

**А. С. Наумов, аспирант**  
**С. В. Лотарев, канд. хим. наук**  
**В. И. Савинков, канд. техн. наук**  
**А. С. Липатьев, канд. хим. наук**  
**Н. Н. Клименко, канд. техн. наук**  
**В. Н. Сигаев, д-р хим. наук, проф.**  
(РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва)

### **ПРОЗРАЧНАЯ ТЕРМОСТАБИЛЬНАЯ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ МАТРИЦА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЙ В ОПТИКЕ И ФОТОНИКЕ**

Оптические ситаллы – многофазные материалы, состоящие из стеклообразной матрицы и наноразмерных кристаллов, формирующихся в стекле при термообработке. Получаемые по относительно дешевой стекольной технологии, ситаллы могут позволяют комбинировать свойства кристаллов и стекол и в некоторых случаях достигать характеристик, которые не удастся получить ни в кристаллах, ни в стеклах как в однофазном материале. Литиево-алюмосиликатная (ЛАС) стеклообразующая система  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  хорошо известна благодаря возможности получения в ней прозрачных термостойких ситаллов. ЛАС ситаллы широко используются во многих областях науки и техники благодаря своей высокой термостойкости, регулируемому термическому расширению, которое может быть нулевым и даже отрицательным, высоким прочностным характеристикам и химической стойкости [1]. Состав кристаллических фаз в ЛАС ситаллах обычно представлен сподуменом,  $\beta$ -эвкрипитом, кеатитом или твердыми  $\beta$ -кварцеподобными растворами. При этом для сохранения высокой прозрачности ситалла и низкого уровня рассеяния в нем видимого света, выпавшие в нем кристаллы должны иметь размеры не более нескольких десятков нанометров.

ЛАС ситаллы с низким и околонулевым температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) широко применяются в различных областях техники от термостойких экранов, бытовых варочных панелей до зеркал телескопов, подложек для фотолитографии в глубоком УФ и корпусов лазерных кольцевых гироскопов. Главным показателем для этих материалов является значение ТКЛР, близкое к нулю в широком диапазоне температур. Однако текущие характеристики промышленных оптических ситаллов далеко не всегда отвечают постоянно ужесточающимся требованиям к минимизации теплового расширения и стабильности значений ТКЛР изделий. Улучшение технологичности,

предотвращение расслоения материалов в процессе кристаллизации из-за критической разницы ТКЛР выделяющихся кристаллов и остаточной стеклофазы, а также получение материала с близким к нулю значением ТКЛР, не меняющим знак в диапазоне температур –  $-100^{\circ}\text{C} \div +500^{\circ}\text{C}$ , остается актуальной задачей. Современные разработки в области оптически прозрачных стеклокристаллических материалов с близким к нулю ТКЛР направлены на корректировку известных составов, которая позволила бы снизить температуру варки ЛАС стекол, составляющую  $1620 - 1650^{\circ}\text{C}$  для применяемых составов.

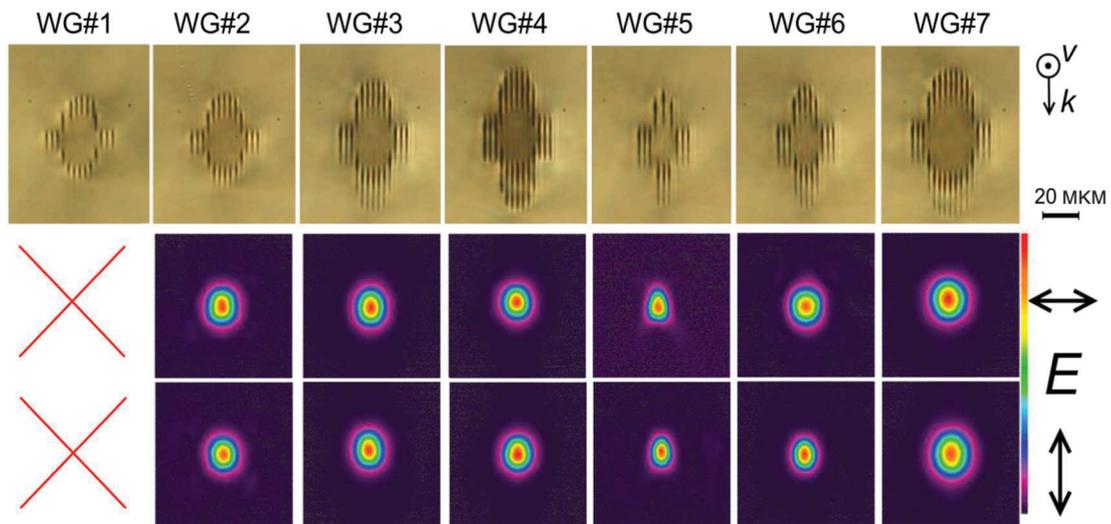
Настоящее исследование направлено на расширение потенциальных сфер применения прозрачных термостойких ЛАС ситаллов в устройствах оптики и фотоники путем нахождения условий лазерной записи в ситалле канальных волноводов. Объектом исследования стало стекло на основе ЛАС системы, особенности состава и технологии синтеза которого подробно описаны в работе [2]. С помощью рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Bruker D2 Phaser) и дифференциально-термического анализа (ДТА) – (асинхронный термоанализатор Netzsch STA 449 F3 Jupiter) установлено, что в результате термообработок ЛАС стекла в области температур  $650 - 800^{\circ}\text{C}$  в его объеме выделяются нанокристаллы  $\beta$ -эвкрипитоподобных твердых растворов, а их размеры, форма и количество в зависимости от режимов термообработки исследованы с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Температурные зависимости ТКЛР, записанные в диапазоне от  $-80$  до  $500^{\circ}\text{C}$ , позволили определить режимы термообработки для тонкой регулировки ТКЛР вблизи нуля [3].

Большой интерес представляет исследование возможности формирования в объеме ЛАС ситалла канальных волноводов и других интегральных оптических элементов в материалах с нулевым или около-нулевым ТКЛР, поскольку геометрические параметры таких элементов будут обладать высокой стабильностью, а сам материал – высокой прочностью и термостойкостью, что критически важно для разработки прецизионных интегральных оптических устройств, работающих в широко варьирующихся условиях окружающей среды, например, бортовых приборов беспилотных летательных аппаратов. В последние годы для формирования интегральных оптических компонентов в объеме прозрачных диэлектриков разработаны и успешно применяются методы прямой лазерной записи.

Для экспериментов по записи аморфной оболочки волноводов в прозрачных термостойких ЛАС ситаллах использовалась фемтосекундная (ФС) лазерная установка Pharos SP (Light Conversion Ltd), излучающая импульсы длительностью 180 фс на длине волны 1030 нм.

Лазерное микромодифицирование образцов проводилось при частоте следования импульсов 10 кГц, при которой не наблюдается эффекта аккумуляции тепла, так как ранее было показано, что лазерная запись с высокой частотой следования импульсов до 500 кГц индуцирует знакопеременное изменение показателя преломления, тогда как воздействие на 10 кГц приводит к локальному понижению показателя преломления на величину до 0,005 [4].

Лазерный луч фокусировался в объем образца при помощи объектива Olympus LCPLN IR 50X (N.A. = 0,65) с изменением глубины фокусировки от прохода к проходу, что позволило в объеме ситалла сформировать каналные волноводы различного диаметра с почти круглым поперечным сечением сердцевины, центрированным на глубине 150 мкм, путем записи оболочки с пониженным показателем преломления, состоящей из серии параллельных треков – так называемый волновод III типа (рис. 1).



**Рисунок 1 – Оптические микрофотографии поперечного сечения волноводов с различным диаметром сердцевины, записанных в ЛАС ситалле (вверху) и профили распределения интенсивности света в ближнем поле на выходе из волновода. Векторы  $k, v$  and  $E$  показывают направления волнового вектора, записи оболочки и ориентацию плоскости поляризации света в волноводе**

Конфокальная КР спектроскопия показала приближение КР спектров модифицированных лазером областей ситалла к спектру стекла, что указывает на частичную аморфизацию нанокристаллов в его объеме, по всей видимости и послужившую причиной уменьшения показателя преломления. Характеристики сформированных волноводов были оценены путем измерения распределения интенсивности в ближнем и дальнем поле и оценки потерь при распространении света на длине

волны 1064 нм, которые для наиболее удачных волноводов не превышают 2,4 и 2,7 дБ/см для вертикально или горизонтально поляризованного света. В ряде случаев удалось сформировать одномодовые волноводы.

Еще одной актуальной проблемой, решить которую можно с помощью термостабильных ситаллов, является создание устойчивых к внешним условиям среды люминесцирующих материалов со свойствами кристаллофосфоров в матрице стекла. Это проблема затрагивает как материалы для светодиодного освещения, так и для лазерных сред ближней ИК области.

Известно, что светодиодные источники белого света на основе кристаллов нитрида галлия, покрытые люминофором на основе церия, обладают высокой эффективностью и широко распространены в промышленности. Однако полимерное связующее, используемое для связи люминофора и кристалла, плавится при рабочих температурах источника, в результате чего диод быстро выходит из строя. В качестве возможного решения этой проблемы исследователи предлагают использование ЛАС ситаллов с экстремально низким значением ТКЛР и достижения максимальной термостабильности среды [5].

Результаты работы говорят о перспективности создания подобных светоизлучающих сред. Однако изучение механизма формирования наноразмерных кристаллических фаз в стеклообразующих системах с редкоземельными активаторами имеет принципиальное значение. В зависимости от типа вхождения активатора в среду – в кристаллическую фазу, либо в аморфную фазу, значительно меняются спектральные свойства материала.

В рамках работы было исследовано влияние оксида  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  на условия синтеза, кристаллизацию, и спектральные свойства термостойких ситаллов ЛАС системы.

Оксид неодима вводили сверх 100% состава в диапазоне концентраций 0,1 – 3,0 мол. % (0,4 – 10,9 мас. %). Расчетная концентрация ионов неодима в синтезированных стеклах составляет  $4,21 \cdot 10^{19}$  –  $1,24 \cdot 10^{21}$  ион/см<sup>3</sup>, что на порядок превышает значения для промышленных составов лазерных неодимовых стекол (для стекла марки ГЛС 22 –  $N_{\text{Nd}^{3+}} = 2,0 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>). Были записаны спектры светоослабления исходных и люминесценции термообработанных стекол.

Полученные результаты позволяют говорить, что введение до 1 мол.% оксида неодима не влияет на кристаллизационные свойства и выделение основной кристаллической фазы  $\beta$ -эвкрититоподобных твердых растворов  $\text{Li}_x\text{Al}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$  ЛАС ситаллов, но дальнейшее увеличение содержания оксида неодима снижает склонность стекла к кристаллизации и

приводит к появлению дополнительных экзоэффектов на термограммах стекол в области 870 °С.

На начальном этапе работ показана возможность синтеза оптических ситаллов со значением ТКЛР, близким к нулю, активированных ионами неодима для получения термостабильных светоизлучающих сред в ближней ИК области.

Полученные результаты работы открывают новые перспективы применения прозрачных термостабильных стеклокристаллических материалов на основе ситаллообразующей ЛАС системы для повышения эффективности и расширения функциональных возможностей устройств интегральной оптики и фотоники.

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

### Литература

1. Müller, G. Structure, composition, stability, and thermal expansion of high-quartz and keatite-type aluminosilicates / G. Müller // Low Thermal Expansion Glass Ceramics. Berlin: Springer, 1995. – P. 13 – 24.

2. Способ получения оптического ситалла: патент РФ 2 569 703 С1 МПК С03С 10/12. / В. Н. Сигаев, В. И. Савинков, Е. Е. Строганова, А. Н. Игнатов. опубл. 27.11.2015.

3. О возможности прецизионного управления температурным коэффициентом линейного расширения прозрачных литиево-алюмосиликатных ситаллов вблизи нулевых значений / В. Н. Сигаев [и др.] // Стекло и керамика. – 2019. – № 12. С. – 11 – 16.

4. Фемтосекундное лазерное модифицирование прозрачного литиево-алюмосиликатного ситалла и исходного стекла, содержащего сурьму / В. Н. Сигаев [и др.] // Стекло и керамика. – 2019. – № 10. – С. 9 – 13.

5. Structural characteristics and spectral properties of novel transparent lithium aluminosilicate glass-ceramics containing (Er, Yb) NbO<sub>4</sub> nanocrystals / O. S. Dymshits [et al.] // J Lumin. – 2015. – V. 160. – P. 337–345.