Атомная физика, физика кластеров и наноструктур

Научная статья
УДК 538.9
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.15103

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАЛИЕВО-ТИТАНОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕЛЬЕФНОГО АНОДА

И. В. Решетов [1,4] ✉, А. В. Редьков[1,2], В. Г. Мелехин[3], В. В. Журихина[1,4], А. А. Липовский[1,4]

[1] Санкт-Петербургский академический университет имени Ж. И. Алферова РАН, Санкт-Петербург, Россия;

[2] Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия;

[3] Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия;

[4] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

✉ reshetov_iv@spbstu.ru

Аннотация. Работа посвящена детальному анализу процесса формирования кристаллических структур в стекле системы K_2O-TiO_2-SiO_2 при полинге с использованием рельефного анода и температуры нагрева ниже температуры стеклования. Кристаллизация стекла при указанных условиях изучена методами комбинационного рассеяния света и механической профилометрии. Обнаружено, что в областях механического контакта электрода со стеклом (выступы профиля на электроде) стекло остается прозрачным без признаков кристаллизации, тогда как в остальных областях, где между электродом и стеклом существует воздушный промежуток, поверхность становится матовой (показано, что это вызвано образованием слоя нанокристаллического анатаза). Между матовой и прозрачной областями, т. е. на краях областей контакта с электродом, формируется переходная область шириной несколько десятков микрометров и высотой несколько микрометров. Обсуждается механизм образования кристаллической фазы и рельефа.

Ключевые слова: стекло, термическая поляризация, профилированный анод, кристаллизация, комбинационное рассеяние света

Финансирование: работа выполнена в рамках Государственного задания «Исследование структур микро- и нанофотоники, формируемых в аморфных диэлектриках под действием сильных полей» (код темы FSRM -2020-001).

Для цитирования: Решетов И. В., Редьков А. В., Мелехин В. Г., Журихина В. В., Липовский А. А. Кристаллизация калиево-титаносиликатного стекла при термической поляризации с использованием рельефного анода // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15. № 1. С 30–40. DOI: https://doi.org/10.18721/ JPM.15103

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

© Решетов И. В., Редьков А. В., Мелехин В. Г., Журихина В. В., Липовский А. А., 2022. Издатель: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого.

Original article
DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.15103

CRYSTALLIZATION OF POTASSIUM TITANOSILICATE GLASS UNDER THERMAL POLING USING A PROFILED ANODE

I. V. Reshetov[1,4] ✉, A. V. Redkov[1,2], V. G. Melehin[3], V. V. Zhurikhina[1,4], A. A. Lipovskii[1,4]

[1] Alferov University, St. Petersburg, Russia;

[2] Institute of Problems of Mechanical Engineering of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia;

[3] Ioffe Institute of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia;

[4] Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

✉ reshetov_iv@spbstu.ru

Abstract. This paper is devoted to in-depth study of the crystallization process in the K_2O-TiO_2-SiO_2 glass under thermal poling using a profiled anode and heating temperature below the glass transition temperature. The crystallization was investigated by Raman scattering and mechanical profilometry at the specified conditions. It was found that the glass remained transparent without crystallization signs on the electrode-glass contact surface (profile peaks at the electrode) whereas the glass surface became frosted over other areas where there was an air gap between the electrode and glass (it was shown to be caused by the formation of a nanocrystalline anatase layer). A transition zone a few tens of micrometers wide and a few micrometers high was formed between frosted and transparent glass areas, i. e. at the edges of the electrode-glass contact surface. The mechanism of formation of the crystalline phase and relief was discussed.

Keywords: glass, thermal poling, profiled anode, crystallization, Raman scattering

Funding: the work was done within the framework of a State assignment "Studies in micro- and nanophotonics structures formed in the amorphous dielectrics under the action of strong fields" (subject code FSRM -2020-001).

For citation: Reshetov I. V., Redkov A. V., Melehin V. G., Zhurikhina V. V., Lipovskii A. A., Crystallization of potassium titanosilicate glass under thermal poling using a profiled anode, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 15 (1) (2022) 30–40. DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.15103

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Введение

Процедуру термической поляризации стекла в электрическом поле обычно называют термическим полингом. Такой полинг заключается в нагреве стеклянной пластинки толщиной около одного миллиметра (помещена между двумя металлическими электродами или другими проводниками первого рода) до температуры, достаточной для активации заметной проводимости, с последующим приложением к электродам постоянного напряжения порядка нескольких сотен вольт. Для обычных щелочных силикатных стекол температура нагрева составляет 250 – 300 °C, что значительно ниже температуры стеклования, равной приблизительно 550 °C. Миграция наиболее подвижных, положительно заряженных катионов (ионы щелочных металлов), индуцированная электрическим полем, с поверхности в объем пластинки приводит к изменению состава и структуры субанодной области стекла и к формированию слоя отрицательного пространственного заряда, в котором формируется сильное электрическое поле [1 – 3].

