



На правах рукописи

Федотов Сергей Сергеевич

**Влияние химического состава на
формирование двулучепреломляющих
нанорешеток в силикатных стеклах
фемтосекундным лазерным
излучением**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2019

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 технических наук
Сысоев Валентин Константинович
ведущий научный сотрудник
АО «НПО им. С.А. Лавочкина»

кандидат химических наук
Малахо Артем Петрович,
ведущий научный сотрудник кафедры
химической технологии и новых материалов,
Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова

Ведущая организация: Ведущий научно-исследовательский институт
химической технологии

Защита состоится _____ 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 и
на сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева (<http://diss.mustr.ru/author/244/>).

Автореферат диссертации разослан _____ 2019 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета, д.т.н.

Н.А.Макаров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последнее десятилетие для локального модифицирования структуры материалов широкое распространение получили фемтосекундные (ФС) лазеры. Жесткая фокусировка ФС импульсов позволяет достигать значений пиковой интенсивности более 1 ТВт/см^2 , что в случае прозрачных в области длины волны лазера материалов приводит к нелинейным процессам поглощения света, благодаря которым становится возможным объемное модифицирование структуры диэлектриков. Применение ФС импульсов обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными методами модифицирования материалов в микромасштабе: во-первых, область нелинейного поглощения ограничена фокальным объемом, что позволяет вести прецизионную обработку с субмикронным разрешением, а во-вторых, за счет огромных значений пиковой мощности процесс модифицирования практически не требует линейного поглощения энергии лазерного пучка материалом, что позволяет создавать оптические микроустройства в различных средах.

Воздействуя на стекла ФС лазерными импульсами, можно получить ряд качественно отличающихся друг от друга типов модификаций: изотропное изменение показателя преломления, анизотропное изменение показателя преломления (нанорешетки), микропустоты, выделение кристаллической фазы и наночастиц.

Одним из наиболее интересных и перспективных для применений в информационных технологиях является образование нанорешеток. Нанорешетки представляют собой области с анизотропным изменением показателя преломления, вызванным образованием периодически распределенных пор нанометровых размеров. Такие структуры обладают одноосным двулучепреломлением: а фазовый сдвиг и медленная ось зависят от параметров лазерного излучения. В настоящее время нанорешетки нашли применение в оптической памяти, микрофлюидике и изготовлении элементов, преобразующих поляризацию падающего света.

Образование нанорешеток наиболее изучено в кварцевом стекле. Подавляющее количество научных исследований нанорешеток выполнено

именно на этом материале. Сравнительно недавно эффект образования нанорешеток был показан для ряда многокомпонентных стекол: титаносиликатного (ULE, Corning), боросиликатного Borofloat-33 и силикатного BK7 (Schott). Аналогичные структуры сформированы в объеме германатных и германосиликатных стекол. Основной целью всех этих исследований являлось получение нанорешеток, их визуализация и изучение структуры с помощью электронной микроскопии. Во всех случаях было показано периодическое распределение нанопор в нанорешетках, размер и количество которых находится в тесной связи с параметрами лазерного излучения.

Однако влияние химического состава модифицируемых стекол на процесс формирования нанорешеток и их свойства практически не изучено. Из исследований последних лет известно, что в процессе взаимодействия ФС импульсов с многокомпонентными стеклами происходит диффузия щелочных и щелочноземельных катионов на периферию фокальной области, при этом в центре наблюдается изотропное изменение показателя преломления. В работах, посвященных получению нанорешеток в объеме многокомпонентных стекол, приводятся данные о фазовом сдвиге и о внутреннем строении нанорешеток, но отсутствуют сведения о химическом составе модифицированной области.

Целью диссертационной работы является установление закономерностей формирования нанорешеток в оксидных стеклах ФС лазерным излучением.

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

1. Определить режимы лазерного модифицирования, при которых формируются нанорешетки в стеклах с различными соотношениями стеклообразующих катионов и катионов-модификаторов в системах R_2O-SiO_2 ($R_2O = Li_2O, Na_2O, K_2O$), TiO_2-SiO_2 , $Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$.
2. Исследовать влияние параметров лазерного излучения (энергии, количества импульсов) на характеристики двулучепреломления нанорешеток, образованных в стеклах различных составов. Получить данных о строении и химическом составе сформированных модифицированных областей методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии рентгеновских лучей.

3. Предложить сценарий возникновения нанорешеток в оксидных стеклах.

Научная новизна работы:

1. Выявлена роль катионов-модификаторов и стеклообразующих катионов в образовании двулучепреломляющих нанорешеток в стеклах. Предложен сценарий формирования в натриевосиликатных стеклах нанорешеток, содержащих периодически распределенные нанопоры: под действием ФС лазерного пучка в натриевосиликатном стекле большая часть катионов натрия диффундирует на периферию области модифицирования, а те катионы Na^+ , которые не мигрировали на границу фокальной области, скапливаются в областях, прилегающих к нанопорам, модифицируя периодическую наноструктуру (нанорешетку), характерную для кварцевого стекла. Установлено влияние концентрации и величины ионного радиуса щелочных катионов на процессы формирования нанорешеток: (а) увеличение концентрации щелочных оксидов повышает минимальное количество импульсов, необходимых для формирования нанорешетки, (б) в ряду $\text{Li} - \text{Na} - \text{K}$ увеличение ионного радиуса препятствует диффузии щелочных катионов из области модифицирования: при дозе энергии 1,5 Дж диффундирует 80% Na^+ , а в случае калия диффузия полностью отсутствует.

2. Получены нанорешетки в титаносиликатных стеклах с содержанием TiO_2 от 1 до 7,5 мол.%. Показано, что изоморфное замещение атомов кремния атомами титана не приводит к каким-либо изменениям в режиме формирования нанорешеток.

3. Показано, что в многокомпонентных стеклах ($\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) со смешанными боросиликатными каркасами период нанорешетки составляет менее 100 нм, в то время как для стекол систем SiO_2 , $\text{R}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$, GeO_2 он значительно больше (200-300 нм).

4. Показана возможность управления химическим составом стекла в наномасштабе за счет локального перераспределения катионов-модификаторов с образованием нанобластей, обогащенных однозарядными катионами, окруженными матрицей состава, близкого к SiO_2 .

Практическая значимость работы:

1. Установлены интервалы значений параметров лазерного излучения – количество и энергия ФС импульсов, при которых формируются периодические нанорешетки в объеме щелочносиликатных, титаносиликатных и алюмоборосиликатных бесщелочных стекол. Полученная информация представляет интерес для применений в микрофлюидике и создании оптических фазовых элементов.
2. С помощью фемтосекундного лазера в объеме алюмоборосиликатного стекла марки AF32 сформирован конвертер поляризации – оптический элемент, преобразующий падающий линейно поляризованный свет в радиально поляризованный.
3. Разработаны алгоритмы в программной среде Matlab, позволяющие проводить потоковую обработку файлов, содержащих данные о фазовом сдвиге и ориентации медленной оси двулучепреломления.

Апробация работы. Основные результаты диссертации представлены на конференциях: The European Conference of Laser and Electro-Optics “CLEO Europe 2015” (Munich, Germany, 2015), Научно-практическая конференция «Оптико-электронные комплексы наземного и космического базирования» (Лыткарино, 2014), Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2015, 2016, 2017), Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (Саранск, 2015, 2016), International Scientific Conference “Science of the Future” (Kazan, Russia, 2016). По материалам диссертации опубликовано 7 печатных работ, из них статьи в журналах Applied Physics Letters и «Стекло и Керамика», получен патент РФ «Способ получения конвертера поляризации» (RU 2640603). Работа выполнена при поддержке мегапроекта Минобрнауки РФ (грант 14.Z50.31.0009) и РФФИ (в части синтеза стекол, грант 16-03-00541).

Личный вклад автора заключается в проведении экспериментов, обработке и анализе полученных результатов, подготовке к публикации текстов статей и тезисов конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы из 99 источников. Работа изложена на 129 страницах и содержит 68 рисунков и 11 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность тематики диссертации, сформулирована цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен анализ существующих литературных данных по модифицированию структуры оксидных стекол ФС лазерными импульсами и, в частности, по формированию нанорешеток. Рассмотрены физические основы лазерного модифицирования прозрачных диэлектриков. Обсуждены различные виды модификаций стекол ФС лазерным пучком, известные на сегодняшний день. Приведены данные о строении и свойствах периодических наноструктур в кварцевом стекле. Проанализировано влияние параметров лазерного излучения на структуру, динамику формирования и оптические свойства нанорешеток. Обсуждены возможные механизмы образования нанорешеток в кварцевом стекле.

Рассмотрены немногочисленные данные о формировании нанорешеток в объеме оксидных стекол (германатное, многокомпонентные силикатные). Приведены данные об особенностях модифицирования многокомпонентных стекол ФС лазерным пучком. В последнем разделе представлен обзор стекол, перспективных для изучения влияния химического состава на динамику образования и структуру нанорешеток.

Во второй главе описаны методики синтеза стекол и подготовки образцов, методики ФС лазерного модифицирования стекла, представлены использованные методы исследований оптических свойств и строения модификаций, сформированных в объеме стекла.

В качестве объектов исследования выбраны бинарные стекла в системах $R_2O - SiO_2$, $TiO_2 - SiO_2$, а также стекло на основе системы $Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$.

Эксперименты проводились на стеклах с различным содержанием компонентов.

Список составов стекол приведен в Таблице 1

Таблица 1. Составы исследованных стекол

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Содержание оксидов, мол, %	SiO ₂	100	99	98	97,5	92,5	95	90	85	77	77	77	65
	TiO ₂	-	1	2	2,5	7,5	-	-	-	-	-	-	-
	Li ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	23	-	-	-
	Na ₂ O	-	-	-	-	-	5	10	15	-	23	-	-
	K ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	23	-
	Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15
	B ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
	CaO+MgO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10

Для модифицирования стекол использовался ФС твердотельный лазер Pharos SP (Light Conversion Ltd.) на основе кристалла KGW:Yb, работающий на длине волны 1030 нм, частота следования импульсов может варьироваться до 1 МГц, длительность импульса от 180 фс до 5 пс, максимальная выходная мощность 6 Вт. Излучение лазера фокусировалось в объем стекла с помощью объектива Olympus LCPLN-IR с числовой апертурой 0,65. Образец устанавливался на прецизионный трансляционный стол Aerotech и перемещался относительно неподвижного лазерного пучка (рисунок 1).

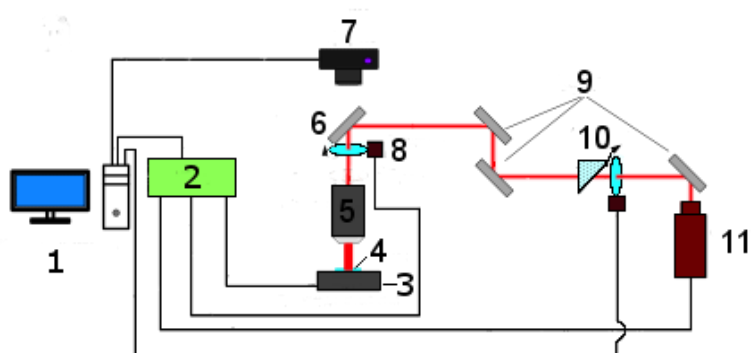


Рисунок 1 – Принципиальная схема лазерной установки: 1 – ПК управления, 2 – драйвер NPAq, 3 – трансляционный стол, 4 – образец, 5 – фокусирующий объектив, 6 – заводящее зеркало, 7 – камера визуализации процесса модифицирования, 8 – моторизованная оправка с полуволновой пластиной, 9 – система зеркал, 10 – ослабитель энергии импульсов, 11 – ФС лазер.

Исследование сформированных в объеме стекол модифицированных областей проводилось с привлечением методов оптической поляризационной микроскопии (Olympus BX-61), количественного анализа параметров двулучепреломления (Abrio Microbirefringence), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Helios Nanolab 600i, FEI), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (Titan 80-300 S/TEM, FEI), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) на базе просвечивающего электронного микроскопа и конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния (зондовая нанолaborатория «Интегра-Спектра»).

В третьей главе приводятся результаты модифицирования стекол выбранных составов ФС лазерными импульсами и исследования полученных модифицированных областей, а также их обсуждение.

В разделе 3.1 приведены результаты модифицирования кварцевого стекла при варьировании количества энергии, частоты следования и числа импульсов. Фазовый сдвиг в нанорешетках растет вместе с увеличением энергии и количества импульсов, что находится в согласии с литературными данными. Частота следования в изученном диапазоне значений не оказала значительного влияния на фазовый сдвиг.

В разделе 3.2 приведены результаты лазерного модифицирования щелочносиликатных стекол с различным содержанием щелочных оксидов, а также катионами-модификаторами различного ионного радиуса (Li^+ , Na^+ , K^+).

В разделах 3.2.1 – 3.2.3 показано формирование микрообластей, характеризующихся поляризационно-зависимым двулучепреломлением, в стеклах составов $5\text{Na}_2\text{O}\cdot 95\text{SiO}_2$, $10\text{Na}_2\text{O}\cdot 90\text{SiO}_2$ и $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 85\text{SiO}_2$ при различном количестве, энергии и частоте следования импульсов. Минимальные значения количества импульсов и энергии тесно связаны друг с другом и лежат в пределах от более 250 имп/точку и более 60 нДж, соответственно, для стекла $5\text{Na}_2\text{O}\cdot 95\text{SiO}_2$. Для стекол $10\text{Na}_2\text{O}\cdot 90\text{SiO}_2$ и $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 85\text{SiO}_2$ эти значения составили более 1000 имп/точку и более 40 нДж для минимального количества импульсов и энергии соответственно.

На примере стекла $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 85\text{SiO}_2$ с помощью СЭМ показано, что двулучепреломление, обнаруженное в модифицированных щелочносиликатных стеклах, обусловлено формированием нанорешеток. Нанорешетка, изображенная на рисунке 2а, сформирована 10^6 импульсов с энергией 153 нДж. Период нанорешетки составил 280 ± 40 нм, что близко к значениям периода, характерного для нанорешеток в кварцевом стекле. По данным ЭДРС модифицированная область (нанорешетка) отличается от окружающего стекла более низким содержанием ионов Na^+ (рисунок 2б). Данный эффект, очевидно, связан с тем, что диффузия однозарядного катиона на периферию модифицируемой области происходит под действием возникающего градиента температур, что неоднократно описано в литературе. Нанорешетка, сформированная в щелочносиликатном стекле (рис. 2а), внешне напоминает таковую в кварцевом стекле, состоящую из узких (толщиной около 20 нм) наноплоскостей, в которых концентрируются нанопоры.

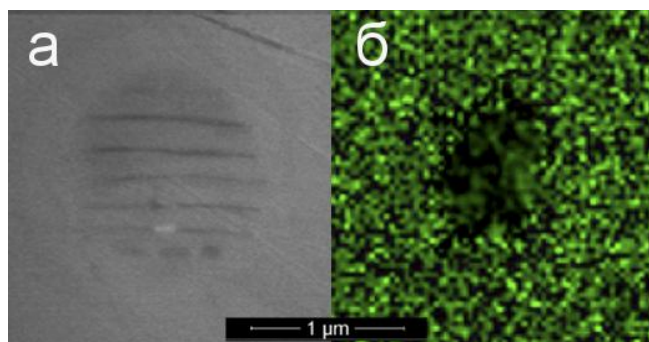


Рисунок 2 –СЭМ-изображение нанорешетки, сформированной в объеме стекла состава $15\text{Na}_2\text{O}\cdot 85\text{SiO}_2$ (а); карта распределения катионов Na^+ , демонстрирующая снижение их содержания в нанорешетке (б).

Методом ЭДРС были проведены исследования поперечных срезов стекол в области нанорешетки (рисунок 3). Оранжевым цветом показана линия, вдоль которой производилась регистрация профиля элементного микроанализа. Эта линия пересекала 5 наноплоскостей.

Полученные данные свидетельствуют о том, что не весь натрий диффундировал за пределы области модифицирования. Более того, они позволяют сделать вывод о наличии существенной неоднородности в распределении атомов натрия в структуре нанорешетки: максимумы содержания натрия точно совпадают с положениями наноплоскостей. Этот вывод убедительно подтверждается тем, что для наноплоскости под номером 2, не вошедшей в область сканирования, максимум не наблюдается.

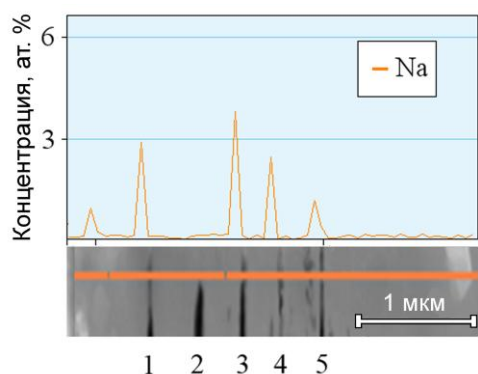


Рисунок 3 – ПЭМ-изображение поперечного среза нанорешетки, сформированной под действием 10^7 лазерных импульсов (а) и соответствующий профиль концентрации ионов Na, зарегистрированный вдоль оранжевой линии (б).

Для объяснения миграции ионов Na^+ следует учитывать, что в ходе взаимодействия ФС импульсов с материалом образуется электронно-дырочная плазма, которая при взаимодействии с электрическим полем лазерного излучения начинает совершать колебания в плоскости колебаний вектора поляризации света. При этом образуется стоячая волна, узлы которой располагаются периодически, и в них скапливается избыточный отрицательный заряд в силу различной подвижности электронов и положительно заряженных дырок. Возникновение избыточного отрицательного заряда влечет за собой миграцию ионов натрия в область наноплоскостей.

Проведенная количественная оценка диффузии натрия показала, что при дозе энергии около 1,5 Дж примерно 80% ионов натрия диффундирует на периферию области модификации, а оставшиеся 20% скапливаются в наноплоскостях. При этом химический анализ нанорешетки выявил, что пространство между наноплоскостями представляет собой практически чистый SiO_2 . Более детальное рассмотрение наноплоскостей, обогащенных натрием, с помощью ПЭМ выявило наличие наноразмерных пор (рисунок 4а), что подтверждает единство природы данных наноструктур со структурами, ранее полученными в объеме кварцевого стекла. В то же время этим же методом удалось обнаружить участки с упорядоченной структурой, соответствующей структуре кристалла силиката натрия (рисунок 4б-в). Процесс образования данных нанокристаллов состоит из зарождения кристаллитов с размерами 2-3 нм и их дальнейшего сращивания в более крупные (порядка 30-50 нм) нанокристаллы силиката натрия, предположительно, состава $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ (ICSD #82410).

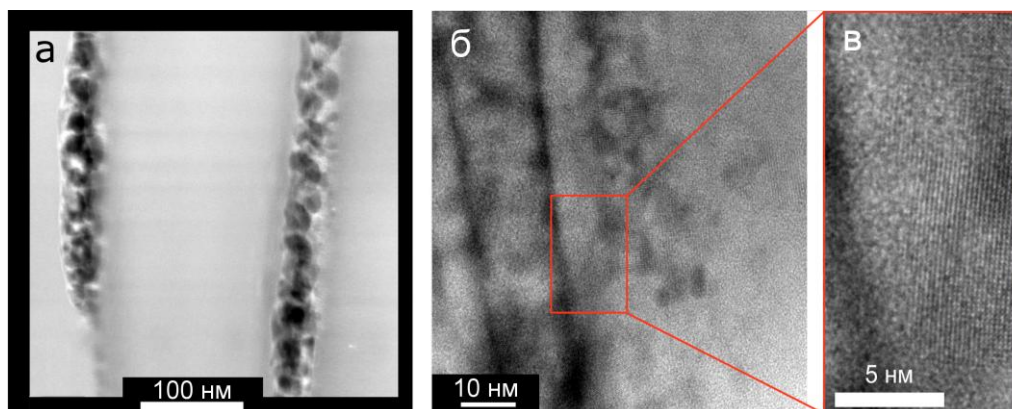


Рисунок 4 – (а) ПЭМ-изображение участка нанорешетки, показывающее наличие нанопор; (б) ПЭМ-изображение наноплоскости; (в) увеличенное изображение участка наноплоскости, содержащего нанокристаллы силиката натрия.

В разделе 3.2.4 обсуждается влияние концентрации щелочных оксидов на образование нанорешеток.

Для стекол, содержащих щелочные оксиды, характерно несколько более низкое значение минимальной энергии образования нанорешеток (40 нДж) по сравнению с кварцевым стеклом (60 нДж). Причиной этого могут являться, возможно, изменение ширины запрещенной зоны и увеличение количества дефектов стекла. Введение щелочи в состав стекла уменьшает ширину запрещенной зоны с 8 до 4,7 эВ, что снижает количество фотонов для возбуждения электрона в зону проводимости и может привести к снижению порогового значения энергии для модификации, а также увеличивает число собственных дефектов стекла, таких как E' -центры и немостиковые атомы кислорода, ослабляющих структуру стекла.

С другой стороны, введение щелочных оксидов приводит к увеличению порогового количества ФС импульсов, требуемых для образования нанорешетки. На рисунке 5 приведен график зависимости фазового сдвига от количества импульсов для щелочносиликатных стекол с различным содержанием щелочей. На графике видно, что увеличение содержания щелочных оксидов в стекле сдвигает порог образования нанорешеток в сторону увеличения количества импульсов. При количестве импульсов на точку около 10^7 фазовый сдвиг для всех стекол выходит на примерно одно и то же значение и с дальнейшим увеличением количества импульсов не растет. В стекле

$15\text{Na}_2\text{O}\cdot 85\text{SiO}_2$ распределение натрия для модификаций, чей фазовый сдвиг находится в области плато, остается неизменным. Таким образом, можно утверждать, что в щелочносиликатных стеклах диффузия щелочных металлов является фактором, лимитирующим образование нанорешеток.

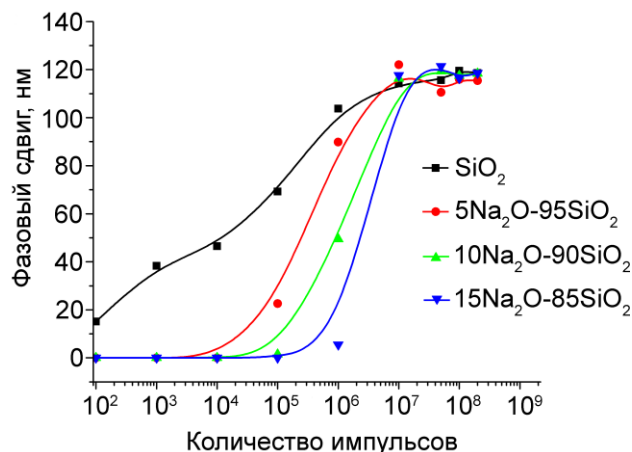


Рисунок 5 – Зависимости фазового сдвига от количества сформированных нанорешетку лазерных импульсов для стекол с различным содержанием R_2O .

В разделе 3.2.5 приводятся данные, полученные при модифицировании стекол, содержащих разные виды катионов-модификаторов. Были исследованы стекла состава $23\text{R}_2\text{O}\cdot 77\text{SiO}_2$, где $\text{R}_2\text{O} = \text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$ (ионные радиусы Li^+ , Na^+ , K^+ составляют 59, 102, 138 пм, соответственно). Результаты модифицирования представлены в виде зависимостей фазового сдвига от энергии и количества импульсов при длительности импульса 600 фс (рисунок 6).

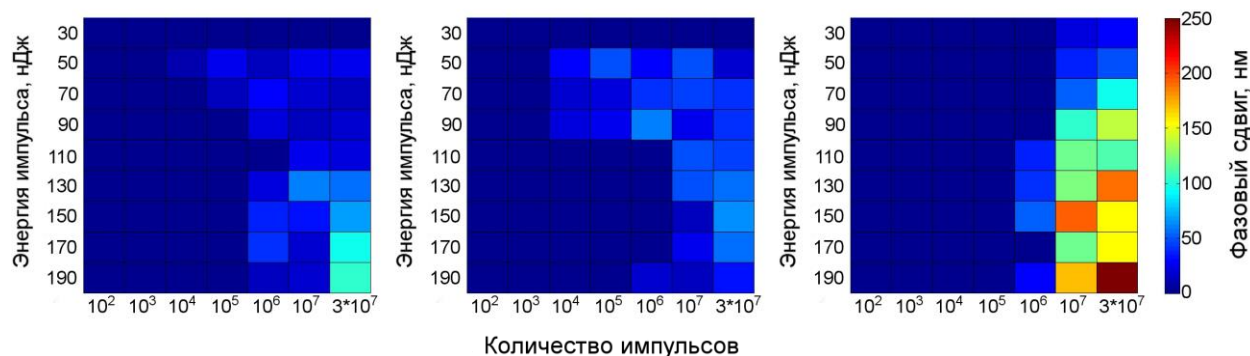


Рисунок 6 – Псевдоцветные карты зависимости фазового сдвига от энергии и количества импульсов для стекол $23\text{Li}_2\text{O}\cdot 77\text{SiO}_2$ (а), $23\text{Na}_2\text{O}\cdot 77\text{SiO}_2$ (б), $23\text{K}_2\text{O}\cdot 77\text{SiO}_2$ (в) (частота следования 200 кГц, длительность импульса 600 фс).

Минимальное количество импульсов, приводящее к возникновению двулучепреломления, для стекол с литием и натрием составляет 10^4 импульсов на точку, в то время как для стекла с калием эта величина составила около 10^6

импульсов. При этом фазовый сдвиг в нанорешетках в калиевосиликатном стекле практически в три раза выше, чем в остальных стеклах. Объяснение подобной разницы в процессе образования нанорешеток лежит в контексте обнаруженной нами диффузии натрия под действием ФС импульсов. Увеличение минимального количества импульсов для калиевосиликатного стекла объясняется затрудненным процессом миграции ионов из области модифицирования в силу большого ионного радиуса этого металла. Затрудненной диффузией объясняется и более высокий фазовый сдвиг: большее число ионов калия (по сравнению со стеклами в системах $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$) остаются в области модифицирования и распределяются в периодические наноплоскости, создавая более сильную разницу между показателями преломления пористых наноплоскостей и лежащих между ними областей SiO_2 .

Для стекол с $\text{Li}_2\text{O/Na}_2\text{O-SiO}_2$ обнаружено, что увеличение длительности лазерных импульсов до 600 фс приводит к существенному, около 10^3 , снижению минимального для образования нанорешеток количества импульсов, требуемого для образования нанорешетки.

В разделе 3.3 описаны и обсуждены результаты, полученные в ходе лазерного модифицирования титаносиликатных стекол. Известно, что введение оксида титана в состав кварцевого стекла в пределах до 7,7 мол.% обеспечивает присутствие титана в четырехкоординированном состоянии с образованием титаноокислородных тетраэдров, которые изоморфно замещают кремнекислородные. При этом структура стекла практически не меняется, если не учитывать того, что размер тетраэдров $[\text{TiO}_4]$ существенно больше кремнекислородных. Установлено, что параметры лазерного излучения, при которых возможно образование нанорешеток в титаносиликатных стеклах практически совпадают с аналогичными параметрами для кварцевого стекла.

В разделе 3.4 представлены результаты лазерного модифицирования многокомпонентных стекол. В алюмоборосиликатном бесщелочном стекле марки AF32 (Schott) и боросиликатном стекле Borofloat33 (Schott) удалось получить поляризационно-зависимое двулучепреломление и исследовать зависимость фазового сдвига от параметров лазерного излучения. На примере

стекла AF32 методом СЭМ было показано, что двулучепреломление вызвано формированием нанорешеток (рисунок 7а).

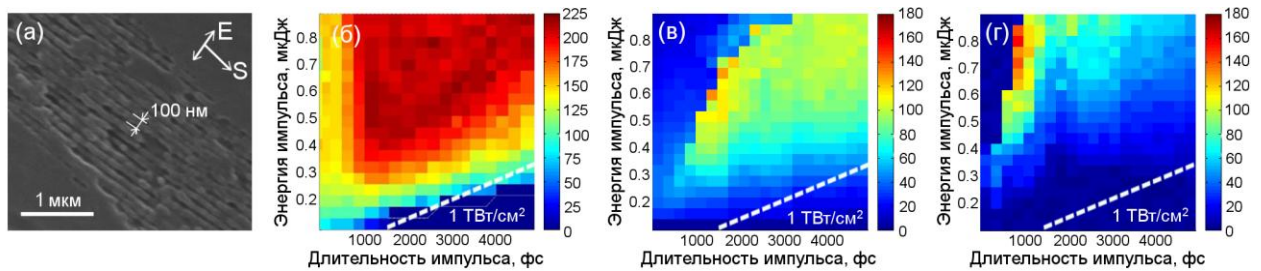


Рисунок 7 – (а) Изображение поверхности стекла AF32 после модифицирования лазерным пучком и вывода модифицированной области на поверхность (E – ориентация плоскости поляризации лазерного пучка, S – направление сканирования лазерным пучком).

Зависимость фазового сдвига от длительности импульса для стекол SiO₂ (б), AF32 (в) и Borofloat-33 (г). Скорость сканирования 3 мкм/сек при частоте следования импульсов 100 кГц, что соответствует плотности импульсов $8 \cdot 10^4$ импульсов на точку.

Особенностью нанорешеток, полученных в стекле AF32, является уменьшенный (около 100 нм) по сравнению с кварцевым стеклом (200-300 нм) период нанорешетки. Как следует из графиков, представленных на рисунке 7 (б-в), порог образования нанорешеток для кварцевого стекла и AF32 составляет около 1 ТВт/см². Зависимость фазового сдвига для AF32 от длительности импульса, в отличие от кварцевого стекла, содержит локальный максимум около 1-2 пс и минимум около 2,5 пс.

На примере стекла AF32 было продемонстрировано одно из возможных практических применений эффекта образования нанорешеток: по аналогии с кварцевым стеклом был записан микроконвертер для преобразования линейно поляризованного света в радиально поляризованный.

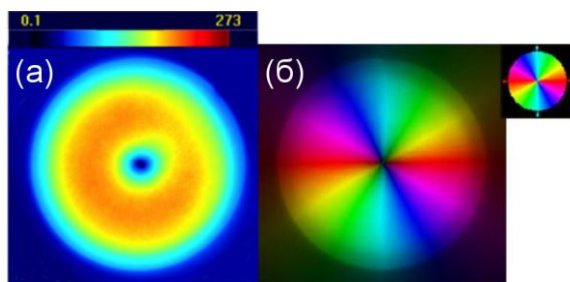


Рисунок 9 – Псевдоцветовые карты измеренных параметров двулучепреломления конвертера поляризации диаметром 100 мкм, записанного в объеме стекла AF32: (а) фазовый сдвиг, нм и (б) ориентация медленной оси.

Выводы:

1. В объеме стекол систем $\text{Me}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ($\text{Me}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ и в многокомпонентных боросиликатных стеклах возможно образование двулучепреломляющих нанорешеток под действием ФС лазерных импульсов. Согласно данным СЭМ, ПЭМ и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии формируемые в щелочносиликатных, титаносиликатных и боросиликатных стеклах нанорешетки по своему строению аналогичны нанорешеткам, получаемым в кварцевом стекле, и включают в себя наноразмерные поры.
2. Установлены основные закономерности формирования ФС лазерным излучением нанорешеток в стеклах систем $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.
3. Предложен сценарий возникновения нанорешеток в щелочносиликатных стеклах, процесс возникновения которых связан с диффузией катионов-модификаторов на границу модифицируемой области, а также с локальным перераспределением внутри нанорешетки немигрировавшей части однозарядных катионов. В областях, образованных скоплениями наноразмерных пор, формируются обогащенные щелочными оксидами узкие участки шириной 15-20 нм, а дальнейшее тепловое воздействие приводит к образованию в них кристаллических фрагментов, соответствующих фазе $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$. При этом увеличение концентрации R_2O , а также увеличение ионного радиуса катиона-модификатора, приводит к росту минимального количества импульсов, необходимого для образования нанорешетки.
4. Исследовано влияние параметров лазерного излучения (энергии, количества импульсов) на характеристики двулучепреломления нанорешеток, образованных в щелочносиликатных, титаносиликатных и боросиликатных стеклах. Характер зависимости фазового сдвига от параметров лазерного излучения для стекол системы $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ аналогичен зависимостям, ранее полученным для кварцевого стекла. Для щелочносиликатных и боросиликатных стекол зависимость фазового сдвига от энергии характеризуется наличием

локального максимума. Во всех изученных стеклах увеличение количества импульсов приводит к увеличению фазового сдвига нанорешеток.

5. Показано, что в боросиликатных стеклах со смешанным боросиликатным каркасом формируются нанорешетки с периодом менее 100 нм, в то время как в силикатных стеклах систем SiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{R}_2\text{O-SiO}_2$ период нанорешетки составляет 200-300 нм.

6. Возможность формирования нанорешеток в объеме многокомпонентных промышленных стекол позволяет распространить ряд применений, таких как микрофлюидика и фазовые оптические элементы, на более технологичные по сравнению с кварцевым стеклом. В данной работе в объеме промышленного боросиликатного стекла AF32 сформирован конвертер поляризации – оптический элемент, преобразующий падающий пучок свет с линейной поляризацией в выходной пучок с поляризацией радиальной. Использование таких элементов на основе стекла обладает преимуществами перед жидкокристаллическими устройствами за счет более высокой энергии оптического пробоя материала.

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

1. S.S. Fedotov, R. Drevinskas, S.V. Lotarev, A.S. Lipatiev, M. Beresna, A. Cerkauskaite, V.N. Sigaev, P.G. Kazansky. Direct writing of birefringent elements by ultrafast laser nanostructuring in multicomponent glass // Applied Physics Letters. 2016. №108. P. 071905.
2. S.V. Lotarev, S.S. Fedotov, A.S. Lipatiev, M.Yu. Presniakov, P.G. Kazansky, V.N. Sigaev. Light-driven nanoperiodical modulation of alkaline cation distribution inside silicate glass // Journal of Non-Crystalline Solids. 2018. №108. P.49.
3. С.С. Федотов, А.С. Липатьев, С.В. Лотарев, П.Г. Казанский, В.Н. Сигаев. Локальное формирование двулучепреломляющих структур в объеме щелочносиликатных стекол пучком фемтосекундного лазера // Стекло и керамика. 2017, №7, с.3.
4. M. Beresna, R. Drevinskas, A.S. Lipatiev, S.S. Fedotov, S.V. Lotarev, V.N. Sigaev, P.G. Kazansky. Functional birefringent elements imprinted by femtosecond laser

nanostructuring of multicomponent glass // Book of abstracts, The European Conference of Lasers and Electro-Optics, Munich, Germany, 2015, CM_6_3.

5. S.S. Fedotov, S.V. Lotarev, A.S. Lipatiev, V.N. Sigaev, M. Beresna, P.G. Kazansky. Femtosecond laser pulse nanostructuring of sodium silicate glass // Book of abstracts, International scientific conference «Science of the Future», Kazan, Russia, 2016, p. 407-408

6. С.С. Федотов, А.С. Липатьев, С.В. Лотарев, П.Г. Казанский, В.Н. Сигаев. Локальное наноструктурирование натриевосиликатных стекол фемтосекундным лазерным пучком // Успехи в химии и химической технологии. 2016. с. 120-122.

7. С.С. Федотов, А.С. Липатьев, С.В. Лотарев, М. Бересна, П.Г. Казанский, В.Н. Сигаев. Формирование двулучепреломления в многокомпонентных стеклах фемтосекундными лазерными импульсами // Сб. тезисов 14-й международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение». Саранск, 2015, с.153.

8. С.С. Федотов, С.В. Лотарев, А.С. Липатьев, В.Н. Сигаев, М. Бересна, П.Г. Казанский. Фемтосекундная лазерная запись двулучепреломляющих структур в многокомпонентных оксидных стеклах // Сб. тезисов научно-практической конференции «Оптико-электронные комплексы наземного и космического базирования». Лыткарино. 2014. С. 144-145.

Публикации не по теме диссертации:

1. S.S. Fedotov, A.G. Okhrimchuk, A.S. Lipatiev, A.A. Stepko, K.I. Piyanzina, G.Yu. Shakhgildyan, M.Yu. Presniakov, I.S. Glebov, S.V. Lotarev, V.N. Sigaev. 3-bit writing of information in nanoporous glass by single sub-microsecond burst of femtosecond pulses // Optics Letters. 2018. №4. P. 851.

2. A.S. Lipatiev, S.S. Fedotov, A.G. Okhrimchuk, S.V. Lotarev, A.M. Vasetsky, A.A. Stepko, G.Yu. Shakhgildyan, K.I. Piyanzina, I.S. Glebov, V.N. Sigaev. Multilevel data writing in nanoporous glass by a few femtosecond laser pulses // Applied optics. 2018. №4. P. 978.

3. A.S. Lipatiev, S.V. Lotarev, A.G. Okhrimchuk, T.O. Lipatieva, S.S. Fedotov, V.N. Sigaev. Crystal-in-glass architecture engineering: writing, erasing and rewriting by a femtosecond laser beam // CrystEngComm. 2018. №22. P. 3011.
4. M.P. Vetchinnikov, A.S. Lipatiev, G.Yu. Shakhgildyan, N.V. Golubev, E.S. Ignat'eva, S.S. Fedotov, T.O. Lipatieva, S.V. Lotarev, G.A. Vilkovisky, V.N. Sigaev. Direct femtosecond laser-induced formation of CdS quantum dots inside silicate glass // Optics Letters. 2018. №11. P. 2519.
5. A.G. Okhrimchuk, S.S. Fedotov, I.S. Glebov, V.N. Sigaev, P.G. Kazansky. Single shot laser writing with sub-nanosecond and nanosecond bursts of femtosecond pulses // Scientific Reports. 2017. №16653.

Заказ № _____ Объем _____ п.л. _____ Тираж 100
экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева