

На правах рукописи

Липатьева Татьяна Олеговна



**Формирование под действием
лазерного излучения волноводных
структур в стеклах и исследование
их оптических характеристик**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2016

Работа выполнена на кафедре химической технологии стекла и ситаллов Российского химико-технологического университета имени Д.И.Менделеева

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Сигаев Владимир Николаевич,
заведующий кафедрой химической технологии стекла
и ситаллов
Российский химико-технологический университет
имени Д.И.Менделеева

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Козюхин Сергей Александрович,
ведущий научный сотрудник лаборатории химии
координационных полиядерных соединений
Институт общей и неорганической химии
имени Н.С.Курнакова РАН

доктор технических наук
Сысоев Валентин Константинович,
заместитель начальника проектного центра
Федеральное государственное унитарное предприятие
«НПО имени С.А.Лавочкина»

Ведущая организация: Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН

Защита состоится "5" декабря 2016 года в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.12 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева на официальном сайте РХТУ им.Д.И.Менделеева. Автореферат диссертации размещен на официальном сайте РХТУ им.Д.И.Менделеева и на официальном сайте ВАК.

Автореферат диссертации разослан _____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Д 212.204.12, д.т.н.

Н.А. Макаров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Развитие информационных технологий вызывает повышенный интерес к разработке устройств интегральной оптики и созданию нового поколения помехозащищенных энергоэффективных миниатюрных устройств обработки информации. Даже частичная замена существующих в настоящее время электрических компонентов, применяемых для передачи и обработки цифровой информации, позволит значительно увеличить быстродействие конечных изделий при снижении их габаритов и энергопотребления. Весьма актуальной задачей является разработка интегральных оптических схем и интегральных лазерных источников для миниатюризации, удешевления и повышения надежности широкого спектра волоконных датчиков температуры, механических напряжений, оптических систем мониторинга окружающей среды, биологических сред и т.д.

К ключевым элементам интегральной оптики, позволяющим передавать и преобразовывать световой сигнал и управлять его характеристиками, относятся активные и пассивные волноводы, волноводные оптические фильтры, переключатели, разветвители и коннекторы. В основе их работы лежит волноводный эффект, возникающий при увеличении показателя преломления в сердцевине волновода по сравнению с оболочкой. Одним из наиболее перспективных типов сред для формирования каналов с требуемым профилем показателя преломления являются оксидные стекла, к существенным преимуществам которых относится возможность получать оптически однородные изделия сложной формы и практически любых размеров.

Для создания устройств интегральной оптики на основе стеклообразных материалов в современном производстве применяются методы ионного обмена, ионной имплантации, литографии. Перечисленные методы являются многостадийными и характеризуются жесткими требованиями к выдержке режимов на каждом этапе синтеза, высокой трудоемкостью, чрезвычайной сложностью получения трехмерных структур в объеме матрицы и невозможностью формирования кристаллических фрагментов в объеме стекол для обеспечения локального изменения нелинейно-оптических свойств. Развивающийся в последние годы метод локального лазерного модифицирования материалов с использованием фемтосекундных лазеров

открывает возможности сверхбыстрого формирования в объеме стекол трехмерных элементов интегральной оптики за счет эффекта нелинейного поглощения излучения материалом. На данный момент уже разработан ряд интегральных компонентов в стеклах и кристаллах. Получены активные и пассивные канальные волноводы, работающие в одномодовом и многомодовом режимах, волноводные разветвители, усилители. Формирование компонентов интегральной оптики в нелинейных кристаллах имеет как преимущества (высокое качество кристаллов, высокая скорость формирования оптических элементов), так и очевидные недостатки (высокая стоимость по сравнению со стеклом, невозможность изменить направление оптической оси и пр.). Эти недостатки можно попытаться преодолеть, используя стекло в качестве матрицы и формируя в ней как пассивные, так и активные элементы, в том числе состоящие из микро- или нанокристаллов с нелинейно-оптическими свойствами. В большинстве случаев кристаллическая фаза обладает более высоким показателем преломления, чем стекло, в котором она выделяется, что определяет принципиальную возможность волноводного эффекта в кристаллическом канале, сформированном в объеме или на поверхности стекла.

Однако, несмотря на перспективы использования устройств, состоящих из нелинейных кристаллов, сформированных в стеклах, задача управляемой лазерной кристаллизации и формирования достаточно протяженного однородного кристаллического канала, обладающего волноводными свойствами, не была решена в течение более чем десятилетия исследований. В большинстве публикаций на эту тему качество кристаллических структур, сформированных в стекле, не анализируется и волноводные свойства не обсуждаются, а поэтому и не обсуждаются и функциональные возможности кристаллических фаз, формирующих эти структуры, например, для преобразования длины волны входящего излучения.

Целью диссертационной работы отыскание новых подходов к формированию на поверхности и в объеме стекол кристаллических волноводов, оптимизация кристаллизационных свойств стекол и получение в них волноводов на основе нелинейно-оптических кристаллов, установление взаимосвязи между характеристиками исходного стекла, параметрами лазерной обработки и свойствами сформированных волноводных структур.

