

На правах рукописи

Решетов

Решетов Илья Валентинович

**Механизмы формирования и свойства поляризованных нано- и
микроструктур в оксидных стеклах**

2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2024

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный руководитель: **Таганцев Дмитрий Кириллович**
доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Никоноров Николай Валентинович**
доктор физико-математических наук, профессор,
директор научно-исследовательского центра
оптического материаловедения федерального
государственного автономного образовательного
учреждения высшего профессионального
образования «Национальный исследовательский
университет ИТМО», г. Санкт-Петербург

Колобкова Елена Вячеславовна
доктор химических наук, профессор по
специальности технология силикатных и
тугоплавких неметаллических материалов,
профессор федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Санкт-Петербургский
государственный технологический институт
(технический университет)», г. Санкт-Петербург

Ведущая организация: Акционерное общество «Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова», г. Санкт-Петербург

Защита состоится "19" сентября 2024 г. в 16:00 на заседании диссертационного совета У.2.6.6.18 федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, лит. П (Химический корпус), ауд. 51.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте <http://www.spbstu.ru> федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Автореферат разослан "___" июля 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета У.2.6.6.18,
кандидат химических наук



Тюрикова Ирина Андреевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Стекла находятся в списке материалов, без которых невозможно себе представить развитие современной науки и техники, благодаря целому ряду их свойств. Стекла сравнительно просты и дешевы в производстве, они могут иметь нестехиометрический состав, что позволяет прецизионно контролировать почти все их свойства, они имеют низкие оптические потери в широкой области, стекла служат удобной матрицей для композитных материалов, по своей природе являются твердыми электролитами, что позволяет с помощью ионного обмена создавать градиентные оптические среды, стекла лежат в основе современных волоконных технологий, стекла, активированные ионами редкоземельных металлов, используются как рабочее тело твердотельных лазеров, и т.д. и т.п. С другой стороны, как известно, стекла изотропны, поэтому в них не наблюдаются пьезо-, сегнето- и пироэлектрические эффекты, а также электрооптический эффект Поггеля и нелинейно-оптические свойства. Вследствие этого стекла не могут быть использованы в большинстве оптоэлектронных, нелинейно-оптических и фотонных устройствах. Однако уже в конце XX века было установлено, что в многокомпонентных оптических стеклах может быть создана искусственная анизотропия [1]. Нелинейные оптические свойства стекол с искусственной анизотропией (в частности генерация кратных, суммарных и разностных гармоник, электрооптический эффект Поггеля и др.) были описаны в ряде работ [2-6]. Электрооптические и нелинейно-оптические свойства модифицированных стекол открывают возможность их использования в различных активных оптических элементах: например, в частотных преобразователях, электрооптических модуляторах, оптических переключателях, интегрированных в оптоволокно или оптический волновод [7; 8], и многое другое.

Изучение нелинейно-оптических свойств модифицированных полингмом стекол повлекло за собой исследования изменений других свойств, уже не

связанных с искусственной анизотропией, а именно: изменение физико-химических и химических свойств [9], изменение показателя преломления, что было использовано для формирования градиентных нано- и микрооптических структур [10], дифракционных решеток [11], для импринтинга фазовых и амплитудных паттернов в стекла [12]. Было обнаружено, что полинг приводит к растворению металлических наночастиц, внедренных в стекла [13].

Однако сегодня не существует однозначного понимания физических и химических процессов, происходящих при полинге стекол. Выявление этих механизмов представляется *актуальным* и имеет фундаментальный интерес. В данной работе большое внимание уделено изучению генерации второй гармоники (ГВГ) в приповерхностных слоях поляризованных стекол толщиной, начиная от нескольких десятков нанометров и выше (до микрометров).

Цель и задачи работы

Цель работы – выявление и изучение физико-химических механизмов формирования в стеклах поверхностных нано- и микрослоев, модифицированных с помощью высокого постоянного электрического поля и демонстрирующих оптические свойства анизотропных кристаллов и другие свойства, отличные от свойств материнского стекла, что должно стать основой для технологий производства новых стеклообразных элементов для фотоники и оптоэлектроники.

Для достижения поставленной цели решались задачи, перечисленные ниже.

1. Определение количества присутствующих в стекле типов релаксаторов (полярных структур и носителей заряда), ответственных за процессы зарядопереноса при полинге стекла.

2. Выявление механизмов формирования поверхностных нано- и микрообластей, генерирующих вторую оптическую гармонику при полинге стекол.

3. Исследование диэлектрических свойств приповерхностных нано- и микрослоев стекол, подвергнутых полингу.

4. Исследование процессов кристаллизации нано- и микрослоев, происходящих при полинге стекол ниже температуры стеклования.

Методология исследования

Формирование поверхностных областей, демонстрирующих отличные от исходного стекла свойства, включая нелинейные оптические свойства, осуществлялось методами термического полинга, полинга в коронном разряде, а также методом электронно-лучевой имплантации.

Исследования свойств полученных образцов проводились методами термоактивационной спектроскопии (измерением токов деполяризации при линейном нагреве поляризованных образцов), диэлектрической спектроскопии, спектроскопии оптического поглощения, рамановской спектроскопии, рентгенофазового анализа, масс-спектрометрии вторичных ионов, а также методом полос Мейкера (измерение зависимости интенсивности генерации второй гармоники от угла падения луча накачки основной гармоники).