© Reshetov I. V., Redkov A. V., Melehin V. G., Zhurikhina V. V., Lipovskii A. A., 2022. Published by Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

Как известно, электрическое поле оказывает существенное влияние на термодинамику и кинетику таких процессов, как фазовое расслоение, зародышеобразование и скорость роста нанокристаллов, что может приводить как к усилению, так и к ингибированию процессов кристаллизации [4 – 7], в частности за счет модификации кристаллических мотивов стекла [8]. Известно несколько работ, в которых авторы наблюдали поверхностную кристаллизацию стекол в процессах их полинга и последующей термообработки при температуре выше температуры стеклования: кристаллизация титаната бария $BaTiO_3$ в стеклах системы $BaO\text{-}TiO_2\text{-}TeO_2$ [9], а также кристобалита SiO_2 [10], моноклинного дикальциевого силиката $\beta\text{-}Ca_2SiO_4$ и диопсида $CaMgSi_2O_6$ в силикатных стеклах [11, 12]. Также была зарегистрирована кристаллизация анатаза TiO_2 в стекле системы $K_2O\text{-}TiO_2\text{-}SiO_2$ при полинге ниже температуры стеклования, но без дополнительной термообработки [13], стандартно используемой для формирования в стеклах кристаллических включений [14].

Целью настоящей работы является детальный анализ процесса формирования кристаллических структур в стекле системы $K_2O\text{-}TiO_2\text{-}SiO_2$ при полинге с использованием рельефного анода и температуры нагрева ниже температуры стеклования.

Использование рельефных структурированных электродов для обеспечения локальной кристаллизации стекол при полинге является альтернативой используемой в настоящее время локальной кристаллизации стекол лазерным облучением. В настоящем исследовании для демонстрации локальной кристаллизации в соответствии с поверхностным рельефом электрода-штампа с достаточно сложной структурой была выбрана монета.

Исследование кристаллизации проводили методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) с помощью спектрометра, снабженного конфокальным микроскопом; морфологию поверхности стекла изучали с использованием механического профилометра.

Эксперимент

В эксперименте использовались пластинки толщиной 4 мм из коммерческого стекла марки ЛФ9, имеющего температуру стеклования T_g = 485 °С и состав, представленный в таблице.

Таблица

Состав стекла, использованного в эксперименте

Химический состав, мол. %					
SiO_2	TiO_2	K_2O	Al_2O_3	B_2O_3	As_2O_3
61,80	16,63	16,33	2,06	3,00	0,18

В качестве анодного электрода использовали монету диаметром 16 мм с высотой рельефа на поверхности рисунка, равной 15 мкм. Полинг длительностью 60 мин проводили на воздухе при постоянном напряжении 850 В и температуре 440 °С. Заряд, прошедший в процессе полинга, составил 3,7 Кл. Возбуждение спектров КРС осуществляли с помощью лазера непрерывного излучения с длиной волны 532 нм, а их регистрацию – с использованием спектрометра Witec Alpha 300R, снабженного конфокальным микроскопом. Морфологию поверхности образца изучали с помощью механического профилометра Ambios XP-1 Stilus Profiler.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1,*а* представлено оптическое изображение фрагмента отпечатка монеты на стекле, подвергнутом полингу. Отпечаток зеркально воспроизводит рисунок на монете (цифры 2006), при этом в областях контакта со стеклом выступающих элементов рельефа монеты и вовсе вне монеты стекло остается прозрачным, тогда как в остальных областях под монетой поверхность становится матовой.

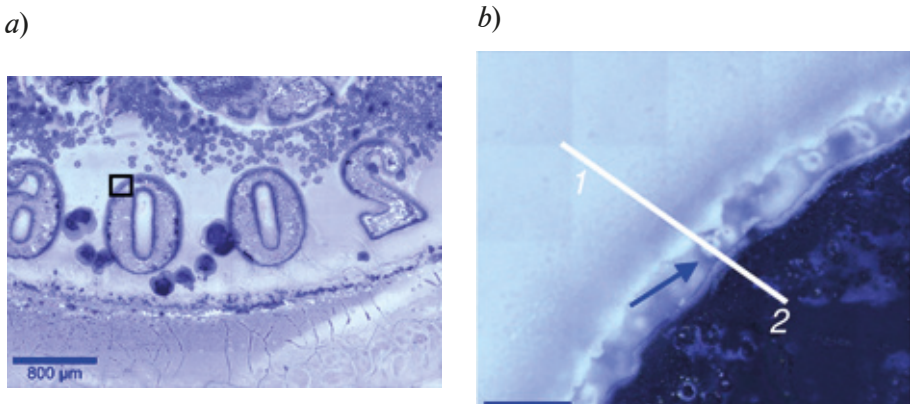

Рис. 1. Оптические изображения фрагментов отпечатка монеты на стекле, подвергнутом полингу; данные представлены в разных масштабах:
на рис. 1,*b* – часть поверхности стекла в области цифры 0, выделенной квадратом на рис. 1,*a*. Белая прямая между матовой (*1*) и прозрачной (*2*) областями показывает линию сканирования (см. рис. 2 – 4); стрелкой указана переходная область между *1* и *2*