Для достижения заявленной цели поставлены следующие **задачи**:

1. Исследование влияния параметров лазерного излучения (энергия, частота следования, длительность и поляризация импульса, геометрия пучка), внешних условий (температура образца, скорость сканирования), а также химического состава, кристаллизационных свойств, однородности и качества поверхности стекла на характер протекания процессов кристаллизации и на характеристики сформированных структур;
2. Определение условий образования однородных кристаллических каналов в объеме стекла, исследование их структуры и оптических свойств, возможности реализации в них волноводного эффекта;
3. Разработка методик формирования кристаллических волноводов состава LaBGeO_5 с помощью лазерной обработки стекол оптимизированного состава.

Научная новизна работы:

1. Показана возможность локальной поверхностной кристаллизации литиевоборогерманатных (ЛиБГ) стекол с химическим составом вблизи состава LiBGeO_4 с помощью лазера на парах меди, в результате которой на поверхности стекла получены структуры, состоящие из отдельных хорошо ограненных кристаллов LiBGeO_4 ;
2. На примере лантаноборогерманатного (ЛаБГ) стекла изучены процессы зарождения кристаллов при воздействии неподвижным пучком фемтосекундного лазера. Расширен диапазон длительностей импульсов излучения фемтосекундного лазера, в котором кристаллизуется фаза LaBGeO_5 в объеме стекла. За счет увеличения энергии импульса существенно расширен диапазон частот следования импульсов, при которых реализуется кристаллизация;
3. В результате исследования влияния параметров фемтосекундных импульсов, скорости и направления сканирования, геометрии перетяжки в фокусе пучка на формируемые кристаллические каналы показана возможность управления ориентацией кристаллов с помощью выбора условий лазерной обработки;
4. Впервые показана возможность генерации второй гармоники при прохождении излучения через монокристаллический волновод, сформированный сфокусированным в объеме стекла лазерным пучком.

Практическая значимость работы:

1. Предложен метод формирования волноводов в объеме стекла фемтосекундным лазерным пучком эллиптического сечения, позволяющий получать кристаллические волноводы рекордно малой толщины (до 1,5 мкм) с минимальными оптическими потерями, достигнутыми до настоящего времени для кристаллических волноводов в стекле;
2. С помощью фемтосекундного лазера в объеме ЛабГ стекла сформированы кристаллические и аморфные многомодовые волноводы с потерями при прохождении излучения длиной волны 633 нм не более 1,62 и 0,96 дБ/см соответственно;
3. Выработаны рекомендации к качеству полировки, свильности и пузырности стекол и подбору оптимальных условий для осуществления лазерной кристаллизации - скорости перемещения лазерного пучка, энергии, длительности импульса, частоты следования импульсов, поляризации.
4. Впервые получены волноводы, состоящие из кристаллов $\text{LaBGeO}_5:\text{Nd}^{3+}$ с содержанием активатора до 3 мол. %.

Апробация работы. Основные результаты диссертации представлены на конференциях: The 7th International Conference on Photonics, Devices and Systems "Photonics Prague 2011" (Prague, Czech Republic, 2011), Международная конференция молодых ученых "Успехи в химии и химической технологии" (Москва, 2011, 2013, 2014 г.), Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием "Инновации в материаловедении" (Москва, 2013 г.), 12-я, 13-я, 14-я Международная конференция-школа "Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение" (Саранск, 2013, 2014, 2015 г.), XX Международная научно-техническая конференция "Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов" (Обнинск, 2013), The 8th International Conference on Photonics, Devices and Systems (Prague, Czech Republic, 2014), The 15th International symposium on laser precision microfabrication (Vilnius, Lithuania, 2014). По материалам диссертации опубликовано 17 печатных работ, из них 3 статьи в журналах, рецензируемых ВАК, учебно-методическое пособие, получено два патента на изобретение.

Работа выполнена при поддержке проектов Минобрнауки (грант 14.Z50.31.0009) и РФФИ (гранты 14-03-00931, 16-33-01050 и 16-03-00541).

Личный вклад автора заключается в проведении экспериментов, обработке и анализе полученных результатов, разработке новых подходов к локальной лазерной кристаллизации стекол и подготовке к печати статей, патентов и пособий.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы из 224 источников. Работа изложена на 180 страницах печатного текста и содержит 99 рисунков и 5 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведено обоснование актуальности темы диссертации, изложена научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе проанализирована совокупность работ, посвященных лазерной кристаллизации как в объеме стекла, так и на его поверхности. Проанализированы выбранные составы стекол, описаны их отличительные свойства, преимущества и особенности кристаллизации. Рассмотрены процессы формирования излучением различных типов лазеров кристаллических структур в стеклах как в виде отдельных кристаллов и массивов кристаллов, так и представляющих собой непрерывные поликристаллические структуры с выраженными границами кристаллических зерен, а также однородные кристаллические каналы. Обсуждены данные о влиянии параметров лазерного пучка на процессы локальной кристаллизации и характер получаемых структур.

