

**С. В. Лотарев, канд. хим. наук**  
**А. С. Липатьев, канд. хим. наук**  
**Т. О. Липатьева, канд. хим. наук**  
**С. С. Федотов, канд. хим. наук**  
**В. Н. Сигаев, д-р хим. наук, проф.**  
(РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва)

## **ЛАЗЕРНАЯ ЗАПИСЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КАНАЛЬНЫХ ВОЛНОВОДОВ В ОБЪЕМЕ ОКСИДНЫХ СТЕКОЛ**

Одним из наиболее эффективных и универсальных инструментов прецизионного микромодифицирования оксидных стекол стали лазеры различных типов. С их помощью на поверхности и в объеме стекол реализована запись активных и пассивных волноводов, брэгговских решеток, микроканальных структур и других компонентов интегральной оптики. Воздействие лазерным пучком на стекла, склонные к кристаллизации, позволяет локально выделять на их поверхности или в объеме микрокристаллы.

Методы локальной лазерной кристаллизации стекол с выделением в заданных участках стекла архитектур заданной геометрии из кристаллических фаз, обладающих функциональными свойствами (квадратичной оптической нелинейностью, пьезо-, пиро- и сегнетоэлектрическими свойствами, особыми люминесцентными характеристиками), активно развиваются последние два десятилетия [1].

Применение фемтосекундных лазеров открыло путь к микромодифицированию прозрачных диэлектриков с высоким пространственным разрешением в глубине их объема. За счет высокой пиковой мощности сверхкоротких лазерных импульсов вблизи перетяжки фемтосекундного пучка становится возможным многофотонное поглощение в прозрачных на частоте генерации лазера материалах. При достаточно высокой частоте следования импульсов (как правило порядка  $10^2$  кГц) в перетяжке лазерного пучка постоянно поддерживается повышенная температура, позволяющая растить в объеме стекла непрерывные кристаллические треки перемещающимся лазерным пучком. Полярная ось кристаллической фазы, формирующей такой трек, как правило ориентирована вдоль направления записи.

Такие структуры представляют интерес для использования в качестве интегрированных в стекло канальных волноводов. Однако путь от закристаллизованных треков в объеме стекла до кристаллических архитектур с высокоориентированной, практически монокристалличе-

ской структурой с гладкими внешними границами и без внутренних границ между зернами, обладающих волноводными свойствами и обеспечивающих приемлемые потери, представляет собой сложную задачу, требующую как повышения однородности стекла, так и обеспечения максимально стабильного температурного поля, позволяющего формировать однородную кристаллическую структуру без разрывов и фазовых границ. Лишь сравнительно недавно кристаллические волноводы в стеклах были продемонстрированы на примере лантаноборогерманатного стекла, в котором выпадает стилвеллитоподобная сегнетоэлектрическая фаза  $\text{LaBGeO}_5$  [2, 3].

Отдельной проблемой качества сформированных волноводов остается вытянутый профиль поперечного сечения, часто имеющий подковообразную форму или расщепленный на две части, что обусловлено характером распределения температуры в области перетяжки фемтосекундного лазерного пучка. Это повышает потери при заведении излучения, потери на распространение света или вовсе исключает волноводный эффект, а также определяет многомодовый характер распространения света и сложную нерегулярную форму распределения интенсивности света на выходе из волновода.

В данной работе предложен способ управления формой поперечного сечения волновода. Ранее нами была разработана методика аморфизации кристаллических треков [4] путем локального расплавления фемтосекундным лазерным пучком, движущимся по спиральной траектории с осью, которая совпадает с осью трека.

Поскольку состав кристаллической фазы  $\text{LaBGeO}_5$  лежит в области стеклообразования и близок к составу окружающего стекла, что создает наилучшие условия для ее применения. На основе этой методики на примере треков  $\text{LaBGeO}_5$ , записанных в лантаноборогерманатном стекле, предложен способ частичного «стирания» кристаллического трека.

При смещении спиральной траектории «стирающего» пучка область температур, превышающих температуру плавления кристалла также смещается, и часть кристаллического трека не попадает в зону плавления и сохраняется. При этом прецизионная регулировка величины смещения и подбор скорости сканирования и энергии импульса позволяет сформировать практически круговое сечение кристаллического трека.

Изменение морфологии трека наблюдалось в поляризационном оптическом микроскопе и было подтверждено с помощью конфокальной КР спектроскопии. Можно рассчитывать, что такой волновод будет передавать свет в одномодовом режиме, который, как правило,

рассматривается как наиболее благоприятный при проектировании волноводных устройств.

В настоящем исследовании также впервые были найдены условия записи в объеме стекла кристаллических волноводов, сформированных сегнетоэлектрической фазой  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  (ВВО), которая обладает высокой квадратичной оптической восприимчивостью и широко используется в лазерной технике для генерации гармоник.

Хотя ранее демонстрировалась запись одномерных и двумерных ориентированных структур, сформированных этой фазой, с помощью непрерывного лазерного пучка на поверхности различных боратных стекол [1], а также формирование отдельных микрокристаллов в объеме стекла фемтосекундным лазерным пучком [5], формирование непрерывных треков, состоящих из кристалла ВВО, фемтосекундными импульсами до сих пор не изучалось, и их волноводные свойства не анализировались.

Эксперименты по лазерной кристаллизации проводились в стекле  $47.5\text{BaO}-5\text{Al}_2\text{O}_3-47.5\text{V}_2\text{O}_3$ . В качестве исходных компонентов для составления шихты использовались  $\text{BaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_3\text{VO}_3$ . Варка проводилась в платиновом тигле в электрической печи при температуре  $1250^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

Расплав стекла был охлажден закалкой между стальными плитами, после чего стекло было отожжено при  $500^\circ\text{C}$  в течение 6 ч, и из него были изготовлены образцы в виде плоскопараллельных пластин с оптическим качеством полировки.

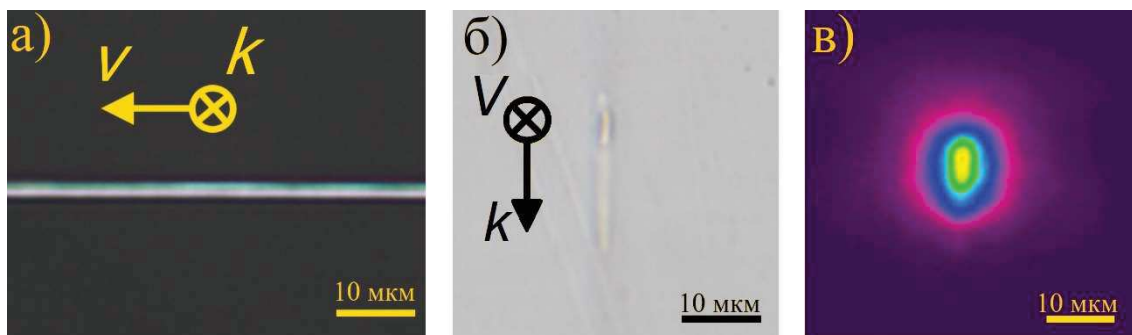
В экспериментах по лазерному модифицированию стекла использовался фемтосекундный лазер Pharos SP в режиме генерации импульсов длительностью 180 фс с частотой следования 200 кГц.

Лазерный пучок диаметром около 4,5 мм фокусировали в объем образца стекла на глубину 100 мкм с помощью объектива Olympus 20X с числовой апертурой 0,45.

В образце стекла была записана серия треков при различных значениях энергии импульса и скорости сканирования. Наиболее гладкие и однородные треки были получены при энергии импульса 150 нДж и скорости сканирования 80 мкм/с (рис. 1).

Методом конфокальной КР спектроскопии было подтверждено выпадение фазы  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ .

Анализ волноводных характеристик на длине волны 1030 нм подтвердил наличие волноводного эффекта и показал близкое к круговому распределение интенсивности в ближнем поле на выходе из волновода (рис. 1, в).



**Рисунок 1 – Волноводные характеристики:**

**а) микрофотография в скрещенных поляризаторах кристаллического трека  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, записанного в стекле при  $E = 150$  нДж,  $V = 80$  мкм/с (вид сверху);**

**б) микрофотография поперечного сечения того же трека;**

**в) профиль распределения интенсивности излучения на выходном конце кристаллического волновода  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.**

**Стрелками указаны направления распространения лазерного пучка  $k$  и сканирования лазерным пучком  $v$**

По сравнению с волноводами из стилвеллитоподобного LaBGeO<sub>5</sub> в лантаноборогерманатном стекле, запись волнопроводов, состоящих из фазы ВВО, реализована импульсами со значительно меньшей энергией, и на существенно более высокой скорости сканирования. Поперечное сечение кристаллических треков ВВО оказывается существенно менее удлиненным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (FSSM-2020-0003).

#### Литература

1. Komatsu, T. Laser patterning and growth mechanism of orientation-designed crystals in oxide glasses: A review / T. Komatsu, T. Honma // *J. Solid State Chem.* – 2019, – V. 275. – P. 210 – 222.

2. Direct laser writing of ferroelectric single-crystal waveguide architectures in glass for 3D integrated optics / A. Stone [et al.] // *Sci. Rep.* – 2015. – Vol. 5. – P. 1 – 10.

3. Direct Laser Writing of LaBGeO<sub>5</sub> Crystal-in-Glass Waveguide Enabling Frequency Conversion / A. S. Lipatiev [et al.] // *Cryst. Growth Des.* – 2017. – Vpk. 17. – P. 4670 – 4675.

4. Lipatiev, A. S. Crystal-in-glass architecture engineering: writing, erasing and rewriting by a femtosecond laser beam / A. S. Lipatiev, S. V. Lotarev, A. G. Okhrimchuk // *CrystEngComm.* – 2018. – Vol. 22. – P. 3011–3015.

5. Space-selective growth of frequency-conversion crystals in glasses with ultrashort infrared laser pulses / K. Miura [et al.] // *Opt. Lett.* – 2000. – Vol. 25. – P. 408 – 410.