

УДК 666.266.6:66.047.72:620.22

ЛАЗЕРНАЯ АМОРФИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ОБЪЕМЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОГО ЛИТИЕВОАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СИТАЛЛА

© 2023 г. А. С. Наумов¹, С. В. Лотарев¹, А. С. Липатьев¹, Г. Ю. Шахгильдян¹,
С. С. Федотов¹, Е. В. Лопатина¹, И. А. Каратеев², В. Н. Сигаев¹, *

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

²НИЦ “Курчатовский институт”, пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123098 Россия

*e-mail: sigaev.v.n@mustr.ru

Поступила в редакцию 16.11.2022 г.

После доработки 24.12.2022 г.

Принята к публикации 25.12.2022 г.

Представлены результаты фемтосекундной лазерной микрообработки в атермическом и тепловом режимах прозрачного ситалла на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ со значением температурного коэффициента линейного расширения, близким к нулю. Результаты электронной микроскопии и дифракции электронов подтверждают полную аморфизацию наноразмерных кристаллов β -эвкриптитоподобных твердых растворов под действием лазерных импульсов. Методом количественной фазовой микроскопии проведена оценка изменения показателя преломления в отдельных записанных лазерным пучком треках. При частоте следования 10 кГц в атермическом режиме полная аморфизация ситалла приводит к снижению показателя преломления ($\Delta n = -0.0035$) в области лазерной обработки, что открывает возможности использования прямой лазерной записи канальных волноводов в термостабильной ситалловой матрице.

Ключевые слова: литиевоалюмосиликатный ситалл, температурный коэффициент линейного расширения, фемтосекундный лазер, лазерная аморфизация

DOI: 10.31857/S0002337X23040085, **EDN:** VUCCNI

ВВЕДЕНИЕ

Прозрачные ситаллы привлекают внимание исследователей благодаря возможности выделения в объеме ситаллообразующих стекол множества кристаллических фаз с различными функциональными свойствами. Среди ситаллообразующих систем система $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ занимает особое место ввиду возможности получения прозрачного материала со значением температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), близким к нулю [1, 2]. Достижение столь низких значений ТКЛР связано с выделением в объеме литиевоалюмосиликатной (ЛАС) матрицы β -эвкриптитоподобных твердых растворов, имеющих отрицательные значения ТКЛР. Методика синтеза ситаллов данной системы совершенствовалась более полувека, что позволило наладить серийный выпуск крупногабаритных изделий с допуском отклонения ТКЛР в диапазоне $\pm 7 \times 10^{-9} \text{ K}^{-1}$ [3, 4]. ЛАС-ситаллы в основном применяются в качестве основы зеркал астрономических телескопов и деталей кольцевых лазерных гироскопов, обеспечивая постоянство их размеров в широком диапазоне температур, необходимое для стабили-

зации рабочих характеристик, и устойчивость к внешним воздействиям [5].

Наряду с этим, все большее внимание привлекают исследования в области микро- и наномодифицирования структуры прозрачных диэлектриков, и одним из наиболее активно развивающихся методов в этой области является лазерная микрообработка, позволяющая прецизионно менять свойства микрообъемов материала. Наибольший интерес представляют локальные изменения структуры, возникающие в материале под действием фемтосекундных (ФС) лазерных импульсов, поскольку за счет нелинейного механизма поглощения ультракоротких импульсов, характеризующихся исключительно высокой пиковой мощностью, появляется уникальная возможность селективного модифицирования материала внутри фокального пятна с разрешением вплоть до субмикронного. Вызванное воздействием ФС-лазерного пучка локальное изменение химического состава, оптических характеристик, химической стойкости и пр. позволяет формировать в объеме диэлектриков различные компоненты для интегральных устройств фотоники и микрофлюидики [6].

Исследованию микромодифицирования различных стекол и кристаллов пучком ФС-лазеров посвящено множество публикаций, однако исследование воздействия ультракоротких лазерных импульсов на структуру прозрачных ситаллов пока единичны [7–9], хотя *a priori* можно предположить, что ситаллы, в т. ч. ситалл с околонулевым значением ТКЛР, являются перспективной средой для формирования интегральных волноводов [10].

