

УДК 666.266.6:66.047.72:620.22

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

ЛАЗЕРНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР СЛОЖНОЙ ГЕОМЕТРИИ В ЛИТИЕВОНИОБИЕВОСИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ

Наумов Андрей Сергеевич - студент 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, email: andreynaum13@mail.ru;

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

Шевякина Дарья Михайловна – аспирант кафедры химической технологии стекла и ситаллов 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;

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 исследован ряд составов литиево ниобиево силикатных стекол, принадлежащих полю кристаллизации сегнетоэлектрического LiNbO_3 , с повышенным содержанием стеклообразователя. Эмпирическим методом, при помощи атомно-эмиссионной спектроскопии, определена тенденция изменения состава ЛНС стекол, направленная на снижение склонности к самопроизвольной кристаллизации. Продемонстрирована возможность формирования кристаллических структур сложной геометрии в объеме стекла $31,5\text{-Li}_2\text{O-}26,0\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-}42,0\text{-SiO}_2$ (мол. %) под действием фемтосекундных лазерных импульсов.

Ключевые слова: литиево ниобиево силикатное стекло, лазерная кристаллизация, ниобат лития, LiNbO_3 , АЭС.

LASER FORMATION OF CRYSTAL STRUCTURES OF COMPLEX GEOMETRY IN LITHIUM NIOBIUM SILICATE GLASS

Naumov A.S., Lipatiev A.S., Shevyakina D.M., Savinkov V.I., Lotarev S.V., Sigaev V.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The work studies a number of compositions of lithium niobium silicate glasses belonging to the crystallization field of ferroelectric LiNbO_3 with a high content of glass. By empirical method, using atomic-emission spectroscopy, the tendency of changes in the composition of glass LNS aimed at reducing the tendency to spontaneous crystallization is determined. To demonstrate the possibility of formation of the crystal structures of complex geometry in a glass volume of $31.5\text{-Li}_2\text{O-}26,0\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-}42,0\text{-SiO}_2$ (mol. %) under the action of femtosecond laser pulses.

Key words: lithium niobium silicate glass, laser crystallization, lithium niobate, LiNbO_3 crystal, AES.

Первые работы по модификации стекол фемтосекундным лазером были опубликованы в 1996 году, в которых авторы сообщили о создании волноводных структур в кварцевом стекле [1]. С тех пор фемтосекундная лазерная микрообработка получила широкое распространение. Возможность создания локальных модификаций с отличным от стекломатрицы показателем преломления фемтосекундным лазерным излучением является перспективным методом развития элементной базы интегральной и волоконной оптики. При этом стекло является традиционным материалом для создания элементов подобных высокотехнологичных устройств, так как обладает нужным набором свойств - высокой технологичностью, прозрачностью, стабильностью свойств и прочее.

На процесс формирования различных видов модификаций определяющим образом влияет химический состав стекла, его кристаллизационные способности, физическая и химическая однородность (отсутствие инородных включений, пузырей, свилей), а также широкий спектр параметров лазерного излучения (энергия, частота

следования импульсов, длительность импульса и т.д.).

Ниобий-содержащие стекла представляют особый интерес для получения локально-закристаллизованных материалов с необычным сочетанием свойств. 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. Перспективность метода локальной кристаллизации ЛНС стекол под действием лазерного пучка подтверждается работами последних лет [2,3], в которых были получены точечные и протяженные микрокристаллические, а также периодические нанокристаллические структуры.

В стекле состава $33\text{Li}_2\text{O-}33\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}34\text{SiO}_2$ (здесь и далее мол.%) показана возможность лазерной записи кристаллических треков с ориентацией медленной оси двулучепреломления, перпендикулярной

поляризации лазерного излучения [3], а в работе [4] нами было определено пороговое значение энергии лазерного излучения, необходимого для зарождения кристалла, которое составило 260 нДж. Однако, исследования проводились на существенно неоднородных образцах стекол с высокой кристаллизационной способностью, которые получали быстрым прессованием расплава между двумя холодными стальными плитами.

С практической точки зрения возникает задача повышения однородности образцов стекла и получения стеклянных отливок массой свыше 50 г. С этой целью нами выбран диапазон составов $31,0\text{-}32,5\text{Li}_2\text{O}, 26,0\text{-}27,5\text{Nb}_2\text{O}_5, 40\text{-}43\text{SiO}_2$, лежащий в поле кристаллизации ниобата лития, с повышенным содержанием стеклообразователя.

Варка стекла осуществлялась из шихты, рассчитанной на 100 г. стекломассы, в электрической печи в платиновом тигле при температуре 1430 °С в течение 2 ч. Расплав вырабатывался на разогретую до температуры отжига стальную плиту в отливочную форму с последующим отжигом при температуре 480 °С в течение 6 ч.