В последних разделах первой главы приведен обзор работ, в которых применяют локальное лазерное модифицирование с целью формирования волноводных каналов в объеме стекол и кристаллов. Проанализированы возможности использования локального лазерного воздействия на стекла для создания миниатюрных приборов интегральной оптики по сравнению с традиционными методами локального изменения показателя преломления. В завершении главы на основе проведенного обзора литературы сформулированы наиболее перспективные направления исследований.

Во второй главе сформулированы цель и задачи исследования, описаны методики синтеза и подготовки образцов стекол, способы локального лазерного облучения стекол, изложены методы исследования свойств стекол и получаемых при

локальном лазерном воздействии кристаллических структур. В качестве объектов исследования были выбраны две стеклообразующие системы - $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$, в которых возможно выделение нелинейно-оптических кристаллов - LaBGeO_5 и LiBGeO_4 соответственно. Кристаллы LaBGeO_5 со структурой стилвеллита рассматриваются как перспективная активная среда для лазеров с самоудвоением частоты за счет частичного замещения атома La атомами Pr или Nd [Kaminskii A. A., et.al., 1991]. В то же время ЛИБГ система имеет более низкие температуры плавления и кристаллизации, а выделяемые кристаллы имеют больший коэффициент нелинейности.

Часть экспериментов была проведена на стеклах стехиометрического состава $25\text{La}_2\text{O}_3\cdot 25\text{B}_2\text{O}_3\cdot 50\text{GeO}_2$. Однако возможности синтеза таких стекол ограничены их высокой кристаллизационной способностью. Поэтому было решено отойти от стехиометрического состава с целью получения отливок стекол более высокого качества и большего размера. Синтез стекол проводили в платиновых тиглях в электрической печи при температурах варки 1300 и 900°C и выдержки от 20 до 60 мин для ЛаБГ и ЛИБГ стекол соответственно. Варку проводили с учетом потерь компонентов шихты. Для лазерного облучения использовали отожженные и отполированные плоскопараллельные пластины стекол, поверхности которых соответствовали III классу чистоты.

Для модифицирования стекол в работе использованы импульсный промышленный лазер на парах меди КУЛОН-10Cu-M, фемтосекундные лазеры ТЕТА (производство "Авеста-Проект") и Pharos SP (Light Conversion Ltd.), их характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1. Основные характеристики используемых лазеров.

Модель	Длина волны, нм	Длительность импульса	Частота следования импульсов, кГц	Мощность, Вт
КУЛОН-10Cu-M	510,6 и 578,2	15 нс	12,8	6,5
	271	15 нс	12,8	0,25
ТЕТА	1030±5	300 - 600 фс	1 - 100	6
Pharos SP	1030±5	180 - 5000 фс	1 - 1000	6

В экспериментах по кристаллизации лазерный пучок, пройдя через систему зеркал и призм, фокусировался с помощью объектива Olympus LCPLN-IR с числовой апертурой 0,65 (при использовании фемтосекундного лазера) или линзы с

фокусным расстоянием 50 мм (при использовании лазера на парах меди) на образец, находящийся на двух- или трехкоординатном моторизованном столике (рисунок 1).

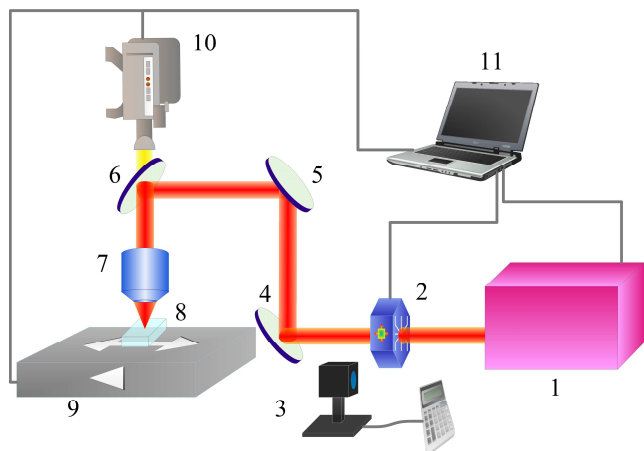


Рисунок 1 - Схема установки:

1 - лазер, 2 – ослабитель мощности,
3 - измеритель оптической мощности,
4, 5, 6 – система зеркал, 7 – собирающая линза или объектив, 8 - образец, 9 – моторизованный столик, 10 - система регистрации изображения, 11 – компьютер с программой управления и вывода изображения.

В случае позиционирования образца с помощью двухкоординатного столика, фокусировка лазерного пучка осуществлялась за счет перемещения объектива или линзы, установленных на моторизованную платформу. Ряд экспериментов проводился с введением в оптическую схему дополнительных элементов: призматического телескопа, цилиндрических линз, дифракционных элементов, а также с использованием миниатюрной печи для нагрева образца в процессе лазерной обработки.

Для исследования структуры и свойств стекол и сформированных в них локальных областей использовался комплекс методов, включавший дифференциальную сканирующую калориметрию ("STA 449 F3 Jupiter" Netzsch), рентгенофазовый анализ ("D2 Bruker PHASER"), оптическую спектроскопию ("Cintra 303" и "MS3504i"), оптическую поляризационную микроскопию ("Olympus BX51"), микроспектроскопию комбинационного рассеяния, атомную силовую микроскопию (зондовая нанолaborатория "Интегра-Спектра"), ИК спектроскопию ("Эпсилон", "Bruker IFS-113v"), спектроскопию ядерного магнитного резонанса ("Varian Infinity Plus"), методику фазосдвигающей интерферометрии (интерферометр Маха-Цендера), метод обрыва для измерения оптических потерь, сканирующую электронную микроскопию ("JEOL JSM-6510LV"), рентгенофлуоресцентный анализ химического состава (германиево-кремниевый детектор "X-Max"), методику измерения локального изменения показателя преломления (Quantitative Phase Microscopy) на базе оптического микроскопа Olympus BX61, количественный микроанализ

двулучепреломления (Abrio Microbirefringence).

В третьей главе приведены результаты исследования свойств исходных стекол, их кристаллизации под действием термообработки, результаты воздействия лазера на парах меди и фемтосекундных лазеров, анализ характеристик сформированных лазерным пучком структур и их обсуждение.

Раздел 3.1. Согласно данным спектроскопии ЯМР поликристаллических порошков LiBGeO_4 и стекол идентичных составов установлено, что несмотря на полное отсутствие в кристаллических аналогах трехкоординированных атомов бора, в стеклах присутствует не менее 50% треугольников $[\text{BO}_3]$. Анализ спектров КР и ИК-спектров подтвердил эти данные. Следовательно, так называемый принцип кристаллохимического подобия ближнего порядка стекол и кристаллов одинакового состава не применим для оценки структуры стекол, в которых один или более стеклообразующих катионов могут иметь различные координационные числа по кислороду.

Раздел 3.2. Изучение кристаллизационных свойств стекол показало, что для ЛиБГ стекла, главным образом, характерна поверхностная кристаллизация, и склонность к объемной кристаллизации существенно ниже, чем у ЛаБГ стекол. С использованием методов ДСК и КР показано, что примеси NiO и Nd_2O_3 , поглощающие излучение лазера на парах меди, и вводимые в количествах до 1 и до 3 мол.% соответственно, в некоторой степени влияют на кристаллизационные свойства стекол, незначительно сдвигая температуру кристаллизации.

Раздел 3.3. В ходе кристаллизации ЛиБГ стеклов термообработкой при температурах выше температуры стеклования в широком диапазоне температур удалось сформировать поверхностные слои, состоящие из нелинейно-оптических кристаллов LiBGeO_4 , что подтверждено данными РФА и спектроскопии КР.

Раздел 3.4.1 В результате обработки сфокусированным пучком наносекундного лазера на парах меди (линии 511 и 578 нм примерно равной мощности) ЛиБГ стеклов, содержащих в качестве поглощающей лазерной излучение добавки NiO или Nd_2O_3 , на поверхности образцов были сформированы отдельные микрокристаллы LiBGeO_4 .

Раздел 3.4.2 Кристаллизация ЛиБГ и ЛаБГ стекол без поглощающих добавок излучением лазера на парах меди, действующего на длине волны УФ диапазона, привела к образованию на поверхности стеклянных образцов кристаллических

структур, сформированных отдельными разориентированными микрокристаллами LiBGeO_4 и LaBGeO_5 соответственно. В целом, кристаллизация ЛабГ стекол под действием пучка лазера на парах меди протекает более выражено, чем кристаллизация ЛиБГ стекол: формируются более крупные кристаллы в больших количествах, и при меньшей излучаемой лазером энергии, что говорит о необходимости корректировки состава ЛиБГ стекла. В связи с этим изучение кристаллизационных процессов, протекающих под действием пучка фемтосекундного лазера (**Раздел 3.4.3**), проводилось на стеклах системы ЛабГ с целью поиска условий формирования высокооднородных кристаллических волноводных каналов. Процесс их формирования включает в себя две стадии: получение кристаллической затравки неподвижным лазерным пучком и выращивание из нее кристаллического канала с помощью перемещающегося пучка.

В стекле состава $25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{GeO}_2$ для формирования кристаллической затравки с помощью излучения фемтосекундного лазера при частоте следования импульсов не менее 100 кГц с энергией импульса не менее 0,56 мкДж, сфокусированного в пятно диаметром около 1,5 мкм, достаточно нескольких секунд.