На рис. 1,*b* представлен фрагмент поверхности стекла в области цифры 0, выделенной квадратом на рис. 1,*a*. На рис. 1,*b* также видна переходная область с оптическими неоднородностями.

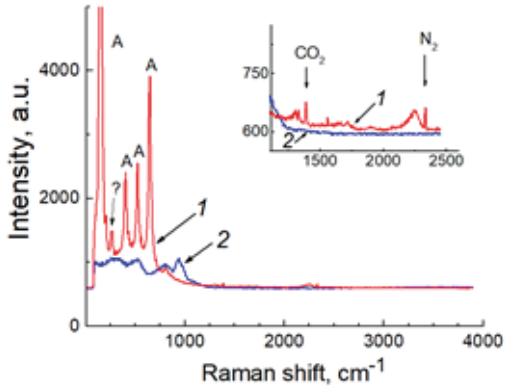

Рис. 2. Спектры КРС, измеренные в матовой (*1*) и прозрачной (*2*) областях поляризованного стекла (см. рис. 1,*b*):
видны пики нанокристаллического анатаза (А) и линии атмосферных газов (на вставке)

На рис. 2 показаны спектры КРС, измеренные в матовой (*1*) и прозрачной (*2*) областях (вне контакта и контактной соответственно, см. рис. 1,*b*).

Спектр *2* на рис. 2 имеет вид, характерный для калиево-титаносиликатных стекол, и содержит следующие широкие полосы, $см^{-1}$:

250 – 350, 450 – 550, 700 – 800,
900 – 1000, 950 – 1050;

среди них полосы 450 – 550, 950 – 1050 $см^{-1}$ принадлежат связям Si–O, а остальные – связям Ti–O. При этом полосы 700 – 800 и 900 – 1000 см–1 связаны соответственно с октаэдрической и тетраэдрической координациями ионов титана [15]. Спектр *1* на рис. 2 содержит несколько узких линий, принадлежащих нанокристаллическому анатазу TiO_2, а также одну линию неидентифицированной примесной фазы (обозначена вопросительным знаком) и линии атмосферных газов (см. вставку на рис. 2) [16, 17]. Положение линий на частотной шкале, относящихся к нанокристаллическому анатазу, и их ширина зависят от среднего размера нанокристаллов, а также обусловлены механическими напряжениями в стекле [16].

Следует отметить, что монокристаллический анатаз имеет шесть Раман-активных мод, $см^{-1}$ [17]:

144 (E_g), 197 (E_g), 399 (B_{1g}), 516 (A_{1g}), 519 (B_{1g}) и 639 (E_g).

Положение наиболее интенсивной в спектре линии анатаза (144 $см^{-1}$) и ее ширина (15 $см^{-1}$), зависящая от размера структуры, на которой происходит комбинационное

рассеяние, могут быть использованы для оценки среднего размера нанокристаллов (без учета механических напряжений) [16]. Согласно оценочным данным в работе [16], положению линии, равному 150 $см^{-1}$, при спектральной ширине 15 $см^{-1}$, соответствует средний размер нанокристаллов 7 – 10 нм. В нашем случае можно предположить, что размер нанокристаллов лежит примерно в таком же интервале.

Из анализа рис. 3, на котором представлены спектры КРС стекла при сканировании его поверхности вдоль прямой между областями *1* и *2* (см. рис. 1,*b*), следует, что до границы с краем цифры 0 (включая переходную область) имеет место кристаллизация, причем кристаллическая фаза представлена анатазом TiO_2; после же пересечения этой границы стекло не содержит признаков кристаллизации. Отметим, что за пределами монеты кристаллизации стекла не наблюдается. Изучение морфологии поверхности показало, что переходная область образуется по контуру отпечатка каждой из цифр и представляет собой выступы шириной в несколько десятков микрометров и высотой в единицы микрометров.

На рис. 4 в качестве примера представлен профиль поверхности стекла в переходной области на границе цифры 0, полученный с помощью механического профилометра.

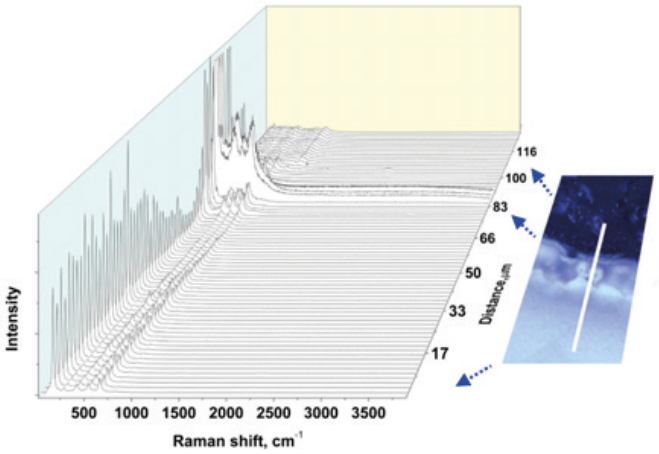

Рис. 3. Набор спектров КРС поляризованного стекла при сканировании его поверхности вдоль прямой между областями *1* и *2* (см. рис. 1,*b*). Показаны шаг и диапазон сканирования

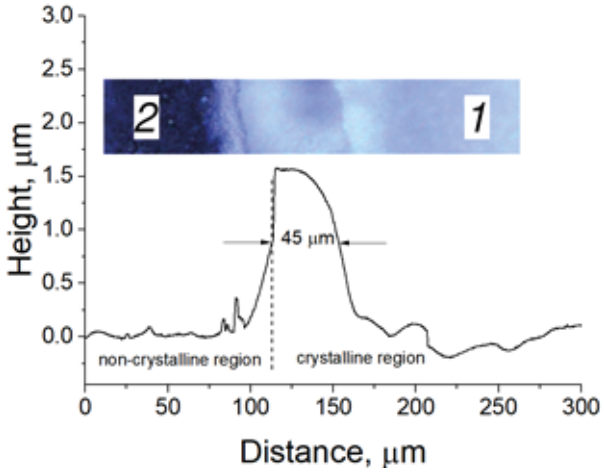

Рис. 4. Профиль поверхности поляризованного стекла в переходной области на границе цифры 0 (см. рис. 1,*b*), полученный с помощью механического профилометра

Видно, что в данном случае переходная область представляет собой выступ шириной около 45 мкм и высотой 1,5 мкм. Нашими опытами установлено, что при термической обработке в таком же режиме и с использованием монеты, но без приложения электрического поля, не образуется ни рельефа, ни кристаллической фазы.

Полученные экспериментальные результаты можно объяснить следующим образом. В процессе полинга электрическое поле оказывается приложенным ко всей области под монетой (электродом), при этом наиболее высокое значение этого поля достигается в области непосредственного контакта электрода со стеклом. Из приповерхностной области щелочные ионы удаляются в глубь стекла, при этом состав стекла изменяется: вместо щелочных ионов, уходящих вглубь под действием электрического поля, в стекло из атмосферы инжектируются ионы гидрония H_3O^+. При этом в области контакта электрода со стеклом проникновение гидрония происходит менее эффективно, чем в области вне контакта. Удаление щелочных ионов из приповерхностного слоя переводит тройную систему K_2O-TiO_2-SiO_2 из области стеклообразования в область метастабильной ликвации, близкую по составу к двойной системе TiO_2 - SiO_2. Как известно, подликвидусная область в системе TiO_2 - SiO_2 занимает практически всю область составов [18] и введение даже небольшого количества оксида титана в силикатную систему вызывает развитие метастабильной ликвации. В пространстве метастабильной ликвации фазовое разделение на оксиды кремния и титана, а также кристаллизация последнего происходят по механизму диффузионного фазового распада, при этом на процесс кристаллизации влияет не только температура, но и молярное соотношение оксидов (чем выше содержание оксида кремния, тем выше необходимая температура) [19, 20].

В данном случае к этим двум параметрам (температура и молярное отношение оксидов) добавляется третий: напряженность электрического поля. Как уже отмечалось, электрическое поле может приводить как к усилению, так и ингибированию процессов фазового разделения и кристаллизации [4 – 7]. В системе TiO_2 - SiO_2 происходит усиление этих процессов, а также уменьшение вязкости стекла, что может приводить к снижению температуры кристаллизации. По-видимому, кристаллизации предшествует ликвация, поскольку поверхность становится матовой и начинает сильно рассеивать свет. Сильное рассеяние обусловлено большой разницей показателей преломления между фазами оксида кремния SiO_2 (n = 1,46) и анатаза TiO_2 (n = 2,55).

Отметим, что образование анатаза при полинге в данном случае происходит при температуре 440 °С, тогда как при термическом отжиге двухкомпонентных стекол TiO_x – SiO_{1-x} (x = 0,20 – 0,65) и сходных по составу пленок (x = 0,15 – 0,90) оно имеет место только при температурах выше 600 °С [19, 20]. Возникает вопрос, почему кристаллизация наблюдается на границе стекло – воздух и отсутствует на границе стекло – анод. На наш взгляд, в этом случае ключевую роль играет различие в кинетике диффузии ионов на этих границах, поскольку более свободный вход гидрония на границе стекло – воздух в большей степени снижает температуру стеклования, что способствует процессу кристаллизации. Поэтому в условиях эксперимента стекло не успевает кристаллизоваться ввиду низкой скорости кристаллизации в области контакта с электродом. Наши опыты показали, что если повышать температуру до 460 °С (вместо 440 °С) при тех же самых значениях напряжения и длительности полинга, то кристаллизация распространяется на всю область под монетой; а это подтверждает роль кинетического фактора в процессе кристаллизации.

Перейдем к предположению о механизме формирования выступов на поверхности стекла вблизи границы области его контакта с электродом. Образование выступов указывает на локальное увеличение объема стекла в рассматриваемой области. Эффект увеличения объема стекла наблюдается при замене ионов меньшего радиуса ионами большего радиуса, например, при ионном обмене, когда ионы натрия замещаются ионами калия [21] или при гидротермальной обработке стекла, когда в нем образуются пузырьки пара [22 – 24].

Как было показано в работах [22 – 24], температура стеклования T_g стекол, подвергнутых гидротермальной обработке, сильно зависит от содержания воды и может снижаться до значения $0{,}8T_g$ при 1 – 2 вес.% H_2O и до $0{,}5T_g$ при 10 вес.% (температура T_g в °С). Это, в свою очередь, приводит к уменьшению температуры кристаллизации и понижению вязкости стекла, а также влияет на процесс фазового расслоения пара [25].

При отжиге стекол, приготовленных гидротермальным методом, при температуре выше температуры стеклования в них образуются пузырьки водяного пара (как уже отмечено выше), в результате чего объем стекла существенно увеличивается (вспенивание стекла). Это позволяет использовать гидротермальную обработку для получения пористых стекол (см. работу [26] и ссылки в ней). Образование воды в приповерхностной области стекла может происходить и при полинге. В указанной области отрицательно заряженные немостиковые атомы кислорода O^-, оставшиеся после ухода катионов калия, вступают в реакцию с гидронием H_3O^+ с образованием воды:

$$\sim Si–O^- + H_3O^+ \rightarrow \sim Si–OH + H_2O.$$

Замена катионов калия ионами гидрония не может приводить к увеличению объема стекла ввиду незначительной разницы в их ионных радиусах; однако если температура стеклования уменьшается вследствие увеличения содержания воды при проникновении гидрония и оказывается ниже температуры полинга, то в областях с высоким содержанием гидрония могут создаваться условия для формирования пузырьков пара. Поскольку напряженность электрического поля максимальна на периметре рельефа электрода (краевой эффект), процессы образования пузырьков наиболее эффективны по периметрам цифр. Скорее всего, формирование выступов на стекле можно объяснить образованием пузырьков пара по краям цифр.

Таким образом, значительное снижение температуры кристаллизации стекла с образованием анатаза TiO_2 в приповерхностной области стекла при полинге можно объяснить влияниями электрического поля и воды, образующейся в стекле, на термодинамику и кинетику кристаллизации, а сам процесс охарактеризовать как поверхностную кристаллизацию в электрическом поле.

Заключение

Проведенные исследования показали, что при полинге стекол K_2O-TiO_2-SiO_2 при температуре ниже температуры стеклования материала исходного состава и с использованием профилированного анода (штампа) на поверхности стекла формируются кристаллические структуры из нанокристаллов анатаза TiO_2, отражающие рисунок на аноде. На границе между некристаллическими и кристаллическими областями образуются выступы.

Полученные результаты могут представлять интерес для исследователей формирования структур, обладающих фотокаталитическими свойствами, и покрытий с нанокристаллами анатаза на поверхностях титаносиликатных стекол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Myers R. A., Mukherjee N., Brueck S. R. J.** Large second-order nonlinearity in poled fused silica // Optics Letters. 1991. Vol. 16. No. 22. Pp. 1732–1734.

2. **Qiu M., Pi F., Orriols G., Bibiche M.** Signal damping of second-harmonic generation in poled soda-lime silicate glass // Journal of the Optical Society of America B. 1998. Vol. 15. No. 4. Pp. 1362–1365.

3. **Garcia F. C., Carvalho I. C. S., Hering E., Margulis W., Lesche W.** Inducing a large second-order optical nonlinearity in soft glasses by poling // Applied Physics Letters. 1998. Vol. 72. No. 25. Pp. 3252–3254.

4. **De Vekey R. C., Majumdar A. J.** Effect of electric field on phase separation of glass // Nature. 1970. Vol. 225. No. 5228. Pp. 172–173.

5. **Kashchiev D.** Nucleation in external electric field // Journal of Crystal Growth. 1972. Vols. 13–14. Third International Conference on Crystal Growth. May. Pp. 128–130.

6. **Liu W., Liang K. M., Zheng Y. K., Gu S. R., Chen H.** The effect of an electric field on the phase separation of glasses // Journal of Physics D: Applied Physics. 1997. Vol. 30. No. 24. Pp. 3366–3370.

7. **An H., Fleming S.** Electric field enhanced nanocrystal formation in thermally poled optical fibers // Electronics Letters. 2005. Vol. 41. No. 10. Pp. 584–586.

8. **Lipovskii A. A., Tagantsev D. K., Tatarintsev B. V., Vetrov A. A.** The origin of electrooptical sensitivity of glassy materials: Crystal motifs in glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2003.

Vol. 318. No. 3. Pp. 268–283.

9. **Narazaki A., Tanaka K., Hirao K.** Poling-induced crystallization of tetragonal $BaTiO_3$ and enhancement of optical second-harmonic intensity in $BaO\text{-}TiO_2\text{-}TeO_2$ glass system // Applied Physics Letters. 1999. Vol. 75. No. 21. Pp. 3399–3401.

10. **An H., Fleming S.** Second-order optical nonlinearity and accompanying near-surface structural modifications in thermally poled soda-lime silicate glasses // Journal of the Optical Society of America B. 2006. Vol. 23. No. 11. Pp. 2303–2309.

11. **Redkov A. V., Melehin V. G., Raskhodchikov D. V., Reshetov I. V., Tagantsev D. K., Zhurikhina V. V., Lipovskii A. A.** Modifications of poled silicate glasses under heat treatment // Journal of Non-Crystalline Solids. 2019. Vol. 503–504. 15 January. Pp. 279–283.

12. **Dergachev A., Kaasik V., Lipovskii A., Melehin V., Redkov A., Reshetov I., Tagantsev D.** Control of soda-lime glass surface crystallization with thermal poling // Journal of Non-Crystalline Solids. 2020. Vol. 533. 1 April. P. 119899.

13. **Lipovskii A. A., Melehin V. G., Redkov A. V., Reshetov I. V., Tagantsev D. K.** Crystallization of $K_2O\text{-}TiO_2\text{-}SiO_2$ glass below glass transition by poling // Journal of Non-Crystalline Solids. 2021. Vol. 571. 1 November. P. 121081.

14. **Malyarevich A. M., Savitsky V. G., Denisov I. A., Prokoshin P. V., Yumashev K. V., Raaben E., Zhilin A. A., Lipovskii A. A.** PbS(Se) quantum dot doped glass applications as laser passive *Q*-switches // Physica Status Solidi B. 2001. Vol. 224. No. 1. Pp. 253–256.

15. **Iwamoto N., Tsunawaki Y., Fuji M., Hatfori T.** Raman spectra of $K_2O\text{-}SiO_2$ and $K_2O\text{-}SiO_2\text{-}TiO_2$ glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 1975. Vol. 18. No. 2. Pp. 303–306.

16. **Swamy V., Kuznetsov A., Dubrovinsky L. S., Caruso R. A., Shchukin G. D., Muddle B. C.** Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO_2 // Physical Review B. 2005. Vol. 71. No. 18. P. 184302.

17. **Ohsaka T., Izumi F., Fujiki Y.** Raman spectrum of anatase TiO_2 // Journal of Raman Spectroscopy. 1978. Vol. 7. No. 6. Pp. 321–324.

18. **Кириллова С. А., Альмяшев В. И., Гусаров В. В.** Фазовые соотношения в системе $SiO_2\text{-}TiO_2$ // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56. № 9. С. 1547–1553.

19. **Best M. F., Condrate R. A.** A Raman study of $TiO_2\text{-}SiO_2$ glasses prepared by sol-gel processes // Journal of Materials Science Letters. 1985. Vol. 4. No. 8. Pp. 994–998.

20. **Sankur H., Gunning W.** Crystallization and diffusion in composite TiO_2 - SiO_2 thin films // Journal of Applied Physics. 1989. Vol. 66. No. 10. Pp. 4747–4751.

21. **Kaneko T.** Dilation of glass by field-assisted ion exchange // Journal of Materials Science Letters. 1986. Vol. 5. No. 10. Pp. 1011–1012.

22. **Tomozawa M.** Water in glass // Journal of Non-Crystalline Solids. 1985. Vol. 73. No. 1–3. Pp. 197–204.

23. **Tomozawa M., Takata M., Acocella J., Watson E. B., Takamori T.** Thermal properties of $Na_2O{\cdot}3SiO_2$ glasses with high water content // Journal of Non-Crystalline Solids. 1983. Vol. 56. No. 1–3. Pp. 343–348.

24. **Deubener J., Müller R., Behrens H., Heider J.** Water and the glass transition temperature of silicate melts // Journal of Non-Crystalline Solids. 2003. Vol. 330. No. 1–3. Pp. 268–273.

25. **Kreidl N. J., Maklad M. S.** Effect of water content on phase separation in soda-silica glasses // Journal of the American Ceramic Society. 1969. Vol. 52. No. 9. Pp. 508–509.

26. **Suzuki M., Maruyama S., Umesaki N., Tanaka T.** Hydroxyl-group identification using O K-Edge XAFS in porous glass fabricated by hydrothermal reaction and low-temperature foaming // Molecules. 2019. Vol. 24. No. 19. P. 3488.

REFERENCES

1. **Myers R. A., Mukherjee N., Brueck S. R. J.,** Large second-order nonlinearity in poled fused silica, Opt. Lett. 16 (22) (1991) 1732–1734.

2. **Qiu M., Pi F., Orriols G., Bibiche M.,** Signal damping of second-harmonic generation in poled soda-lime silicate glass, J. Opt. Soc. Am. B. 15 (4) (1998) 1362–1365.

3. **Garcia F. C., Carvalho I. C. S., Hering E.,** Inducing a large second-order optical nonlinearity in soft glasses by poling, Appl. Phys. Lett. 72 (25) (1998) 3252–3254.

4. **De Vekey R. C., Majumdar A. J.,** Effect of electric field on phase separation of glass, Nature.

225 (5228) (1970) 172–173.

5. **Kashchiev D.,** Nucleation in external electric field, J. Cryst. Growth. 13–14 (1972), Third International Conference on Crystal Growth (May) 128–130.

6. **Liu W., Liang K. M., Zheng Y. K., et al.,** The effect of an electric field on the phase separation of glasses, J. Phys. D: Appl. Phys. 30 (24) (1997) 3366–3370.

7. **An H., Fleming S.,** Electric field enhanced nanocrystal formation in thermally poled optical fibres, Electron. Lett. 41 (10) (2005) 584–586.

8. **Lipovskii A. A., Tagantsev D. K., Tatarintsev B. V., Vetrov A. A.,** The origin of electrooptical sensitivity of glassy materials: Crystal motifs in glasses, J. Non. Cryst. Solids. 318 (3) (2003) 268–283.

9. **Narazaki A., Tanaka K., Hirao K.,** Poling-induced crystallization of tetragonal $BaTiO_3$ and enhancement of optical second-harmonic intensity in $BaO\text{-}TiO_2\text{-}TeO_2$ glass system, Appl. Phys. Lett. 75 (21) (1999) 3399–3401.

10. **An H., Fleming S.,** Second-order optical nonlinearity and accompanying near-surface structural modifications in thermally poled soda-lime silicate glasses, J. Opt. Soc. Am. B. 23 (11) (2006) 2303–2309.

11. **Redkov A. V., Melehin V. G., Raskhodchikov D. V., et al.,** Modifications of poled silicate glasses under heat treatment, J. Non. Cryst. Solids. 503–504 (15 January) (2019) 279–283.

12. **Dergachev A., Kaasik V., Lipovskii A., et al.,** Control of soda-lime glass surface crystallization with thermal poling, J. Non. Cryst. Solids. 533 (1 April) (2020) 119899.

13. **Lipovskii A. A., Melehin V. G., Redkov A. V., et al.,** Crystallization of $K_2O\text{-}TiO_2\text{-}SiO_2$ glass below glass transition by poling, J. Non. Cryst. Solids. 571 (1 November) (2021) 121081.

14. **Malyarevich A. M., Savitsky V. G., Denisov I. A., et al.,** PbS(Se) Quantum dot doped glass applications as laser passive *Q*-switches, Phys. Status Solidi B. 224 (1) (2001) 253–256.

15. **Iwamoto N., Tsunawaki Y., Fuji M., Hatfori T.,** Raman spectra of $K_2O\text{-}SiO_2$ and $K_2O\text{-}SiO_2\text{-}TiO_2$ glasses, J. Non. Cryst. Solids. 18 (2) (1975) 303–306.

16. **Swamy V., Kuznetsov A., Dubrovinsky L. S., et al.,** Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO_2, Phys. Rev. B. 71 (18) (2005) 184302.

17. **Ohsaka T., Izumi F., Fujiki Y.,** Raman spectrum of anatase, TiO_2, J. Raman Spectrosc. 7 (6) (1978) 321–324.

18. **Kirillova S. A., Almjashev V. I., Gusarov V. V.,** Phase relationships in the $SiO_2\text{-}TiO_2$ system, Russ. J. Inorg. Chem. 56 (9) (2011) 1464–1471.

19. **Best M. F., Condrate R. A.,** A Raman study of $TiO_2\text{-}SiO_2$ glasses prepared by sol-gel processes, J. Mater. Sci. Lett. 4 (8) (1985) 994–998.

20. **Sankur H., Gunning W.,** Crystallization and diffusion in composite $TiO_2\text{-}SiO_2$ thin films, J. Appl. Phys. 66 (10) (1989) 4747–4751.

21. **Kaneko T.,** Dilation of glass by field-assisted ion exchange, J. Mater. Sci. Lett. 5 (10) (1986) 1011–1012.

22. **Tomozawa M.,** Water in glass, J. Non. Cryst. Solids. 73 (1–3) (1985) 197–204.

23. **Tomozawa M., Takata M., Acocella J., et al.,** Thermal properties of $Na_2O{\cdot}3SiO_2$ glasses with high water content, J. Non. Cryst. Solids. 56 (1–3) (1983) 343–348.

24. **Deubener J., Müller R., Behrens H., Heider J.,** Water and the glass transition temperature of silicate melts, J. Non. Cryst. Solids. 330 (1–3) (2003) 268–273.

25. **Kreidl N. J., Maklad M. S.,** Effect of water content on phase separation in soda-silica glasses, J. Am. Ceram. Soc. 52 (9) (1969) 508–509.

26. **Suzuki M., Maruyama S., Umesaki N., Tanaka T.,** Hydroxyl-group identification using O K-Edge XAFS in porous glass fabricated by hydrothermal reaction and low-temperature foaming, Molecules. 24 (19) (2019) 3488.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

РЕШЕТОВ Илья Валентинович – *инженер Лаборатории оптики гетерогенных структур и оптических материалов Санкт-Петербургского академического университета имени Ж. И. Алферова Российской академии наук; инженер научно-образовательного центра «Физика и технология гетерогенных материалов и наногетероструктур» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Хлопина, 8, к. 3
reshetov_iv@spbstu.ru
ORCID: 0000-0002-8661-3654

РЕДЬКОВ Алексей Викторович – *кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института проблем машиноведения РАН; младший научный сотрудник Лаборатории оптики гетерогенных структур и оптических материалов Санкт-Петербургского академического университета имени Ж. И. Алферова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия.*

199178, Россия, г. Санкт-Петербург, Большой проспект В. О., 61.
red-alex@mail.ru
ORCID: 0000-0002-2748-6966

МЕЛЕХИН Владимир Герасимович – *доктор физико- математических наук, профессор Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия.*

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
melekhin1952@gmail.com
ORCID: 0000-0003-3741-3936

ЖУРИХИНА Валентина Владимировна – *доктор физико-математических наук, профессор Высшей школы фундаментальных физических исследований Физико-механического института Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого; профессор кафедры физики и технологии наногетероструктур Санкт-Петербургского академического университета имени Ж. И. Алферова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия.*

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
jourikhina@mail.ru
ORCID: 0000-0003-0685-9409

ЛИПОВСКИЙ Андрей Александрович – *доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики и технологии наногетероструктур Санкт-Петербургского академического университета имени Ж. И. Алферова Российской академии наук; профессор Высшей инженерно-физической школы Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.*

194021, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Хлопина, 8, к. 3
lipovskii@mail.ru
ORCID: 0000-0001-9472-9190

THE AUTHORS

RESHETOV Ilya V.
Alferov University,
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
8/3 Khlopina St., St. Petersburg, 194021, Russia
reshetov_iv@spbstu.ru
ORCID: 0000-0002-8661-3654

REDKOV Alexey V.
Alferov University,
Institute of Problems of Mechanical Engineering, RAS
61 Bolshoi Pr. V. I., St. Petersburg, 199178, Russia
red-alex@mail.ru
ORCID: 0000-0002-2748-6966

MELEHIN Vladimir G.
Ioffe Physical Technical Institute of the Russian Academy of Sciences
26 Polytekhnicheskaya St., St. Petersburg, 194021, Russia
melekhin1952@gmail.com
ORCID: 0000-0003-3741-3936

ZHURIKHINA Valentina V.
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
Alferov University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
jourikhina@mail.ru
ORCID: 0000-0003-0685-9409

LIPOVSKII Andrey A.
Alferov University,
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
8/3 Khlopina St., St. Petersburg, 194021, Russia
lipovskii@mail.ru
ORCID: 0000-0001-9472-9190

Статья поступила в редакцию 26.02.2022. Одобрена после рецензирования 09.03.2022. Принята 09.03.2022.
Received 26.02.2022. Approved after reviewing 09.03.2022. Accepted 09.03.2022.

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2022