Наименьшее количество кристаллических включений в синтезированных стеклах наблюдалось для состава $31,5\text{-Li}_2\text{O}\text{-}26,0\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-}42,0\text{-SiO}_2$, однако его склонность к кристаллизации была слишком высока, для того чтобы получить качественную заготовку. При многократном переваре стекла в платиновом тигле при температуре 1430°С наблюдалось заметное снижение его кристаллизационной способности (очевидно, за счет изменения химического состава – преимущественного улета лития), что способствовало существенному улучшению однородности стекла. После каждого перевара отбирались пробы и методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) устанавливалось качественное изменение состава. Полученные данные позволяют сделать вывод о летучести каждого компонента. Наиболее заметно изменяется содержание оксида лития после первого перевара (рис. 1а).

При выработке расплава стекломассы состава LNS-3 на разогретую металлическую плиту кристаллических включений как в объёме, так и на поверхности отливки не обнаружено. Рентгенофазовый анализ (рис.1,б) подтвердил аморфность полученного образца. Можно полагать, что усреднение состава и повышение его однородности за счет механического перемешивания расплава позволит получить образцы ЛНС стекол оптического качества массой до 100 г и более. Из полученной отливки стекла изготавливались полированные плоскопараллельные образцы площадью $\sim 2\text{ см}^2$ и толщиной $\sim 1,5\text{ мм}$.

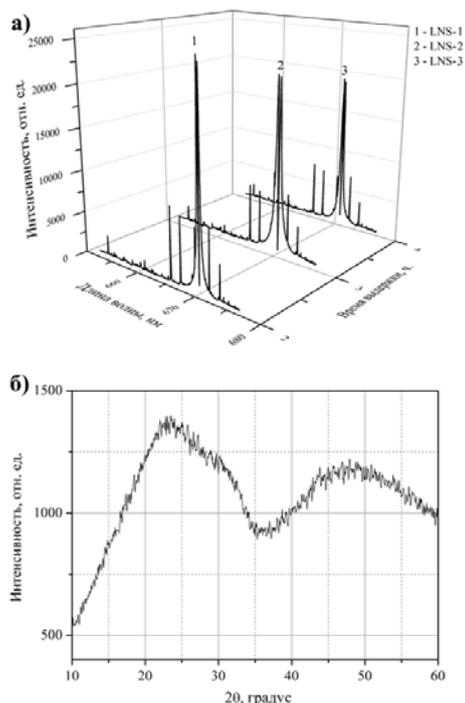


Рис. 1а. Атомно-эмиссионные спектры синтезированных стекол с выделенными характерными спектральными линиями для атомов Li; б) Рентгенограмма образца стекла LNS-3.

Для экспериментов по лазерному модифицированию стекла использовался фемтосекундный лазер Pharos SP, генерирующий импульсы длительностью 180 фс, энергией до 5 мкДж и частотой следования до 1 МГц на длине волны 1030 нм. Лазерный пучок диаметром около 4,5 мм фокусировали в объем образца стекла со сдвигом на 100 мкм от поверхности с помощью объектива Olympus 20X (числовая апертура 0,45).

Кристаллические треки в стекле LNS-3 формировались из предварительно выращенной микрокристаллической затравки. При облучении стекла варьировались энергия, частота следования лазерных импульсов и скорость сканирования лазерным пучком. Полученные кристаллические структуры были изучены с помощью поляризационного оптического микроскопа Olympus BX61.

Результаты лазерной кристаллизации сравнивались с данными, полученными ранее [4]. Несмотря на то, что состав LNS-3 не кристаллизовался самопроизвольно на стадии выработки, пороговая энергия зарождения кристаллической фазы лазерными импульсами не изменилась по сравнению со стеклом состава $33\text{Li}_2\text{O}\text{-}33\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}34\text{SiO}_2$, и составила ~ 260 нДж. Однако стабильный рост поликристаллических треков в объеме исследуемого стекла был возможен только при низких скоростях сканирования (до 5 мкм/с).

На сформированных треках нами была опробована методика «аморфизации», которая позволяет локально «стереть» кристаллическую фазу путем ее расплавления за счет эффекта аккумуляции тепла, возникающего при высокой частоте следования фемтосекундных лазерных импульсов (тепловой режим лазерного воздействия).

Суть методики заключается в перемещении лазерного пучка по винтовой траектории вокруг ранее сформированного кристаллического трека (рис.2,в) и создании температурного поля, которое позволяет расплавить кристалл. Данная методика была успешно применена нами [6] для аморфизации кристаллических треков в лантаноборогерманатном стекле, причем была продемонстрирована возможность их последующей перезаписи в области переплавления.

В отличие от лантаноборогерманатного стекла лазерный пучок с частотой следования импульсов ≥ 200 кГц не позволил реализовать «стирание» кристаллического трека ниобата лития (рис.2а). Наоборот, лазерно-индуцированное температурное поле, возникающее при движении лазерного пучка по винтовой траектории, обеспечивало устойчивую кристаллизацию на границе раздела стекломатрица - область модифицирования стекла. Наблюдаемый характер лазерной кристаллизации, по всей

видимости, обусловлен сильной химической дифференциацией, возникшей при выделении фазы ниобата лития. При кратковременном локальном расплавлении под действием лазерного пучка диффузионные процессы не приводят к образованию однородного литиево-ниобиево-силикатного расплава, и при охлаждении обедненных кремнеземом областей расплава восстанавливается кристаллическая структура. Однако при воздействии пучка со спиральной траекторией и на однородное стекло, и на ранее закристаллизованный участок, кристаллические области формируются на некотором удалении от оси спирали. Известно, что при воздействии лазерных импульсов на стекло происходит миграция элементов-модификаторов на периферию области облучения в направлении понижения температуры расплава [7]. В работе [3] было обнаружено, что полученные кристаллические треки также содержат SiO_2 -обогащенную фазу.

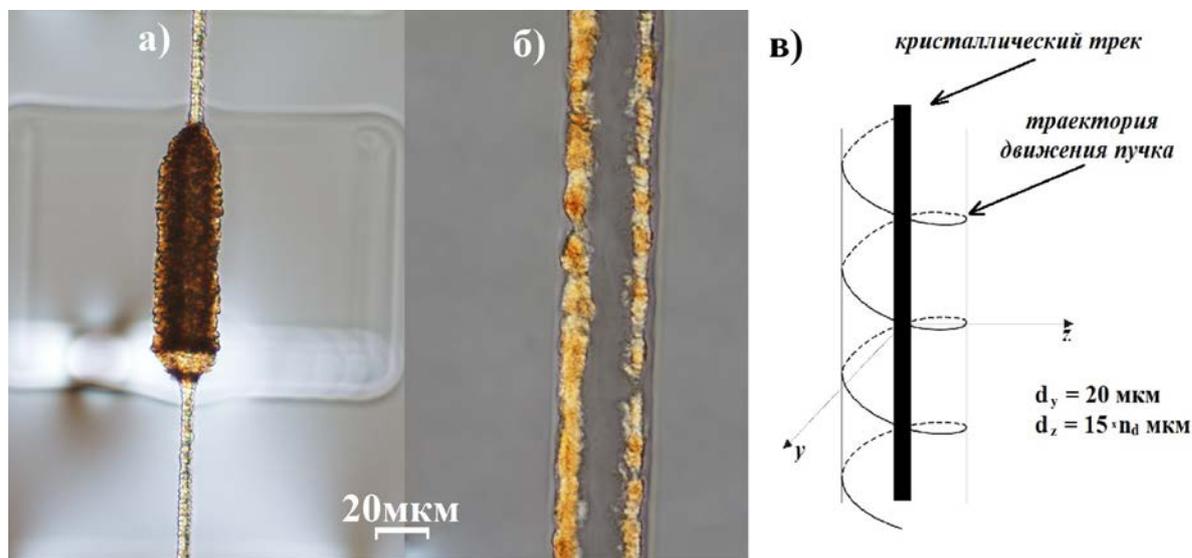


Рис.2. Оптические фотографии в скрещенных поляризаторах кристаллических структур сложной геометрии, полученных в стекле состава LNS-3 при воздействии фемтосекундных импульсов на: а) участок с кристаллическим треком; б) однородное стекло. в) траектория перемещения лазерного пучка.

Таким образом можно предположить, что за счет диффузии элементов в области лазерно-индуцированного температурного градиента образуются участки, обогащенные литием и ниобием, с высокой кристаллизационной способностью, которые при охлаждении кристаллизуются. Полученный тип локальной объемной кристаллизации стекла интересен с точки зрения формирования кристаллических архитектур сложной геометрии.

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

Список литературы

1. Davis K. M. et al. Writing waveguides in glass with a femtosecond laser //Optics letters. – 1996. – Т. 21. – №. 21. – С. 1729-1731;
2. Veenhuizen K. et al. Fabrication of graded index single crystal in glass //Scientific reports. – 2017. – Т. 7. – С. 44327;

3. Cao J. et al. Modifications in lithium niobium silicate glass by femtosecond laser direct writing: morphology, crystallization, and nanostructure //JOSA B. – 2017. – Т. 34. – №. 1. – С. 160-168;
4. Наумов А. С. и др. Формирование кристаллических каналов ниобата лития фемтосекундным лазерным пучком //Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – №. 3 (184);
5. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий, 2 изд., - М.: Физматгиз, 1962. 608 с;
6. A.S. Lipatiev, S.V. Lotarev, A.G. Okhrimchuk, T.O. Lipateva, S.S. Fedotov and V.N. Sigaev. Crystal-in-Glass architecture engineering: writing, erasing and rewriting by femtosecond laser beam // CrystEngComm. 2018 - In press;
7. Fernandez T. T. et al. Bespoke photonic devices using ultrafast laser driven ion migration in glasses //Progress in Materials Science. – 2017.