Предложен новый метод зарождения кристаллической затравки, в основе которого лежит воздействие неподвижным лазерным пучком с равномерно нарастающей энергией импульса. Преимуществом данного метода является существенное сокращение и принципиальная стабилизация времени формирования микрокристаллов, а также расширение области составов стекла и параметров лазерного излучения. Так, воздействие неподвижным пучком фемтосекундного лазера с энергией $\sim 0,8$ мкДж и менее при частоте следования импульсов 100 кГц и длительности импульса 300 фс на стекло $25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 45\text{GeO}_2$ в течение 60 мин не приводило к появлению кристаллов, в то время как воздействие тем же пучком при плавном повышении энергии импульса со скоростью $\sim 0,1$ мкДж/с с 0,1 мкДж до 0,7 мкДж позволило сформировать микрокристалл в течение 15 с. Следует отметить, что верхняя граница этого диапазона лежит ниже значения, при котором не удалось вырастить микрокристалл пучком с постоянной энергией импульса. При частотах следования импульсов ниже 100 кГц, на которых зарождение кристаллов лазерным пучком постоянной мощности является длительным (более 10 мин) процессом, даже

для стекол стехиометрических составов с использованием предложенного метода удалось снизить время зарождения кристаллов до 10-60 с.

Исследование влияния условий лазерного воздействия на размеры получаемой кристаллической структуры и ориентацию кристаллов показало, что интенсивность лазерного излучения существенно влияет на принципиальную возможность кристаллизации, геометрические размеры получаемых кристаллов и упорядоченность направления их роста и ориентации полярной оси.

Скорость и направление перемещения пучка фемтосекундного лазера влияют на ориентацию кристаллов в кристаллическом канале, причем для ряда сочетаний энергии импульса и частоты следования импульсов в пучке существует диапазон скоростей перемещения пучка, в котором формируется непрерывная ориентированная кристаллическая структура, приближающаяся к монокристаллической. Границы этого узкого диапазона значений скоростей в определенной степени зависят от конкретных значений энергии и частоты следования импульсов. Так, для частоты следования импульсов 100 кГц и энергии и длительности импульса 0,6 мкДж и 300 фс при скорости до 20 мкм/с наблюдается формирование разориентированных микрокристаллов, в то время как с увеличением скорости до 30-40 мкм/с становится возможным получение кристаллических каналов, состоящих из кристаллов, преимущественно ориентированных по направлению перемещения лазерного пучка. При этом длительность импульса и поляризация лазерного пучка не влияют на ориентацию кристаллов в получаемой кристаллической линии.

Рассчитана минимальная пиковая интенсивность лазерного излучения (отношение энергии импульса к длительности и площади сечения перетяжки пучка) для обеспечения кристаллизации ЛабГ стекла - не ниже $1,6 \cdot 10^{12}$ Вт/см² для интервала частот следования импульсов 100 - 500 кГц и длительности импульса 300 фс. С увеличением длительности импульса минимальная пиковая интенсивность возрастает, а значит, возрастает энергия импульса для обеспечения кристаллизации и увеличивается вероятность растрескивания, поэтому использование пикосекундных лазеров для получения кристаллических волноводов нерационально. Методами поляризационной микроспектроскопии КР и количественного микроанализа

двулучпреломления установлено, что в формируемых каналах направление роста кристаллов совпадает с направлением полярной оси.

С целью снижения градиента температур при кристаллизации и, следовательно, напряжений и предотвращения возникновения трещин был изменен профиль интенсивности пучка лазера с помощью цилиндрических линз или призматического телескопа. Показана возможность кристаллизации стекол пучками круглого (поперечная мода TEM_{00}) и эллиптического сечений с различным соотношением большого и малого диаметров эллипса (рисунок 2).

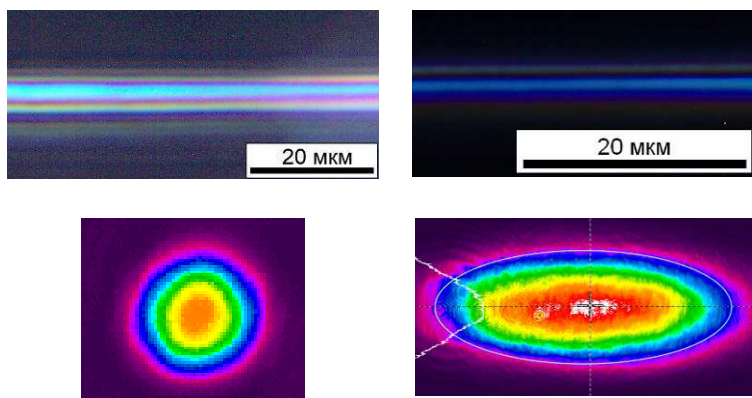


Рис.2. Профили пучков и получаемые с их помощью кристаллические структуры. а - пучок круглого сечения; б - эллиптический пучок, сформированный с применением призматического телескопа.

Поскольку эллиптическое сечение перетяжки формируется с использованием стандартных оптических элементов (цилиндрические линзы, призматический телескоп), данный метод формирования кристаллических волноводов представляется более дешевым и технически простым по сравнению с применением жидкокристаллических пространственных модуляторов света, предложенным [Stone A., et al., 2015] для улучшения волноводных свойств выращенного в стекле лазерным пучком кристаллического канала.