Положения, выносимые на защиту

1. Зарядоперенос (ток поляризации) при полинге многокомпонентного силикатного стекла связан не только с электродиффузией одновалентных и двухвалентных катионов, но и с дрейфом и ориентацией проникших из атмосферы при полинге дипольных молекулярных структур, в частности молекул воды (H_2O), ионов водорода (H^+) и/или гидрония (H_3O^+), и др.

2. Три механизма релаксации заряда (деполяризации) в поляризованных стеклах: а) разориентация дипольных структур (энергия активации < 1 эВ), б) обратная диффузия подвижных катионов стекла (энергия активации 1-2 эВ), в) дрейф одновалентных и двухвалентных катионов под действием «замороженного» электрического поля с вовлечением механизма вязкого течения (энергия активации ~ 4 эВ).

3. Превалирующим механизмом формирования поверхностных слоев, демонстрирующих генерацию второй оптической гармоники в многокомпонентных силикатных стеклах, подвергнутых полингу, является ориентация дипольных молекул (воды и гидрония), проникших в стекло из воздушной атмосферы.

4. Эффект усиления сигнала второй оптической гармоники более чем в 10 раз с помощью вторичного низкотемпературного полинга стекла, предварительно подвергнутого термическому (высокотемпературному) полингу.

5. Диэлектрические характеристики образцов многокомпонентных силикатных стекол, подвергнутых полингу, полностью определяются диэлектрическими характеристиками поверхностного модифицированного слоя. Расчет этих характеристик можно проводить по упрощенной модели стекла, подвергнутого полингу, в виде одной RC цепи.

6. Полинг силикатных и фосфатных стекол позволяет формировать поверхностные стеклокерамические слои с размерами кристаллитов порядка нескольких десятков нанометров при температурах ниже температуры стеклования.

Личное участие автора

Автор лично участвовал в постановке цели и задач работы, подготовке материалов, проведении теоретической и экспериментальной работы. Он выполнил анализ и обобщение результатов проведенных экспериментальных исследований. Диссертант принял непосредственное участие в подготовке и написании статей, а также докладов и выступлений на семинарах и конференциях.

Достоверность полученных результатов

В работе использованы современные методы исследования и исследовательское оборудование. Достоверность полученных результатов определяется также использованием аттестованного в установленном порядке исследовательского оборудования, а также стандартизованными методами испытания и исследования.

Научная новизна

Идентифицированы механизмы термической релаксации многокомпонентных силикатных стекол, подвергнутых термическому полингу, в широком интервале температур (от -150 до 750 °С).

Показано, что превалирующий механизм формирования областей, демонстрирующих генерацию второй оптической гармоники в силикатном стекле,

связан с ориентацией дипольных структур (воды и гидрония, проникших в стекло из атмосферы) под действием электрического поля в процессе полинга.

Впервые в мире обнаружено, что вторичный (низкотемпературный) полинг, позволяет увеличить эффективность генерации второй гармоники в уже поляризованных стеклах больше, чем в 10 раз.

Предложена и обоснована физическая модель многокомпонентного стекла, подвергнутого термическому полингу, в виде одной RC цепи, объясняющая его диэлектрические свойства.

Впервые обнаружено, что высокое постоянное электрическое поле может стимулировать кристаллизацию силикатных и фосфатных стекол ниже температуры стеклования.

Практическая значимость работы

Практическая значимость работы состоит в выявлении (и изучении) физико-химических механизмов формирования поверхностных нано- и микрослоев, модифицированных с помощью высокого постоянного электрического поля и демонстрирующих свойства анизотропных кристаллов, а также других их физических и химических свойств, отличных от свойств материнского стекла.

Знание этих механизмов позволит проводить адекватное моделирование физических процессов, происходящих при полинге стекол, что станет основой для разработки и оптимизации технологических режимов производства новых стеклообразных элементов для фотоники и оптоэлектроники методом полинга.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на следующих конференциях: 5th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructure «OPEN», Санкт-Петербург, Россия, 2-5 апреля 2018; 6th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructure «OPEN», Санкт-Петербург, Россия, 22-25 апреля 2019; 7th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructure «OPEN», Санкт-Петербург, Россия, 27-30 апреля 2020; Всероссийская конференция «Неделя науки ИФНиТ», Санкт-Петербург, Россия, 16-20 ноября 2020; XV

Международная конференция «Прикладная оптика-2022», Санкт-Петербург, Россия, 15-16 декабря 2022; Всероссийская конференция «Неделя науки Физмех», Санкт-Петербург, Россия, 3-7 апреля 2023.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 15 статей в международных научных журналах (WoS и Scopus).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, двух глав, заключения и списка использованных источников. Общий объем составляет 108 страниц, включая 66 рисунков, 3 таблицы, список использованных источников содержит 141 наименование.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, определены цель и задачи научных исследований, изложена новизна, теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы основные защищаемые положения.

Первая глава “Литературный обзор” диссертации содержит литературный обзор по теме исследований. Рассмотрены методы полинга стекла и современные физические и теоретические представления о процессах, протекающих в стекле при полинге. Рассмотрены экспериментальные методы исследования стекол, подвергнутых полингу. Также приведен обзор прикладных аспектов использования полинга стекол.

