

УДК 666.266.6:66.047.72:620.22

Наумов А.С., Липатьев А.С., Савинков В.И., Лотарев С.В., Шевякина Д.М., Сигаев В.Н.

ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КАНАЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ПУЧКОМ

Наумов Андрей Сергеевич - студент 4 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, email: andreynaum13@mail.ru;

Липатьев Алексей Сергеевич - к.х.н., ведущий инженер Международной лаборатории функциональных материалов на основе стекла имени П.Д. Саркисова РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;

Савинков Виталий Иванович - к.т.н., с.н.с. Международного центра лазерных технологий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;

Лотарев Сергей Викторович - к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;

Шевякина Дарья Михайловна – аспирант кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;

Сигаев Владимир Николаевич - д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20 , корп. 1

В работе продемонстрирована возможность формирования кристаллических каналов, состоящих из сегнетоэлектрических кристаллов LiNbO_3 , в объеме стекла состава $33\text{-Li}_2\text{O-33Nb}_2\text{O}_5\text{-34SiO}_2$ (мол. %) под действием фемтосекундных лазерных импульсов. Найдены режимы лазерного облучения, при которых происходит выпадение кристаллической фазы ниобата лития в объеме стекла. Исследована морфология закристаллизованных областей в зависимости от параметров лазерного пучка.

Ключевые слова: литиево ниобиево-силикатное стекло, лазерная кристаллизация, ниобат лития, LiNbO_3 , спектроскопия комбинационного рассеяния света.

THE FORMATION OF CRYSTALLINE CHANNELS OF LITHIUM NIOBATE BY FEMTOSECOND LASER BEAM

Naumov A.S., Lipatiev A.S., Savinkov V.I., Lotarev S.V., Shevyakina D.M., Sigaev V.N.
D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The work demonstrates the possibility to form crystalline channels consisting of ferroelectric LiNbO_3 crystals inside $33\text{-Li}_2\text{O-33Nb}_2\text{O}_5\text{-34SiO}_2$ (mol. %) glass by means of femtosecond laser pulses. The regimes of laser irradiation resulting in the precipitation of lithium niobate crystals were determined. The dependence of the morphology of the crystalline channels on the laser beam parameters was studied.

Key words: lithium niobium silicate glass, laser crystallization, lithium niobate, LiNbO_3 crystal, Raman spectroscopy

Развитие лазерных технологий в области микро- и наноструктурирования материалов посредством фемтосекундного лазерного излучения открывает новые возможности управляемого локального модифицирования стекла для развития элементной базы интегральной и волоконной оптики.

Формирование микро- и наноструктур заданной геометрии с отличным от стекломатрицы показателем преломления лежит в основе создания оптических элементов волноводных и микрофлюидных систем [1]. Различные виды модификаций в стекле могут быть достигнуты варьированием как широкого спектра параметров лазерного облучения энергия, частота следования импульсов, длительность импульса и т.д.), так и химического состава стекла.

С точки зрения кристаллизационных, физико-химических и технологических свойств значительный интерес представляют ниобий-содержащие стекла. Среди ниобатов, которые могут быть выделены в стеклах литиево ниобиево-силикатной (ЛНС) системы,

наиболее привлекателен сегнетоэлектрический кристалл LiNbO_3 , обладающий огромной квадратичной оптической восприимчивостью и широко используемый в современных оптоэлектронных устройствах. Особый интерес для исследования лазерной кристаллизации представляют составы стекол в системе $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, лежащие в поле кристаллизации ниобата лития. Перспективность метода локальной кристаллизации ЛНС стекол под действием лазерного пучка подтверждают работы последних лет, в которых были получены точечные и протяженные микрокристаллические, а также периодические нанокристаллические структуры [3-5].

Для лазерного модифицирования нами синтезировано стекло состава (мол.%) $33\text{-Li}_2\text{O-33Nb}_2\text{O}_5\text{-34SiO}_2$. Ранее для выбранного состава ЛНС стекла была показана возможность объемного выделения ниобата лития под действием фемтосекундных лазерных импульсов длительностью 300 фс и частотой следования 300 кГц [3]. Данная

работа продолжает цикл исследований, посвященных лазерной кристаллизации ЛНС стекол.

В качестве сырьевых компонентов для синтеза стекла выбранного состава использовались: Nb_2O_5 (осч), Li_2CO_3 (хч), SiO_2 (осч). Шихта рассчитывалась на 30 г стекла. Варка стекла осуществлялась в электрической печи в платиновом тигле при температуре 1430°C в течение 2 ч. Стекло получали закалкой расплава между стальными плитами с последующим отжигом при 540°C в течение 6 ч. Из отожженного стекла изготавливались полированные плоскопараллельные образцы площадью $\sim 2\text{ см}^2$ и толщиной $\sim 1,5\text{ мм}$.

Источником фемтосекундного лазерного излучения был выбран лазер Pharos SP, генерирующий на длине волны 1030 нм импульсы длительностью 180 фс, энергией до 5 мкДж и частотой следования 200 кГц. Лазерный пучок диаметром около 4,5 мм фокусировали в объем образца стекла на глубину 100 мкм с помощью объектива Olympus 20X (числовая апертура 0.45). Для получения перетяжки лазерного пучка с эллиптическим сечением использовали цилиндрическую линзу с фокусным расстоянием $f = -400\text{ мм}$, которую устанавливали перед фокусирующим объективом. Данный способ хорошо зарекомендовал себя для получения однородных кристаллических структур в лантаноборогерманатном стекле [2].

Кристаллические каналы в ЛНС стекле, формировались из предварительно выращенного и служащего кристаллической затравкой канала с помощью обычного Гауссова лазерного пучка и пучка с перетяжкой эллиптического сечения. При облучении стекла варьировались энергия, поляризация лазерных импульсов и скорость сканирования лазерным пучком. Полученные кристаллические каналы были изучены с помощью поляризационного оптического микроскопа Olympus BX61 с приставкой микроанализа двулучепреломления Avio Microbirefringence.

Установлено, что размер и качество полученных кристаллических каналов существенно зависят от параметров лазерной обработки (рис. 1). При уменьшении скорости сканирования Гауссовым лазерным пучком от 100 до 50 мкм/с ширина модифицированной области увеличивалась с 12 до 18 мкм. При скорости сканирования 100 мкм/с и энергии импульса 1200 нДж поляризация, параллельная направлению сканирования лазерным пучком, не позволяла осуществлять кристаллизацию ЛНС стекла, в то время как при поляризации, перпендикулярной направлению сканирования, кристаллизация происходила. Максимальная скорость сканирования, при энергии импульса, равной 1200 нДж, была установлена в 140 мкм/с. При увеличении скорости сканирования рост кристаллических каналов становился не стабильным, а при её уменьшении – поликристаллическими получаемых структур повышалась.

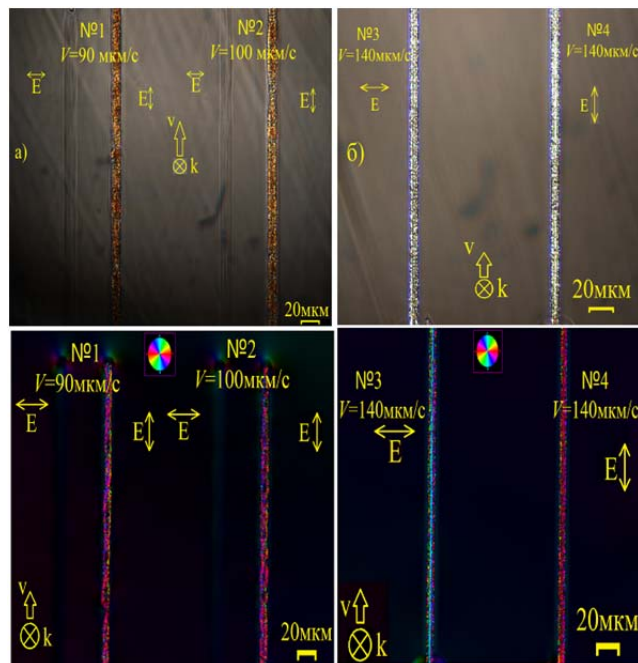


Рис. 1. Оптические фотографии в скрещенных поляризаторах (сверху) и псевдоцветовая карта ориентации медленной оси двулучепреломления (снизу): а – каналов, сформированных обычным пучком ($E = 1200\text{ нДж}$); б – каналов, сформированных эллиптической перетяжкой ($E = 1650\text{ нДж}$). Стрелками указаны направления: поляризации E , лазерного пучка k , сканирования лазерным пучком v)

Стоит отметить, что уменьшение энергии импульсов на 100 нДж при сниженной до 100 мкм/с скорости сканирования лазерным пучком не позволило вырастить протяженный кристаллический канал длиной более 500 мкм.

Как видно из рисунка 1, использование перетяжки лазерного пучка с эллиптическим сечением, как и для случая лантаноборогерманатного стекла [2], позволило повысить однородность кристаллических каналов, однако сформированные структуры получались поликристаллическими при условии оптимизации энергии импульса и скорости сканирования. О поликристаллическости и однородности полученных каналов можно судить по анализу ориентации медленной оси двулучепреломления. В кристаллических каналах, сформированных Гауссовым пучком, не обнаружено зависимости ориентации медленной оси микрокристаллических зерен, составляющих канал, от поляризации лазерного пучка.

Примечательным фактом явилось то, что медленная ось двулучепреломления в центральной части кристаллических каналов, сформированных эллиптической перетяжкой лазерного пучка, оказалась перпендикулярной поляризации лазерного излучения (рис. 2). Аналогичный результат был получен ранее в работе [3], где обычным лазерным пучком осуществлялась кристаллизация ЛНС стекла и были получены нанопериодические кристаллические структуры. В настоящей работе при формировании кристаллических каналов Гауссовым пучком зависимости медленной оси

двулучепреломления от поляризации лазерного излучения не наблюдалось. Учитывая полученные результаты и то, что авторы [3] в экспериментах использовали объектив с числовой апертурой 0.6, обеспечивающий более плотную фокусировку лазерного излучения, можно говорить об определяющей роли геометрии лазерного пучка в процессе лазерной кристаллизации.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) проводилась с использованием конфокального КРС-микроспектрометра «ИНТЕГРА Спектра». В качестве источника возбуждения применялся аргоновый ионный лазер с длиной волны 488 нм, диаметр пучка в фокусе составлял ~1 мкм. Поляризованные спектры КРС кристаллических каналов регистрировались при различных ориентациях поляризации возбуждающего и регистрируемого излучений:

параллельной и перпендикулярной направлению роста кристалла (рис. 2). Полученные спектры хорошо согласуются со спектрами КР монокристалла LiNbO_3 [6,7] с учетом наличия в спектрах компоненты от ЛНС стекла. По поляризованным спектрам КР можно судить об ориентации сформированных кристаллов. Известно, что в монокристалле ниобата лития интенсивный пик вблизи 883 см^{-1} присутствует только в спектре КР, при возбуждающем лазерном пучке, совпадающем по направлению с полярной осью c (конфигурация $Z(\text{XX}, \text{YY}, \text{XY})Z$).

В ходе анализа полученных спектров наблюдалось отсутствие пиков в области от 850 до 890 см^{-1} на спектрах $Y(\text{XZ})\hat{Y}$ и $Y(\text{ZX})\hat{Y}$. На спектрах $Y(\text{XX})\hat{Y}$ и $Y(\text{ZZ})\hat{Y}$ пик в области $850 - 890 \text{ см}^{-1}$ мало заметен.

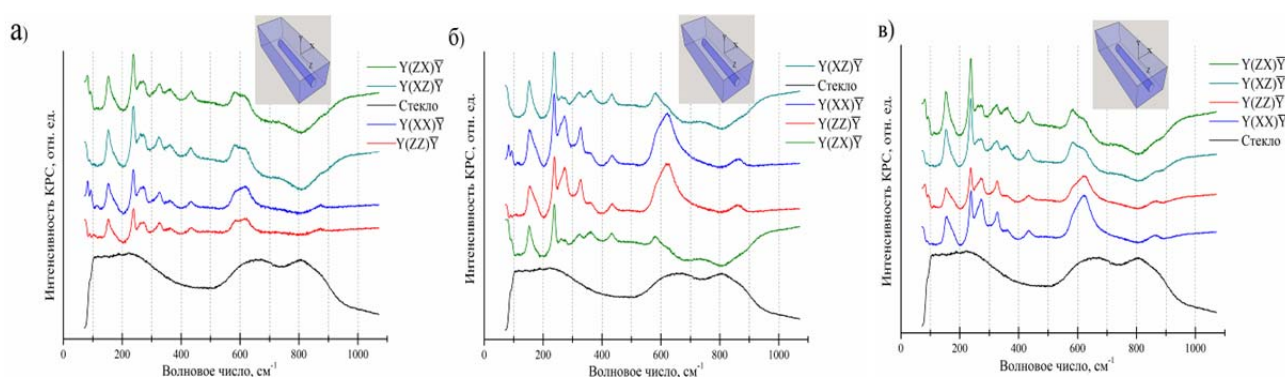


Рис. 2 – поляризованные спектры КР кристаллических каналов LiNbO_3 с учетом вычета компоненты ЛНС стекла при различной конфигурации съемки: а – кристаллический канал 2; б – кристаллический канал 3; в – кристаллический канал 4.

Данные поляризационной оптической микроскопии и спектроскопии КР позволяют сделать вывод о том, что полярная ось кристаллов LiNbO_3 , выращенных в объеме стекла ЛНС стекла действием фемтосекундного лазерного излучения, лежит параллельно плоскости поверхности образца. Для получения более детальной информации об ориентации кристаллов в полученных каналах будут применены методы электронной микроскопии.

Таким образом, формирование однородных кристаллических каналов LiNbO_3 в стекле состава $33\text{Li}_2\text{O} - 33\text{Nb}_2\text{O}_5 - 34\text{SiO}_2$ (мол.%) было реализовано при помощи Гауссова и эллиптического лазерного пучка при различных режимах лазерной обработки. Установлено, что при выращивании кристаллических каналов эллиптической перетяжкой, медленная ось двулучепреломления в центральной части кристаллических каналов зависит от поляризации лазерного излучения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 16-33-60081, 16-33-01050, 16-03-00541) и Министерства образования и науки РФ (грант № 14.Z50.31.0009).

Список литературы

1. Righini G. C., Chiappini A. Glass optical waveguides: a review of fabrication techniques //

Optical Engineering. 2014. V. 53. Is. 7. P. 071819 – 071819.

2. А. С. Липатьев, Т. О. Липатьева, С. В. Лотарев, С. С. Федотов, Е. В. Лопатина, В. Н. Сигаев. Особенности кристаллизации лантаноборогерманатного стекла фемтосекундным лазерным пучком // Стекло и керамика. 2016. № 12.

3. J. Cao, L. Mazerolles, M. Lancry, F. Brisset, B. Poumellec. Modifications in lithium niobium silicate glass by femtosecond laser direct writing: morphology, crystallization, and nanostructure // J. Optical Society of America - January 2017. - Vol. 34, No. 1

4. J. Cao, B. Poumellec, L. Mazerolles, F. Brisset, A. Helbert, S. Surble, X. He, M. Lancry. Nanoscale phase separation in lithium niobium silicate glass by femtosecond laser irradiation // J. American Ceramic Society – 2016.

5. K. Veenhuizen, S. McAnany, D. Nolan, B. Aitken, V. Dierolf, H. Jain. Fabrication of graded index single crystal in glass // Scientific reports – 2017.

6. S. Sanna, S. Neufeld, M. Rusing, G. Berth, A. Zrenner, W. G. Schmidt. Raman scattering efficiency in LiTaO_3 and LiNbO_3 crystals // J. American Physical Society – 2015.

7. D. Wieboldt, R. Heintz, M. Wall. Fundamentals of Raman Polarization Microscopy // Thermo Fisher Scientific – 2016