Исследование волноводных свойств волноводов, полученных с помощью пучка с эллиптическим сечением перетяжки, показало, что они являются многомодовыми и характеризуются одними из самых низких потерь на распространение для кристаллических волноводов, сформированных в объеме или на поверхности стекол: не более $\sim 1,53$ дБ/см на длине волны 1030 нм по сравнению с полученными ранее на кристаллических волноводах $LaBGeO_5$, сформированных в объеме ЛабГ стекла, не менее 2,64 дБ/см на длине волны 1530 нм [Stone A., et al., 2015] и для кристаллического волновода, сформированного на поверхности волокна $7,5Yb_2O_3 \cdot 17,5La_2O_3 \cdot 25B_2O_3 \cdot 50GeO_2$ не менее 3 дБ/см [Feng X. et al. 2013]. Данная

оценка была проведена с учетом отражения от торцов и потерь на ввод излучения. Судя по изображениям торцов кристаллического волновода, полученным с помощью оптического микроскопа, двумерным картам спектров КР и данным расчетов локального изменения показателя преломления (рисунок 3 а, б, в), он окружен областью с показателем преломления, незначительно повышенным по сравнению с окружающим стеклом, но более низким, чем показатель преломления кристалла.

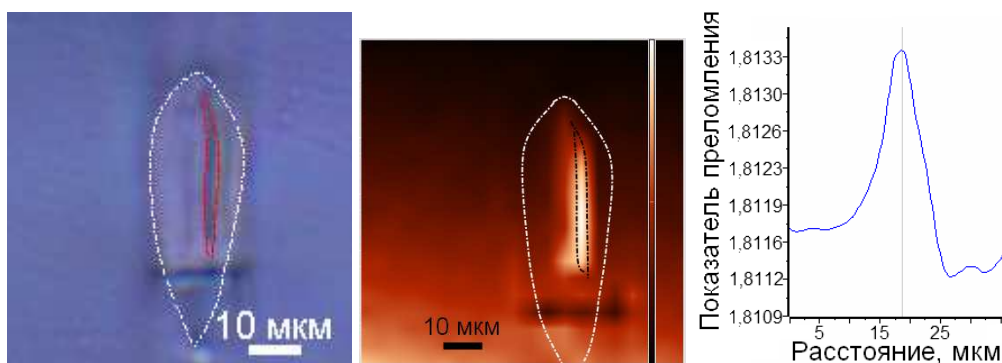


Рис.3. а – оптическая микрофотография торца кристаллического волновода; б - двумерная карта распределения интенсивностей спектров КР; в - профиль изменения показателя преломления. Белым пунктиром показана область с измененным показателем преломления, красным/черным – кристалл.

Предполагается, что данная область с уплотненной структурой стекла возникает в результате воздействия повышенного давления и нагрева тепловым потоком от зоны непосредственно поглощающей лазерное излучение в области размягченного стекла, где в ходе лазерной обработки достигается температура выше температуры стеклования T_g , но ниже температуры начала кристаллизации $T_{ст}$.

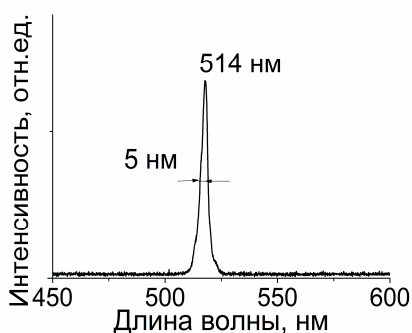


Рис. 4. Сигнал второй гармоники, зарегистрированный на выходе из кристаллического волновода.

Предложенные методики позволили сформировать высокооднородный кристаллический канал, способный преобразовывать частоту входного излучения накачки. В полученном в работе

волноводе продемонстрирован эффект генерации второй гармоники, что подтверждается спектром излучения на выходе волновода при вводе в него фемтосекундного лазерного пучка с длиной волны 1028 нм (рисунок 4).

Для оценки эффективности преобразования излучения во вторую гармонику была измерена мощность сигнала второй гармоники при подавленном с помощью фильтров излучении на основной длине волны, а также учтены экспериментально измеренные потери. Эффективность преобразования основного излучения составила $\sim 1,1 \text{ \%}/\text{Вт}\cdot\text{см}^2$.

С помощью решетки Даммана, используемой в качестве дифракционного элемента, который делит пучок лазера на 11 пучков, продемонстрировано одновременное формирование восьми параллельных кристаллических каналов на одной глубине (крайние пучки с более низкой мощностью не позволили сформировать кристаллические каналы).

Воздействие фемтосекундного лазера на ЛибГ стекла с разным содержанием оксида неодима, частично замещающего оксид лантана, привело к формированию кристаллических каналов со встроенными (по данным рентгенофлуоресцентного анализа) в кристаллическую решетку ионами неодима. Для составов, содержащих 1 и 3 мол.% Nd_2O_3 показано, что содержание ионов неодима в стекле и полученном кристалле совпадает в пределах ошибки измерения. Введение ионов неодима повлияло на условия кристаллизации - с увеличением содержания ионов Nd^{3+} оптимальная скорость перемещения лазерного пучка снижается с 42 до 38 мкм/с, а соответствующая энергия импульса возрастает с 0,7 до 1,0 мкДж, что связано с изменением кристаллизационных свойств с введением добавки. Таким образом, выбором состава при синтезе стекла может быть непосредственно задана концентрация легирующей примеси в сформированном в нем кристаллическом волноводе. Такие волноводы представляют интерес для разработки на их основе канальных лазеров и оптических усилителей ближнего ИК диапазона.

Выводы:

1. Воздействие на ЛибГ стекла с химическим составом вблизи состава LiBGeO_4 сфокусированным пучком импульсного лазера на парах меди приводит к формированию кристаллических структур LiBGeO_4 на поверхности стекла, размерами и количеством микрокристаллов в которых можно управлять, изменяя скорость перемещения лазерного пучка. Кристаллизация под действием пучка лазера на парах меди в ЛибГ стекле протекает менее активно, чем в ЛабГ стекле.

2. Предложен метод формирования микрокристаллической затравки под воздействием сфокусированного фемтосекундного лазерного пучка нарастающей мощности. Преимуществом данного метода является существенное сокращение и принципиальная стабилизация времени формирования микрокристаллов, а также расширение области составов стекла и параметров лазерного пучка, для которых реализуется кристаллизация.
3. Минимальная пиковая интенсивность лазерного излучения для обеспечения возможности кристаллизации ЛаБГ стекла перемещающимся пучком фемтосекундного лазера должна быть не ниже $1,6 \cdot 10^{12}$ Вт/см² для интервала частот следования импульсов 100 - 500 кГц и длительности импульса 300 фс.
4. Установлено влияние скорости и направления перемещения пучка фемтосекундного лазера на ориентацию кристаллов в кристаллическом канале, причем для ряда сочетаний энергии импульса и частоты следования импульсов в пучке существует узкий диапазон скоростей перемещения пучка, в котором формируется непрерывная ориентированная кристаллическая структура, приближающаяся к монокристаллической. Длительность импульса и поляризация лазерного пучка не влияют на ориентацию кристаллов в получаемой кристаллической линии.
5. Предложен новый метод формирования однородных монокристаллических волноводов, основанный на использовании для кристаллизации движущегося пучка с эллиптическим сечением перетяжки, длинная ось которого ориентирована вдоль направления роста кристаллического канала. Он обеспечивает получение волноводов предельно малой ширины (до 1,5 мкм) с оптическими потерями заметно ниже известных ранее для кристаллических волноводов в объеме стекла, причем смещение состава стекла от стехиометрического состава выделяющейся в нем кристаллической фазы LaBGeO_5 позволило дополнительно понизить уровень оптических потерь. Пучком фемтосекундного лазера с эллиптической перетяжкой и частотой следования импульсов 100 кГц в объеме стекла состава $25\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 45\text{GeO}_2$ сформированы кристаллические волноводы и аморфные волноводы с уровнем оптических потерь до 1,62 дБ/см и 0,96 дБ/см, соответственно, при распространении излучения с длиной волны 1030 нм. В кристаллическом волноводе, сформированном в стекле лазерным пучком, впервые продемонстрирован эффект генерации второй гармоники.

6. Продемонстрирована возможность формирования однородных кристаллических каналов LaBGeO_5 с волноводными свойствами, активированных ионами неодима за счет частичного замещения ионов лантана. Содержание неодима в закристаллизованном канале соответствует его содержанию в стекле и, таким образом, может непосредственно задаваться при синтезе исходного стекла.

7. Показана возможность реализации лазерного нагрева для формирования движущимся пучком фемтосекундного лазера непрерывных кристаллических каналов при частоте следования импульсов от 5 кГц, а однородных ориентированных кристаллических каналов - от 25 кГц, то есть, на порядок ниже, чем частоты 200-500 кГц, применявшиеся и считавшиеся необходимыми для фемтосекундной лазерной кристаллизации стекол в прежних исследованиях.

8. Продемонстрировано одновременное формирование восьми параллельных кристаллических каналов с помощью решетки Даммана, разделяющей пучок на ряд параллельных пучков сходной мощности, что говорит о перспективах применения дифракционных элементов для создания кристаллических структур сложной архитектуры.

9. Экспериментально установлено, что для обеспечения устойчивой кристаллизации и формирования волноводных кристаллических каналов высокой однородности в стеклах необходимым условием является высокое качество полировки (не ниже 3 класса), бессвильность и пузырность (не ниже категории 2Б и 1а соответственно, ГОСТ 23136-93).

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

1. Lotarev S.V., Gelmanova T.O. (Lipateva T.O.), Priseko Yu.S., Paleari A., Sigaev V.N. Local laser-induced crystallization of lanthanum boron germanate glass near LaBGeO_5 composition // Proc. SPIE. 2011. Vol. 8306. P. 830619-830619-9.

2. Lipateva T.O., Lotarev S.V., Lipatiev A.S., Kazansky P.G., Sigaev V.N. Formation of crystalline dots and lines in lanthanum borogermanate glass by the low pulse repetition rate femtosecond laser // Proc. of SPIE. 2015. Vol. 9450. P. 945018-945018-8.

3. Липатьева Т.О., Лотарев С.В., Липатьев А.С., Попова В.В., Забелин Д.А., Сигаев В.Н., Присеко Ю.С., Лепёхин Н.М. Локальная кристаллизация стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ под действием лазера на парах меди // Стекло и керамика. 2015. №5. С. 9-15.

4. Липатьева Т.О., Лотарев С.В., Липатьев А.С., Шааб М.О., Сигаев В.Н. Способ локальной кристаллизации лантаноборогерманатного стекла: Патент РФ 2579080; заявл. 29.12.2014; опубл. 27.03.2016. Бюл. № 9. 10 с.
5. Лотарев С.В., Липатьев А.С., Липатьева Т.О., Сигаев В.Н., Курина А.И., Лепёхин Н.М., Присеко Ю.С. Способ локальной микрокристаллизации оксидных стекол: Патент РФ №2579077; заявл. 29.12.2014; опубл. 27.03.2016. Бюл. № 9. 9 с.
6. Лотарев С.В., Гельманова Т.О. (Липатьева Т.О.), Командин Г.А., Сигаев В.Н. О соотношении $[BO_3]/[BO_4]$ в лантаноборогерманатном стекле состава стилвеллита $LaBGeO_5$ по данным широкодиапазонной диэлектрической спектроскопии // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. 5. С.73-78.
7. Липатьева Т.О., Лотарев С.В., Сигаев В.Н. Зондовая нанолaborатория "ИНТЕГРА Спектра". Спектроскопия комбинационного рассеяния: учебно-методическое пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. 31 с.
8. Т.О. Гельманова (Т.О. Липатьева). Формирование кристаллических структур в литийборгерманатных стеклах, допированных ионами никеля, облучением лазером на парах меди // Сб. материалов всероссийской молодежной научной конференции с международным участием "Инновации в материаловедении". Москва, 2013. с. 84.
9. Lotarev S.V., Gelmanova T.O. (Lipateva T.O.), Ivanova M.I., Paleari A., Sigaev V.N. Local laser-induced crystallization of lanthanum boron germanate glass near $LaBGeO_5$ composition // Book of abstracts, the 7th International Conference on Photonics, Devices and Systems. Prague, Czech Republic, 2011. P. 98.
10. Гельманова Т.О. (Липатьева Т.О.)., Лотарев С.В., Липатьев А.С., Сигаев В.Н. Локальная кристаллизация лантаноборогерманатных стекол излучением фемтосекундного лазера // Сб. тезисов 12-й Международной конференции-школы "Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение". Саранск, 2013. С. 93.
11. Гельманова Т.О. (Липатьева Т.О.)., Лотарев С.В., Липатьев А.С., Сигаев В.Н. Лазерная кристаллизация стекла состава $LiBGeO_4$ // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. №5. С. 20-27.
12. Гельманова Т.О. (Липатьева Т.О.)., Лотарев С.В., Липатьев А.С., Сигаев В.Н. Локальная кристаллизация лантаноборогерманатного стекла с помощью

фемтосекундного лазера // Сб. научных трудов XX Международной научно-технической конференция "Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов". Обнинск, 2013. С. 371.

13. Lotarev S.V., Lipatiev A.S., Gelmanova T.O. (Lipateva T.O.), Sigaev V.N. Femtosecond laser-induced crystallization of lanthanum borogermanate glass at low pulse repetition rate // Book of abstracts, the 15th International symposium on laser precision microfabrication. Vilnius, Lithuania, 2014. P. 178.

14. Гельманова Т.О. (Липатьева Т.О.), Лотарев С.В., Липатьев А.С., Сигаев В.Н. Формирование кристаллических точек и линий в лантаноборогерманатном стекле пучком фемтосекундного лазера // Сб. тезисов XIV Международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике. Иркутск, 2014. С. 40-41.

15. Гельманова Т.О. (Липатьева Т.О.). Лотарев С.В., Липатьев А.С., Казанский П.Г., Сигаев В. Н. Условия роста микрокристаллов в лантаноборогерманатном стекле под действием фемтосекундного лазерного пучка // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. №8. С. 113-115.

16. Гельманова Т.О. (Т.О. Липатьева)., Лотарев С.В., Липатьев А.С., Казанский П.Г., Сигаев В.Н. Особенности кристаллизации лантаноборогерманатного стекла при различных режимах воздействия фемтосекундного лазера // Сб. тезисов 13-й Международной конференции-школы "Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение". Саранск, 2014. С. 112.

17. Липатьева Т.О., Липатьев А.С., Лотарев С.В., Сигаев В.Н. Оптимизация условий формирования квазиоднокристаллических каналов в лантаноборогерманатном стекле лазерным пучком // Сб. тезисов 14-й Международной конференции-школы "Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение". Саранск, 2015. С. 43.

Заказ № _____ Объем 1 п.л. Тираж 100 экз.
Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева