

*elVera*

На правах рукописи

**Ветчинников Максим Павлович**

**Формирование в объеме оксидных стекол  
оптических микроструктур на основе  
металлических и полупроводниковых  
наночастиц 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 им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук  
**Семенов Сергей Львович**,  
директор Научного центра волоконной оптики  
Российской академии наук

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

Ведущая организация: АО «Лыткаринский завод оптического стекла»

Защита состоится 29 августа 2019 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании  
диссертационного совета Д 212.204.12 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г.  
Москва, Миусская пл., д. 9) в \_\_\_\_\_.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре  
РХТУ им. Д.И. Менделеева (<http://diss.muctr.ru/author/1120/>).

Автореферат диссертации разослан \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.12

Макаров Н.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Интенсивное развитие и доступность мощных лазерных систем за последние двадцать лет привело к возникновению новой научной области, рассматривающей процессы, происходящие при воздействии плотно сфокусированного пучка фемтосекундного (ФС) лазера на оптически прозрачные материалы. Ввиду нелинейного характера поглощения сверхкоротких лазерных импульсов с высокой пиковой интенсивностью, происходящего по многофотонному механизму, структура и, как следствие, свойства облучаемого материала претерпевают сильные изменения в области фокусировки лазерного пучка. По этой причине метод фемтосекундного лазерного модифицирования (ФЛМ) сегодня рассматривается в качестве одного из наиболее перспективных способов прецизионной микро- и нанообработки оптических материалов с целью разработки принципиально новых или усовершенствования существующих устройств фотоники и оптоэлектроники.

Особый интерес для ФЛМ представляют оксидные стекла, содержащие добавки благородных металлов или полупроводниковых соединений. Отличительной чертой таких материалов является зависимость их спектрально-люминесцентных свойств от размера нанокластеров и/или наночастиц металлов или полупроводников, образование и рост которых является следствием ряда физико-химических процессов, протекающих в ходе термической обработки синтезированных стекол. Контроль среднего размера наноразмерных частиц, как правило, достигается путем изменения концентрации введенных добавок или температурно-временных условий термообработки исходных стекол. Применение метода ФЛМ к оксидным стеклам, содержащим добавки благородных металлов или полупроводниковых соединений, предоставляет широкие возможности для локального формирования в их объеме различных трехмерных оптических микроструктур, свойства которых будут определяться формой, количеством и размером нанокластеров и/или наночастиц, образующихся в области воздействия лазерного пучка. Управление оптическими характеристиками получаемых структур микронного размера может быть реализовано за счет изменения степени нагрева модифицируемой области стекла, регулируемой путем варьирования энергии, числа, частоты следования и длительности сфокусированных лазерных импульсов. Создание подобных микроструктур в объеме оксидных стекол открывает путь к разработке новых миниатюрных устройств фотоники, оптоэлектроники, фотовольтаики, интегральной оптики и хранения информации.

Тем не менее, предлагаемые в течение последних двадцати лет подходы к ФЛМ стекол, допированных благородными металлами или полупроводниковыми соединениями, не обеспечивают возможности формирования оптических структур, обладающих одновременно управляемыми люминесценцией и поляризационно-зависимым двулучепреломлением. Более того, формирование металлических или полупроводниковых наночастиц в модифицируемых областях стекол зачастую требует дополнительного нагрева образцов в процессе или после воздействия сфокусированного пучка ФС лазера, что приводит к усложнению конструкции установки для лазерного модифицирования стекол или к значительному возрастанию энергетических и временных затрат, соответственно. При проведении ФЛМ стекол, содержащих добавки благородных металлов или полупроводников, ранее почти не уделялось внимания проблеме установления зависимости между оптическими свойствами формируемых областей, химическим составом подобных стекол и параметрами лазерной экспозиции.

**Целью** диссертационной работы является разработка научных подходов к одностадийному формированию оптических микроструктур, обладающих люминесценцией и поляризационно-зависимым двулучепреломлением, в оксидных стеклах, содержащих добавки серебра или сульфида кадмия, путем воздействия сфокусированного пучка ФС лазера, открывающих возможности создания новых микроструктурированных функциональных материалов.

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

1. Разработка методики синтеза и получение оптически однородных образцов силикатных и фосфатных стекол, содержащих серебро и сульфид кадмия;
2. Исследование структуры и спектрально-люминесцентных свойств синтезированных стекол в зависимости от концентрации введенных добавок и условий их термической обработки;
3. Разработка методики прямой лазерной записи оптических микроструктур, обладающих люминесценцией и поляризационно-зависимым двулучепреломлением в объеме синтезированных силикатных и фосфатных стекол;
4. Установление взаимосвязи между концентрацией введенных добавок серебра или сульфида кадмия, параметрами лазерного излучения (энергия, количество, частота следования и длительность лазерных импульсов) и оптическими характеристиками формируемых микроструктур;

5. Изучение свойств и морфологии лазерно-индуцированных микрообластей, описание процессов формирования и роста нанокластеров и наночастиц серебра и сульфида кадмия в модифицируемых областях стекла.

#### **Научная новизна работы:**

1. Впервые показана возможность локального формирования оптических микроструктур, обладающих одновременно люминесценцией и поляризационно-зависимым двулучепреломлением, реализуемая путем модифицирования оксидных стекол, содержащих серебро или сульфид кадмия, плотно сфокусированным пучком ФС лазера;
2. Обнаружен новый тип двулучепреломления лазерно-индуцированных микроструктур, природа которого обусловлена не возникновением нанопериодических структур («нанорешеток»), а формированием металлических или полупроводниковых наночастиц;
3. Установлено, что воздействие лазерного излучения инициирует одновременное формирование нанокластеров и наночастиц серебра или сульфида кадмия в области воздействия лазерного излучения, количественное соотношение между которыми определяет оптические свойства образуемых модификаций в стекле;
4. Определены параметры лазерного излучения, варьирование которыми предоставляет возможность управления характеристиками (размер, окраска, параметры люминесценции и поляризационно-зависимого двулучепреломления) оптических микроструктур, сформированных в объеме оксидных стекол, содержащих добавки серебра или сульфида кадмия.

#### **Практическая значимость работы:**

1. Определены составы стекол на основе систем  $K_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  и  $ZnO-P_2O_5$ , содержащих добавки серебра или сульфида кадмия, перспективных для осуществления модифицирования ФС лазерным излучением, и разработана методика их синтеза;
2. Разработан экспресс-метод одностадийного формирования нанокластеров и наночастиц серебра или сульфида кадмия в объеме оксидных стекол под действием ФС лазерных импульсов, который может применяться для сверхплотного оптического кодирования данных и создания калибровочных пластин для флуоресцентной микроскопии. Предложенный метод не требует проведения дополнительных термообработок стекол в процессе или после лазерного облучения;

3. Определены условия лазерного облучения силикатных и фосфатных стекол, содержащих добавки серебра или сульфида кадмия, которые обеспечивают достижение наибольших значений отношения сигнал/шум люминесценции и фазового сдвига двулучепреломления образуемых микроструктур.

4. Предложена методика локального «стирания» микрообластей на основе наночастиц CdS с возможностью их последующей перезаписи в объеме стекол составов ОС-CdS. Разработанная методика демонстрирует широкие перспективы использования стекол с полупроводниковыми наночастицами в технологии многомерной перезаписываемой памяти.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации представлены на конференциях: Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2016, 2017, 2018), XV Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике (Иркутск, 2016), 2nd International scientific conference «Science of the future» (Казань, 2016), Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (Саранск, 2016), Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы» (Москва, 2017), Международная конференция со школой и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов» (Москва, 2017), Laser optics & photonics and atomic & plasma science (Prague, Czech Republic, 2018), ICG Annual Meeting (Yokohama, Japan, 2018), XII Конкурс проектов молодых ученых (Москва, 2018), IX Международная конференция Российского химического общества имени Д.И. Менделеева (Москва, 2018), 20-я Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике» (Санкт-Петербург, 2018). По материалам диссертации опубликовано 23 печатных работы, из них 6 статей в журналах, рецензируемых ВАК (3 – в российском журнале, 3 – в международных), получен патент РФ на изобретение, подана заявка на получение патента «Способ лазерного модифицирования стекла».

Работа выполнена при поддержке проектов Минобрнауки (грант 14.Z50.31.0009), Совета по грантам при президенте РФ (грант МК-9290.2016.3) и РФФИ (гранты 18-33-00595, 18-53-00005 и 19-32-80032).

**Личный вклад** автора заключается в планировании и осуществлении экспериментов, обработке и анализе полученных результатов, а также подготовке текстов тезисов конференций, статей и заявок на патенты.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы из 184 источников. Работа изложена на 178 страницах и содержит 80 рисунков и 9 таблиц.

**Во введении** приведено обоснование актуальности тематики диссертационной работы, определены цели и задачи исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**В первой главе** представлен обзор литературных данных об оптических свойствах, методах получения и лазерного модифицирования оксидных стекол, содержащих добавки благородных металлов или полупроводниковых соединений. Рассмотрены основные представления о нанокластерах и наночастицах металлов и полупроводников, а также механизмах их формирования в процессе термообработки или облучения стекол. Проведен анализ существующих подходов к формированию трехмерных оптических микроструктур на основе наноразмерных частиц металлов или полупроводников в локальных областях оксидных стекол, под действием ФС лазерного излучения.

**Во второй главе** описаны методики лабораторного синтеза силикатных и фосфатных стекол, содержащих добавки сульфида кадмия и серебра, методы их лазерного модифицирования и исследования свойств и структуры. В качестве объектов исследования были выбраны стекла составов мол. %:  $x\text{Ag}_2\text{O}-17\text{K}_2\text{O}-17\text{ZnO}-4\text{B}_2\text{O}_3-62\text{SiO}_2$ ,  $x\text{CdS}-17\text{K}_2\text{O}-17\text{ZnO}-4\text{B}_2\text{O}_3-62\text{SiO}_2$ ,  $x\text{Ag}_2\text{O}-(100-x)[57\text{ZnO}-43\text{P}_2\text{O}_5]$ , и  $x\text{CdS}-(100-x)[57\text{ZnO}-43\text{P}_2\text{O}_5]$ , обозначенных в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1 – Обозначение составов исследуемых стекол

Состав	$x$ , мол. %	Состав	$x$ , мол. %	Состав	$x$ , мол. %	Состав	$x$ , мол. %
OC	0,00	OC-0.5CdS	0,24	PZ-1Ag	1,00	PZ-32Ag	32,00
OC-0.025Ag	0,01	OC-1CdS	0,48	PZ-4Ag	4,00	PZ-1CdS	1,00
OC-0.05Ag	0,02	OC-2CdS	0,97	PZ-8Ag	8,00	PZ-4CdS	4,00
OC-0.1Ag	0,03	OC-4CdS	1,94	PZ-16Ag	16,00	PZ-8CdS	8,00
OC-1Ag	0,30	PZ	0,00	PZ-24Ag	24,00		

Синтез стекол осуществлялся методом варки из шихты в электрической печи при температурах 1270°C и 1200°C для силикатных и фосфатных стекол, соответственно. Для

предотвращения сильного улетучивания ряда компонентов корундовые тигли, в которых производилась варка стекол, были закрыты крышкой из кварцевого стекла. Стекломассу выработывали на подогретую металлическую форму, затем отливка отжигалась в муфельной печи. С целью объемного формирования в стеклах металлических и полупроводниковых наноструктур проводилась термическая обработка при температурах вблизи температуры стеклования  $T_g$ , которые были определены методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК).

ФЛМ образцов синтезированных стекол производилось с помощью экспериментальной установки на базе KGW:Yb ФС лазера Pharos SP (Light Conversion Ltd.) с длиной волны излучения  $1030\pm 2$  нм и мощностью 6 Вт. Лазерный пучок фокусировался в объеме изучаемых образцов стекол объективами Olympus LCPLN20XIR (N.A.=0,45) и LCPLN50XIR (N.A.=0,65). Перемещение образцов производилось посредством трехкоординатного моторизованного столика Aerotech ABL100 на воздушной подушке по алгоритму, заданному с компьютера. Процесс модифицирования стекла контролировался с помощью 14-битной камеры «Retiga» с высоким разрешением.

Для исследования структуры и свойств стекол и сформированных в них оптических микроструктур использовался комплекс методов, включавший ДСК (прибор синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F3 Jupiter), рентгенофазовый анализ (РФА, дифрактометр Brucker D2 Phaser), спектроскопию комбинационного рассеяния (КР, зондовая нанолaborатория «ИНТЕГРА Спектра»), оптическую микроскопию (оптический микроскоп Olympus BX51, оснащенный ПЗС камерой DP73 и набором люминесцентных кубов), оптическую абсорбционную и люминесцентную спектроскопию (спектрометр Shimadzu UV-3600, спектрально-аналитический комплекс на базе монохроматора/спектрографа SOLAR MS3504i), оптическую поляризационную микроскопию (оптический микроскоп Olympus BX61, оборудованный системой анализа двулучепреломления CRi Abris Microbirefringence), электронную микроскопию и энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (растровый электронно-ионный микроскоп Helios Nanolab 600I, просвечивающий электронный микроскоп Titan 80-300 S/TEM).

**В третьей главе** приведены результаты проведенных исследований и их анализ.

**В разделе 3.1** описан выбор составов стекол, соответствующих критерию возможности получения оптически однородных прозрачных образцов. Показано, что стекла составов PZ-24Ag, PZ-32Ag и OC-1Ag склонны к глушению, вызванному их

кристаллизацией, происходящей на этапе выработки, и они были исключены из дальнейших исследований. Дальнейшая работа велась со стеклами серии PZ, содержащими от 1,00 до 16,00 мол.%  $\text{Ag}_2\text{O}$  и от 1,00 до 8,00 мол.%  $\text{CdS}$ ; стеками серии ОС, содержащими от 0,01 до 0,03 мол.%  $\text{Ag}_2\text{O}$  и от 0,24 до 1,94 мол.%  $\text{CdS}$ .

**Раздел 3.2** содержит результаты исследований структуры и спектрально-люминесцентных свойств синтезированных силикатных и фосфатных стекол с различным содержанием серебра или сульфида кадмия.

**В разделе 3.2.1** рассмотрено влияние химического состава стекол на их структуру и свойства. Так, по данным спектроскопии КР введение в состав силикатных стекол до 0,03 мол.% оксида серебра или до 1,94 мол.% сульфида кадмия не приводит к заметным структурным изменениям, в то время как для фосфатных стекол введение до 16,00 мол.% оксида серебра или до 8,00 мол.% сульфида кадмия способствует частичной деполимеризации структурной сетки, связанной с увеличением числа пиррофосфатных группировок. Для всех образцов стекол установлено, что увеличение содержания добавок оксида серебра или сульфида кадмия приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны. Методом люминесцентной спектроскопии показано, что во всех образцах стекол серий ОС-Ag и PZ-Ag серебро находится в виде ионов  $\text{Ag}^+$ , характеризующихся полосой люминесценции с максимумом в области длин волн 370-380 нм при возбуждении в ближней УФ области спектра.

**Раздел 3.2.2** посвящен изучению влияния условий термообработки на спектрально-люминесцентные и структурные характеристики стекол. Обработка образцов исследуемых стекол при температурах, близких или превышающих температуру  $T_g$ , приводила к окрашиванию образцов в желтый или желто-коричневый цвет. Интенсивность окраски возрастала с увеличением температуры термообработки и содержания введенных добавок. Для цинкофосфатных стекол было характерно только поверхностное окрашивание, вызванное кристаллизацией фосфатов и гидрофосфатов цинка, тогда как силикатные стекла были окрашены в объеме. Методами оптической спектроскопии было установлено, что возникновение окраски стекол серий ОС-Ag и ОС-CdS связано с плазмонным поглощением наночастиц серебра и поглощением наночастиц сульфида кадмия, соответственно. При изучении образцов стекол методом КР спектроскопии было показано, что термообработка приводит к продолжению тенденций, наблюдаемых ранее при изменении содержания введенных добавок. Исключением из данного правила стали

образцы стекла состава ОС-4CdS, на спектрах КР которых было обнаружено появление полос при 306 и 611 см<sup>-1</sup>, связанных с продольными колебаниями сульфида кадмия. На основании совокупности полученных результатов было сделано заключение о перспективности использования исследуемых стекол для осуществления ФЛМ с целью формирования в их объеме различных трехмерных микроструктур с управляемыми оптическими характеристиками.

**В разделе 3.3** обсуждены результаты экспериментов по ФЛМ синтезированных стекол. Анализ оптических снимков, полученных в режиме проходящего света, показал, что в местах воздействия лазерного импульсов с частотой повторения 100 кГц/1 МГц были сформированы наборы микрообластей, обладающих кольцевидной формой (рисунок 1). Появление характерной для наночастиц серебра и сульфида кадмия желто-коричневой или желтой окраски было замечено для модифицированных областей, полученных в стеклах ОС-Ag (при частоте повторения импульсов 1 МГц), ОС-CdS и PZ-Ag. Наблюдаемый эффект демонстрирует полное сходство с зафиксированным ранее явлением приобретения окраски стекол в результате их термообработки, что позволяет сделать предположение о формировании в окрашенных микроструктурах наночастиц серебра или сульфида кадмия.

Использование метода люминесцентной микроскопии позволило выявить наличие сигнала люминесценции в видимом спектральном диапазоне для микрообластей, сформированных лазерным излучением с частотами следования импульсов 100 кГц и 1 МГц в стеклах ОС-Ag, ОС-CdS и PZ-Ag при возбуждении в интервалах длин волн 330-385 нм и 400-410 нм. Сигнал люминесценции фиксировался как в окрашенных, так и в бесцветных микрообластях, что говорит о том, что в результате ФЛМ стекол возможно формирование как микрообластей, содержащих только люминесцентные нанокластеры, так и микрообластей, содержащих одновременно нанокластеры и наночастицы серебра или сульфида кадмия, что проявляется в появлении их окраски и люминесценции в видимом спектральном диапазоне. В стеклах группы PZ-CdS, а также матричных стеклах ОС и PZ (без серебра и сульфида кадмия) сигнал люминесценции в областях воздействия лазерного пучка фиксировался только при использовании высоких значений экспозиции в процессе съемки, что связано с образованием радиационных дефектов в стекле.

Для количественной оценки и сравнения интенсивности люминесценции сформированных микроструктур использовались значения отношения сигнал/шум (ОСШ) люминесценции, т.е. отношение максимальных значений интенсивности люминесценции

сформированной микроструктуры и окружающей ее области стекла. Установлено, что наибольшие значения данной величины в рамках групп составов ОС-Ag, ОС-CdS и PZ-Ag были достигнуты при облучении стекол составов ОС-0.1Ag, ОС-2CdS и PZ-8Ag.

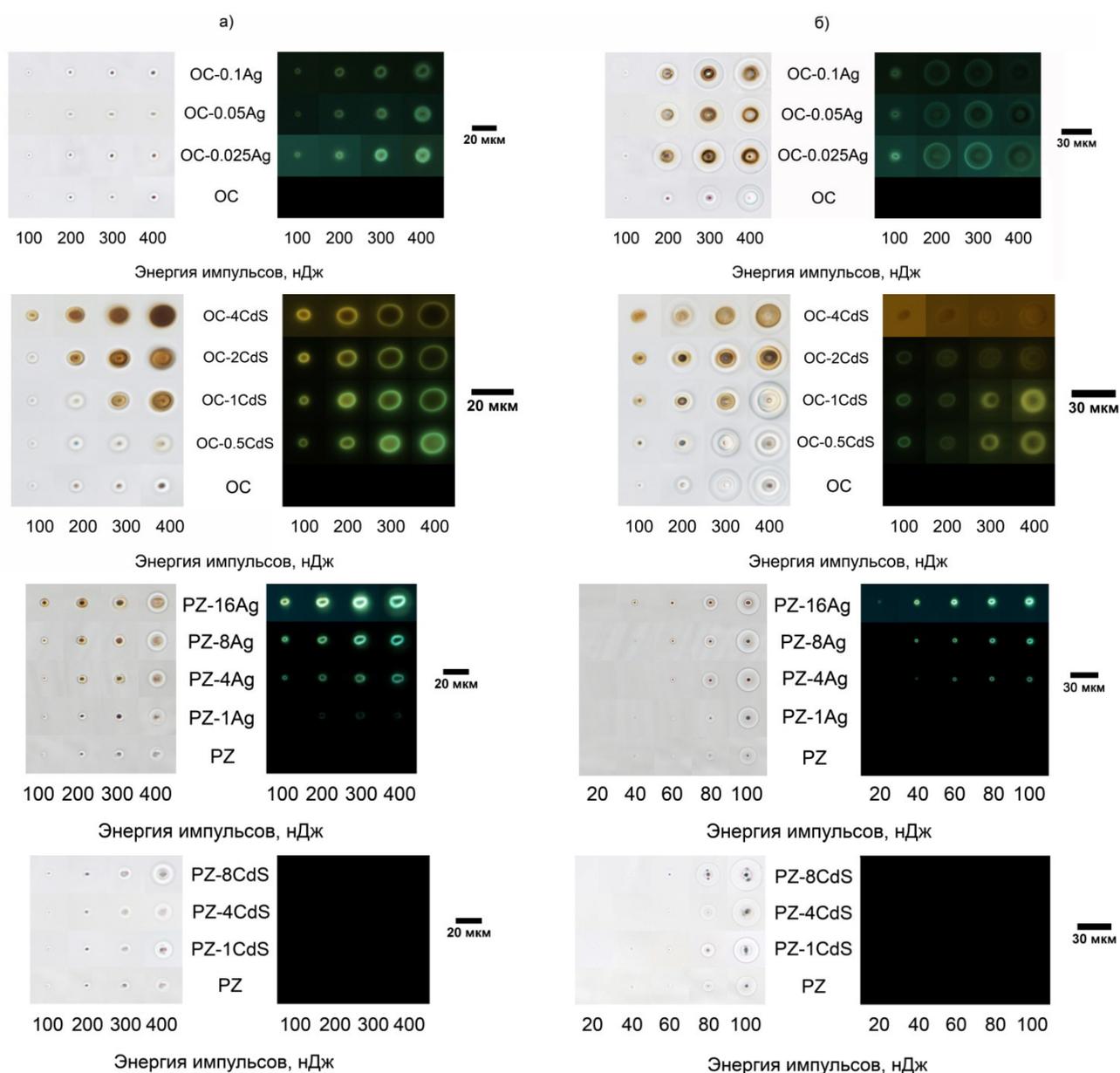


Рисунок 1 – Снимки с оптического микроскопа массивов микрообластей, записанных с помощью объектива LCPLN20XIR в стеклах ОС-Ag, ОС-CdS, PZ-Ag и PZ-CdS при частотах следования ФС импульсов 100 кГц (а) и 1 МГц (б), в режимах проходящего света (слева) и регистрации люминесценции (справа; возбуждение в интервале длин волн 400-410 нм)

Выявленные тенденции объясняются тем, что возрастание содержания введенных добавок в стеклах ОС-CdS и PZ-Ag или их уменьшение в стеклах ОС-Ag приводит к образованию большего числа люминесцентных нанокластеров как в области воздействия лазерного пучка,

так и в прилегающих областях стекол, благодаря чему происходит увеличение интенсивности люминесценции модифицируемых областей и снижение величины ОСШ люминесценции.

Изучение сформированных микроструктур с помощью системы микроанализа двулучепреломления Abrio показало, что микроструктуры, сформированные  $10^4$ - $10^6$  лазерными импульсами, в стеклах серии ОС-CdS и PZ-Ag обладают двулучепреломлением, медленная ось которого зависит от поляризации лазерного излучения (рисунок 2). При этом двулучепреломление, зависящее от поляризации лазерного пучка, было свойственно только окрашенным микроструктурам. В связи с этим можно утверждать, что причиной возникновения поляризационно-зависимого двулучепреломления в модифицированных областях исследуемых стекол является образование наночастиц серебра или сульфида кадмия. Наибольшие средние значения фазового сдвига двулучепреломления микроструктур, сформированных при одинаковых условиях облучения, были получены для стекол составов ОС-4CdS и PZ-8Ag.

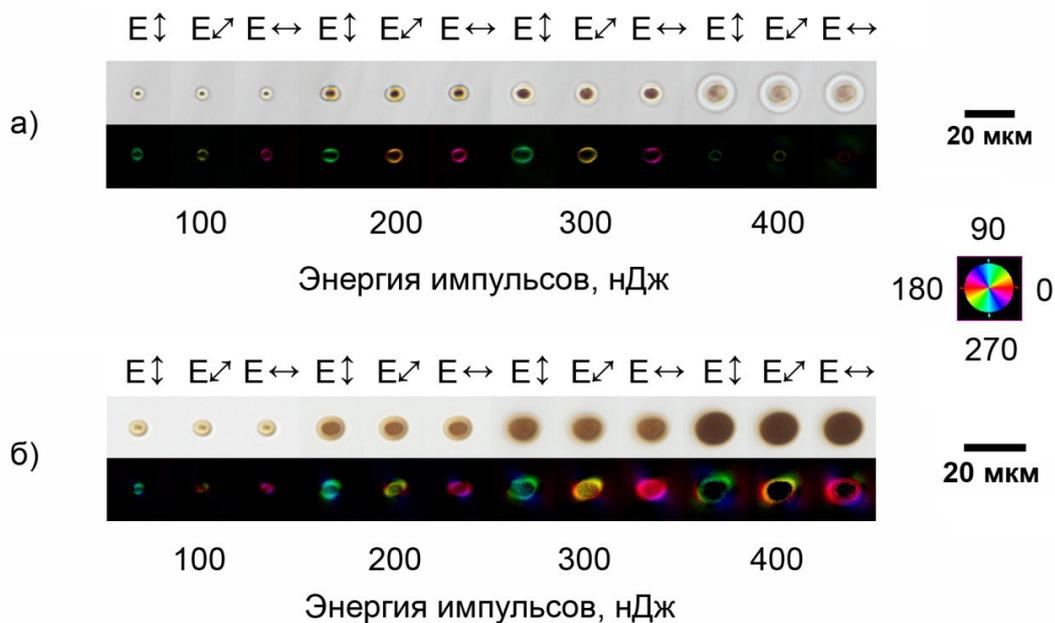


Рисунок 2 – Изображения массивов микрообластей, записанных с помощью объектива LCPLN20XIR в образцах стекол составов PZ-8Ag (а) и ОС-4CdS (б)  $10^6$  ФС импульсами с частотой повторения 100 кГц, полученные при помощи оптической микроскопии в проходящем свете (на светлом фоне) и системы анализа двулучепреломления Abrio в режиме анализа медленной оси двулучепреломления (на темном фоне)

На примере стекол серии ОС-CdS было также показано, что тепловое воздействие пучка ФС лазера может быть использовано для «стирания» оптических микроструктур с возможностью их повторной записи в аморфизированной области, что открывает широкие

перспективы использования стекол с полупроводниковыми соединениями, в многомерной перезаписываемой оптической памяти.

**В разделе 3.4** изучено влияние параметров лазерного излучения на характеристики формируемых микроструктур. Результаты проведенных исследований на примере стекол составов ОС-0.1Ag, ОС-2CdS, ОС-4CdS, PZ-8Ag и PZ-8CdS показали непосредственное влияние энергии и количества импульсов (**раздел 3.4.1**) или частоты повторения и длительности импульсов (**раздел 3.4.2**) на размер, интенсивность окраски, значение ОСШ люминесценции и фазовый сдвиг двулучепреломления сформированных микроструктур. Причиной возникновения зависимости характеристик сформированных микроструктур от параметров лазерного излучения является изменение уровня нагрева облучаемой области стекла, которое приводит к изменению интенсивности процесса тепловой диффузии и количественного соотношения между образующимися нанокластерами и наночастицами серебра или сульфида кадмия. Нами выявлена единая для всех изучаемых составов тенденция к увеличению размеров формируемых микрообластей с возрастанием уровня нагрева облучаемой области стекла и установлено, что для достижения максимальных значений ОСШ люминесценции или фазового сдвига двулучепреломления требуется применение индивидуальных режимов лазерного облучения. Это обусловлено различиями в составе, содержанием введенных добавок и теплофизическими характеристиками стекол. По итогам исследования было сделано заключение о целесообразности использования режимов лазерного излучения с частотой следования импульсов в диапазоне 100-250 кГц для получения микроструктур с наивысшими значениями ОСШ люминесценции и/или фазового сдвига двулучепреломления за более короткий промежуток времени для каждого из изучаемых составов стекла. Изменение значений остальных параметров лазерного излучения может быть использовано для прецизионного управления свойствами формируемых микроструктур в соответствии с заданными требованиями.

**В разделе 3.5** рассмотрены особенности морфологии сформированных микроструктур. В результате обобщения полученных данных предложены сценарии формирования нанокластеров и наночастиц серебра или сульфида кадмия в объеме оксидных стекол, а также обсуждены возможные причины, которые препятствуют формированию наноразмерных частиц сульфида кадмия в объеме фосфатных стекол.

Установлено, что в поперечном сечении микроструктуры, сформированные в стекле лазерным излучением, имеют каплеобразную структуру, вытянутую вдоль направления

распространения лазерного пучка. Как окраска, так и сигналы люминесценции и двулучепреломления распределены на периферии микрообластей по всей глубине, что говорит о соответствующем распределении нанокластеров и наночастиц серебра или сульфида кадмия (рисунки 3 и 4).

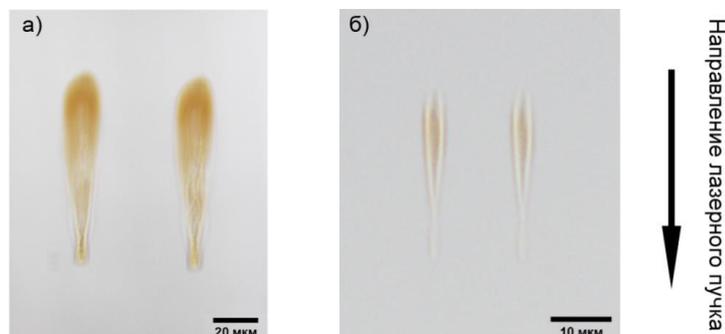


Рисунок 3 – Снимки с оптического микроскопа, полученные в режиме проходящего света, поперечного среза микрообластей, сформированных при воздействии  $10^6$  лазерных импульсов с поляризацией  $0^\circ$  (слева) и  $90^\circ$  (справа) в стекле а) состава OC-4CdS (параметры облучения: 250 кГц, 180 фс, 400 нДж, объектив LCPLN20XIR); б) состава PZ-8Ag (параметры облучения: 100 кГц, 600 фс, 90 нДж, объектив LCPLN50XIR)

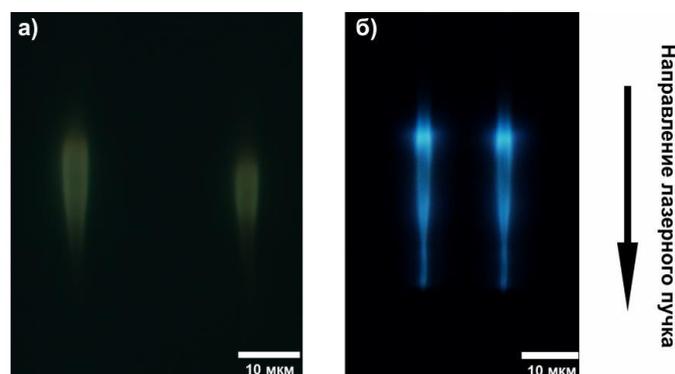


Рисунок 4 – Снимки с оптического микроскопа, полученные в режиме люминесценции, поперечного среза микрообластей, сформированных при воздействии  $10^6$  ФС лазерных импульсов с поляризацией  $0^\circ$  (слева) и  $90^\circ$  (справа) в стекле: а) состава OC-2CdS (параметры облучения – 100 кГц, 180 фс, 200 нДж, объектив LCPLN20XIR); б) состава PZ-8Ag (б, параметры облучения – 100 кГц, 600 фс, 90 нДж, объектив LCPLN50XIR); возбуждение люминесценции в интервале длин волн 400-410 нм (а), 330-385 нм (б)

При помощи метода КР спектроскопии инструментально подтвержден факт формирования наночастиц CdS на периферии микрообластей, сформированных в образце стекла OC-4CdS при облучении  $10^6$  лазерными импульсами с частотой повторения 1 МГц, энергией 400 нДж и длительностью 180 фс. Колебательные спектры КР, записанные с

данной области, демонстрируют наличие двух полос при 301 и 600  $\text{см}^{-1}$ , соответствующих продольным колебаниям CdS (рисунок 5). При этом на спектре КР, записанном с центральной области микроструктуры, зафиксированы полосы при 455 и 981  $\text{см}^{-1}$ , связанные с формированием в центральной зоне сульфатов  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  или  $\text{CdSO}_4$ , что может быть обусловлено процессом перераспределения химических элементов в модифицируемой области стекла, в результате чего центральная зона модификации становится насыщенной кислородом. В условиях высоких температур кислород способствует окислению серы и образованию вышеперечисленных кристаллических соединений.

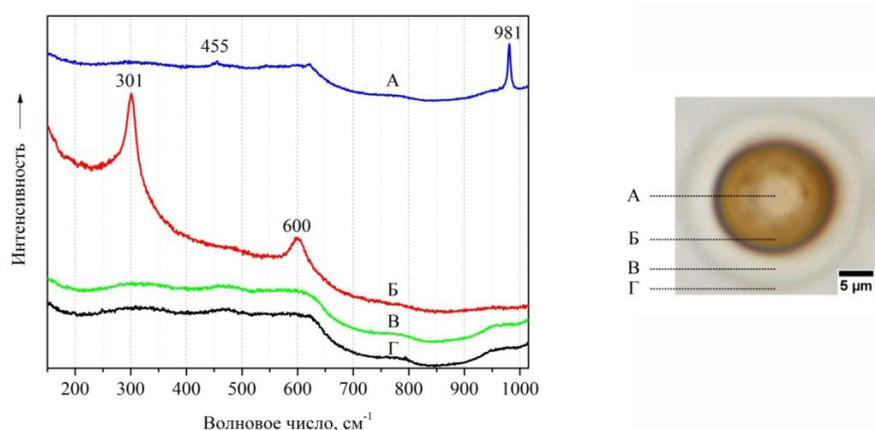


Рисунок 5 – Спектры КР, записанные с различных зон микроструктуры, сформированной в стекле ОС-4CdS  $10^6$  импульсами с энергией 400 нДж (изображена на рисунке справа)

Изучение поперечного среза сформированных микроструктур в стекле PZ-4Ag с использованием методов ПЭМ и ЭДРС позволило выявить наличие малых и крупных сферических наночастиц серебра размером 1-4 нм и 5-30 нм, соответственно (рисунок 6). Анализ кристаллической решетки крупных наночастиц показал, что ее шаг равен 0,23 нм, что характерно для отдельных кристаллических структур Ag (111).

Исследование элементного анализа показало, что в результате лазерной модификации стекол серии PZ-Ag происходят значительные процессы локального изменения химического состава стекла: показано, что воздействие сфокусированного пучка ФС лазера приводит к снижению концентрации серебра в центральной зоне модификации и повышению концентрации на периферии микрообластей, что хорошо согласуется как с литературными, так и полученными ранее экспериментальными данными.

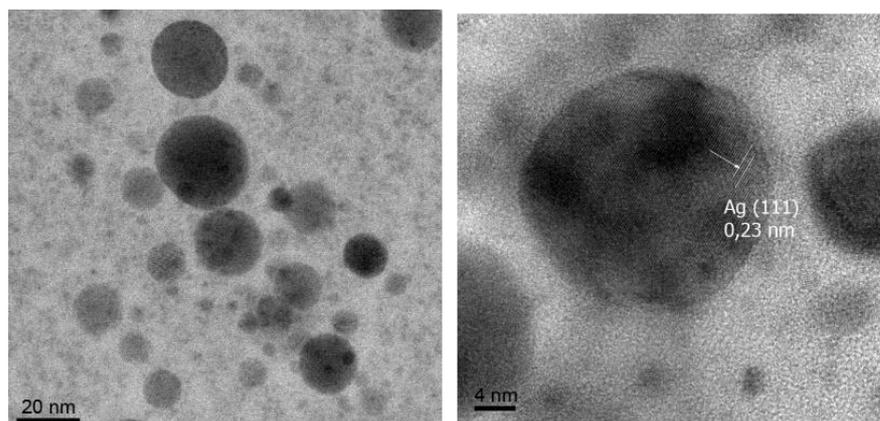


Рисунок 6 – Изображения с ПЭМ наночастиц серебра, сформированных на периферии лазерно-индуцированной микроструктуры в образце стекла состава PZ-4Ag

### Выводы:

1. Определены области составов и разработана методика синтеза стекол на основе систем  $K_2O-ZnO-B_2O_3-SiO_2$  и  $ZnO-P_2O_5$ , содержащих добавки серебра или сульфида кадмия. Качество полученных стекол обеспечивает стабильную воспроизводимость записи оптических микроструктур сфокусированным пучком ФС лазера.
2. Исследованы процессы лазерного микромодифицирования синтезированных стекол, и впервые продемонстрирована возможность локального формирования ФС лазерным пучком оптических микроструктур, обладающих одновременно люминесценцией в видимой области спектра и поляризационно-зависимым двулучепреломлением, непосредственно связанным с образованием металлических или полупроводниковых наночастиц размером более  $\sim 5$  нм.
3. На примере стекол серии PZ-Ag показана значительная разница в процессах наноструктурирования стекла под действием термической обработки и лазерного излучения. При термообработке в широком интервале температур не удастся отдельно выделить металлические наночастицы в объеме стекла, при этом происходит поверхностная кристаллизация стекол с выделением фосфатов и гидрофосфатов цинка. Лазерная обработка цинкофосфатных стекол с серебром предоставляет возможность пространственно-селективного формирования металлических нанокластеров или/и наночастиц.
4. На примере стекол серии ОС-CdS впервые в мире реализовано непосредственное локальное лазерно-индуцированное объемное формирование оптических микроструктур на основе полупроводниковых нанокластеров и наночастиц, обладающих одновременно люминесценцией в видимой области спектра и поляризационно-зависимым

двулучепреломлением, без проведения дополнительного нагрева стекол в процессе или после лазерной обработки.

5. Предложена методика «стирания» оптических микроструктур на основе наночастиц сульфида кадмия лазерным пучком, используемым при их записи, с возможностью повторной записи в этой аморфизированной области.

6. Определены основные зависимости характеристик оптических микроструктур (размеры от  $\sim 1$  до  $\sim 30$  мкм, окраска, параметры люминесценции (максимум полосы и ОСШ в пределах 1-164) и поляризационно-зависимого двулучепреломления с фазовым сдвигом до 55 нм)), сформированных в объеме оксидных стекол, содержащих добавки серебра или сульфида кадмия, от параметров ФС лазерного пучка. Для получения микроструктур с наивысшими значениями ОСШ люминесценции и/или фазового сдвига двулучепреломления целесообразно использование режимов лазерного облучения с частотой следования импульсов в диапазоне 100-250 кГц. Варьирование энергией, количеством и длительностью лазерных импульсов позволяет прецизионно управлять свойствами формируемых микроструктур в соответствии с заданными требованиями.

7. Выявлен ряд составов силикатных и фосфатных стекол, содержащих добавки серебра или сульфида кадмия:  $x\text{Ag}_2\text{O}-(100-x)[57\text{ZnO}-43\text{P}_2\text{O}_5]$ ,  $x=8$ ; 16 мол.% и  $x\text{CdS}-17\text{K}_2\text{O}-17\text{ZnO}-4\text{B}_2\text{O}_3-62\text{SiO}_2$ ,  $x=0,97$ ; 1,94 мол.%, в которых достигаются наибольшие значения ОСШ люминесценции и фазового сдвига двулучепреломления формируемых оптических микроструктур.

8. Полученные в данной работе результаты закладывают фундаментальные основы для проведения исследований всей совокупности стеклообразующих оксидных систем и вводимых добавок металлов (Au, Cu) и полупроводниковых соединений (CdSe, PbS, PbSe) или их гибридов (Ag-CdS и др.). Детальное изучение механизмов формирования наноразмерных частиц и связанных с ними оптических эффектов обеспечит развитие множества практических приложений (создание волноводных структур, калибровочных образцов и меток, многоуровневой оптической памяти и пр.).

#### **Основные положения диссертации опубликованы в работах:**

1. Vetchinnikov M.P., Lipatiev A.S., Shakhgildyan G.Yu., Golubev N.V., Ignat'eva E.S., Fedotov S.S., Lipateva T.O., Lotarev S.V., Vilkovisky G.A., Sigaev V.N. Direct femtosecond laser-induced formation of CdS quantum dots inside silicate glass// **Optics Letters**. 2018. Vol. 43. № 11. P. 2519-2522.

2. Shakhgildyan G.Yu., Lipatiev A.S., Vetchinnikov M.P., Popova V.V., Lotarev S.V., Golubev N.V., Ignat'eva E.S., Presniakov M.Yu., Sigaev V.N. One-step micro-modification of optical properties in silver-doped zinc phosphate glasses by femtosecond direct laser writing // **Journal of Non-Crystalline Solids**. 2018. Vol. 481. P. 634-642.
3. Липатьев А.С., Шахгильдян Г.Ю., Липатьева Т.О., Лотарев С.В., Федотов С.С., Ветчинников М.П., Игнатьева Е.С., Голубев Н.В., Сигаев В.Н., Казанский П.Г. Формирование люминесцирующих и двулучепреломляющих микрообластей в фосфатном стекле, содержащем серебро // **Стекло и керамика**. 2016. № 8. С. 3-9.
4. Шахгильдян Г.Ю., Липатьев А.С., Ветчинников М.П., Попова В.В., Лотарев С.В., Сигаев В.Н. Фемтосекундное лазерное модифицирование цинкофосфатных стекол с высоким содержанием оксида серебра // **Стекло и керамика**. 2016. № 11. С. 32-34.
5. Липатьев А.С., Ветчинников М.П., Шахгильдян Г.Ю., Лотарев С.В., Васецкий А.М., Сигаев В.Н. Управление оптическими характеристиками лазерно-индуцированных микроструктур в цинкофосфатном стекле, содержащем серебро // **Стекло и керамика**. 2017. №11. С. 3-6.
6. Шахгильдян Г.Ю., Липатьев А.С., Ветчинников М.П., Попова В.В., Лотарев С.В., Сигаев В.Н. Способ лазерного модифицирования стекла: **Патент РФ** 2640836; заявл. 02.12.2016; опубл. 12.01.2018. Бюл. № 2. 9с.
7. Vetchinnikov M.P., Lipatiev A.S., Shakhgildyan G.Yu., Lotarev S.V., Sigaev V.N. Laser-assisted precipitation of metal and semiconductor nanoparticles in oxide glass // **American Journal of Computer Science and Information Technology**. 2018. Vol. 6. P. 38.
8. Vetchinnikov M.P., Shakhgildyan G.Yu., Lipatiev A.S., Shakhgildyan A.Yu., Lotarev S.V., Sigaev V.N. Femtosecond direct laser writing in silicate glasses doped with silver and cadmium sulfide // **Journal of Physics: Conference Series**. 2019. Vol. 1199. P. 012028-1-012028-5.
9. Shakhgildyan G., Vetchinnikov M., Lipatiev A., Lotarev S., Sigaev V. Femtosecond laser-induced modification of silver and semiconductor doped oxide glasses // Book of abstracts, ICG 2018 Annual meeting. Yokohama, Japan, 2018. P. 1C1700.

Заказ №

Объем 1 п.л.

Тираж 100 экз.

---

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева