазерное воздействие.

**Введение.** В настоящее время материалы с фазовыми переходами представляются весьма привлекательным и перспективным объектом исследований. Этот интерес нашел свое отражение в работах различных научных групп: А. Колобова (A. Kolobov) [1], К. Суджиока (K. Sugioka) [2—7], Г. Хельваджан (H. Helvajian) [7, 8] и В. Вейко (V. Veiko) [9—11]. Приведенные в этих пионерских работах результаты использования таких материалов в оптической памяти, при конструировании наноспутников, микрофлюидных устройств и элементов фотоники позволяют предсказать им хорошее будущее. Выявленные физические закономерности структурно-фазовых изменений (СФИ) принципиально могут быть использованы при создании локально измененных областей в большинстве известных стекол, что открывает, по существу, новую область „лазерного материаловедения“. Новый этап в фотонике можно сравнить с переходом, который произошел в 1950-х гг. в электронике, к одновременному созданию на одной полке новых материалов и элементов (микроэлектроника) вместо отдельных элементов и их соединению в модули (микромодули). В микрофотонике таким универсальным элементом может выступать обратимый аморфно-кристаллический переход (А—К, К—А, А—К—А или К—А—К), свойствами которого (размерами, глубиной залегания, временем переключения и т.п.) можно будет управлять с помощью света (лазерного пучка). Столь радикальных изменений благодаря этим новым материалам и методам можно ожидать в микрофлюидике, микросистемотехнике (MEMS, MOEMS) и других областях приборостроения. В ближайшее время можно ожидать взрывного развития знаний и приложений в этой области, поэтому авторы посчитали своевременным и целесообразным подготовить настоящий обзор, чтобы привлечь внимание специалистов к таким исследованиям.

Можно выделить две большие группы стеклообразных материалов с фазовыми переходами — халькогенидные стекла (полупроводники) и силикатные стекла и стеклокерамики (диэлектрики), тип матрицы которых определяет свойства материала, в том числе оптические, что особенно важно при использовании лазерно-индуцированных фазовых переходов в них в различных приложениях. К стеклообразным материалам с фазовыми переходами, рассмотренным в настоящем обзоре, относится группа материалов, структурно-фазовые изменения в которых происходят при воздействии лазерного излучения.

Нематические жидкие кристаллы, в которых под действием света происходят типичные СФИ, приводящие к изменению структуры и свойств вещества, не рассматриваются здесь, поскольку им уделено достаточно внимания не только в статьях, но и в монографиях [12—16]. Итак, рассматриваемым нами стеклообразным материалам свойственны два различных состояния — аморфное и (поли)кристаллическое, которые могут переходить друг в друга, приобретая новые физико-химические свойства: оптическую прозрачность, селективную растворимость и т.д.

Лазер используется для управления свойствами поверхности различных материалов, примером могут служить лазерная закалка железоуглеродистых сплавов (за исключением лазерного пиннинга, поскольку это операция квазиобъемная благодаря использованию проникающих ударных волн) [17]; лазерное окисление тонких пленок хрома, приводящее к селективной растворимости облученных и необлученных участков, широко используемое для изготовления дифракционных оптических элементов [18—20]; лазерный отжиг ионно-имплантированного кремния [21—23] и др.

Очевидно, что „включение третьего измерения“ может привести принципиально новые возможности в разработку технологий, в которых будут использоваться оптически прозрачные материалы, в первую очередь — стекла, благодаря хорошо изученным физико-химическим процессам, протекающим при обработке. Высокая прозрачность стекла препятствует внутриобъемной (трехмерной) модификации его свойств. Реализация этой идеи стала возможна с появлением фемто- и пикосекундных лазеров, для которых линейное поглощение излучения по-прежнему мало, однако стремительное возрастание плотности фотонов по мере фокусировки (приближения к фокусу) приводит к появлению нелинейностей высоких порядков (больше второго и третьего), что обеспечивает новые механизмы поглощения света (многофотонное поглощение, лавинная ионизация и др.) и управления свойствами стекла. В результате становится возможным переход от двумерной технологии обработки (создание поверхностных структур) к трехмерной (получение структур в объеме материала). Издано много работ, рассматривающих явления внутри различных стекол, фотополимеров и других перспективных материалов.

Получение трехмерных структур требует среды, прозрачной для используемой длины волны, а также того, чтобы взаимодействие между излучением и средой происходило только в области фокусировки. Существенным преимуществом такого рода обработки является высокая точность [24]. При облучении лазерными импульсами фемтосекундной длительности ( $\lambda = 800$  нм) фоточувствительных стекол могут быть получены различные устройства для использования в биотехнологии [25], микрооптике [7] и других областях. Также изучалось применение лазерных импульсов пикосекундной длительности [26, 27]. Исследования показали, что наносекундные УФ-лазеры могут применяться для модификации фоточувствительных стекол и создания различных „микроинструментов“, таких как газовые электронные умножители [28], зонды для атомно-силовой микроскопии [29, 30], мастер-шаблоны для полимерных поверхностей [31], чипы для разделения аминокислот капиллярным электрофорезом [32], химические микрореакторы [33, 34] и др.

Рассмотрим применение фотоиндуцированных эффектов в фоточувствительных силикатных стеклах и стеклокерамиках и в халькогенидных стеклах-сплавах с эффектом памяти на фазовых переходах.

### **Силикатные материалы с фазовым переходом**

*Фоточувствительные стеклокерамики и стекла.* Перспективность использования лазерного излучения для структурно-фазовой модификации материалов связана с тем, что данная технология позволяет локально изменять характеристики исходной среды, тем самым придавая ей необходимую функциональность. Лазерное излучение создает неравновесные, нестационарные и неоднородные физические поля в материале (электромагнитные, температурные, поля напряжений и т.д.), что может привести к локальному изменению изначально однородного материала (формированию новых фаз или изменению свойств существующих) [35].

Стеклокерамики (ситаллы) относятся к стеклокристаллическим (микро- или нанокристаллическим) материалам, получаемым путем направленной (катализируемой) кристаллизации стекол специальных составов. Ситаллы состоят из одной или нескольких кристаллических фаз, равномерно распределенных в стекловидной фазе.

Главная особенность ситаллов — тонкозернистая равномерная стеклокристаллическая структура, обеспечивающая сочетание высокой твердости и механической прочности с хорошими электроизоляционными свойствами, высокой температурой размягчения, термической и химической стойкостью.

Существует подкласс традиционных стеклокерамических материалов: фотоструктурируемые или фоточувствительные стекла (ФС). Первые ФС появились в конце 1940-х гг. [36]. В состав ФС входит фотосенсибилизатор — вещество, способствующее более полному протеканию фотохимических процессов, т.е. повышению фоточувствительности с образованием скрытого поверхностного изображения. В качестве фотосенсибилизаторов могут использоваться оксид цезия, одновалентное золото, сернистые соединения щелочных металлов и др., которые, поглощая УФ-излучение, осуществляют генерацию фотоэлектронов. В процессе термической обработки фотоэлектроны восстанавливают ионы металлов до атомов. Коэффициент диффузии атомов в решетке гораздо выше коэффициента для их ионов, что приводит к быстрому образованию кластеров металлических наночастиц, на которых затем происходит рост кристаллической фазы [8]. Несмотря на применение термической обработки, преобразование материала происходит строго на участках, подвергшихся предварительному облучению.

В фотоситаллах, изготовленных из ФС, получают непрозрачные белые или цветные трехмерные изображения. Различная растворимость кристаллической и прозрачной стекловидной фаз открывает возможности получения выпуклого изображения и производства из фотоситаллов технических изделий с сеткой прецизионно выполненных отверстий и полостей сложной формы. Посредством фотовозбуждения можно управлять физическими и химическими свойствами: оптическим пропусканием, микротвердостью материала и устойчивостью к химическому травлению.

Использование лазерных технологий обеспечивает гибкость и скорость производства, а также высокое пространственное разрешение элементов — их малых размеров наряду с возможностью интеграции [37—39]. Фоточувствительные стекла, такие как Фотуран (Schott Corporation of Mainz), представляют интерес для изготовления  $\mu$ TAS-систем, поскольку не требуют использования слоя фоторезиста для структурирования [40, 41].

Благодаря вышеперечисленным достоинствам стекла и стеклокерамики находят применение во многих областях, таких как аэрокосмическое приборостроение [42], оптика и фотоника [43], биология и биохимия [32], компьютерные технологии [44] и др.

Другим материалом, используемым для изготовления микрожидкостных каналов при лазерном воздействии, является кварцевое стекло [45—47]. Преимущество ФС по сравнению с кварцевым стеклом — возможность дополнительной термообработки для снижения

шероховатости поверхности создаваемых микроструктур [2]. Возможность прямого создания микроструктур в объеме материала при лазерном облучении, устойчивость к высоким температурам и коррозии, а также высокая оптическая прозрачность сделали Фотуран основным материалом для создания биоаналитических микросистем [6, 48].

*Физические основы лазерной обработки стеклокерамических материалов.* Оптические и другие свойства материала зависят от плотности мощности (максимальной температуры) в фокальной области. Изменение оптических свойств диэлектрика может происходить без механических повреждений за счет роста температуры, а также в результате фазового перехода. Например, переход кремния из кристаллического состояния в аморфное приводит к изменению показателя преломления. Не так давно внимание исследователей было сосредоточено на рассмотрении фотоиницируемых эффектов в халькогенидных материалах [1, 49—52]. К примеру, в халькогенидных стеклах протекают фотохимические процессы, приводящие к изменению структуры исходного материала. В результате изменяются ширина запрещенной зоны и показатель преломления. Поскольку этот фотоиницируемый процесс обратим, его можно использовать для чтения/записи в оптической памяти, а также для хранения данных.

Прозрачные диэлектрики обладают рядом характерных особенностей. Во-первых, они имеют большую ширину запрещенной зоны от 3 до 8,8 эВ (для сапфира, например), что и обеспечивает их прозрачность в видимой и ближней ИК-области спектра при низкой интенсивности лазерного воздействия. Поэтому чтобы вызвать изменения в материале под воздействием импульсов умеренной энергии в этой спектральной области, необходимо использовать лазерные источники, длина волны излучения которых лежит в области поглощения материала, либо с ультракороткими импульсами, чтобы получить сильный нелинейный отклик. В случае материалов с большой шириной запрещенной зоны излучение фемтосекундных лазеров может быть использовано для обеспечения локального поглощения фотонов внутри прозрачной среды, что позволяет проводить 3D-микрообработку. Размер областей, в которых происходят структурные изменения, может быть порядка фокального объема или даже меньше [53].

Второй особенностью диэлектриков является их относительно низкая теплопроводность, характеризуемая коэффициентом температуропроводности  $D \sim 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$  (для сравнения: значение данного коэффициента для металлов составляет единицы сантиметров квадратных в секунду). Поэтому области микронных размеров будут остывать за время  $\sim 10 \text{ мкс}$  ( $t \sim l^2/D \sim 10^{-5} \text{ с}$ , где  $l$  — размер области). Следовательно, эффект от воздействия нескольких последовательных лазерных импульсов, сфокусированных в одну точку диэлектрика, будет накапливаться, если время между импульсами меньше времени остывания. Таким образом, если энергии одиночного импульса недостаточно для возникновения каких-либо изменений в материале, модификация может быть получена при высокой частоте следования импульсов вследствие эффекта накопления энергии. Локальная температура за счет накопления энергии повышается до тех пор, пока не будет установлен баланс между „подводом“ энергии от лазерного излучения и отводом теплопроводностью, что обычно достигается после нескольких тысяч импульсов при частоте следования в диапазоне 10—100 МГц [54].

На рис. 1 представлен процесс повышения температуры при облучении  $n$  лазерными импульсами с частотой следования 10 кГц (1) и 10 МГц (2) [55].

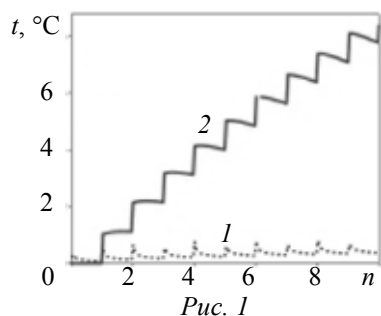


Рис. 1

Если объем области структурных изменений много меньше кубического микрометра, она может быть использована в качестве бита для 3D оптической памяти высокой плотности.

Несколько научных коллективов исследовали фотофизические процессы в ФС, экспонируемых лазерным излучением различной длительности импульса, а также возможные применения. Почти все исследования проводились на Фотурани; меньше данных имеется для стекла, изготавливаемого Ноуа (PEG 3). Облучение фоточувствительных материалов, содержащих  $\text{Ce}^{3+}$ , пик поглощения которого приходится на 314,5 нм (3,94 эВ, FWHM  $\sim 0,5$  эВ), проводилось наносекундными лазерными импульсами на длине волны 193 нм (6,42 эВ) [56], 248 нм (5,0 эВ) [57], 266 нм (4,66 эВ) [56], 355 нм (3,49 эВ) [57, 58] и фемтосекундными — на 775 нм (1,6 эВ) [7], 800 нм (1,55 эВ) [59] и 1027 нм (1,21 эВ) [60]. Из результатов работ следует, что либо длина волны света должна лежать в УФ-области поглощения церия (312 нм), либо при воздействии ультракоротких импульсов происходит многофотонное поглощение. Фотурани присущи оба свойства. В работе [7] было показано: для того чтобы стимулировать образование кристаллической фазы в Фотурани, облучение фемтосекундным лазером должно сопровождаться шестифотонным поглощением на длине волны 775 нм. В Aerospace Corporation проводились эксперименты с использованием наносекундных лазеров; было установлено, что для длин волн 266 и 355 нм пороговая экспозиция, необходимая для формирования стравливаемой кристаллической фазы, сильно зависит от плотности мощности [61], и эта зависимость имеет квадратичный характер [62].

На рис. 2 приведены спектры поглощения для образцов с-Фотурана (1, 3) и пс-Фотурана (2, 4) после облучения (а) и тепловой обработки при 500 °С (б). Плотность мощности лазерного излучения: 0,283 и 2,829 мВт/мкм<sup>2</sup> для  $\lambda = 266$  (1, 2) и  $\lambda = 355$  нм (3, 4) соответственно [63].

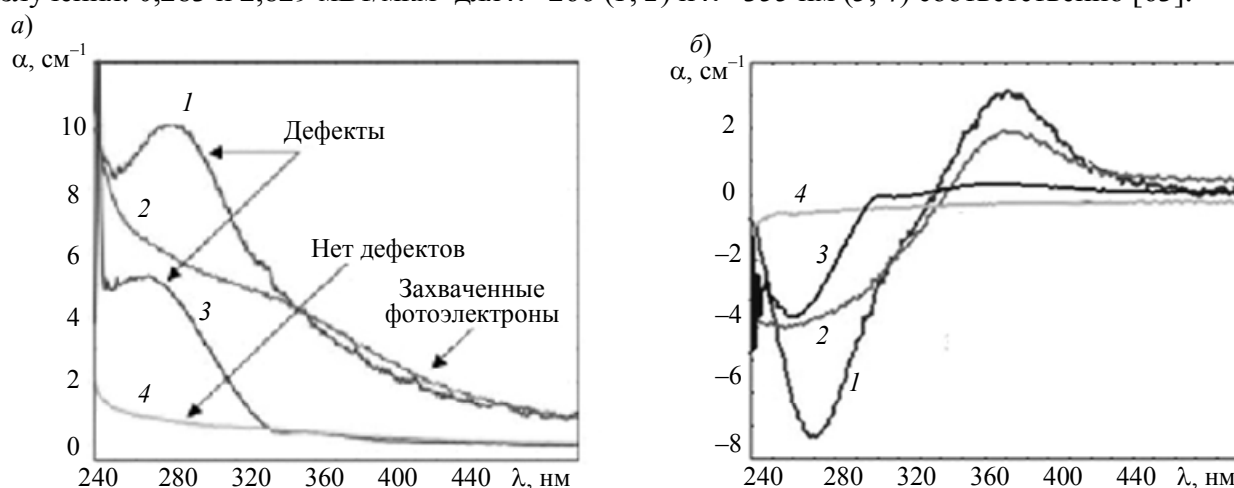


Рис. 2

Спектр оптического поглощения на рис. 2, соответствующий состоянию скрытого изображения (а) и формирования кластеров серебра (б), отражает влияние церия на примесные уровни (дефекты), возбуждаемые лазерным излучением. На основании этого было сделано предположение о незначительной роли церия как источника фотоэлектронов при облучении ФС на  $\lambda = 266$  нм (в качестве источника фотоэлектронов предполагаются другие примеси или основные элементы матрицы стекла) [63].

В работе [48] с использованием метода сканирующей электронной микроскопии была определена зависимость размеров областей кристаллизации, возникающих внутри ФС после облучения сфокусированными фемтосекундными лазерными импульсами и последующей температурной обработки, от плотности мощности излучения.

Фотоиницируемый процесс — формирование скрытого изображения и последующее „закрепление“ экспозиции (формирование постоянного изображения) — происходит в несколько стадий, которые хорошо изучены (см., например, [64]).

На рис. 3 приведена фотография Фотурана после облучения УФ-лазером и термической обработки, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ).

Показана дендритная структура кристаллов метасиликата лития [8]. Фаза метасиликата лития растворяется в разбавленной плавиковой кислоте (HF) [36], и после соответствующей термической обработки разница в скорости растворимости облученного и необлученного материала для некоторых фотоситаллов приближается к 50 [65]. Разницу в скорости травления можно объяснить тем, что кристаллиты метасиликата лития обладают меньшей устойчивостью к действию HF по сравнению с остаточной аморфной фазой — стеклом.

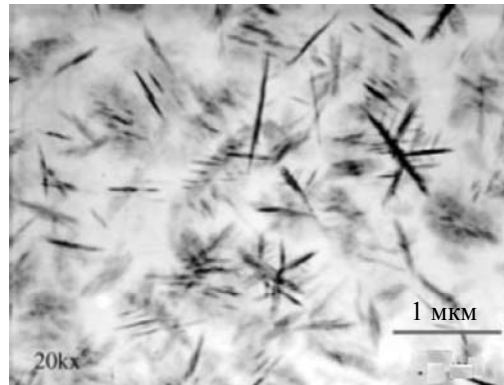


Рис. 3

При использовании различия в скорости травления исходного стекла и поликристаллического материала могут быть получены элементы с высоким пространственным разрешением. Технологические этапы обработки фотоситаллов включают в себя [66]:

1) экспонирование исходного материала мощной УФ-лампой с сильным излучением на длине волны 300—350 нм с использованием масок, позволяющих облучать только требуемые участки на поверхности стекла;

2) термическую обработку при особых температурных условиях;

3) химическое травление в разбавленной HF (5—10 масс. %).

Если термообработка происходит при температуре ниже температуры кристаллизации, показатель преломления материала изменяется за счет селективного осаждения наночастиц серебра в процессе фотохимической реакции. Теоретический предел пространственного разрешения определяется размерами этих наночастиц. В зависимости от концентрации в стекле серебросодержащей примеси и условий термообработки этот размер может быть порядка десятков или сотен нанометров.

Еще одним путем модификации фоточувствительных материалов, основанным на управляемом фазовом переходе в веществе, является использование излучения CO<sub>2</sub>-лазера на длине волны 10,6 мкм. Лазерно-индуцированная аморфизация (декристаллизация) стеклокерамик была исследована при помощи оптической пирометрии и видеосъемки в работе [10]. Были определены диапазоны значений плотности мощности излучения, необходимые для аморфизации типичных стеклокерамик. Например, для стеклокерамики СТ-50-1 (SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaO·MgO·TiO<sub>2</sub>) локальное (сфокусированное в пятно диаметром около 100 мкм) воздействие излучения CO<sub>2</sub>-лазера с плотностью мощности  $5 \cdot 10^5$  Вт/м<sup>2</sup> приводит к ее аморфизации. В этом режиме возникающая при высокой температуре структура „замораживается“ вследствие относительно большой скорости охлаждения (50—100 Кс<sup>-1</sup>), обеспечиваемой механизмом теплопроводности в стеклокерамиках. Последующее облучение с плотностью мощности  $10^5$  Вт/м<sup>2</sup> (и с меньшей скоростью нагревания и охлаждения) позволяет вызвать обратную кристаллизацию полученной аморфной фазы [67]. Характерные особенности этих процессов были изучены [11] и объяснены на основе положений термофизической кинетики и гипотезы о том, что аморфные материалы — это кристаллы, деформированные вакансиями.

Наконец, можно сказать, что при облучении в веществе возникают неоднородные и нестационарные распределения температуры, приводящие к фазовым переходам, которые могут

превратить изначально „пассивный“ материал в „креативный“. Тщательный выбор параметров процесса лазерной обработки, таких как длина волны, длительность импульса, фокусировка, пространственный и временной контроль плотности мощности излучения, позволяет создавать глубоко залегающие интегрированные нано- или микроустройства.

*Применения для создания многофункциональных устройств.* Лазерная микрообработка в настоящее время является одним из основных способов изготовления в стеклообразных материалах различных видов микроустройств и микросистем, в частности, прозрачных микрооптических компонентов на поверхности непрозрачных стеклокерамик и трехмерных структур в объеме ФС.

Лазер является удобным инструментом трехмерной микро- и нанообработки, так как позволяет осуществлять различные виды воздействия, которые можно разделить на два типа. Первый — удаление облученных лазером областей с помощью последующего травления, гравировки, абляции. Второй — модификация облученных областей (структурно-фазовая, термохимическая модификация и т.д.). Для указанных типов лазерная микрообработка по сравнению с механической обработкой, микрообработкой сфокусированным ионным лучом [68] и электронно-лучевой обработкой, обладает целым рядом преимуществ [69, 70]:

— возможность обработки различных видов материалов, начиная с мягких, таких как полимеры и биоткани, до твердых, таких как стекло и даже алмаз;

— более высокая скорость обработки, возможность внутренней модификации и микрообработки прозрачных материалов (с использованием многофотонного поглощения сверхкоротких лазерных импульсов). Такой процесс возможен лишь при лазерной обработке;

— возможность получить отдельные элементы и устройства различных масштабов: от макро до микро или даже нано;

— отсутствие необходимости в специальной обработке вакуумом или защитным газом.

Прямое облучение лазерными импульсами фемтосекундной длительности используется для изменения структуры прозрачных материалов, таких как стекла, кристаллические материалы и полимеры, при создании таких устройств и технологий фотоники, как [24]: волноводы [46, 71—73], оптическое хранение информации [74, 75], локальная полимеризация [76], делители пучка [77—79], соединители [80—82], дифракционные решетки [83—85], оптические усилители [86, 87], френелевские пластинки [88], многоцветные изображения [89]. Подробный обзор технологии прямого структурирования фемтосекундными лазерными импульсами как метода создания оптических волноводных устройств внутри прозрачных материалов без использования литографии, травления, контролируемых условий внешней среды или трудоемкой пробоподготовки представлен в работе [90].

1. Микроэлектромеханические (MEMS) и микрооптоэлектронные системы (MOEMS). Технология, объединяющая методы последовательной и групповой обработки, была разработана в компании Aerospace Corporation для фоточувствительных материалов [8, 57, 91, 92], она основана на том, что глубиной травления в материале можно управлять, варьируя число лазерных импульсов при облучении. На рис. 4 приведена зависимость отношения скоростей травления  $V_0$  исходного стекла и полученной кристаллической фазы как функция от плотности мощности  $q$  лазерного излучения для  $\lambda = 266$  (а) и 355 нм (б). Точки соответствуют результатам измерения, сплошная кривая аппроксимирует результаты работы [92]. За счет этого можно осуществлять точный контроль соотношения размеров микроэлементов, создаваемых при лазерной микрообработке.

При соответствующем управлении процессом лазерного облучения возможно получать локальные изменения цвета и поглощения материала в видимом и ИК спектральных диапазонах). На рис. 5 представлены структуры, изготовленные при облучении с различной управляемой плотностью мощности (слева: микроструктура после химического травления;

в центре: измеренный профиль структуры по глубине; справа: управляемое изменение пропускания материала) [92].

Примеры некоторых элементов, изготовленных из Фуртурана, приведены на рис. 6 (а — вильчатая пружина, б — спиральная пружина с лежащим на ней человеческим волосом, в — миниатюрная вращающаяся турбина с лопастями) [8]. Этот метод позволяет изготавливать различные элементы MEMS и MOEMS с высокой точностью, без использования шаблонов и многоступенчатой обработки.

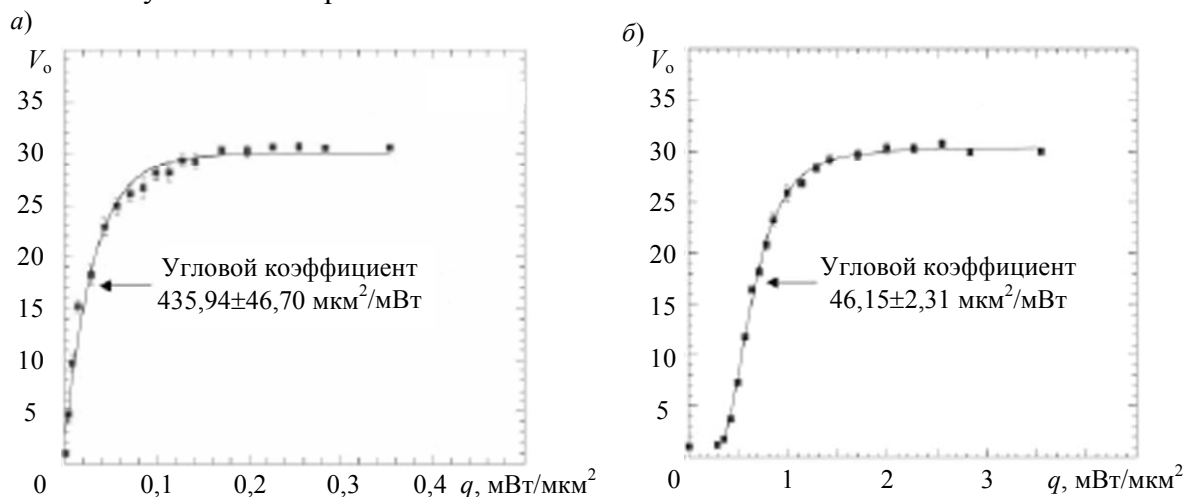


Рис. 4

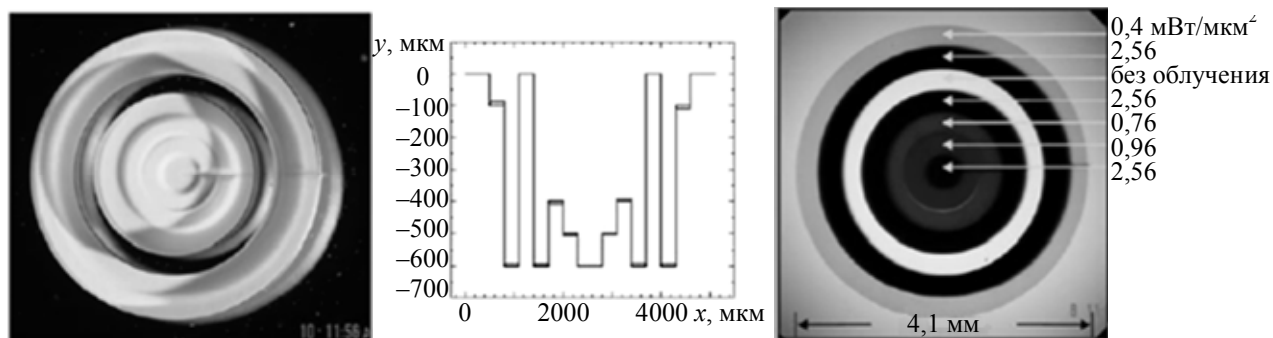


Рис. 5

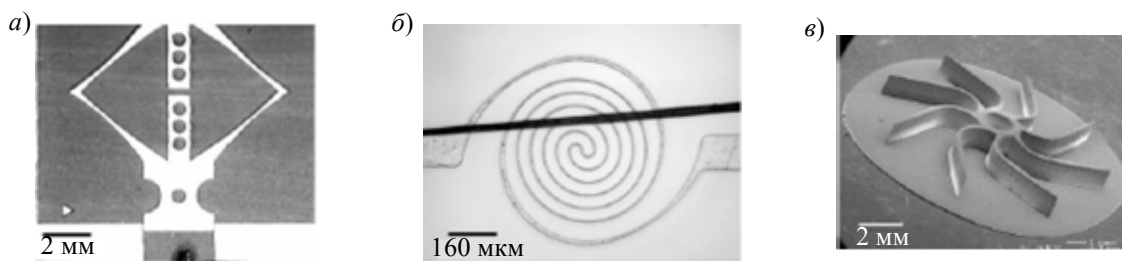


Рис. 6

Как правило, шероховатость поверхности обрабатываемого материала может быть изменена несколькими способами. Первый состоит в изменении условий протекания термической обработки [8]. Альтернативный метод сглаживания шероховатостей поверхности — термообработка участков после химического травления [93] или использование фотолитографического метода. Кроме того, термообработка после травления может быть использована для соединения элементов при создании составных структур оптически прозрачных 3D-устройств [94].

Обычно для обработки ФС используются ртутные лампы [29, 41], которые позволяют создавать только поверхностные микроstructures. Позже была разработана технология трехмерной микрообработки светочувствительного стекла наносекундными импульсами УФ-лазера



с последующей термообработкой и химическим травлением [57, 62], что сделало возможным изготовление множества трехмерных структур: микрожидкостные, микроэлектромеханические и оптоэлектронные системы (см., например, [95, 96]). Глубина залегания полученных структур не превышает 1500 мкм, т.е. они располагаются вблизи поверхности [57] вследствие резонансного поглощения УФ-излучения материалом.

Для того чтобы обойти это ограничение, при облучении ФС используются лазеры со сверхкороткими импульсами (например, фемтосекундные на 400 и 755 нм [97]), длина волны излучения которых не является резонансной для материала, что позволяет получать 3D-микроструктуры на большой глубине, не затрагивая поверхность (за счет многофотонного поглощения).

В работе [98] представлены результаты коммерческого использования, в частности, прямого лазерного структурирования для создания масштабируемых 3D-микроструктур (маски, датчики, части сложных машин) с низкими затратами на разработку и внедрение в производство с малой длительностью производственного цикла.

Технология, использующая безабляционное 3D лазерное структурирование фоточувствительных материалов для изготовления микросистем и компонентов, на основе которых разрабатываются различные MOEMS и MEMS, представлена в работе [99].

2. Биомедицинские применения и микрожидкостные системы. Растущая потребность в высоко эффективных и производительных микроустройствах, обеспечивающих проведение биохимического анализа и медицинских наблюдений, стимулирует развитие трехмерных технологий получения и монтажа универсальных микрокомпонентов на едином чипе. Процесс разработки микрочипов типа „лаборатория на чипе“ (lab-on-chip), в которых различные компоненты — жидкостные, механические и оптические — получены на общей подложке, по настоящий момент является сложным, начиная от стадии разработки концепции и заканчивая этапом серийного производства [100]. Развитие технологии производства трехмерных полых микроструктур, внедренных в материалы, позволило усовершенствовать микросистемы, которые используются в химическом анализе.

За последние годы достигнут большой прогресс в области интеграции оптических и жидкостных систем, что значительно повышает функциональность „лаборатории на чипе“. Были изготовлены жидкостные микроустройства с интегрированными оптическими структурами, такими как оптические волноводы [101, 102], микрооптические решетки [103, 104], оптические волокна [105], микрооптические зеркала [7, 106] и микрооптические цилиндрические линзы [107].

В работе [108] оптожидкостные устройства, изготавливаемые из стекла, в которое интегрированы микроканалы и оптические волноводы, были получены путем воздействия фемтосекундных лазерных импульсов с последующим травлением. Использование микроканалов, диаметр горловины которых чуть меньше размера клетки, дает возможность точного, непрерывного и однозначного обнаружения клеток как в проходящем, так и в отраженном свете, а также позволяет воздействовать на клетки с применением лазерного излучения.

Можно сказать, что появление микрожидкостных систем, основанных на едином чипе, или  $\mu$ TAS-систем, совершило такую же революцию в микрофлюидике, как создание транзисторов и интегральных микросхем в микроэлектронике [109].

Современные тенденции по использованию полимерных материалов для изготовления микроустройств [110, 111] объясняются тем, что эти материалы по сравнению с кремнийсодержащими материалами (силикатными стеклами) более дешевы и лучше подходят для массового производства. Однако существует проблема несовместимости материалов, поскольку полимерные каналы, клапаны и насосы могут вступать в реакцию с органическими растворителями, приводя к загрязнению и выходу из строя устройств [111], поэтому для работы с химически активными веществами системы на основе стекол более предпочтительны.

В настоящее время микрожидкостные устройства в основном получают при помощи фотолитографии, прямого лазерного экспонирования [112], горячего тиснения [113], импринтинга (перенос необходимого рельефа давлением) [114] или литьевого формования [115]. Эти технологические процессы хорошо отработаны и подходят для массового производства микрожидкостных систем на основе полимерных материалов. В то же время их использование требует больших затрат как во временном, так и финансовом плане, поскольку необходимы настройка, соединение и сборка отдельных микрокомпонентов [116].

Надлежащая трехмерная микрообработка материала дает возможность создания внутри стекла 3D микромеханических устройств с подвижными объектами. Например, за счет интеграции микрожидкостных и микрооптических частей в едином стеклянном чипе был создан микрожидкостный лазер на красителе Rh6G, введенном в стекло через микроканал, зеркалами лазерного резонатора служили четыре полые микропластинки, интегрированные с микрожидкостными компонентами [93]. В работе [45] показана возможность создания локализованных и глубоко залегающих структур за счет многофотонного возбуждения, а также нелинейных эффектов самофокусировки (рис. 7, *а* — вид сверху на U-образный канал, созданный на глубине 100 мкм; *б* — 3D-схема микросистемы изучения бактерий [48]). Подобная U-образная структура была получена в Фотуране [117] и в кварце [108].

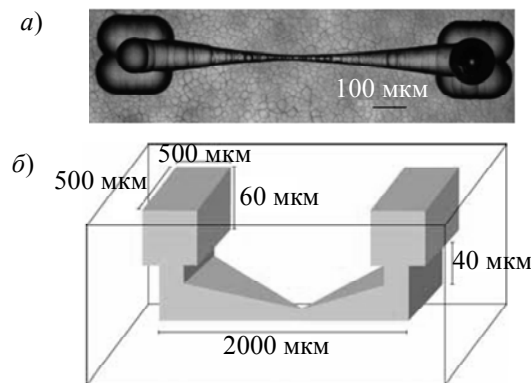


Рис. 7

С использованием астигматически сфокусированного пучка в работе [118] были получены микроканалы длиной до 1,5 мм с круговым поперечным сечением. Необходимо отметить, что трехмерная компоновка микрожидкостных каналов и оптических волноводов в большинстве случаев может быть выполнена на единой подложке с использованием одного и того же лазерного источника, но с различными параметрами облучения. Заметим, что для высокоточного изготовления структур в случае сверхкоротких лазерных импульсов необходимо учитывать сферические aberrации и эффект самофокусировки.

В работе [119] вертикальные микроотверстия с круговым поперечным сечением и гладкими краями были получены в Фотуране при воздействии фемтосекундного лазера с последующей термообработкой и химическим травлением. Ранее было продемонстрировано „сверление“ микроотверстий в ФС за счет многофотонного процесса при облучении лазерными импульсами на длине волны 400 нм с дальнейшей термообработкой и травлением [120].

Небольшое высокоинтегрированное интерференционное устройство, описанное в работе [121], служит для измерения показателя преломления вещества, находящегося в микрожидкостном канале.

Лазер на длине волны 266 нм был использован в [122] для лазерно-индуцированного жидкостного травления с обратной стороны стекла Borofloat 33. Для исследования механизма травления также были проведены эксперименты с различными травителями.

3. Применение в фотонике. В работе [123] продемонстрировано изменение показателя преломления и создание массива модифицированных наноточек внутри стекла при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов. Показатель преломления изменяется в точках мо-

дификации на 0,01, этого достаточно для применения в трехмерной оптической памяти сверхвысокой плотности. Возможность создания трехмерных оптических волноводов, внедренных в стекло, при сканировании лазерного излучения фемтосекундной длительности показана в работе [43]. Увеличивая энергию фемтосекундного лазера вместо модификации показателя преломления, можно создать микропустоты внутри стекла. Сначала возникает локальный объем в области фокусировки лазерного излучения, и за счет перемещения образца образуется периодический массив пустот [124]. Формирование массива с периодом в несколько микрометров может происходить спонтанно вдоль направления распространения излучения при фокусировке одного фемтосекундного импульса [125]. В работах [126, 127] исследовано влияние различных параметров лазерного воздействия, включая плотность мощности, число импульсов и глубину фокусировки, на форму и период массива пустот. В устройствах фотоники такой периодический массив пустот может использоваться, например, для отражения оптического пучка или в качестве волнового фильтра [126].

Другой подход заключается в использовании микрорешеток, созданных внутри натриево-кальциевого стекла за счет двулучевой интерференции при воздействии лазерных импульсов длительностью 130 фс, на длине волны 800 нм [128]. На этой основе можно разработать голографический метод записи информации в оптически прозрачных материалах.

Кроме того, запись трехмерных точек внутри стекла может быть использована для создания оптической памяти со сверхвысокими значениями как плотности хранения информации, так и скорости записи. Контраст между облученной и необлученной частями увеличивается с ростом средней мощности лазерного облучения и длительности воздействия [129].

Возможность трехмерной оптической записи данных внутри специального стекла на основе фосфата цинка (также содержащего серебро) была продемонстрирована при использовании третьей гармоники [75]. Информация сохраняется в стекле при облучении фемтосекундным лазером в допороговом режиме (без изменения показателя преломления). Считывание информации производится тем же лазером.

Различные оптические компоненты в стеклокерамике — массивы микролинз [130], асферические линзы [131], планарные волноводы [132], интегрированные диафрагмы, а также новые микроматериалы с необычными спектральными и другими оптическими свойствами (например, аморфный  $Al_2O_3$ ) — могут быть созданы путем пространственно-управляемой аморфизации исходного сильно рассеивающего ситалла.

Изменение показателя преломления при воздействии фемтосекундного лазерного излучения на боросиликатные, алюмосиликатные, лантан-боратовые, натриево-фосфатные стекла и стекла на основе оксидов тяжелых металлов подробно исследовано в работе [102].

Другим интересным примером реализации данной технологии является создание заглубленных волноводов для видимого и ИК-диапазонов в Фотуране при помощи фемтосекундного лазера. На рис. 8 приведены изображения волноводов, полученные с помощью микроскопа: *а* — вид сбоку, *б* — вид с торца (скорость сканирования 200 мкм/с, плотность энергии указана на рисунке) [133].

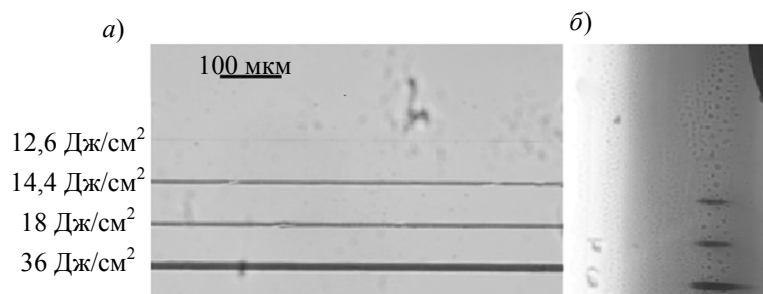


Рис. 8

Волноводы были изготовлены при облучении исходного стекла лазерными импульсами длительностью 135 фс на длине волны 775 нм при частоте импульсов 1 кГц. Образцы были просканированы в направлении, перпендикулярном направлению лазерной поляризации, со скоростью 50—200 мм/с и при плотности энергии в импульсе от 5 до 36 Дж/см<sup>2</sup>. Затем материал был подвергнут термообработке в течение 6 часов при температуре 520 °С.

Другой способ заключается в использовании технологии, основанной на изменении свойств стеклокерамических материалов при воздействии СО<sub>2</sub>-лазера, он позволяет получить различные микрооптические элементы, такие как линзы и линзовые массивы, волноводы и их компоненты, дифракционные решетки и др. [134]. Изменение показателя преломления и профиля поверхности используется на первой стадии изготовления оптических элементов. Второй стадией является химическая обработка ионным обменом и травлением облученной и необлученной частей. Подобная технология была разработана для стекла Corning 7059 [135] с целью создания выпуклых микролинз.

Изготовление стержневидных и сферических кварцевых микролинз путем плавления материала при облучении СО<sub>2</sub>-лазером было рассмотрено в работах [136, 137], где получены микролинзы, массивы микролинз и дифракционные решетки на полиэтиленовой подложке.

Запись голографических дифракционных решеток и прямоугольных сеток внутри прозрачных материалов, у которых отсутствует фоточувствительность, была исследована в статье [138], где использовался импульс с линейной частотной модуляцией (chirped) от фемтосекундного лазера, работающего в режиме синхронизации мод. Этот метод позволяет изготавливать встроенные структуры, которые могут быть использованы при создании волоконных решеток, планарных оптических волноводов, лазеров с распределенной обратной связью и многослойной оптической памяти.

В работе [97] был предложен новый метод изготовления внутренних дифракционных решеток путем изменения показателя преломления плоских кварцевых пластинок под воздействием плазмы малой плотности, образующейся при фокусировке излучения фемтосекундного лазера. Предложенный способ может быть использован при создании прозрачных дифракционных решеток (работающих на пропускание) для оптических датчиков и оптической связи.

Дифракционная эффективность голографических решеток, записанных в двух ФС — Фотуран и PEG3 — сравнивается в работе [139].

Брэгговские решетки с абсолютным значением дифракционной эффективности более 96 % были созданы в натрий-цинк-алюмосиликатном стекле, легированном церием, серебром и фтором, с использованием УФ-облучения и последующего термического проявления [140]. Более подробно объемные фазовые диаграммы, записанные в фототерморелактивном стекле, рассмотрены в статье [141].

Методика прямой лазерной записи, позволяющей создавать наноструктуры субволнового размера, не зависящая от возможных ограничений экспериментальных параметров, описана в работе [142]. Универсальный механизм может использоваться для различных легированных ионами материалов (стекло, полимер), в которых восстановительные процессы и процессы тепловой диффузии „запускаются“ вследствие высокой частоты повторения лазерных импульсов фемтосекундной длительности.

На рис. 9 приведена схема формирования наноструктур: *a* — фотоэлектроны, возникающие при лазерном облучении, захватываются ионами Ag<sup>+</sup>, которые восстанавливаются до атомов Ag<sup>0</sup>. Атомы Ag<sup>0</sup> распределены в области взаимодействия, ограниченной пунктиром. Размер этой области меньше диаметра лазерного пучка вследствие нелинейной природы взаимодействия; *b* — после 1000 импульсов происходит увеличение локальной температуры и начинаются процессы диффузии (показано стрелками). Ag<sup>0</sup> и Ag<sup>+</sup> взаимодействуют друг с другом с образованием кластеров Ag<sub>*m*</sub><sup>*x+*</sup>, где *m* < 10; *в* — последовательные лазерные импульсы

вызывают фотодиссоциацию новообразованных кластеров  $Ag_m^{x+}$ , которая происходит во всей области взаимодействия, за исключением ее краев, приводя к возникновению цилиндрической наноструктуры, состоящей из кластеров серебра [143].

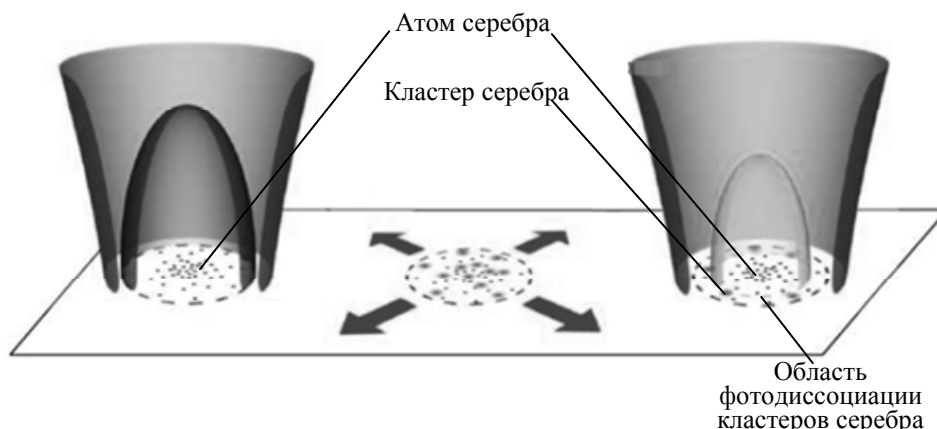


Рис. 9

Представленные примеры наглядно демонстрируют тот факт, что лазерно-индуцированная модификация свойств стеклокерамических материалов является важной и актуальной темой современных исследований. Можно предположить, что наиболее перспективны два направления применения представленной технологии: создание нового типа оптической памяти со сверхвысокой плотностью записи; изготовление универсальных дешевых микроустройств, способных работать в тяжелых условиях и обладающих разнообразными возможностями по созданию различных поверхностных и объемных конфигураций.

#### Халькогенидные сплавы для памяти на фазовых переходах

Что такое сплавы для памяти на фазовых переходах? Рассмотрим материалы на основе теллура, которые часто называют сплавами для памяти на фазовых переходах. Идею использовать фазовый переход между аморфным и кристаллическим состояниями для записи информации предложил С.Р. Овшинский (S.R. Ovshinsky) в середине 1960-х гг. в работе „Эффект обратимого электрического переключения в неупорядоченных структурах“ [144]. Эта идея основывалась на предположении о том, что оптические и электрические свойства кристаллической и аморфной фаз значительно различаются. Различие электрических свойств обусловлено разницей в подвижности носителей, резко снижающейся после аморфизации, а различие в оптических свойствах зависит от плотности электронных состояний для двух фаз и от матричного элемента оптического перехода при поглощении кванта света. В большинстве полупроводников, характеризующихся ковалентными связями, в аморфной и кристаллической фазе схожи плотность состояний и матричный элемент перехода, это приводит к практически одинаковым оптическим свойствам. Сплавы с фазовым переходом являются исключением из этого правила, что и определяет возможность их использования в качестве материалов для оптической памяти. На рис. 10 представлено изменение отражательной способности  $R$  для аморфной (1) и кристаллической (2) фаз ( $E$  — энергия кванта) в случае сплава с фазовым переходом  $Ge_2Sb_2Te_5$  (а) и состава  $AgInTe_2$  (б) [145].

Необходимым условием для использования в качестве памяти является высокая стабильность обеих фаз. В настоящее время стандартное требование к стабильности для потребительских приложений составляет 10 лет при  $160^\circ\text{C}$ . Высокая стабильность должна сочетаться с высокой скоростью переключения между двумя фазами. В случае сплавов с фазовым переходом аморфизация обычно происходит за время порядка 1 нс, кристаллизация — 10 нс. Однако такое сочетание встречается очень редко, это делает сплавы с фазовым переходом исключительным материалом.

Другим важным параметром является число циклов кристаллизации-аморфизации, при которых свойства материала не ухудшаются, т.е. материал способен сохранять одну и ту же фазу в кристаллическом, аморфном и жидком состояниях. Материалы, которые подвержены разделению фаз, обычно демонстрируют сильное ухудшение свойств после нескольких циклов. Другим фактором, ограничивающим число возможных циклов, являются напряжения, возникающие на границе А—К вследствие различной удельной плотности кристаллической и аморфной фаз.

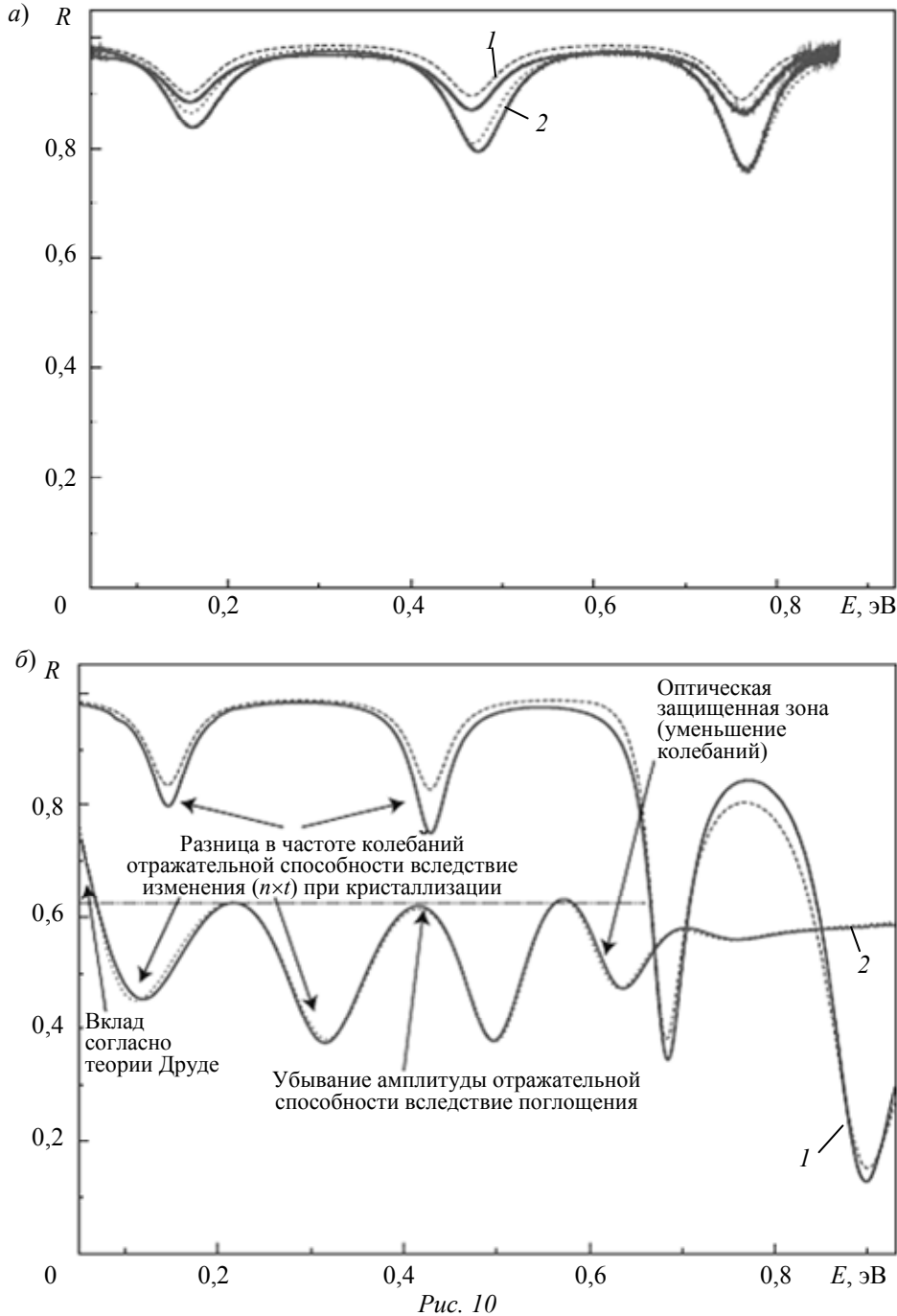


Рис. 10

Группа материалов, получаемых обычно (но не исключительно) на основе сплавов из теллура, обладает очень высокой скоростью аморфизации и кристаллизации (наносекундного порядка), что наряду с хорошей способностью выдерживать периодические циклы фазовых переходов и ярко выраженным различием в свойствах кристаллической и аморфной фаз делает такие материалы идеальной основой для разработки накопительных устройств. Большинство исследуемых и коммерчески используемых материалов имеют состав вблизи линии

квазибинарного разреза  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$  и обычно обозначаются как GST-сплавы. Это наиболее исследованный и широко распространенный класс материалов с фазовыми переходами.

#### *Механизм фазового перехода*

1. Структурная модель фазового перехода. Поскольку свойства материала определяются его структурой, сведения об усредненной и локальной структуре имеют первостепенное значение для понимания механизма процесса и соответственно для разработки устройств. Исследования, выполненные методами дифракции [146] и протяженной тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) [49], позволили сделать вывод о том, что кристаллическая фаза имеет структуру искаженной поваренной соли, когда каждый атом образует не шесть одинаковых, а три коротких и три длинных связи со своими ближайшими соседями. Принято считать, что связи в такой структуре резонансные, т.е. на каждую связь приходится меньше двух электронов [145, 147]. В аморфной фазе связи между атомами ковалентные, при этом около 30 % атомов Ge образуют тетраэдрические узлы, а 70 % находятся в октаэдрических узлах, как и в кристаллической фазе [148].

Впервые для представления описания процесса фазового перехода с атомистической точки зрения была использована модель „развернутого зонтика“ [49], согласно которой переход от кристаллического состояния к аморфному состоит в изменении локальной геометрии связей Ge от октаэдрической (с резонансными связями) в кристаллическом состоянии к тетраэдрической (с ковалентными связями) в аморфном. Было сделано предположение, что это изменение в геометрии связей происходит за счет „перекидывания“ атомов Ge через плоскость, состоящую из атомов Te, после разрыва „длинных“ связей Ge—Te.

Структурная перестройка предполагает разрушение резонансного взаимодействия, приводящее к изменению природы связей на ковалентные (пирамидальные) связи. Начальным этапом является разрыв „длинных“ связей, затем происходит перестройка к тетраэдрической конфигурации: процесс завершается после разрушения резонансных связей.

Потеря дальнего порядка и образование тетраэдрической конфигурации Ge за счет релаксации решетки были продемонстрированы в работе [149], где показано, что если смещение превышает критическое значение, структура спонтанно переходит в аморфное состояние.

2. Роль электронного возбуждения. Принято считать, что роль электронного возбуждения мала, но в последнее время появились как экспериментальные, так и теоретические работы, свидетельствующие о существенном влиянии электронного возбуждения на процесс аморфизации, особенно при воздействии коротких импульсов пикосекундного и фемтосекундного диапазона [150, 151].

3. Возникновение оптического контраста. В модели „развернутого зонтика“ было показано, что экспериментально наблюдаемые изменения оптических свойств могут быть качественно воспроизведены за счет образования тетраэдрических узлов Ge [152]. В работах [153, 154] сделан вывод о том, что основную роль играет изменение матричного элемента оптического перехода вследствие изменения числа связей и соответственно ближнего порядка при фазовом переходе.

Дальнейшие исследования показали, что оптический контраст, в первую очередь, вызывается смещением атомов, которое способствует нарушению резонансного взаимодействия [155]. Также интересен тот факт, что основное изменение оптических свойств происходит на начальном этапе процесса фазового перехода, когда резонансные связи перестают действовать, но атомная структура еще сохраняет дальний порядок кристаллического состояния. Последующая релаксация и потеря дальнего порядка приводят к гораздо меньшим изменениям оптических свойств [149]. Другими словами, разрушение резонансных связей вызывает основное изменение оптических свойств, в то время как последующее разупорядочивание структуры, не изменяющее ковалентную природу связей, приводит к незначительному изменению оптических свойств. Данные результаты показывают, что оптические свойства

преимущественно определяются природой связей между атомами, т.е. локальной, а не „усредненной“ структурой. Иначе говоря, изменение оптических свойств происходит скорее вследствие изменения характера локальных связей, чем потери дальнего порядка.

*Применение: прошлое, настоящее и будущее.* История научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок в области оптической памяти на основе фазовых переходов начинается с открытия С. Р. Овшинским (S. R. Ovshinsky) эффекта памяти (обратимого переключения удельного сопротивления) в некоторых сплавах халькогенидов [144]. В конце 1960-х гг. исследования материалов с фазовым переходом начались в компании Hitachi, и в начале 1970-х гг. схожие работы были начаты компанией Matsushita Electric (ныне Panasonic) [156], которая испытывала различные составы материалов и в конце 1980-х гг., начались работы с перспективными сплавами Ge—Sb—Te и, в частности, с составом GST225 [157]. В 1998 г. результатом этой работы стало появление DVD-RAM-дисков [158, 159].

На рис. 11 представлена структура оптического диска с фазовым переходом: нижний слой ZnS-SiO<sub>2</sub> используется для управления максимальным уровнем отражения, слой материала с фазовым переходом — для записи данных, верхняя пленка ZnS-SiO<sub>2</sub> — для усиления оптического контраста между кристаллическим и аморфным состояниями и слой на основе сплава алюминия — для максимально быстрого рассеяния тепла, накапливающегося в активном слое.

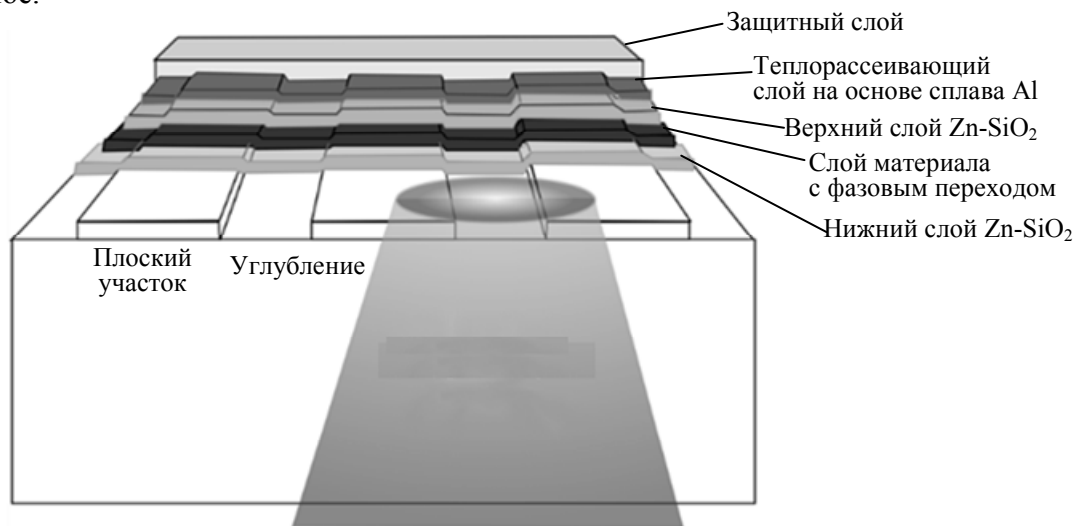


Рис. 11

Такие сплавы с фазовым переходом, используемые в перезаписываемых оптических носителях, наилучшим образом подходят для применения в энергонезависимой фазовой памяти с произвольным доступом (PCRAM). Коммерческий выпуск таких устройств на основе GST начат компаниями Samsung и Micron. Использование многослойных GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-структур, в которых энтропийные потери в процессе фазового перехода сведены к минимуму, позволяет снизить энергопотребление более чем на 90 % [160].

Наконец, необходимо отметить, что GST и многослойные GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-структуры потенциально являются топологическими изоляторами (ТИ) [161, 162]. Это новый класс материалов, являющихся объемными диэлектриками, но благодаря комбинации сильного спин-орбитального взаимодействия и симметрии относительно обращения времени характеризующихся топологически защищенными металлическими поверхностными состояниями [163, 164]. Это свойство открывает концептуально новые возможности хранения данных за счет объединения способности таких материалов менять фазовое состояние и их ТИ свойств для одной их фаз, например, с использованием внешнего магнитного поля или света с круговой



поляризацией. Обсуждение ТИ свойств материалов с фазовым переходом находится за рамками настоящей работы [165, 166].

**Заключение.** Этот обзор представляет собой попытку рассмотрения экспериментальных и качественных теоретических результатов, соответствующих фундаментальным фотохимическим и фотофизическим процессам лазерной обработки стекол, стеклокерамик и сплавов для памяти на фазовых переходах, в которых посредством управляемого лазерного экспонирования можно локально изменять свойства материала, например, химическую растворимость, пропускание в видимой и ИК-области спектра. Для некоторых случаев этот процесс может быть обратимым как за счет теплового нагрева, так и за счет выбора соответствующих параметров лазерного воздействия.

Предполагается, что наблюдаемые фазовые переходы в стеклах и стеклокерамиках связаны с лазерно-индуцированным плавлением и последующим быстрым охлаждением материала. В случае сплавов с фазовыми переходами играет роль электронное возбуждение, особенно при воздействии лазерных ультракоротких импульсов. В рамках атомистического подхода процесс лазерно-индуцированной аморфизации может быть рассмотрен как переход от кристаллической структуры к аморфной за счет ее деформации вакансиями.

Большим преимуществом лазерно-индуцированной структурно-фазовой модификации является то, что материал можно удалять без применения абляции, а его свойства можно изменять локально, подвергая соответствующей обработке. Возможно, что такой способ обработки материалов поспособствует развитию последующего поколения интегрированных устройств. Исследование фоточувствительных стекол как особого класса материалов, возможно, поможет открытию других подобных функциональных материалов и новых уникальных областей их применения. Таким образом, приблизившись к пониманию основополагающих механизмов лазерного воздействия, можно значительно повысить точность и качество лазерной обработки и расширить области ее применения.

Создание универсального элемента для фотоники (подобно разработке полупроводниковых транзисторов в микроэлектронике), принцип работы которого будет основываться на фазовом переходе от аморфного состояния к кристаллическому и обратно, является сложной, но важной задачей будущих исследований.

Работа поддержана грантом Президента РФ НШ-1364.2014.2, грантами РФФИ 13-02-00033 и 13-02-00971, а также при государственной финансовой поддержке ведущих университетов РФ (субсидия 074-U01).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kolobov A. V. Photo-induced metastability in amorphous semiconductors. Wiley, 2006.
2. Sugioka K., Cheng Y., Midorikawa K. Three-dimensional micromachining of glass using femtosecond laser for lab-on-a-chip device manufacture // *Appl. Phys. A*. 2005. Vol. 81, N 1. P. 1—10.
3. Hongo T., Sugioka K., Niino H., Cheng Y., Masuda M., Miyamoto I., Takai H., Midorikawa K. Investigation of photoreaction mechanism of photosensitive glass by femtosecond laser // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 97, N 6. P. 063517.
4. Masuda M., Sugioka K., Cheng Y., Hongo T., Shihoyama K., Takai H., Miyamoto I., Midorikawa K. Direct fabrication of freely movable microplate inside photosensitive glass by femtosecond laser for lab-on-chip application // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2004. Vol. 78, N 7. P. 1029—1032.
5. Hanada Y., Sugioka K., Kawano H., Ishikawa I. S., Miyawaki A., Midorikawa K. Nano-aquarium for dynamic observation of living cells fabricated by femtosecond laser direct writing of photostructurable glass // *Biomed. Microdevices*. 2008. Vol. 10, N 3. P. 403—410.
6. Wang Z., Sugioka K., Midorikawa K. Fabrication of integrated microchip for optical sensing by femtosecond laser direct writing of Foturan glass // *Appl. Phys. A*. 2008. Vol. 93, N 1. P. 225—229.

7. Masuda M., Sugioka K., Cheng Y., Aoki N., Kawachi M., Shihoyama K., Toyoda K., Helvajian H., Midorikawa K. 3-D microstructuring inside photosensitive glass by femtosecond laser excitation // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2003. Vol. 76, N 5. P. 857—860.
8. Livingston F. E., Helvajian H. Photophysical processes that lead to ablation-free microfabrication in glass-ceramic materials // *3D Laser Microfabrication: Principles and Applications.* Wiley, 2006. 403 p.
9. Skiba P. A., Volkov V. P., Predko K. G., Veiko V. P. Laser-stimulated local change of glass-ceramic optical properties // *Opt. Eng.* 1994. Vol. 33, N 11. P. 3572.
10. Veiko V. P., Kieu K. K. Laser amorphisation of glass ceramics: basic properties and new possibilities for manufacturing microoptical elements // *Quantum Electron.* 2007. Vol. 37, N 1. P. 92—98.
11. Veiko V. P., Yakovlev E. B., Shakhno E. A. Physical mechanisms of CO<sub>2</sub>-laser-induced rapid structural changes in glass-ceramics // *Quantum Electron.* 2009. Vol. 39, N 2. P. 185—190.
12. Ohtsuka T., Tsukamoto M. Electro-optical properties of nematic liquid-crystal films // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1971. Vol. 10, N 8. P. 1046—1050.
13. Lucchetti L., Di Bella S., Simoni F. Optical storage of hidden images in ultraviolet-cured polymer dispersed liquid crystals // *Liq. Cryst.* 2002. Vol. 29, N 4. P. 515—519.
14. Kamanina N. V., Mikhailova M. M., Denisjuk A. I., Sapurina I. Y. Possible Transition of Fullerene-containing Nematic Liquid Crystal to Smectic Phase // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2005. Vol. 426, N 1. P. 129—135.
15. Tomilin M. G. LC vision // *Optical Information Processing: Intern. Conf.* 1994. P. 286—294.
16. Wu S. T., Yang D. K. *Fundamentals of Liquid Crystal Devices.* Wiley, 2006.
17. Bradley J. R., Kim S. Laser transformation hardening of iron-carbon and iron-carbon-chromium steels // *Metall. Trans. A.* 1988. Vol. 19, N 8. P. 2013—2025.
18. Metev S., Savtchenko S., Stamenov K., Veiko V., Kotov G., Shandibina G. Thermochemical action of laser radiation on thin metal films // *IEEE J. Quantum Electron.* 1981. Vol. 17, N 10. P. 2004—2007.
19. Koronkevich V. P., Kiryanov V. P., Korolkov V. P., Poleshchuk A. G., Cherkashin V. V., Churin E. G., Kharissov A. A. Fabrication of diffractive optical elements by direct laser-writing with circular scanning // *Digital Image Processing and Computer Graphics: 5th Intern. Workshop.* 1995. P. 290—297.
20. Veiko V. P., Yarchuk M. V., Ivanov A. I. Study of low-threshold mechanisms for modifying the structure of thin chromium films under the action of supershort laser pulses // *J. Opt. Technol.* 2011. Vol. 78, N 8. P. 512.
21. Auston D. H., Golovchenko J. A., Smith P. R., Surko C. M., Venkatesan T. N. C. CW argon laser annealing of ion-implanted silicon // *Appl. Phys. Lett.* 1978. Vol. 33, N 6. P. 539.
22. Celler G. K. CW infrared laser annealing of ion-implanted silicon // *J. Appl. Phys.* 1979. Vol. 50, N 11. P. 7264.
23. Narayan J. Pulsed excimer and CO<sub>2</sub> laser annealing of ion-implanted silicon // *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 1985. Vol. 3, N 4. P. 1836.
24. Gattass R. R., Mazur E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials // *Nat. Photonics.* 2008. Vol. 2, N 4. P. 219—225.
25. Cheng Y., Sugioka K., Midorikawa K. Microfabrication of 3D hollow structures embedded in glass by femtosecond laser for Lab-on-a-chip applications // *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 248, N 1—4. P. 172—176.
26. Ashkenasi D., Varel H., Rosenfeld A., Henz S., Herrmann J., Cambell E. E. B. Application of self-focusing of ps laser pulses for three-dimensional microstructuring of transparent materials // *Appl. Phys. Lett.* 1998. Vol. 72, N 12. P. 1442.
27. Ageev E., Kieu K., Veiko V. P. Modification of photosensitive glass-ceramic Foturan by ultra short laser pulses // *Fundamentals of LaserAssisted Micro and Nanotechnologies.* 2010. Vol. 7996. P. 79960R.
28. Ahn S. K., Kim J. G., Perez-Mendez V., Chang S., Jackson K. H., Kadyk J. A., Wenzel W. A., Cho G. GEM-type detectors using LIGA and etchable glass technologies // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2002. Vol. 49, N 3. P. 870—874.
29. Ruf A., Diebel J., Abraham M., Dietrich T. R., Lacher M. Ultra-long glass tips for atomic force microscopy // *J. Micromechanics Microengineering.* 1996. Vol. 6, N 2. P. 254—260.

30. *Dietrich T. R., Abraham M., Diebel J., Lacher M., Ruf A.* Photoetchable glass for microsystems: tips for atomic force microscopy // *J. Micromechanics Microengineering*. 1993. Vol. 3, N 4. P. 187—189.
31. *Kim J.* Replication of microchannel structures in polymers using laser fabricated glass-ceramic stamp // *Opt. Lasers Eng.* 2007. Vol. 45, N 8. P. 890—897.
32. *Becker H., Arundell M., Harnisch A., Hulsenberg D.* Chemical analysis in photostructurable glass chips // *Sensors Actuators B Chem.* 2002. Vol. 86, N 2—3. P. 271—279.
33. *Dietrich T. R., Freitag A., Scholz R.* Production and Characteristics of Microreactors Made from Glass // *Chem. Eng. Technol.* 2005. Vol. 28, N 4. P. 477—483.
34. *Yunus K., Marks C., Fisher A., Allsopp D. W., Ryan T., Dryfe R. A., Hill S., Roberts E. P., Brennan C.* Hydrodynamic voltammetry in microreactors: multiphase flow // *Electrochem. commun.* 2002. Vol. 4, N 7. P. 579—583.
35. *Itoh N., Stoneham A. M.* *Materials Modification by Electronic Excitation.* Cambridge University Press, 2001.
36. *Stookey S. D.* Chemical Machining of Photosensitive Glass // *Ind. Eng. Chem.* 1953. Vol. 45, N 1. P. 115—118.
37. *Sugioka K., Cheng Y., Midorikawa K.* “All-in-One” Chip Fabrication by 3D Femtosecond Laser Microprocessing for Biophotonics // *J. Phys. Conf. Ser.* 2007. Vol. 59, N 1. P. 533—538.
38. *Khan Malek C. G.* Laser processing for bio-microfluidics applications (Pt. II) // *Anal. Bioanal. Chem.* 2006. Vol. 385, N 8. P. 1362.
39. *Klank H., Kutter J. P., Geschke O.* CO(2)-laser micromachining and back-end processing for rapid production of PMMA-based microfluidic systems // *Lab Chip.* 2002. Vol. 2, N 4. P. 242.
40. *Cheng Y., Xu Z., Xu J., Sugioka K., Midorikawa K.* Three-dimensional Femtosecond Laser Integration in Glasses // *Rev. Laser Eng.* 2008. Vol. 36, N APLS. P. 1206—1209.
41. *Dietrich T. R., Ehrfeld W., Lacher M., Krämer M., Speit B.* Fabrication technologies for microsystems utilizing photoetchable glass // *Microelectron. Eng.* 1996. Vol. 30, N 1—4. P. 497—504.
42. *Brannon J., Greer J., Helvajian H.* *Laser Processing for Microengineering Applications // Microengineering Aerospace Systems.* Aerospace Press, 1999.
43. *Ikushima A. J., Fujiwara T., Saito K.* Silica glass: A material for photonics // *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 88, N 3. P. 1201.
44. *Höland W., Beall G. H.* *Glass-ceramic technology.* American Ceramic Society, 2002. 372 p.
45. *Marcinkevičius A., Juodkazis S., Watanabe M., Miwa M., Matsuo S., Misawa H., Nishii J.* Femtosecond laser-assisted three-dimensional microfabrication in silica // *Opt. Lett.* 2001. Vol. 26, N 5. P. 277.
46. *Davis K. M., Miura K., Sugimoto N., Hirao K.* Writing waveguides in glass with a femtosecond laser // *Opt. Lett.* 1996. Vol. 21, N 21. P. 1729.
47. *Bellouard Y., Said A., Dugan M., Bado P.* Fabrication of high-aspect ratio, micro-fluidic channels and tunnels using femtosecond laser pulses and chemical etching // *Opt. Express.* 2004. Vol. 12, N 10. P. 2120.
48. *Fisette B., Busque F., Degorce J.-Y., Meunier M.* Three-dimensional crystallization inside photosensitive glasses by focused femtosecond laser // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 88, N 9. P. 091104—091106.
49. *Kolobov A. V., Fons P., Frenkel A. I., Ankudinov A. L., Tominaga J., Uruga T.* Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media // *Nat. Mater.* 2004. Vol. 3, N 10. P. 703.
50. *Solis J., Afonso C. N.* Ultrashort-laser-pulse-driven rewritable phase-change optical recording in Sb-based films // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2003. Vol. 76, N 3. P. 331—338.
51. *Siegel J., Gawelda W., Puerto D., Dorronsoro C., Solis J., Afonso C. N., de Sande J. C. G., Bez R., Pirovano A., Wiemer C.* Amorphization dynamics of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> films upon nano- and femtosecond laser pulse irradiation // *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 103, N 2. P. 023516.
52. *Gawelda W., Siegel J., Afonso C. N., Plausinaitiene V., Abrutis A., Wiemer C.* Dynamics of laser-induced phase switching in GeTe films // *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 109, N 12. P. 123102.
53. *Ferman M. E.* *Ultrafast fiber oscillators // Ultrafast Lasers: Technology and Applications.* Taylor & Francis, 2002.

54. *Gamaly E., Luther-Davies B., Rode A.* Laser-matter interaction confined inside the bulk of a transparent solid // 3D Laser Microfabrication: Principles and Applications. Wiley, 2006.
55. *Shimotsuma Y., Sakakura M., Shimizu M., Miura K., Kazansky P. G., Hirao K.* Three-dimensional nanomodification with ultrafast pulse laser // Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies. 2008. P. 698503.
56. *Talkenberg M., Kreuz E.-W., Horn A., Jacquorie M., Poprawe R.* UV laser radiation-induced modifications and microstructuring of glass // High-Power Lasers and Applications. 2002. P. 258—269.
57. *Hansen W. W., Janson S. W., Helvajian H.* Direct-write UV-laser microfabrication of 3D structures in lithium-aluminosilicate glass // Proc. SPIE 2991 (Photonics West '97). 1997. P. 104—112.
58. *Fernández-Pradas J. M., Serrano D., Serra P., Morenza J. L.* Laser fabricated microchannels inside photostructurable glass-ceramic // Appl. Surf. Sci. 2009. Vol. 255, N 10. P. 5499—5502.
59. *Kim J., Berberoglu H., Xu X.* Fabrication of microstructures in photoetchable glass ceramics using excimer and femtosecond lasers // J. Micro/Nanolithography, MEMS, MOEMS. 2004. Vol. 3, N 3. P. 478.
60. *Fernández-Pradas J. M., Serrano D., Bosch S., Morenza J. L., Serra P.* 3D features of modified photostructurable glass-ceramic with infrared femtosecond laser pulses // Appl. Surf. Sci. 2011. Vol. 257, N 12. P. 5219—5222.
61. *Livingston F. E., Helvajian H.* True 3D volumetric patterning of photostructurable glass using UV laser irradiation and variable exposure processing: fabrication of meso-scale devices // LAMP 2002: Intern. Congress on Laser Advanced Materials Processing. 2003. P. 189—195.
62. *Fuqua P. D., Taylor D. P., Helvajian H., Hansen W. W., Abraham M. H.* A UV Direct-Write Approach for Formation of Embedded Structures in Photostructurable Glass-Ceramics // MRS Proc. 2000. Vol. 624. P. 79.
63. *Kautek W., Livingston F. E., Adams P. M., Helvajian H.* Influence of cerium on the pulsed UV nanosecond laser processing of photostructurable glass ceramic materials // Appl. Surf. Sci. 2005. Vol. 247, N 1. P. 526—536.
64. *Helvajian H., Livingston F. E.* Photophysical processes that activate selective changes in photostructurable glass ceramic material properties // Photon-based Nanoscience and Nanobiotechnology. Vol. 239. Dordrecht: Physica-Verlag, 2007. P. 225—265.
65. *Бережной А. И.* Ситаллы и фотоситаллы. М.: Машиностроение, 1981. 463 с.
66. DARPA/MTO/MEMS Digital Micro-Propulsion Project [Electronic resource]: <<http://design.caltech.edu/micropropulsion/foturan.html>>.
67. *Veiko V. P., Kostyuk G. K., Nikonorov N. V., Rachinskaya A. N., Yakovlev E. B., Orlov D. V.* Fast and reversible phase-structure modifications of glass-ceramic materials under CO<sub>2</sub>-laser action // Advanced Laser Technologies 2006. 2007. P. 66060Q.
68. *Anthony C. J., Docker P. T., Prewett P. D., Jiang K.* Focused ion beam microfabrication in Foturan™ photosensitive glass // J. Micromechanics Microengineering. 2007. Vol. 17, N 1. P. 115—119.
69. *Gomez-Morilla I., Abraham M. H., de Kerckhove D. G., Grime G. W.* Micropatterning of Foturan photosensitive glass following exposure to MeV proton beams // J. Micromechanics Microengineering. 2005. Vol. 15, N 4. P. 706—709.
70. *Bettiol A. A., Venugopal Rao S., Sum T. C., van Kan J. A., Watt F.* Fabrication of optical waveguides using proton beam writing // J. Cryst. Growth. 2006. Vol. 288, N 1. P. 209—212.
71. *Miura K., Qiu J., Inouye H., Mitsuyu T., Hirao K.* Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 71, N 23. P. 3329.
72. *Homoelle D., Wielandy S., Gaeta A. L., Borrelli N. F., Smith C.* Infrared photosensitivity in silica glasses exposed to femtosecond laser pulses // Opt. Lett. 1999. Vol. 24, N 18. P. 1311.
73. *Efimov O., Glebov L., Richardson K., Van Stryland E., Cardinal T., Park S., Couzi M., Brunéel J.* Waveguide writing in chalcogenide glasses by a train of femtosecond laser pulses // Opt. Mater. (Amst). 2001. Vol. 17, N 3. P. 379—386.
74. *Glezer E. N., Milosavljevic M., Huang L., Finlay R. J., Her T.-H., Callan J. P., Mazur E.* Three-dimensional optical storage inside transparent materials // Opt. Lett. 1996. Vol. 21, N 24. P. 2023.
75. *Canioni L., Bellec M., Royon A., Bousquet B., Cardinal T.* Three-dimensional optical data storage using third-harmonic generation in silver zinc phosphate glass // Opt. Lett. 2008. Vol. 33, N 4. P. 360.

76. Kawata S., Sun H. B., Tanaka T., Takada K. Finer features for functional microdevices // *Nature*. 2001. Vol. 412, N 6848. P. 697.
77. Nolte S., Will M., Burghoff J., Tuennermann A. Femtosecond waveguide writing: a new avenue to three-dimensional integrated optics // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2003. Vol. 77, N 1. P. 109—111.
78. Fittinghoff D. N., Schaffer C. B., Mazur E., Squier J. A. Time-decorrelated multifocal micromachining and trapping // *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 2001. Vol. 7, N 4. P. 559—566.
79. Low D. K. Y., Xie H., Xiong Z., Lim G. C. Femtosecond laser direct writing of embedded optical waveguides in aluminosilicate glass // *Appl. Phys. A*. 2005. Vol. 81, N 8. P. 1633—1638.
80. Streltsov A. M., Borrelli N. F. Fabrication and analysis of a directional coupler written in glass by nanojoule femtosecond laser pulses // *Opt. Lett.* 2001. Vol. 26, N 1. P. 42.
81. Kowalevicz A. M., Sharma V., Ippen E. P., Fujimoto J. G., Minoshima K. Three-dimensional photonic devices fabricated in glass by use of a femtosecond laser oscillator // *Opt. Lett.* 2005. Vol. 30, N 9. P. 1060.
82. Minoshima K., Kowalevicz A. M., Hartl I., Ippen E. P., Fujimoto J. G. Photonic device fabrication in glass by use of nonlinear materials processing with a femtosecond laser oscillator // *Opt. Lett.* 2001. Vol. 26, N 19. P. 1516.
83. Martinez A., Dubov M., Khrushchev I., Bennion I. Direct writing of fibre Bragg gratings by femtosecond laser // *Electron. Lett.* 2004. Vol. 40, N 19. P. 1170.
84. Kondo Y., Nouchi K., Mitsuyu T., Watanabe M., Kazansky P. G., Hirao K. Fabrication of long-period fiber gratings by focused irradiation of infrared femtosecond laser pulses // *Opt. Lett.* 1999. Vol. 24, N 10. P. 646.
85. Liu J., Zhang Z., Lu Z., Xiao G., Sun F., Chang S., Fluoraru C. Fabrication and stitching of embedded multi-layer micro-gratings in fused silica glass by fs laser pulses // *Appl. Phys. B*. 2006. Vol. 86, N 1. P. 151—154.
86. Sikorski Y., Said A. A., Bado P., Maynard R., Florea C., Winick K. A. Optical waveguide amplifier in Nd-doped glass written with near-IR femtosecond laser pulses // *Electron. Lett.* 2000. Vol. 36, N 3. P. 226.
87. Psaila N. D., Thomson R. R., Bookey H. T., Kar A. K., Chiodo N., Osellame R., Cerullo G., Jha A., Shen S. Er:Yb-doped oxyfluoride silicate glass waveguide amplifier fabricated using femtosecond laser inscription // *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 90, N 13. P. 131102.
88. Bricchi E., Mills J. D., Kazansky P. G., Klappauf B. G., Baumberg J. J. Birefringent Fresnel zone plates in silica fabricated by femtosecond laser machining // *Opt. Lett.* 2002. Vol. 27, N 24. P. 2200.
89. Qiu J., Miura K., Inouye H., Kondo Y., Mitsuyu T., Hirao K. Femtosecond laser-induced three-dimensional bright and long-lasting phosphorescence inside calcium aluminosilicate glasses doped with rare earth ions // *Appl. Phys. Lett.* 1998. Vol. 73, N 13. P. 1763.
90. Ams M., Marshall G. D., Dekker P., Dubov M., Mezentsev V. K., Bennion I., Withford M. J. Investigation of Ultrafast Laser-Photonic Material Interactions: Challenges for Directly Written Glass Photonics // *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 2008. Vol. 14, N 5. P. 1370—1381.
91. Livingston F. E., Helvajian H. Variable UV laser exposure processing of photosensitive glass-ceramics: maskless micro- to meso-scale structure fabrication // *Appl. Phys. A*. 2005. Vol. 81, N 8. P. 1569—1581.
92. Livingston F. E., Helvajian H. Selective activation of material property changes in photostructurable glass ceramic materials by laser photophysical excitation // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2006. Vol. 182, N 3. P. 310—318.
93. Cheng Y., Sugioka K., Midorikawa K., Masuda M., Toyoda K., Kawachi M., Shihoyama K. Three-dimensional micro-optical components embedded in photosensitive glass by a femtosecond laser // *Opt. Lett.* 2003. Vol. 28, N 13. P. 1144.
94. Tantawi K. H. M., Oates J., Kamali-Sarvestani R., Bergquist N., Williams J. D. Processing of photosensitive APEX™ glass structures with smooth and transparent sidewalls // *J. Micromechanics Microengineering*. 2011. Vol. 21, N 1. P. 017001.
95. Fuqua P. D., Janson S. W., Hansen W. W., Helvajian H. Fabrication of true 3D microstructures in glass/ceramic materials by pulsed UV laser volumetric exposure techniques // *Optoelectronics '99 - Integrated Optoelectronic Devices*. 1999. P. 213—220.
96. Livingston F. E., Hansen W. W., Huang A., Helvajian H. Effect of laser parameters on the exposure and selective etch rate in photostructurable glass // *High-Power Lasers and Applications*. 2002. P. 404—412.

97. *Cho S.-H., Kumagai H., Midorikawa K.* Fabrication of internal diffraction gratings in planar silica plates using low-density plasma formation induced by a femtosecond laser // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 2002. Vol. 197, N 1—2. P. 73—82.
98. *Karam R. M., Casler R. J.* A new 3D, direct-write, sub-micron microfabrication process that achieves true optical, mechatronic and packaging integration on glass-ceramic substrates. 2004 [Electronic resource]: <<http://invenios.com/micro-fabrication-resources/micro-fabrication-articles/>>.
99. *Dittrich P. S., Tachikawa K., Manz A.* Micro total analysis systems. Latest advancements and trends // *Anal. Chem.* 2006. Vol. 78, N 12. P. 3887.
100. *Bellouard Y., Said A. A., Bado P.* Integrating optics and micro-mechanics in a single substrate: a step toward monolithic integration in fused silica // *Opt. Express.* 2005. Vol. 13, N 17. P. 6635.
101. *Lien V., Zhao K., Lo Y.-H.* Fluidic photonic integrated circuit for in-line detection // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 87, N 19. P. 194106.
102. *Bhardwaj V. R., Simova E., Corkum P. B., Rayner D. M., Hnatovsky C., Taylor R. S., Schreder B., Kluge M., Zimmer J.* Femtosecond laser-induced refractive index modification in multicomponent glasses // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 97, N 8. P. 083102.
103. *Balslev S., Kristensen A.* Microfluidic single-mode laser using high-order Bragg grating and antiguiding segments // *Opt. Express.* 2005. Vol. 13, N 1. P. 344.
104. *Cheng Y., Sugioka K., Masuda M., Shihoyama K., Toyoda K., Midorikawa K.* Optical gratings embedded in photosensitive glass by photochemical reaction using a femtosecond laser // *Opt. Express.* 2003. Vol. 11, N 15. P. 1809.
105. *Cheng Y., Sugioka K., Midorikawa K.* Freestanding optical fibers fabricated in a glass chip using femtosecond laser micromachining for lab-on-a-chip application // *Opt. Express.* 2005. Vol. 13, N 18. P. 7225.
106. *Cheng Y., Sugioka K., Midorikawa K.* Microfluidic laser embedded in glass by three-dimensional femtosecond laser microprocessing // *Opt. Lett.* 2004. Vol. 29, N 17. P. 2007.
107. *Cheng Y., Tsai H. L., Sugioka K., Midorikawa K.* Fabrication of 3D microoptical lenses in photosensitive glass using femtosecond laser micromachining // *Appl. Phys. A.* 2006. Vol. 85, N 1. P. 11—14.
108. *Hwang D. J., Kim M., Hiromatsu K., Jeon H., Grigoropoulos C. P.* Three-dimensional opto-fluidic devices fabricated by ultrashort laser pulses for high throughput single cell detection and processing // *Appl. Phys. A.* 2009. Vol. 96, N 2. P. 385—390.
109. *Pihl J., Sinclair J., Karlsson M., Orwar O.* Microfluidics for cell-based assays // *Mater. Today.* 2005. Vol. 8, N 12. P. 46—51.
110. *Becker H., Gärtner C.* Polymer microfabrication technologies for microfluidic systems // *Anal. Bioanal. Chem.* 2008. Vol. 390, N 1. P. 89—111.
111. *Mijatovic D., Eijkel J. C. T., van den Berg A.* Technologies for nanofluidic systems: top-down vs. bottom-up—a review // *Lab Chip.* 2005. Vol. 5, N 5. P. 492—500.
112. *Shin D. S., Lee J. H., Suh J., Kim T. H.* Correction of a coherent image during KrF excimer laser ablation using a mask projection // *Opt. Lasers Eng.* 2006. Vol. 44, N 6. P. 615—622.
113. *Heyderman L. J., Schiff H., David C., Ketterer B., Auf der Maur M., Gobrecht J.* Nanofabrication using hot embossing lithography and electroforming // *Microelectron. Eng.* 2001. Vol. 57—58. P. 375—380.
114. *Huang X. D., Bao L.-R., Cheng X., Guo L. J., Pang S. W., Yee A. F.* Reversal imprinting by transferring polymer from mold to substrate // *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* 2002. Vol. 20, N 6. P. 2872.
115. *Gale M. T., Gimkiewicz C., Obi S., Schnieper M., Söchtig J., Thiele H., Westenhöfer S.* Replication technology for optical microsystems // *Opt. Lasers Eng.* 2005. Vol. 43, N 3—5. P. 373—386.
116. *Kikutani Y., Horiuchi T., Uchiyama K., Hisamoto H., Tokeshi M., Kitamori T.* Glass microchip with three-dimensional microchannel network for 2 x 2 parallel synthesis // *Lab Chip.* 2002. Vol. 2, N 4. P. 188.
117. *Cheng C. W., J. Chen. S., Lee P. X., Chien C. W.* Fabrication of microstructures in Foturan glass using infrared femtosecond laser pulses and chemical etching // *Opt. Lasers Eng.* 2010. Vol. 48, N 7—8. P. 811—815.

118. Maselli V., Osellame R., Cerullo G., Ramponi R., Laporta P., Magagnin L., Cavallotti P. L. Fabrication of long microchannels with circular cross section using astigmatically shaped femtosecond laser pulses and chemical etching // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 88, N 19. P. 191107.
119. Wu Y., Jia W., Wang C., Hu M., Ni X., Chai L. Micro-hole fabricated inside FOTURAN glass using femtosecond laser writing and chemical etching // *Opt. Quantum Electron.* 2008. Vol. 39, N 14. P. 1223—1229.
120. Kondo Y., Qiu J., Mitsuyu T., Hirao K., Yoko T. Three-dimensional microdrilling of glass by multiphoton process and chemical etching // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1999. Vol. 38, N 10A. P. L1146—L1148.
121. Crespi A., Gu Y., Ngamsom B., Hoekstra H. J. W. M., Dongre C., Pollnau M., Ramponi R., van den Vlekkert H. H., Watts P., Cerullo G., Osellame R. Three-dimensional Mach-Zehnder interferometer in a microfluidic chip for spatially-resolved label-free detection // *Lab Chip.* 2010. Vol. 10, N 9. P. 1167.
122. Cheng J.-Y., Yen M.-H., Wei C.-W., Chuang Y.-C., Young T.-H. Crack-free direct-writing on glass using a low-power UV laser in the manufacture of a microfluidic chip // *J. Micromechanics Microengineering.* 2005. Vol. 15, N 6. P. 1147—1156.
123. Sakakura M., Terazima M., Miura K., Shimotsuma Y., Hirao K. Dynamics of bulk modification inside glass by femtosecond laser // *Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies.* 2008. P. 698509.
124. Sun H.-B., Xu Y., Juodkazis S., Sun K., Watanabe M., Matsuo S., Misawa H., Nishii J. Arbitrary-lattice photonic crystals created by multiphoton microfabrication // *Opt. Lett.* 2001. Vol. 26, N 6. P. 325.
125. He F., Sun H., Huang M., Xu J., Liao Y., Zhou Z., Cheng Y., Xu Z., Sugioka K., Midorikawa K. Rapid fabrication of optical volume gratings in Foturan glass by femtosecond laser micromachining // *Appl. Phys. A.* 2009. Vol. 97, N 4. P. 853—857.
126. Toratani E., Kamata M., Obara M. Self-fabrication of void array in fused silica by femtosecond laser processing // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 87, N 17. P. 171103.
127. Sun H., Song J., Li C., Xu J., Wang X., Cheng Y., Xu Z., Qiu J., Jia T. Standing electron plasma wave mechanism of void array formation inside glass by femtosecond laser irradiation // *Appl. Phys. A.* 2007. Vol. 88, N 2. P. 285—288.
128. Li Y., Watanabe W., Yamada K., Shinagawa T., Itoh K., Nishii J., Jiang Y. Holographic fabrication of multiple layers of grating inside soda-lime glass with femtosecond laser pulses // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 80, N 9. P. 1508.
129. Qiu J., Miura K., Hirao K. Three-Dimensional Optical Memory Using Glasses as a Recording Medium through a Multi-Photon Absorption Process // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 37, N 4B. P. 2263—2266.
130. Veiko V. P., Kieu Q. K. Phase-structure transformations of glass-ceramics under laser heating as a way to create new micro-optical components and materials // *Laser-Assisted Micro- and Nanotechnologies* 2003. 2004. P. 11—20.
131. Волков В. П., Непокойчицкий А. Г., Сечко А. Г., Скиба П. А. Локально-термическая модификация ситаллов и титансодержащих стекол под действием лазерного излучения. Минск, 1990. С. 37.
132. Veiko V. P., Predko K. G., Volkov V. P., Skiba P. A. Laser formation of micro-optical elements based on glass-ceramics materials // *Miniature and Micro-Optics: Fabrication and System Applications II* (San Diego '92). 1993. P. 361—369.
133. Ho S., Cheng Y., Herman P. R., Sugioka K., Midorikawa K. Direct ultrafast laser writing of buried waveguides in Foturan glass // *Conf. on Lasers and Electro-Optics/Intern. Quantum Electronics Conf. and Photonic Applications Systems Technologies.* 2004. P. CThD6.
134. Veiko V. P., Kieu Q. K., Nikonov N. V. Laser modification of glass-ceramics structure and properties: a new view to traditional materials // *5th Intern. Symp. on Laser Precision Microfabrication.* 2004. P. 119—128.
135. Murotani H., Wakaki M., Kawabata S., Nakamoto K. Fabrication of microlens using CO<sub>2</sub> laser and characterization of formation process // *Optical Science and Technology, the SPIE 49th Annual Meeting.* 2004. P. 226—233.
136. Calixto S., Rosete-Aguilar M., Sanchez-Marin F. J., Castañeda-Escobar L. Rod and spherical silica microlenses fabricated by CO<sub>2</sub> laser melting // *Appl. Opt.* 2005. Vol. 44, N 21. P. 4547.
137. Ornelas-Rodriguez M. Direct laser writing of mid-infrared microelements on polyethylene material // *Opt. Eng.* 2001. Vol. 40, N 6. P. 921.
138. Kawamura K., Hirano M., Kamiya T., Hosono H. Holographic writing of volume-type microgratings in silica glass by a single chirped laser pulse // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 81, N 6. P. 1137.

139. *Kösters M., Hsieh H.-T., Psaltis D., Buse K.* Holography in commercially available photoetchable glasses // *Appl. Opt.* 2005. Vol. 44, N 17. P. 3399.
140. *Efimov O. M., Glebov L. B., Smirnov V. I.* Diffractive optical elements in photosensitive inorganic glasses // *Intern. Symp. on Optical Science and Technology.* 2001. P. 39—47.
141. *Glebov L. B.* Volume hologram recording in inorganic glasses // *Proc. of the 1st Intern. Workshop on Glass and the Photonics Revolution.* 2002. P. 73—90.
142. *Schaffer C. B., Brodeur A., García J. F., Mazur E.* Micromachining bulk glass by use of femtosecond laser pulses with nanojoule energy // *Opt. Lett.* 2001. Vol. 26, N 2. P. 93.
143. *Bellec M., Royon A., Bousquet B., Bourhis K., Treguer M., Cardinal T., Richardson M., Canioni L.* Beat the diffraction limit in 3D direct laser writing in photosensitive glass // *Opt. Express.* 2009. Vol. 17, N 12. P. 10304.
144. *Ovshinsky S.* Reversible Electrical Switching Phenomena in Disordered Structures // *Phys. Rev. Lett.* 1968. Vol. 21, N 20. P. 1450—1453.
145. *Shportko K., Kremers S., Woda M., Lencer D., Robertson J., Wuttig M.* Resonant bonding in crystalline phase-change materials // *Nat. Mater.* 2008. Vol. 7, N 8. P. 653.
146. *Yamada N.* Erasable phase-change optical materials // *MRS Bull.* 1996. Vol. 21. P. 48.
147. *Lucovsky G., White R.* Effects of Resonance Bonding on the Properties of Crystalline and Amorphous Semiconductors // *Phys. Rev. B.* 1973. Vol. 8, N 2. P. 660—667.
148. *Caravati S., Bernasconi M., Kühne T. D., Krack M., Parrinello M.* Coexistence of tetrahedral- and octahedral-like sites in amorphous phase change materials // *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 91, N 17. P. 171906.
149. *Kolobov A. V., Krbal M., Fons P., Tominaga J., Uruga T.* Distortion-triggered loss of long-range order in solids with bonding energy hierarchy // *Nat. Chem.* 2011. Vol. 3, N 4. P. 311.
150. *Fons P., Osawa H., Kolobov A. V., Fukaya T., Suzuki M., Uruga T., Kawamura N., Tanida H., Tominaga J.* Photoassisted amorphization of the phase-change memory alloy Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 82, N 4. P. 041203.
151. *Li X.-B., Liu X. Q., Liu X., Han D., Zhang Z., Han X. D., Sun H.-B., Zhang S. B.* Role of Electronic Excitation in the Amorphization of Ge-Sb-Te Alloys // *Phys. Rev. Lett.* 2011. Vol. 107, N 1. P. 015501.
152. *Welnic W., Pamungkas A., Detemple R., Steimer C., Blügel S., Wuttig M.* Unravelling the interplay of local structure and physical properties in phase-change materials // *Nat. Mater.* 2005. Vol. 5, N 1. P. 56—62.
153. *Welnic W., Botti S., Reining L., Wuttig M.* Origin of the optical contrast in phase-change materials // *Phys. Rev. Lett.* 2007. Vol. 98, N 23. P. 236403.
154. *Caravati S., Bernasconi M., Parrinello M.* First principles study of the optical contrast in phase change materials // *J. Phys. Condens. Matter.* 2010. Vol. 22, N 31. P. 315801.
155. *Huang B., Robertson J.* Bonding origin of optical contrast in phase-change memory materials // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 81, N 8. P. 081204.
156. *Terao M., Morikawa T., Ohta T.* Electrical Phase-Change Memory: Fundamentals and State of the Art // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 48, N 8. P. 080001.
157. *Yamada N., Ohno E., Akahira N., Nishiuchi K., Nagata K., Takao M.* High Speed Overwritable Phase Change Optical Disk Material // *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* 1987. Vol. 26S4. P. 61—66.
158. *Kitaura H., Ohno E., Nishiuchi K., Yamada N.* No Title // *Proc. of the 11th Symp. Phase change Optical Information Storage (PCOS'99).* 1999. P. 89.
159. *Ohta T.* Phase-change optical memory promotes the DVD optical disk // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2001. Vol. 3, N 3. P. 609—626.
160. *Simpson R. E., Fons P., Kolobov A. V., Fukaya T., Krbal M., Yagi T., Tominaga J.* Interfacial phase-change memory // *Nat. Nanotechnol.* 2011. Vol. 6, N 8. P. 501.
161. *Kim J., Kim J., Jhi S.-H.* Prediction of topological insulating behavior in crystalline Ge-Sb-Te // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 82, N 20. P. 201312.



162. Sa B., Zhou J., Sun Z., Tominaga J., Ahuja R. Topological insulating in GeTe/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> phase-change superlattice // Phys. Rev. Lett. 2012. Vol. 109, N 9. P. 096802.
163. Hasan M. Z., Kane C. L. Colloquium: Topological insulators // Rev. Mod. Phys. 2010. Vol. 82, N 4. P. 3045—3067.
164. Moore J. E. The birth of topological insulators // Nature. 2010. Vol. 464, N 7286. P. 194.
165. Raoux S., Wuttig M. Phase Change Materials: Science and Applications. Springer, 2008.
166. Kolobov A. V., Tominaga J. Chalcogenides: Metastability and Phase Change Phenomena. Springer, 2012.

**Сведения об авторах**

- Вадим Павлович Вейко** — д-р техн. наук, профессор; Университет ИТМО, кафедра лазерных технологий и экологического приборостроения, Санкт-Петербург; заведующий кафедрой; E-mail: veiko@lastech.ifmo.ru
- Эдуард Игоревич Агеев** — канд. техн. наук; Университет ИТМО, кафедра лазерных технологий и экологического приборостроения, Санкт-Петербург; E-mail: ageeved@gmail.com
- Александр Владимирович Колобов** — д-р физ.-мат. наук; Объединенный НИИ промышленных наук и технологий (AIST), Институт нанoeлектроники, Япония; главный научный сотрудник; E-mail: akolobov@aist.go.jp
- Джунджи Томинага** — Ph.D., профессор; Объединенный НИИ промышленных наук и технологий (AIST), Институт нанoeлектроники, Япония; главный научный сотрудник

Рекомендована  
Программным комитетом  
симпозиума

Поступила в редакцию  
14.12.13 г.

УДК 681.7.063

А. А. ПЕТРОВ, С. В. ВАРЖЕЛЬ, А. В. КУЛИКОВ,  
Д. А. ПАЛАНДЖЯН, А. И. ГРИБАЕВ, К. А. КОННОВ

## ЗАПИСЬ РЕШЕТОК БРЭГГА В АНИЗОТРОПНОМ ОПТИЧЕСКОМ ВОЛОКНЕ ИЗЛУЧЕНИЕМ ЭКСИМЕРНОГО ArF ЛАЗЕРА

Продемонстрированы результаты записи решеток Брэгга одиночным импульсом (длительностью 17 нс) ArF эксимерного лазера в анизотропное оптическое волокно с эллиптической напрягающей оболочкой. Представлены результаты экспериментов по визуализации волоконных брэгговских решеток, индуцированных в двулучепреломляющий волоконный световод такого типа.

**Ключевые слова:** волоконная брэгговская решетка, эксимерный лазер, двулучепреломление, фазовая маска.

**Введение.** Первая волоконная брэгговская решетка (ВБР) была получена в 1978 г. [1], 10 лет спустя впервые ВБР была записана в оптическом волокне (ОВ) через боковую поверхность [2]. В настоящее время ВБР широко применяются в различных устройствах волоконной оптики.

Использование ВБР совместно с двулучепреломляющими ОВ позволяет создавать наиболее точные фазовые интерферометрические датчики [3] для измерения различных физических величин. На сегодняшний день ВБР были записаны в двулучепреломляющие ОВ различных типов: с эллиптической сердцевинной [4], „галстук-бабочка“ [5], PANDA [6]. В настоящей работе приведены результаты одноимпульсной записи ВБР ArF эксимерным лазером в двулучепреломляющее ОВ с эллиптической напрягающей оболочкой [7, 8]. Благодаря