Вторая глава “Экспериментальная часть” диссертации содержит описание использованного технологического и научного оборудования, полученные экспериментальные результаты и их обсуждение. Эта глава состоит из пяти разделов.

В **первом разделе** приведены результаты исследования поляризованных стекол методом термостимулированных токов деполяризации (ТСТД) – суть измерение токов деполяризации при линейном нагреве поляризованного стекла. Зависимости ТСТД от температуры (ТСТД спектры) имеют несколько пиков, положение которых соответствует температуре активации разных релаксационных процессов. Для каждого токового пика на ТСТД-спектре были рассчитаны времена релаксации при четырех температурах методом площадей [14], а из температурной зависимости времени релаксации рассчитаны энергии активации W процесса релаксации, ответственного за данный токовый пик (процедура такого расчета описана в Литературном обзоре).

Исследования ТСТД-спектров проводились на многокомпонентных силикатных стеклах (содержащих одновалентные ионы натрия и калия и двухвалентные ионы кальция и магния) в температурном интервале от -150 до 700 °С. В таком широком диапазоне температур подобные исследования до сих

пор никем не проводились. На Рисунке 1 представлен схематический ТСТД спектр силикатного стекла *Menzel* (с составом в вес. %: 72,2% SiO₂, 14,3% Na₂O, 6,4% CaO, 4,3% MgO, 1,2% K₂O, 1,2% Al₂O₃ и 0,4% др. оксидов), объединяющий измерения в разных диапазонах температур. На этом спектре имеется несколько пиков, каждый из которых связан с разным механизмом релаксации.

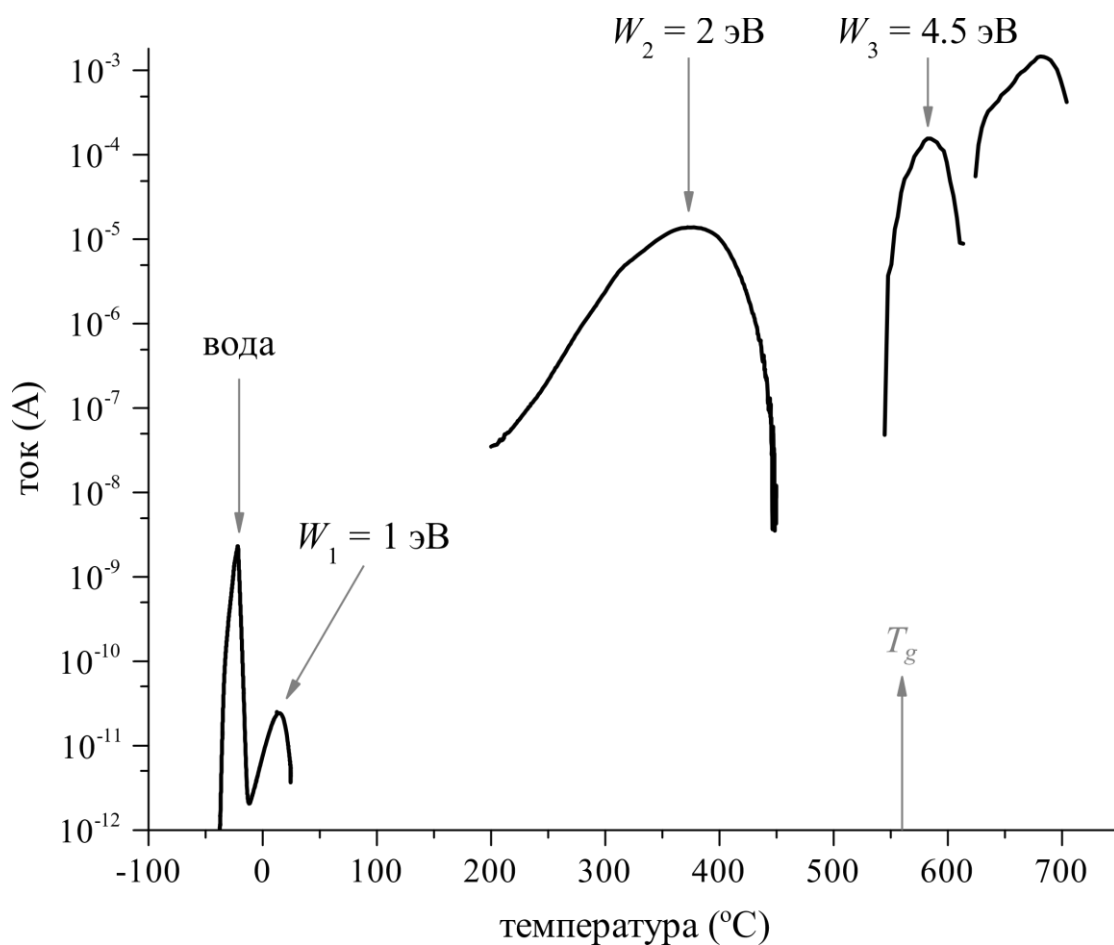


Рисунок 1 – Схематический ТСТД-спектр многокомпонентного силикатного стекла в широком температурном интервале: W_1 – термическая разориентация дипольных структур, W_2 – диффузионная релаксация двухвалентных катионов Ca²⁺, W_3 – вязкостная релаксация

Рассчитанные значения величин энергий активации W_1 , W_2 и W_3 (см. Рисунок 1) в совокупности с данными масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) стекол сразу после полинга и после их отжига за разные времена и при разных температурах позволили идентифицировать эти механизмы. Метод МСВИ

позволил определить концентрационные профили всех элементов, входящих в состав стекла. В итоге было показано, что пик при комнатной температуре соответствует процессу разориентации дипольных структур, пик при температуре 375 °С – обратной диффузии части ионов кальция, а пик выше температуры стеклования – дрейфу одновалентных и двухвалентных ионов под действием «замороженного» электрического поля. Значение энергии активации для дрейфового процесса (4,5 эВ) указывает на то, что дрейф ионов сопровождается процессом переключения мостиковых связей кислорода (то есть процессом вязкого течения).

Во втором разделе исследованы механизмы генерации второй оптической гармоники (ВГ) в силикатных стеклах. Основным методом измерения интенсивности сигнала ВГ был метод полос Мейкера. Описана модифицированная схема измерения сигнала ВГ при *in-situ* подаче напряжения на образец стекла, предварительно подвергнутый полингу (Рисунок 2).

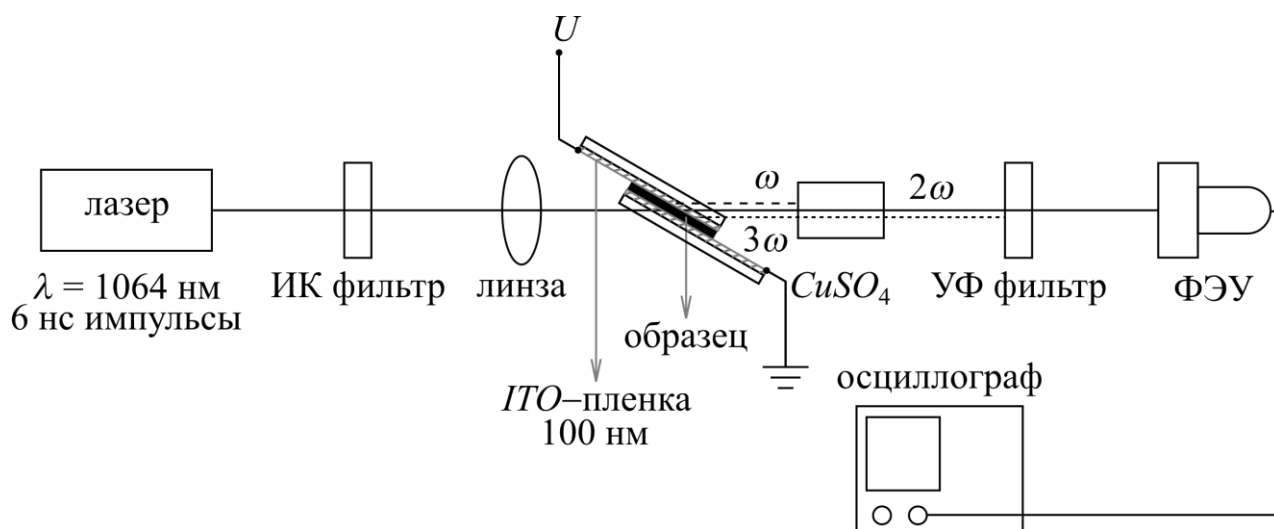


Рисунок 2 – Схема установки для *in-situ* измерения сигнала ВГ при подаче напряжения на образец стекла, подвергнутый полингу: ITO – indium tin oxide (оксид индия-олова)

При помощи этой схемы продемонстрирован эффект усиления сигнала ВГ при комнатной температуре при вторичном электрополевым воздействии на образец, предварительно подвергнутый термическому полингу. Показано, что при

подаче на образец, подвергнутый полингу, напряжения, полярность которого противоположна полярности напряжения, прикладываемого при первичном термическом полинге, изменяется знак диэлектрической восприимчивости второго порядка (Рисунок 3).

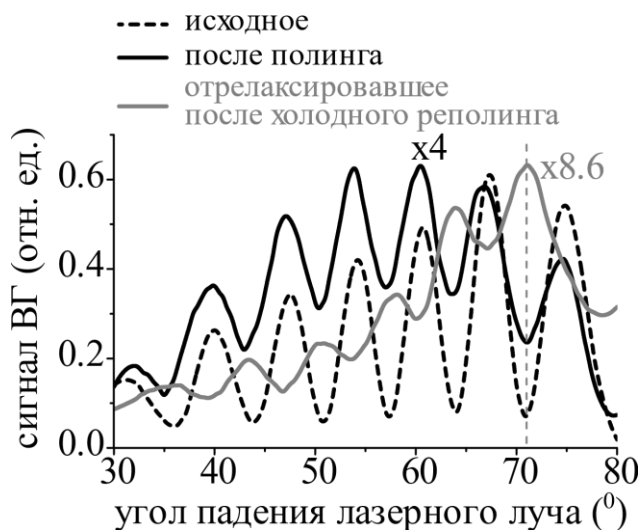


Рисунок 3 – Картины полос Мейкера для исходного стекла, для образца, подвергнутого термическому полингу с резистивным барьерным разрядом при температуре 250 °С и напряжении 1100 В в течение 5 мин., а затем подвергнутого вторичному электрополевому воздействию при комнатной температуре и напряжении – 1300 В после частичной релаксации сигнала ВГ. Числами показаны коэффициенты увеличения

На основе полученных экспериментальных данных было показано, что преобладающим механизмом формирования поверхностных слоев, демонстрирующих генерацию второй оптической гармоники в многокомпонентных силикатных стеклах, подвергнутых полингу, является ориентация внедренных из атмосферы дипольных образований (молекул воды и гидрония) под действием электрического поля в процессе термического полинга, приводящая к разрушению центросимметричной (изотропной) структуры исходного стекла и появлению полярной оси.

В третьем разделе проведено сравнение механизмов генерации второй оптической гармоники (ВГ) в силикатных (*Menzel*, состав в вес. %: 72,2% SiO₂, 14,3% Na₂O, 6,4% CaO, 4,3% MgO, 1,2% K₂O, 1,2% Al₂O₃ и 0,4% др. оксидов) и

баритовых (БФ-16, состав в вес. %: 42,0% BaO, 27,0% SiO₂, 10,0% PbO, 6,8% B₂O₃, 5,7% ZnO, 5,1% CaO, 2,5% Al₂O₃ и 0,9% примесей) стеклах. Для исследования механизмов генерации ВГ в баритовом стекле был использован метод полинга электронно-лучевой имплантацией. Полинг проводился в режиме растровой развертки и в режиме широкого пучка. Для обоих случаев были получены карты распределения сигнала ВГ по поверхности образца. Также были измерены зависимости интенсивности сигнала ВГ от плотности облучающего заряда и энергии электронного пучка. Было проведено сравнение эффективности ГВГ в силикатном и баритовом стеклах, подвергнутых термическому полингу и полингу электронно-лучевой имплантацией в одинаковых условиях (Рисунок 4).

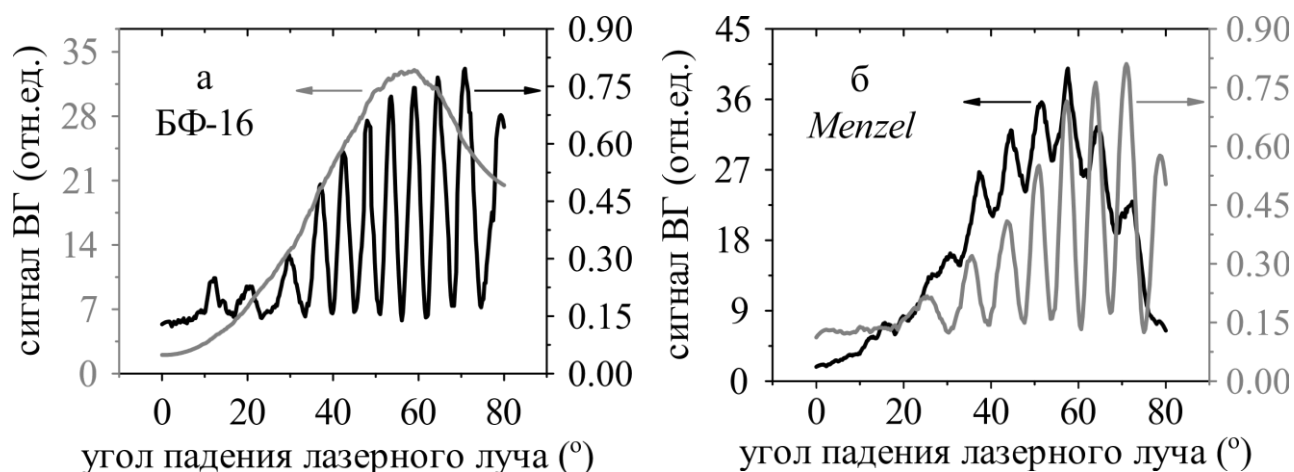


Рисунок 4 – Картины полос Мейкера для образцов баритового флинта БФ-16 (а) и силикатного стекла *Menzel* (б), подвергнутых термическому полингу при температуре 300 °С и напряжении 800 В с использованием стальных электродов (черные линии) и полингу электронно-лучевой имплантацией при энергии электронного пучка 20 кэВ и поверхностной плотности облучающего заряда 1800 мкКл/см² (серые линии)

Было показано, что в отличие от силикатного стекла в баритовом стекле генерация второй гармоники происходит не за счет выстраивания дипольных образований под действием электрического поля, а за счет внедрения объемного отрицательного заряда. С другой стороны, облучение электронным пучком в вакууме силикатного стекла, не привело к генерации ВГ. Во втором разделе было показано, что в силикатном стекле *Menzel* сигнал ВГ генерируют дипольные

структуры, проникающие в образец в процессе термического полинга из воздушной атмосферы. Подобный приток дипольных молекул отсутствует при полинге электронно-лучевой имплантацией в вакууме и, следовательно, вторая гармоника не генерируется.

В четвертом разделе изучены диэлектрические свойства силикатных стекол, подвергнутых полингу. Исследования проводились методом балансировки импедансного моста. Измерены температурные зависимости импеданса образцов, подвергнутых полингу, на различных частотах. Полученные данные пересчитаны в диэлектрические характеристики (проницаемость и проводимость) модифицированного приповерхностного слоя по двум моделям: одной RC цепи, соответствующей модифицированному слою, и по модели двух последовательно соединенных RC цепей (Рисунок 5).

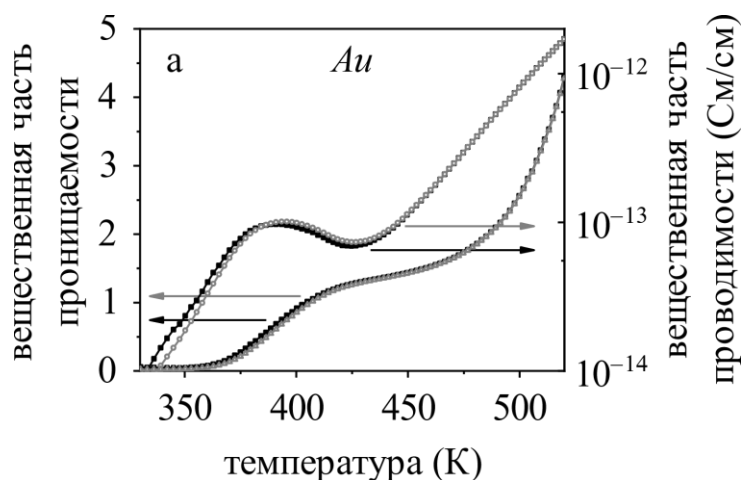


Рисунок 5 – Температурные зависимости вещественной части диэлектрической проницаемости и проводимости при переменном токе на частоте 0.2 Гц для обедненного слоя толщиной 650 нм, образовавшегося в результате термического полинга с использованием напыленной пленки золота с учетом не модифицированного объема (черные линии) и без его учета (серые линии)

Результаты расчетов показали, что диэлектрические характеристики стекол, подвергнутых полингу хорошо описываются моделью одной RC цепи, характеристики которой соответствуют свойствам приповерхностного модифицированного нано- или микрослоя. Подобная модель в значительной

степени упрощает исследование диэлектрических свойств обедненного слоя, образовавшегося в образце стекла, подвергнутого полингу, т.к. в этом случае становится возможным вычислять проницаемость и проводимость слоя непосредственно из импедансного спектра, измеряемого в эксперименте.

В пятом разделе исследован эффект кристаллизации силикатных (ЛФ-9, температура стеклования 485 °С, состав в мол. %: 61,8% SiO₂, 16,6% TiO₂, 16,3% K₂O, 3,0% B₂O₃, 2,1% Al₂O₃, 0,2% As₂O₃) и фосфатных (ЛА-30, температура стеклования 475 °С состав в мол. %: 35,0% P₂O₅, 32,0% Na₂O, 20,0% Al₂O₃, 13,0% ZnO) стекол при полинге ниже температуры стеклования. Были выбраны следующие режимы полинга: температура 450 °С, напряжение 700 В для стекла ЛФ-9 и температура 450 °С, напряжение 700 В для стекла ЛА-30. С помощью методов рамановской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа выявлены кристаллические фазы, образующиеся в этом процессе (составы кристаллических фаз приведены в подписях к Рисункам 6 и 7).

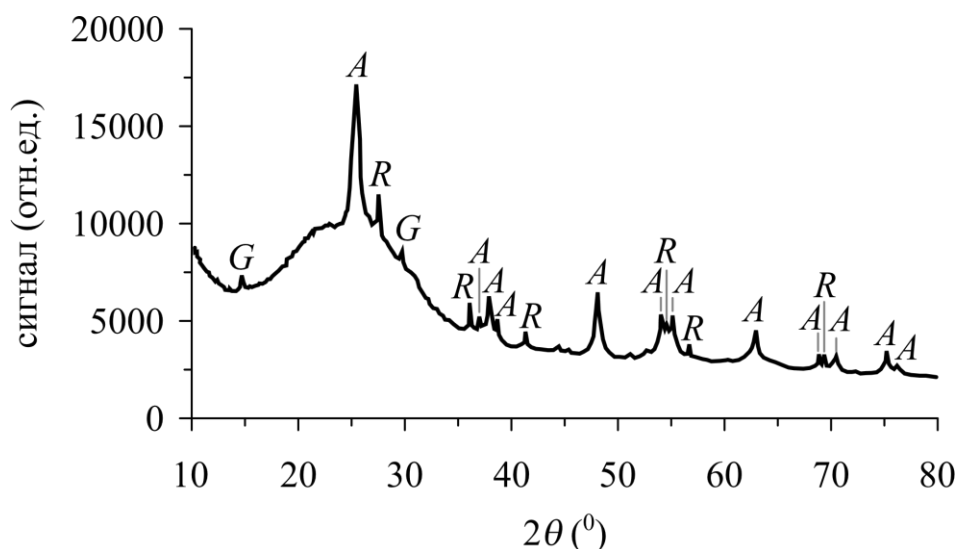


Рисунок 6 – Данные рентгеноструктурного анализа стекла ЛФ-9, подвергнутого полингу. А – линии анатаза, R – линии рутила, G – линии графита

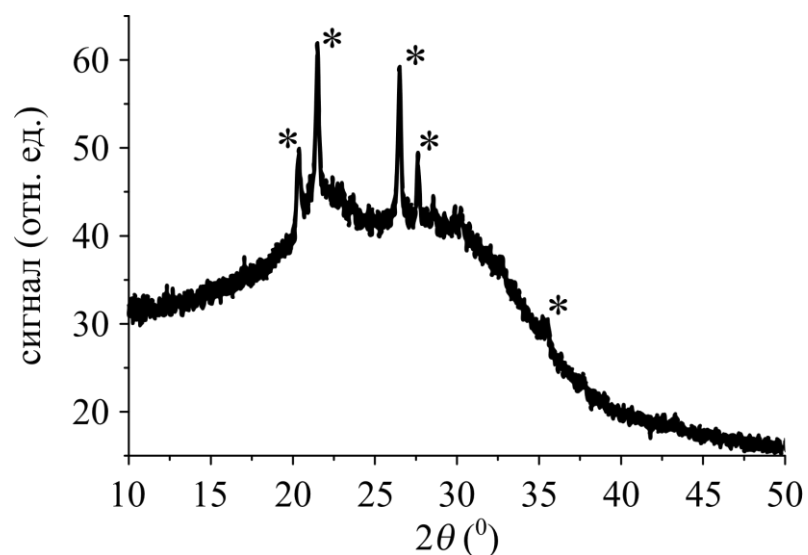


Рисунок 7 – Данные рентгеноструктурного анализа стекла ЛА-30, подвергнутого полингу. Звездочками отмечены наиболее интенсивные линии берлинита $AlPO_4$

Обнаружено, что полинг стимулирует кристаллизацию силикатных (ЛФ-9) и фосфатных (ЛА-30) стекол ниже температуры стеклования. До проведения настоящих исследований кристаллизацию силикатных и фосфатных стекол ниже температуры стеклования никто в мире еще не наблюдал. Отметим, что без полинга отжиг при аналогичных температурах не приводит к кристаллизации каких-либо стекол из-за кинетических ограничений. Наблюдаемое явление связано с тем, что электрическое поле снижает энергетические барьеры (энергии активации) диффузии и механической релаксации (вязкости).

В заключении обобщены основные результаты диссертационной работы:

- выявлены механизмы термической релаксации многокомпонентных силикатных стекол, подвергнутых термическому полингу, в широком интервале температур (от -150 до 750 °С),

- показано, что преобладающим механизмом формирования поверхностных слоев, демонстрирующих генерацию второй оптической гармоники в многокомпонентном силикатном стекле, является ориентация внедренных из атмосферы дипольных молекулярных образований (молекул воды и гидрония) под действием электрического поля в процессе термического полинга,

приводящая к разрушению centrosymmetric (isotropic) structure исходного стекла и появлению полярной оси,

– обнаружен эффект усиления сигнала второй оптической гармоники более чем в 10 раз с помощью вторичного низкотемпературного полинга стекла, предварительно подвергнутого термическому (высокотемпературному) полингу,

– показано, что диэлектрические характеристики образцов многокомпонентных силикатных стекол полностью определяются диэлектрическими характеристиками поверхностного модифицированного слоя, в связи с чем предложена и обоснована эквивалентная модель стекла, подвергнутого термическому полингу, в виде одной RC цепи,

– продемонстрирована возможность формирования поверхностных стеклокерамических слоев с размерами кристаллитов порядка нескольких нанометров в силикатных и фосфатных стеклах при полинге ниже температуры стеклования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gan, F. Photonic glasses / F. Gan, L. Xu. – WORLD SCIENTIFIC, 2006. – 1-448 p.
2. Österberg, U. Dye laser pumped by Nd:YAG laser pulses frequency doubled in a glass optical fiber / U. Österberg, W. Margulis // Optics Letters. – 1986. – Vol. 11. – № 8. – P. 516-518.
3. Myers, R. A. Large second-order nonlinearity in poled fused silica / R. A. Myers, N. Mukherjee, S. R. J. Brueck // Optics Letters. – 1991. – Vol. 16. – № 22. – P. 1732-1734.
5. Sum-frequency light generation in optical fibers / Y. Fujii, B. S. Kawasaki, K. O. Hill, D. C. Johnson // Optics Letters. – 1980. – Vol. 5. – № 2. – P. 48-50.
6. New Insights into $\chi(3)$ Measurements: Comparing Nonresonant Second Harmonic Generation and Resonant Sum Frequency Generation at the Silica/Aqueous Electrolyte Interface / B. Rehl, M. Rashwan, E. L. Dewalt-Kerian [et al.] // Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Vol. 123. – № 17. – P. 10991-11000.
7. Kazansky, P. G. Erasure of thermally poled second-order nonlinearity in fused silica by electron implantation / P. G. Kazansky, A. Kamal, P. S. J. Russell // Optics Letters. – 1993. – Vol. 18. – № 14. – P. 1141-1143.

8. Second-order optical nonlinearity in corona poled glass films / A. Okada, K. Ishii, K. Mito, K. Sasaki // *Journal of Applied Physics*. – 1993. – Vol. 74. – № 1. – P. 531-535.
9. Enhancement of mechanical properties and chemical durability of Soda-lime silicate glasses treated by DC gas discharges / M. Chazot, M. Parailous, S. Jouannigot [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 104. – № 1. – P. 157-166.
10. Long-lived monolithic micro-optics for multispectral GRIN applications / A. Lopicard, F. Bondu, M. Kang [et al.] // *Scientific Reports*. – 2018. – Vol. 8. – № 1. – P. 7388.
11. Effective diffraction gratings via acidic etching of thermally poled glass / A. N. Kamenskii, I. V. Reduto, V. D. Petrikov, A. A. Lipovskii // *Optical Materials*. – 2016. – Vol. 62. – P. 250-254.
12. Lipovskii, A. A. Imprinting phase/amplitude patterns in glasses with thermal poling / A. A. Lipovskii, V. V. Rusan, D. K. Tagantsev // *Solid State Ionics*. – 2010. – Vol. 181. – № 17-18. – P. 849-855.
13. Lipovskii, A. A. Electric-field-induced bleaching of ion-exchanged glasses containing copper nanoparticles / A. A. Lipovskii, V. G. Melehin, V. D. Petrikov // *Technical Physics Letters*. – 2006. – Vol. 32. – № 3. – P. 275-277.
14. Topić, M. Study of polarization mechanisms in sodium iron phosphate glasses by partial thermally stimulated depolarization current / M. Topić, A. Moguš-Milanković, D. E. Day // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2000. – Vol. 261. – № 1. – P. 146-154.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Study of charge relaxation in poled silicate glasses / D. V. Raskhodchikov, I. V. Reshetov, D. K. Tagantsev [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. Institute of Physics Publishing. – 2018. Vol. 1124. – № 5 – P. 051026.
2. Second harmonic generation and charge relaxation of poled glasses / I. V. Reshetov, V. P. Kaasik, A. A. Lipovskii, D. K. Tagantsev // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – Vol. 1410. – № 1. – P. 012148.
3. Modifications of poled silicate glasses under heat treatment / A. V. Redkov, V. G. Melehin, D. V. Raskhodchikov [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2019. – Vol. 503–504. – P. 279–283.
4. To the issue of the second harmonic generation in poled silicate glasses / I. V. Reshetov, V. P. Kaasik, A. A. Lipovskii, D. K. Tagantsev // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2020. – Vol. 1695. – № 1. – P. 012131.
5. Thermal relaxation of optical nonlinearity in poled glasses / I. V. Reshetov, V. P. Kaasik, A. A. Lipovskii [et al.] // *St. Petersburg State Polytech University Journal. Physics and Mathematics*. – 2020. – Vol. 13. – № 4. – P. 82-87.

6. Mechanism of Thermal Charge Relaxation in Poled Silicate Glasses in a Wide Temperature Range (From Liquid Nitrogen to Glass Melting Temperature) / D. Raskhodchikov, I. Reshetov, P. Brunkov [et al.] // Journal of Physical Chemistry B. – 2020. – Vol. 124. – № 36. – P. 7948–7956.
7. Control of soda-lime glass surface crystallization with thermal poling / A. Dergachev, V. Kaasik, A. Lipovskii [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2020. – Vol. 533. – P. 119899.
8. Crystallization of Niobium Alkali-Silicate Glasses Under Thermal Poling / I. Reshetov, V. Zhurikhina, D. Tagantsev [et al.] // Proceedings of the 2021 International Conference on Electrical Engineering and Photonics, EExPolytech 2021. – IEEE, 2021. – P. 161–163.
9. Crystallization of K₂O-TiO₂-SiO₂ glass below glass transition by poling / A. A. Lipovskii, V. G. Melehin, A. V. Redkov [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2021. – Vol. 571. – P. 121081.
10. SHG in Micron-Scale Layers of Glasses: Electron Beam Irradiation vs. Thermal Poling / I. Reshetov, V. Kaasik, G. Kan [et al.] // Photonics. – 2022. – Vol. 9. – № 10. – P. 733.
11. Peculiar electric properties of polarized layer in alkaline silicate glasses / E. Koroleva, I. Reshetov, E. Babich [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2022. – Vol. 105. – № 5. – P. 3418–3427.
12. Crystallization of potassium titanosilicate glass under thermal poling using a profiled anode / I. V. Reshetov, A. V. Redkov, Melehin V. G. [et al.] // St. Petersburg State Polytech University Journal. Physics and Mathematics. – 2022. – Vol. 55. – № 1. – P. 30-40.
13. Giant Enhancement of Optical Second Harmonic in Poled Glasses by Cold Repoling / I. Reshetov, S. Scherbak, D. Tagantsev [et al.] // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2022. – Vol. 13. – № 25. – P. 5932–5937.
14. Controlling the sign and magnitude of the nonlinear susceptibility of poled glasses at room temperature / I. Reshetov, S. Scherbak, G. Kan [et al.] // Journal of Material Science. – 2023. – Vol. 58. – № 29. – P. 11859–11871.
15. The Influence of Phosphate Glass Structure on Results of Thermal Poling / A. V. Shavlovich, I. V. Shavlovich, I. V. Reshetov., D. K. Tagantsev [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2024. – Vol. 36. – P. 21LT01.