

**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,  $\beta$ -эвкриптитом, 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.

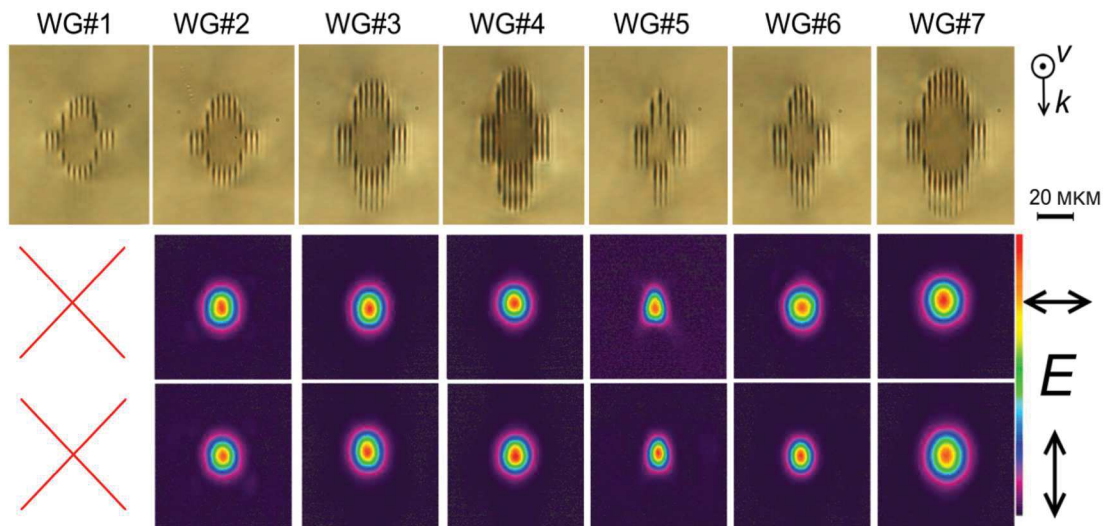
Настоящее исследование направлено на расширение потенциальных сфер применения прозрачных термостойких ЛАС ситаллов в устройствах оптики и фотоники путем нахождения условий лазерной записи в ситалле канальных волноводов. Объектом исследования стало стекло на основе ЛАС системы, особенности состава и технологии 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.