

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVII

№ 5

Москва
2023

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

Рецензент:
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

У78 **Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXXVII,
№ 5 (267). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2023. – 192 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XIX Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «UCChT-2023», XXXVII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2023», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

УДК 666.266.6:66.047.72:620.22

Наумов А.С., Липатьев А.С., Федотов С.С., Веселов И.А., Шахгильдян Г.Ю., Сигаев В.Н.

Пространственно-селективная аморфизация оптических ситаллов системы $\text{ZnO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ под действием лазерного излучения

Наумов Андрей Сергеевич – аспирант 4 года обучения кафедры химической технологии стекла и ситаллов;
e-mail: naumov.a.s@muctr.ru

Липатьев Алексей Сергеевич – к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Федотов Сергей Сергеевич – к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Веселов Иван Алексеевич – магистрант 1 года обучения кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Шахгильдян Георгий Юрьевич – к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Сигаев Владимир Николаевич – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

Работа посвящена исследованию влияния лазерной обработки оптического ситалла системы $\text{ZnO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ на процесс аморфизации кристаллической фазы и записи в объеме материала протяженных структур (треков). С использованием методов спектроскопии комбинационного рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показано, что под действием лазерных импульсов происходит пространственно-селективная аморфизация кристаллической фазы (ганита). Методом количественной фазовой микроскопии была проведена оценка изменения показателя преломления в записанных треках. Установлено, что полная аморфизация кристаллической фазы в области лазерной обработки в объеме ситалла приводит к увеличению показателя преломления. Полученные результаты расширяют потенциальные области применения прозрачных ситаллов с повышенными прочностными характеристиками и открывают возможность формирования волноводных структур в их объеме методом прямой лазерной записи.

Ключевые слова: оптический ситалл, показатель преломления, фемтосекундный лазер, лазерная аморфизация.

SPACE-SELECTIVE AMORPHIZATION OF OPTICAL GLASS-CERAMICS IN THE $\text{ZnO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ SYSTEM INDUCED BY LASER IRRADIATION

Naumov A.S., Lipatiev A.S., Fedotov S.S., Veselov I.A., Shakhgidylyan G.Yu., Sigaev V.N.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

This work is devoted to the study of the effect of laser irradiation of an optical glass-ceramic of the $\text{ZnO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system on the process of amorphization of the crystalline phase and the recording tracks in the bulk. Using the Raman spectroscopy and high-resolution transmission electron microscopy, it is shown that under the action of laser pulses, a space-selective amorphization of the crystalline phase (ganite) occurs. Quantitative phase microscopy was used to evaluate the change in the refractive index in the written tracks. It has been established that the complete amorphization of the crystalline phase in the region of laser irradiation in the bulk leads to an increase in the refractive index. The results obtained expand the potential areas of application of transparent glass-ceramics with increased strength characteristics and open up the possibility of forming waveguide structures in their bulk by direct laser writing.

Keywords: optical glass-ceramic, refractive index, femtosecond laser, laser amorphization.

Разработка и развитие лазерных систем, генерирующих ультракороткие импульсы длительностью от фемтосекунды (ФС) до нескольких пикосекунд, открыли возможность обширных исследований взаимодействия веществ с излучением сверхвысокой интенсивности. За последние несколько десятилетий исследования в области лазерной микрообработки материалов продемонстрировали беспрецедентные возможности создания различных видов микро- и наномодификаций структуры в прозрачных диэлектриках [1]. Уже сегодня, опираясь на полученный опыт, разработано множество методик прямой лазерной записи сверхкороткими импульсами, с помощью которых в объеме оксидных стекол формируют нанопериодические структуры, квантовые точки, нелинейно-оптические кристаллические фазы, Брэгговские решетки, волноводы и др. Однако несмотря на обилие публикаций по ФС-лазерному модифицированию различных стекол и кристаллов, лишь несколько работ посвящены исследованию

воздействия ФС-лазерного излучения на структуру прозрачных стеклокристаллических матриц – ситаллов [2, 3].

Многолетний опыт развития технологии ситаллов позволил создать материалы с уникальным сочетанием свойств, а именно: высокой механической прочностью и износостойкостью, химстойкостью, термостойкостью при сохранении высокой степени прозрачности и технологичности их синтеза. Хорошо изученной и коммерчески значимой ситаллообразующей системой является кордиеритовая система [4, 5]. На ее основе разработан ряд составов ситалловых стекол, в том числе с добавками оксида цинка, которые характеризуются повышенной механической прочностью и твердостью. Ситаллы на основе системы $\text{ZnO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (ЦМАС) благодаря своим характеристикам имеют большой потенциал для применения в фотонике и интегральной оптике.

Тенденции исследований взаимодействия лазерного излучения с прозрачными стеклокристаллическими

матрицами связаны с разработкой способов записи канальных волноводов в их объеме [2–3]. Методика записи волноводов основывается на локальном изменении показателя преломления в области лазерного воздействия, предположительно, обусловленном тем, что пространственно-селективный нагрев сфокусированным ФС-лазерным пучком может вызывать частичную или полную аморфизацию кристаллических микроструктур [6]. Однако только детальные данные о процессах изменения химического и фазового состава в модифицированных областях ситаллов могут помочь спрогнозировать знак измененного показателя преломления материала, что необходимо для выбора способа записи волновода, а именно чем должна быть лазерно-модифицированная область – оболочкой или сердцевиной волновода.

В настоящей работе впервые фазовые и структурные изменения, возникающие в высокопрочном ЦМАС-ситалле под воздействием ФС-лазерных импульсов. Нами исследовано многокомпонентное ситаллообразующее стекло состава, идентичного составу, исследованному в работе [5]. Варка стекла осуществлялась в электрической печи в корундовом тигле объемом 600 мл при температуре 1620 °С. Гомогенизированный и осветленный расплав стекла вырабатывался на разогретую стальную пластину в форму. Для снятия остаточных напряжений блок стекла отжигался в муфельной печи при температуре 620 °С в течение 6 ч. Кристаллизацию стекла осуществляли по разработанному ранее двухступенчатому режиму [5]. В результате были получены прозрачные образцы ситалла на основе цинковой шпинели (ганита).

Для лазерной микрообработки образцов ЦМАС-ситалла использовали установку прямой лазерной записи FemtoLab на основе ФС-лазера Pharos SP (Light Conversion Ltd), с длиной волны генерации 1030 нм и длительностью импульса 180 фс, которая была синхронизирована с трехкоординатным трансляционным столиком Aerotech ABL1000 и оптическим аттенуатором Altechna WattPilot. Энергия

импульсов варьировалась в диапазоне 100 – 500 нДж. Лазерную запись треков осуществляли при частоте следования импульсов 10 кГц (обеспечивающий атермический режим воздействия) и 500 кГц (режим аккумуляции теплоты). Лазерный пучок фокусировался объективом Olympus LCPLN IR 50x (числовая апертура Ч.А. = 0,65) на глубину $100 \cdot n$ мкм, где n – показатель преломления ЦМАС-ситалла. Перемещение образца относительно лазерного пучка осуществлялось с фиксированной скоростью 200 мкм/с.

Для изучения локальных структурных преобразований, происходящих под воздействием ФС-лазерных импульсов, применялся конфокальный КР-спектрометр Nanofinder в составе зондовой нанолаборатории NTEGRA Spectra (NT-MDT). Возбуждение комбинационного рассеяния осуществлялось посредством аргон-ионного лазера с длиной волны 488 нм. Лазерный луч фокусировался объективом микроскопа Mitutoyo MPlan 100X в пятно диаметром $\sim 0,8$ мкм.

Непосредственное наблюдение и исследование структуры модифицированных областей ситаллов в наномасштабе выполнялось на просвечивающем электронном микроскопе Titan 80-300 (Thermo Fisher Scientific, США), оборудованном корректором сферических аберраций. Исследования проводились при ускоряющем напряжении 300 кВ. Прибор оснащен высокоугловым кольцевым детектором темного поля (High-Angle Annular Dark-Field detector) (Fischione) и системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа Ametek Octane Plus (EDAX).

Оптический снимок торца трека, записанного лазерными импульсами с энергией 500 нДж и частотой следования импульсов 500 кГц, приведен на рис. 1а. На спектре КР (рис. 1б) полоса при ~ 420 см⁻¹ обусловлена присутствием ганита, в то время как пик при ~ 800 см⁻¹ имеет более сложную природу: полоса, связанная с колебаниями тетраэдров [SiO₄], перекрывается полосой, обусловленной колебаниями связей Ti–O в полиэдрах [TiO₅] и [TiO₆], которые могли образоваться в процессе разделения фаз.

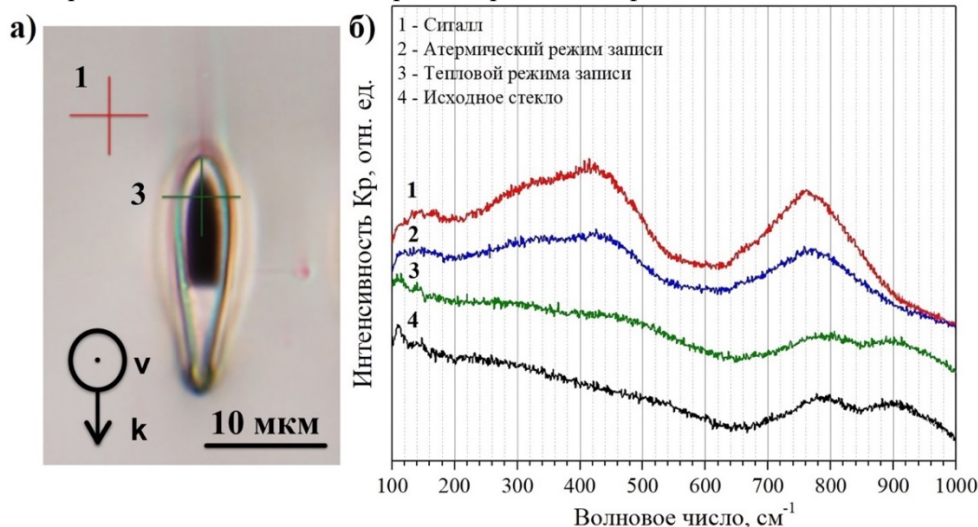


Рис. 1. а) Оптическая микрофотография торца трека, записанного при частоте следования импульсов 500 кГц, энергии 500 нДж и скорости 200 мкм/с; б) спектры КР исходного ситалла (1), записанного трека в атермическом (2) и тепловом (3) режимах, исходного стекла (4).

Прямое подтверждение лазерной аморфизации кристаллической фазы в исследуемом ситалле дают изображения модифицированных лазером областей, приведенные на рис. 2. Исчезновение нанокристаллов в треках хорошо коррелирует с дифракционными картинками, записанными в области воздействия лазерного пучка и за пределами этой области: внутри трека Брэгговские рефлексы отсутствуют, тогда как на дифракционной картине области за пределами зоны действия лазерного пучка наблюдаются четкие точечные рефлексы от кристаллических частиц и гало вокруг центрального рефлекса от аморфной матрицы. Таким образом, данные ПЭМ и дифракции электронов наглядно показывают, что в треке

кристаллы исчезают полностью, а зона аморфизации имеет резкую границу, за которой в случае работы в тепловом режиме наблюдается увеличение размеров нанокристаллов до 60 нм (рис. 2а). Последнее, возможно, связано с тем, что у границ трека температура не достигает точки плавления кристаллов или достигает ее на недостаточное для плавления время, но при этом время пребывания кристаллов в температурном диапазоне максимальной скорости роста оказывается достаточным для увеличения их размеров или агрегации соседних нанокристаллов в кристаллы увеличенных размеров.

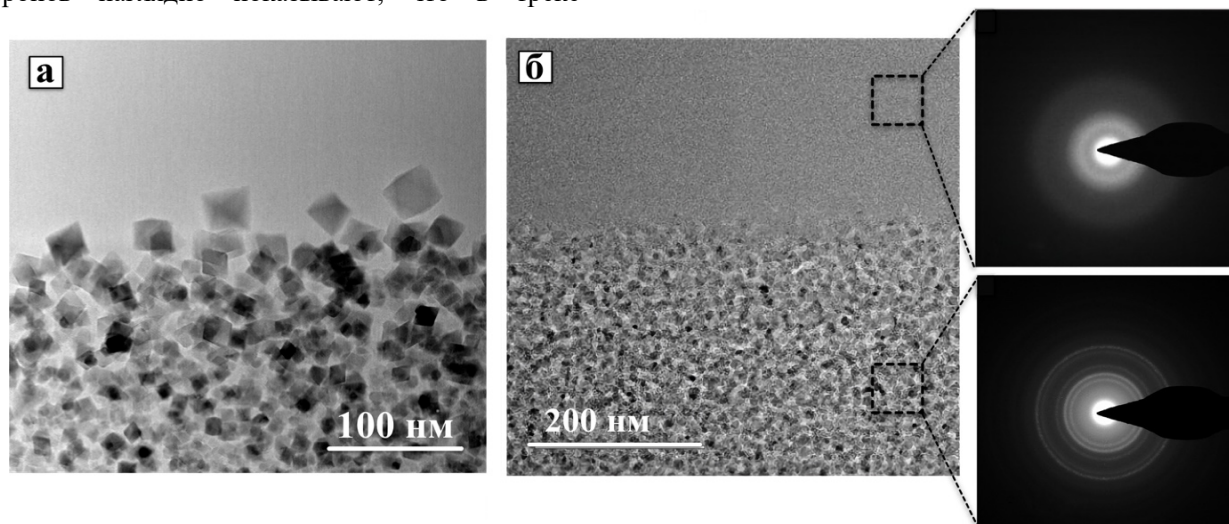


Рис. 2. ПЭМ-изображения границы треков, записанных в ситалле в тепловом (а) и в атермическом (б) режимах ФС-лазерным пучком с частотой следования импульсов 500 и 10 кГц соответственно, энергией 500 нДж при скорости 200 мкм/с. Вставки – изображения дифракции электронов от выделенных областей

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность прямой лазерной аморфизации наноразмерных кристаллов ганита в оптическом ситалле. По данным ПЭМ и анализа дифракции электронов даже в атермическом режиме воздействия ФС-лазерных импульсов с частотой следования 10 кГц происходит полная аморфизация ситалла, приводящая к увеличению показателя преломления в локальной области лазерной обработки. Ввиду того что сердцевина трека имеет показатель преломления, превышающий показатель преломления окружающей среды, есть все основания предполагать, что записанные треки в объеме ЦМАС-ситалла обладают световедущими свойствами.

Полученные данные представляют интерес для разработки научных основ и моделей процесса лазерного модифицирования стеклокристаллических сред и записи в них функциональных элементов фотоники. Однако при разработке технологии записи волноводов в ситаллах сложных составов необходимо учитывать все многообразие физико-химических процессов, которые происходят под воздействием лазерного пучка и могут конкурировать между собой в процессе локального модифицирования показателя преломления.

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

Список литературы

1. Tan D., Zhang B., Qiu J. Ultrafast laser direct writing in glass: thermal accumulation engineering and applications // *Laser Photonics Rev.* 2021. V. 15. No. 9. P. 2000455.
2. Guan J. Femtosecond-laser-written integrated photonics in bulk glass-ceramics Zerodur // *Ceram.* 2021. V. 47, No. 7. P. 10189–10192.
3. Ferreira P. H. D., Fabris D. C. N., Boas M. V., et al. Transparent glass-ceramic waveguides made by femtosecond laser writing // *Opt. Laser Technol.* 2021. V. 136. P. 106742.
4. Dymshits O., Shepilov, M., Zhilin A. Transparent glass-ceramics for optical applications // *MRS Bull.* 2017. V. 42. P. 200–205.
5. Шахгильдян Г. Ю., Савинков В. И., Шахгильдян А. Ю. и др. Влияние условий ситаллизации на твердость прозрачных ситаллов в системе ZnO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ // *Стекло и керамика.* 2020. № 11. С. 24–27.
6. Lotarev S. V., Lipatiev A. S., Lipateva T. O., et al. Ultrafast-laser vitrification of laser-written crystalline tracks in oxide glasses // *J. Non Cryst. Solids.* 2019. V. 516. P. 1–8.