А.С. Липатев и др. [8] недавно предложили способ создания в объеме ЛАС-ситалла одноименных канальных волноводов путем записи цилиндрической оболочки из серии параллельных треков с пониженным показателем преломления, расположенных вплотную друг к другу. По косвенным данным конфокальной КР-спектроскопии в работе [8] был сделан вывод о том, что локальное изменение показателя преломления в объеме ЛАС-ситалла обусловлено тем, что пространственно-селективный нагрев сфокусированным ФС-лазерным пучком вызывает частичную или полную аморфизацию кристаллических микроструктур [11].

Волноводные структуры в объеме стеклокристаллических матриц с повышенными механическими и термостабильными свойствами представляют большой интерес для разработки компонентов интегральных оптических схем и миниатюризации оптоэлектронных устройств аэрокосмического базирования, испытывающих сильные механические нагрузки и перепады температур. При этом детальными исследованиями изменения химического и фазового состава в модифицированных ФС-импульсами областях ситаллов практически нет, хотя понимание протекающих при лазерном воздействии процессов безусловно важно для целенаправленной разработки канальных волноводов и других интегральных оптических компонентов в различных ситаллах.

В настоящей работе впервые представлены данные о фазовых и структурных изменениях, возникающих в ультратермостойком ЛАС-ситалле под действием ФС-лазерных импульсов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований лазерной аморфизации ситалла нами синтезировано ситаллообразующее многокомпонентное стекло на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с добавками оксидов P_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , MgO , BaO , CaO , As_2O_3 , Sb_2O_3 . Сырьевые компоненты шихты квалификаций “ос. ч.” и “х. ч.” тщательно перемешивали в расчете на химический состав (мол. %): 61.1 SiO_2 , 15.9 Al_2O_3 , 11.1 Li_2O , 4.9 P_2O_5 , 2.1 TiO_2 , 0.9 ZrO_2 , 0.4 ZnO , 2.0 MgO , 0.8 BaO , 0.4 CaO , 0.2 As_2O_3 , 0.2 Sb_2O_3 . Данный состав стекла воспроизведен из работ [10, 12], в которых была показана возможность

получения из него ситалла с ультранизким значением ТКЛР.

Стекло варили в корундовом тигле объемом 600 мл при температуре 1600°C с выработкой расплава в блок на разогретую стальную пластину в форму. После отжига ситаллизацию образцов проводили в муфельной печи по двухстадийному режиму термообработки, что позволяло разделить этапы зарождения и роста кристаллов и прецизионно регулировать их размер и количество, а следовательно, и конечные свойства материала. Как и в работе [12], прозрачные образцы ЛАС-ситалла, полученные термообработкой стекла в печи, содержали нанокристаллы β -эвкрипититоподобных твердых растворов и имели ТКЛР $\alpha_{-60\dots+200^\circ\text{C}} = -1.5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [12].

Эксперименты по лазерному микромодифицированию ситаллов проводили на установке прямой лазерной записи FemtoLab (Workshop of Photonics) на основе ФС-лазера Pharos SP (Light Conversion Ltd), излучающего импульсы длительностью 180 фс на длине волны 1030 нм. Лазерное микромодифицирование образцов ситаллов выполнялось пучком с частотой следования импульсов 10 или 500 кГц, что обеспечивало атермический или тепловой характер лазерного воздействия соответственно [13]. Прецизионное позиционирование и перемещение образцов относительно лазерного пучка проводилось с помощью трехкоординатного моторизованного столика AVL1000-Aerotech с линейными позиционерами на воздушной подушке.

Для определения наиболее выгодного режима лазерной обработки, обеспечивающего формирование однородных модификаций в объеме ситаллов, были записаны серии параллельных треков путем перемещения образца перпендикулярно направлению распространения сфокусированного лазерного луча со скоростью 200–1000 мкм/с. Энергия импульсов варьировалась в диапазоне от 40 до 500 нДж. Управление движением образца относительно лазерного пучка и его синхронизация с лазерной генерацией были реализованы при помощи программного обеспечения SCA Professor. Лазерный пучок фокусировался объективом Olympus LCPLN IR 50× (N.A. = 0.65) на глубину 100 мкм.

Светлопольная оптическая микроскопия торцов треков выполнялась с помощью микроскопа Olympus BX51. Количественная фазовая микроскопия (КФМ) проводилась на длине волны 1045 нм с целью оценки изменения показателя преломления в отдельных записанных лазером треках. Для этого был использован моторизованный оптический микроскоп Olympus BX61, оснащенный монохромной 14-битной ПЗС-камерой Retiga 3000 и объективом Olympus UPlanFL 10X (числовая апертура 0.3).

Для изучения локальных структурных преобразований, происходящих под действием ФС-лазерных импульсов, применялся конфокальный

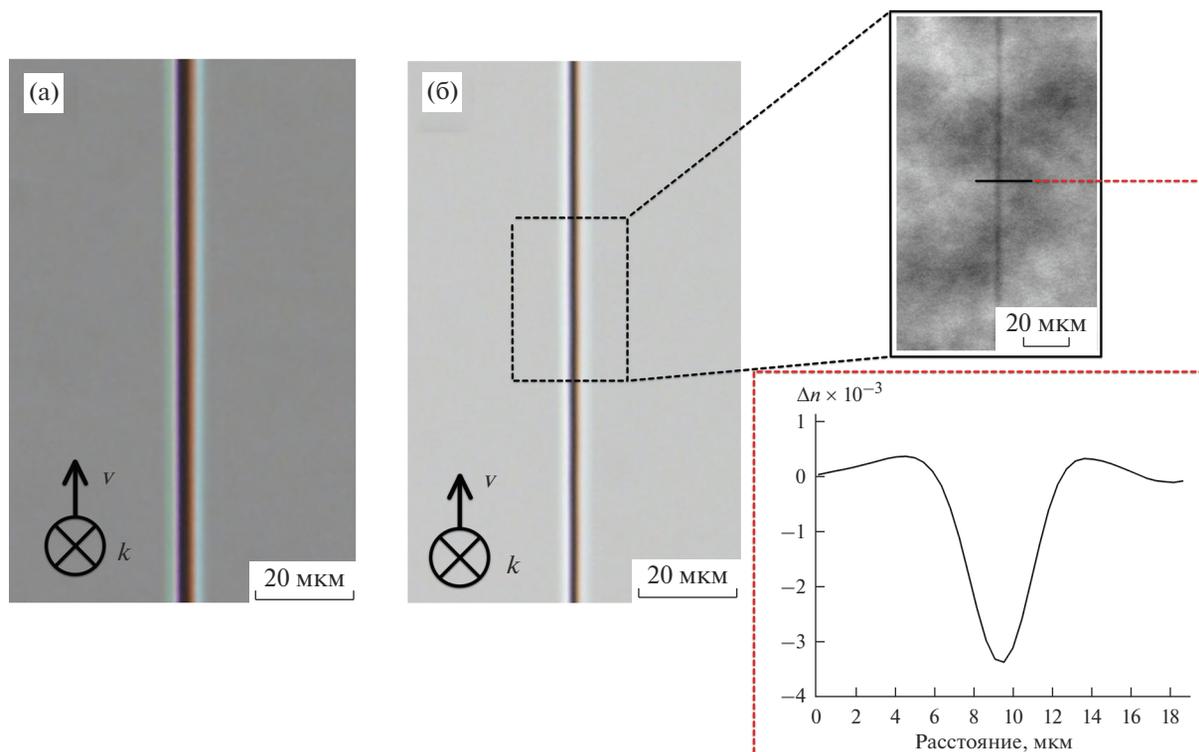


Рис. 1. Оптическая микрофотография трека, записанного в тепловом режиме (а) при частоте следования 500 кГц, энергии импульсов 300 нДж и скорости сканирования 200 мкм/с, и оптическая микрофотография трека, карта фазового сдвига и усредненный профиль показателя преломления поперечного сечения трека, записанного в атермическом режиме (б) при частоте следования импульсов 10 кГц, энергии импульсов 300 нДж и скорости сканирования 200 мкм/с (здесь и далее указаны направления волнового вектора лазерного пучка k и перемещения лазерного пучка относительно образца v).

КР-спектрометр Nanofinder в составе зондовой нанолаборатории NTEGRA Spectra (NT-MDT). Возбуждение комбинационного рассеяния осуществлялось посредством аргон-ионного лазера с длиной волны 488 нм. Лазерный луч фокусировался объективом микроскопа Mitutoyo MPlan 100X в пятно диаметром ~ 0.8 мкм.

Для исследования структуры треков методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью сфокусированного ионного пучка из поперечного сечения трека были подготовлены тонкие ламели на растровом электронно/ионном микроскопе Versa 3D (Thermo Fisher Scientific, США). Непосредственное наблюдение и исследование структуры модифицированных областей ситаллов в наномасштабе выполнялось на ПЭМ Tecnai Osiris (Thermo Fisher Scientific, США). Исследования проводились при ускоряющем напряжении 200 кВ. Прибор оснащен высокоугловым кольцевым детектором темного поля (High-Angle Annular Dark-Field detector) (Fischione, США) и системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа SuperX (Bruker, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В образце ЛАС-ситалла равномерно перемещающимся лазерным пучком были записаны серии протяженных модификаций (треков) при варьируемых параметрах воздействия. В зависимости от различных сочетаний энергии импульсов и скорости сканирования лазерным пучком ширина треков в объеме ситалла изменялась от 1 до 3 мкм и от 2 до 7 мкм для атермического и теплового режимов соответственно. Результаты для наиболее удачного сочетания параметров записи приведены на оптических микрофотографиях (рис. 1).

Для оценки локального изменения показателя преломления проводилась регистрация стека оптических снимков трека в проходящем свете с шагом по глубине 1 мкм. Далее с помощью программной обработки строилось фазовое изображение, на основе которого, зная глубину записанного трека, можно рассчитать разность Δn между показателем преломления немодифицированной области ситалла и области, подвергшейся лазерной обработке. Различие показателей преломления в разных областях материала является обязательным условием для реализации в нем эффекта полного

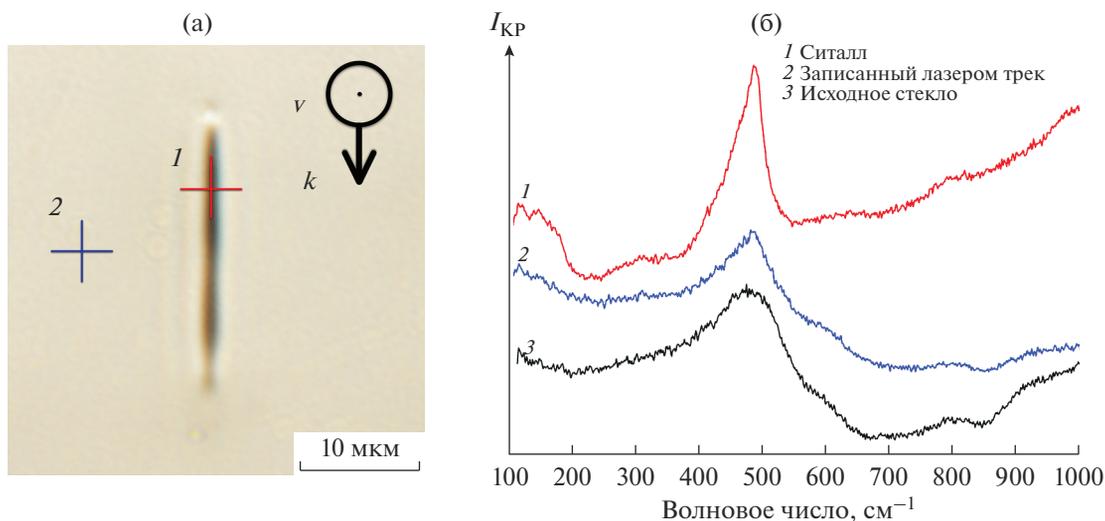


Рис. 2. Оптическая микрофотография торца трека, записанного в объеме ЛАС-ситалла при частоте следования импульсов 10 кГц, энергии импульсов 300 нДж, скорости сканирования 200 мкм/с (а), и спектры КР (б) немодифицированной области (1), записанного лазером трека (2), исходного стекла (3).

внутреннего отражения, на котором основаны методы создания оптических волокон и волноводных систем [14, 15]. Лазерная запись треков в ЛАС-ситалле в тепловом режиме воздействия пучком с частотой следования импульсов 500 кГц вызывает локальное изменение показателя преломления переменного знака на разной глубине и формирует сложный профиль Δn в записанных лазером треках, что коррелирует с результатами работы [13]. Однако под действием пучка ФС-лазера при частоте следования импульсов 10 кГц показатель преломления стабильно уменьшается и при энергии 300 нДж его локальное изменение достигает уровня $\Delta n = -0.0035$ (рис. 1). Наблюдаемый эффект может быть обусловлен частичным или полным расплавлением кристаллической фазы под действием лазерных импульсов. Подобные результаты были описаны в нашей предыдущей работе [8], где частичная аморфизация была косвенно подтверждена увеличением полуширины пиков на спектрах КР, обусловленных присутствием кристаллических фаз, но непосредственное наблюдение и детальный анализ локальной аморфизации ЛАС-ситаллов в записанных лазером треках ранее не проводились.

На рис. 2 приведена оптическая микрофотография торца трека, записанного при частоте следования 10 кГц. При изменении энергии лазерных импульсов от 100 до 500 нДж высота поперечного сечения треков изменяется в диапазоне 10–20 мкм. Также на рис. 2 приведены спектры КР немодифицированного ситалла, записанного лазерным пучком трека и исходного (неситализированного) стекла.

Спектры КР треков, записанных в ЛАС-ситалле (рис. 2), демонстрируют промежуточную картину между спектрами ситалла и исходного незакристаллизованного ЛАС-стекла. Низкочастотные пики в области 100–180 cm^{-1} и пик при $\sim 490 \text{ cm}^{-1}$, соответствующие титансодержащим фазам и твердому раствору β -эвкриптита [15] соответственно, становятся слабее и уширяются, таким образом становясь ближе по форме к соответствующим участкам спектра КР исходного ЛАС-стекла. Ранее [8] предполагалось, что в фокальной области лазерного пучка достигается повышение температуры примерно до 2800 К за один импульс с энергией 100 нДж, т.е. температура в области лазерной обработки достаточно высока для аморфизации нанокристаллов.

Исследования методами ПЭМ подтверждают аморфизацию кристаллической фазы в исследуемом ситалле как в тепловом (рис. 3), так и в атермическом (рис. 4) режимах.

На снимке хорошо видна фазоворазделенная структура ситалла вне области лазерной записи, включающая темные области размером порядка 10 нм, соответствующие нанокристаллам, тогда как структура трека оказывается однородна. Непосредственно наблюдаемое исчезновение нанокристаллов в треках хорошо коррелирует с дифракционными картинками, записанными в области воздействия лазерного пучка и за пределами этой области: в областях внутри трека брэгговские рефлексы отсутствуют, тогда как на дифракционной картине области за пределами зоны действия лазерного пучка наблюдаются точечные рефлексы от отдельных нанокристаллов, которые формируют кольца, что говорит о произвольной ориентации

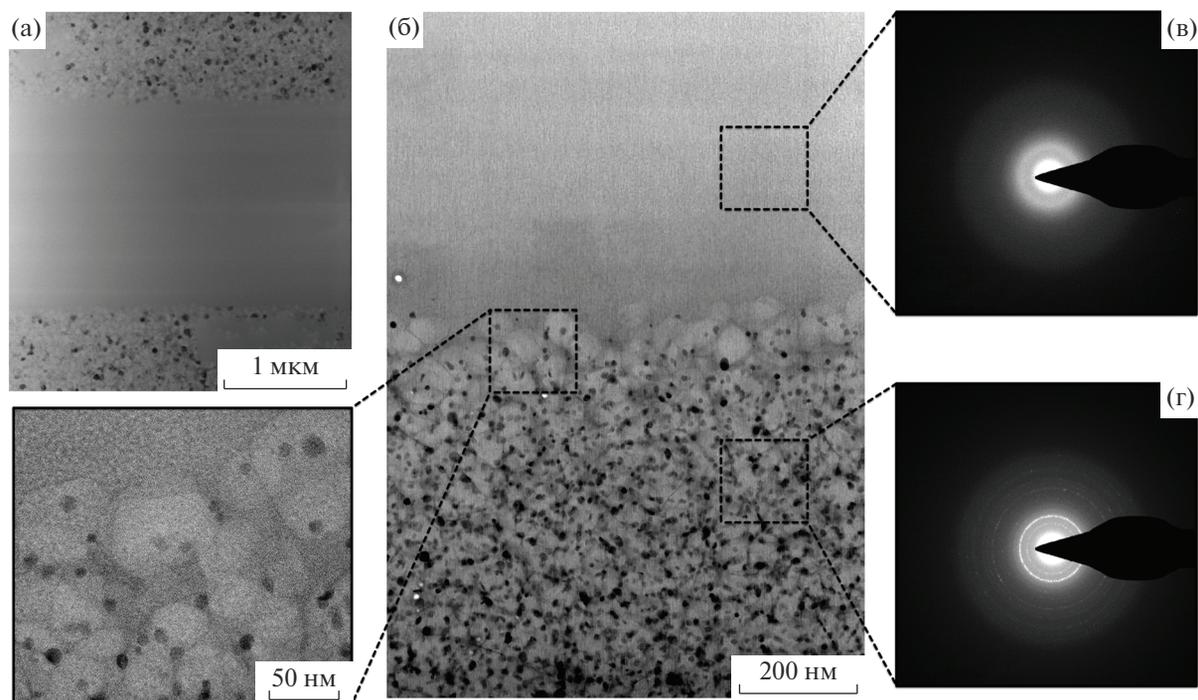


Рис. 3. Светлопольные ПЭМ-изображения области ситалла с треком (а) и границы трека (б), записанного в ЛАС-ситалле в тепловом режиме лазерным пучком с частотой следования импульсов 500 кГц, энергией импульсов 300 нДж при скорости сканирования 200 мкм/с, и картины дифракции электронов от выделенных областей (в, г).

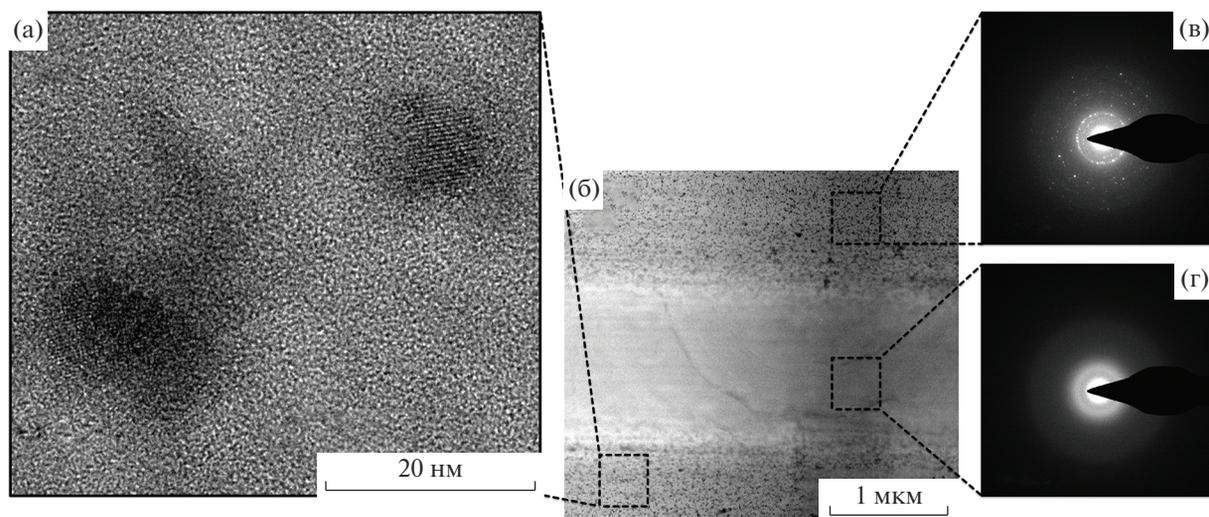


Рис. 4. Светлопольные изображения участка ситалла вне зоны лазерного модифицирования (а) и области ситалла в пределах трека (б), записанного в атермическом режиме ФС-лазерным пучком с частотой следования импульсов 10 кГц, энергией импульсов 300 нДж при скорости сканирования 200 мкм/с, полученные в режиме ПРЭМ, с дифракционными картинами от выделенных областей (в, г).

кристаллитов, и гало вокруг центрального рефлекса от аморфной матрицы. Аналогичные результаты были получены и для трека, записанного в атермическом режиме при частоте следования лазерных импульсов 10 кГц. Результатом также бы-

ла полная аморфизация кристаллической фазы в объеме ситалла (рис. 4). Таким образом, даже в условиях, не вызывающих эффекта накопления тепла от многих импульсов [16], тепловое воздействие отдельных импульсов оказывается доста-

точным для того, чтобы расплавить нанокристаллы, устранить многофазную структуру и восстановить однородную структуру стекла.

На изображениях ПЭМ в области за пределами трека хорошо заметна типичная многофазная ситалловая структура, причем концентрация темных нанокристаллов вблизи границ треков уменьшается, что свидетельствует о начале процессов растворения нанокристаллов в зоне резкого температурного градиента, который формируется вокруг фокальной области [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продемонстрирована возможность прямой лазерной аморфизации наноразмерных кристаллов β -эвкриптитоподобных твердых растворов в ситалле с коэффициентом термического расширения, близким к нулю, и впервые показана принципиальная возможность формирования канальных волноводов в объеме термостабильной ситалловой матрицы.

По данным ПЭМ высокого разрешения и анализа дифракции электронов установлено, что полная аморфизация ситалла может быть достигнута как в тепловом, так и в атермическом режиме воздействия ФС-лазерных импульсов. В атермическом режиме при частоте следования импульсов 10 кГц полная аморфизация ситалла в области лазерной обработки приводит к заметному снижению показателя преломления ($\Delta n = -0.0035$).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 19-19-00613-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Low Thermal Expansion Glass Ceramics / Eds. Bach H., Krause D. Berlin, Heidelberg: Springer, 2005. P. 121–235.
https://doi.org/10.1007/3-540-28245-9_3
2. Hartmann P., Jedamzik R., Carré A., Krieg J., Westerhoff T. Glass ceramic ZERODUR®: Even Closer to Zero Thermal Expansion: a Review. Part 1 // JATIS. 2021. V. 7. № 2. P. 020901.
<https://doi.org/10.1117/1.JATIS.7.2.020901>
3. Mitra I. ZERODUR: a Glass-Ceramic Material Enabling Optical Technologies // Opt. Mater. Express. 2022. V. 12. № 9. P. 3563–3576.
<https://doi.org/10.1364/OME.460265>
4. Venkateswaran C., Sreemoolanadhan H., Vaish R. Lithium Aluminosilicate (LAS) Glass-Ceramics: a Review of Recent Progress // Int. Mater. Rev. 2022. V. 67. № 6. P. 620–657.
<https://doi.org/10.1080/09506608.2021.1994108>
5. Passaro V.M., Cuccovillo A., Vaiani L., De Carlo M., Campanella C.E. Gyroscope Technology and Applications: A Review in the Industrial Perspective // Sensors. 2017. V. 17 № 1. P. 2284.
<https://doi.org/10.3390/s17102284>
6. Tan D., Zhang B., Qiu J. Ultrafast Laser Direct Writing in Glass: Thermal Accumulation Engineering and Applications // Laser Photonics Rev. 2021. V. 15. № 9. P. 2000455.
<https://doi.org/10.1002/lpor.202000455>
7. Bhardwaj V.R., Simova E., Corkum P.B., Rayner D.M. Femtosecond Laser-Induced Refractive Index Modification in Multicomponent Glasses // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. № 8. P. 083102.
<https://doi.org/10.1063/1.1876578>
8. Lipatiev A., Fedotov S., Lotarev S., Naumov A., Lipateva T., Savinkov V., Shakhgildyan G., Sigaev V. Direct Laser Writing of Depressed-Cladding Waveguides in Extremely Low Expansion Lithium Aluminosilicate Glass-Ceramics // Opt. Laser Technol. 2021. V. 138. P. 106846.
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106846>
9. Guan J. Femtosecond-Laser-Written Integrated Photonics in Bulk Glass-Ceramics Zerodur // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 7. P. 10189–10192.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.099>
10. Наумов А.С., Лотарев С.В., Лунатьев А.С., Федотов С.С., Савинков В.И., Сигаев В.Н. Способ лазерной записи интегральных волноводов: Пат. РФ № 2781465 С1. 2022.
11. Lotarev S.V., Lipatiev A.S., Lipateva T.O., Fedotov S.S., Naumov A.S., Moiseev I.A., Sigaev V.N. Ultrafast-Laser Vitrification of Laser-Written Crystalline Tracks in Oxide Glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 516. P. 1–8.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.04.027>
12. Сигаев В.Н., Савинков В.И., Шахгильдян Г.Ю., Наумов А.С., Лотарев С.В., Клименко Н.Н., Голубев Н.В., Пресняков М.Ю. О возможности прецизионного управления температурным коэффициентом линейного расширения прозрачных литиево-алюмосиликатных ситаллов вблизи нулевых значений // Стекло и керамика. 2019. № 12. С. 11–16.
13. Сигаев В.Н., Лунатьев А.С., Федотов С.С., Лотарев С.В., Шахгильдян Г.Ю., Наумов А.С., Савинков В.И. Фемтосекундное лазерное модифицирование прозрачного литиево-алюмосиликатного ситалла и исходного стекла, содержащего сурьму // Стекло и керамика. 2019. № 10. С. 9–13.
14. Choudhury D., Macdonald J.R., Kar A.K. Ultrafast Laser Inscription: Perspectives on Future Integrated Applications // Laser Photonics Rev. 2014. V. 8. № 6. P. 827–846.
<https://doi.org/10.1002/lpor.201300195>
15. Alekseeva I., Dymshits O., Ermakov V., Zhilin A., Petrov V., Tsenter M. Raman Spectroscopy Quantifying the Composition of Stuffed β -Quartz Derivative Phases in Lithium Aluminosilicate Glass-Ceramics // J. Non-Cryst. Solids. 2008. V. 354. № 45–46. P. 4932–4939.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.07.016>
16. Eaton S.M., Zhang H., Herman P.R., Yoshino F., Shah L., Bovatsek J., Arai A.Y. Heat Accumulation Effects in Femtosecond Laser-Written Waveguides with Variable Repetition Rate // Opt. Express. 2018. V. 13. P. 4708–4716.
<https://doi.org/10.1364/OPEX.13.004708>