

Т. О. Липатьева^{1*}, М.О. Шааб¹, С. В. Лотарев¹, А.С. Липатьев¹, П.Г. Казанский^{1,2}, В.Н. Сигаев¹¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20² Университет Саутгемптона, Саутгемптон, Великобритания* e-mail: t.lipatieva@yandex.ru**ТЕРМИЧЕСКАЯ И ЛАЗЕРНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БАРИЕВОТИТАНО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ****Аннотация**

В работе представлены результаты микро- и нанокристаллизации стекла состава $40\text{BaO}\cdot 10\text{TiO}_2\cdot 50\text{SiO}_2$ с помощью термообработки в печи и под действием пучка фемтосекундного лазера. Установлено, что в результате термообработки в стекле выделяются кристаллы фресноита $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, обладающего высокой квадратичной оптической восприимчивостью, с характерным размером около 50 нм. С помощью фемтосекундного пучка в объеме стекла сформированы локальные протяженные области, состоящие из микро- или нанокристаллов фресноита в зависимости от режима лазерной обработки.

Ключевые слова: фемтосекундный лазер; локальная кристаллизация; стекло.

Фресноит $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ – нелинейно-оптический кристалл – сегнетоэлектрик, обладающий высокой поляризуемостью, флуоресцентными, пьезоэлектрическими, пирозлектрическими свойствами. Его состав лежит в области стеклообразования тройной системы $\text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ [1], что обусловило широкий интерес к фресноитовой стеклокерамике. Величина нелинейной восприимчивости фресноита является рекордно высокой среди силикатных минералов ($d_{31}=11,31$ пм/В и $d_{33}=11,18$ пм/В) [2]. Стекла данной системы обладают высокими температурами деформации и хорошей химической стойкостью [3]. Возможность получения прозрачных стеклокристаллических материалов в этой системе обеспечена близостью показателей преломления некоторых бариевотитаносиликатных стекол и фресноита [4].

Наноразмерные кристаллы в стеклах системы $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ могут быть выделены как термообработкой в печи, так и при нагреве под действием лазерного пучка. При термообработке в печи в зависимости от кристаллизационных свойств стекла происходит поверхностная или объемная кристаллизация всего образца [1,4], тогда как лазерный нагрев сфокусированным пучком позволяет реализовать локальную кристаллизацию. В

настоящее время продемонстрировано формирование линий, состоящих из кристаллов $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ в объеме стекла [5,6]. Такие локальные кристаллические структуры представляют интерес для разработки активных элементов интегральной оптики: волноводных лазеров, электрооптических модуляторов, преобразователей оптических частот и т.д. Отдельный интерес представляет локальное формирование массивов наноразмерных кристаллов, которые обладали бы нелинейно-оптической активностью, но еще не вызывали бы существенного рассеяния света.

В данной работе изучена кристаллизация стекла состава $40\text{BaO}\cdot 10\text{TiO}_2\cdot 50\text{SiO}_2$ термообработкой в печи и облучением фемтосекундным лазерным пучком. Для синтеза стекол использовались реагенты BaCO_3 («ч»), TiO_2 («осч»), аморфный SiO_2 («ч»). Компоненты шихты тщательно перемешивались в керамической ступке и засыпались в платиновый тигель. Шихту уплотняли, а тигель накрывали платиновой крышкой для снижения улетучивания. Варка стекла производилась в электрической печи с выдержкой в течение 70 мин при 1500°C . Выработка проводилась отливкой расплава на стальную плиту с последующим прессованием второй стальной плитой. Остывшее стекло разрезали на образцы площадью около 1 см^2 , шлифовали и полировали.

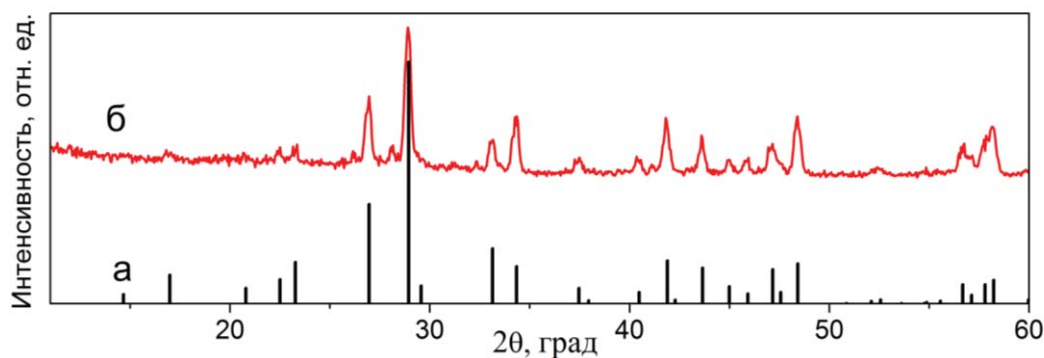


Рис. 1. а-штрих рентгенограмма фресноита $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (карточка JCPDS №84-0924); б - рентгенограмма стекла $40\text{BaO}\cdot 10\text{TiO}_2\cdot 50\text{SiO}_2$, термообработанного при 778°C в течение 10 минут

Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) полученное стекло имело температуру стеклования $T_g = 705^\circ\text{C}$ и максимум экзотермического пика кристаллизации $T_p = 842^\circ\text{C}$. Кристаллизация стекла проводилась в печи Zubler Vario 200E с точностью поддержания температуры $\pm 2^\circ\text{C}$. Образцы стекла термообработывали с шагом 10°C в интервале $778\text{--}848^\circ\text{C}$ в течение 10 мин. Образцы, термообработанные при температурах 788°C и ниже, сохранили прозрачность, но при этом во всех образцах с помощью ГВГ-микроскопии и рентгенофазового анализа (РФА) зафиксировано выделение кристаллической фазы. Пики на рентгенограммах термообработанных образцов

хорошо согласуются со штрих-дифрактограммой фресноита (карточка №84-0924 базы порошковых дифрактограмм JCPDS), что подтверждает образование фресноита в качестве единственной кристаллической фазы (рисунок 1). Средний размер нанокристаллов фресноита $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ в образце стекла, термообработанном при $T=778^\circ\text{C}$, был рассчитан с использованием уравнения Дебая-Шеррера и составил примерно 50 нм.

Образец стекла, термообработанный при $T = 808^\circ\text{C}$ и протравленный в концентрированной (65%) азотной кислоте в течение 10 мин, был исследован методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

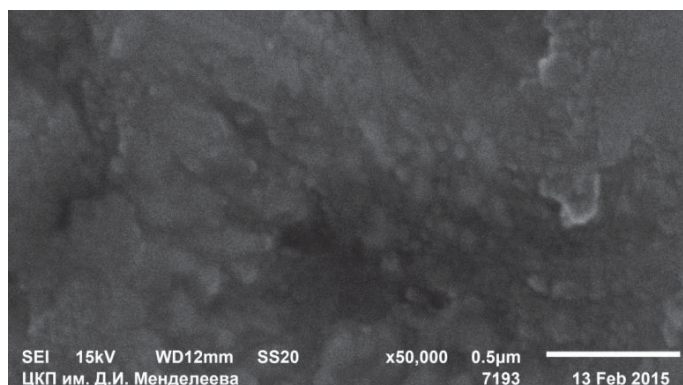


Рис. 2 Электронная микрофотография поверхности стекла $40\text{BaO}\cdot 10\text{TiO}_2\cdot 50\text{SiO}_2$, термообработанного при $T=808^\circ\text{C}$ и протравленного в концентрированной (65%) азотной кислоте в течение 10 минут

На электронной микрофотографии (рис. 2) видно, что нанокристаллы имеют различные размеры в диапазоне от 50 до 400 нм. Средний размер нанокристаллов в этом образце, рассчитанный на основе данных РФА, составляет около 200 нм. В данном случае закристаллизованное стекло полностью непрозрачно.

Лазерная кристаллизация бариевотитаносиликатных стекол осуществлялась с помощью фемтосекундного лазера ТЕТА-100 (длина волны 1030 нм, длительность импульса 290 фс, частота следования импульсов до 100 кГц, энергия импульса 48 мкДж). Схема использованной установки лазерного модифицирования приведена в работе [7]. Закристаллизованные линии были

сформированы в двух основных режимах, которые различались энергией импульсов, составлявшей в первом случае 1 мкДж, а во втором – от 1,5 до 5 мкДж. В обоих случаях скорость перемещения пучка была равна 0,78 мм/с, а частота следования импульсов - 100 кГц.

Сформированные линии были исследованы методами оптической микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Оптическая микроскопия облученных областей показала изменение показателя преломления, но не обнаружила видимых кристаллических включений (рисунок 3). Однако на спектре КР отчетливо проявились узкие пики, характерные для спектра кристалла $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ [8] (рисунок 3, кривая б).

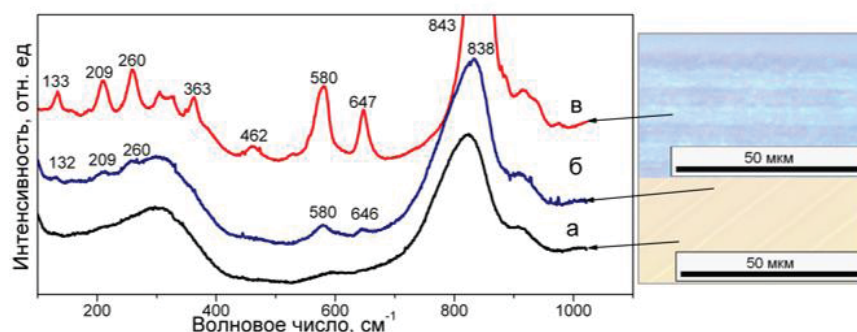


Рис. 3 Спектры КР и соответствующие микрофотографии участков: а - необлученного стекла, б - кристаллической линии, состоящей из нанокристаллов, в - кристаллической линии, состоящей из микрокристаллов.

При повышении энергии импульса в сформированной пучком линии с измененным показателем преломления образовывались различные в оптический микроскоп

микрокристаллы, преимущественно на краях линии. При энергии импульса 1,5 мкДж их размер составлял около 2 мкм. Спектр КР этих микрокристаллов приведен на рисунке 3 (кривая в).

Таким образом, в данной работе продемонстрирована возможность кристаллизации стекла состава $40\text{BaO}\cdot 10\text{TiO}_2\cdot 50\text{SiO}_2$ термообработкой с получением нанокристаллов нелинейно-оптической фазы $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (фресноита) в объеме стекла. Впервые продемонстрирована возможность получения локальной области в объеме стекла, содержащей нанокристаллы фресноита, под действием сфокусированного пучка фемтосекундного лазера. Исследования методами сканирующей электронной микроскопии проведены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева. Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (грант 14.Z50.31.0009) и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 14-03-00931 и 13-03-01018).

Липатьева Татьяна Олеговна аспирант кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Шааб Мария Олеговна студент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Лотарев Сергей Викторович к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Липатьев Алексей Сергеевич аспирант кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Сигаев Владимир Николаевич д.х.н., профессор кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Казанский Петр Георгиевич к.ф.-м.н., профессор университета Саутгемптона, Великобритания, Саутгемптон; руководитель Международного центра лазерных технологий РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия Москва

Литература

1. Kim T. H. *et al.* Optical properties and structure of $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ glass ceramics // J. of Korean Ceram. Soc. – 2008. – Т. 45. – С. 821-826
2. Bechthold P. S. *et al.* Second harmonic generation in fresnoite, $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ // Phys. Lett. A. – 1978. – Т. 65. – №. 5. – С. 453-454
3. Ray C. S., Day D. E. Crystallization of baria-titania-silica glasses // Journal of noncrystalline solids. – 1986. – Т. 81. – №. 1. – С. 173-183
4. Takahashi Y. *et al.* Second-order optical nonlinear and luminescent properties of $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ nanocrystallized glass // Applied Physics Letters. – 2005. – Т. 86. – №. 9
5. Dai Y *et al.* Direct writing three-dimensional $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ crystalline pattern in glass with ultrashort pulse laser // Applied physics letters. – 2007. – Т. 90. – №. 18. – С. 181109-181109-3
6. Martin L. L. *et al.* Local devitrification of Dy^{3+} doped $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ glass by laser irradiation // Optical Materials. – 2010. – Т. 33. – №. 2. – С. 186-190
7. Lipateva T. O. *et al.* Formation of crystalline dots and lines in lanthanum borogermanate glass by the low pulse repetition rate femtosecond laser // Proc. SPIE. – 2015. – С. 945018-945018-8. 29
8. Markgraf S. A. *et al.* Raman study of fresnoite-type materials: Polarized single crystal, crystalline powders, and glasses // J. Mater. Res. – 1993. – Т. 8. – №. 03. – С. 635-648.

Tatiana Olegovna Lipatieva^{1}, Maria Olegovna Shaab¹, Sergey Victorovich Lotarev¹, Alexey Sergeevich Lipatiev¹, Peter Kazansky^{1,2}, Vladimir Nikolaevich Sigaev¹*

¹ D.I. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

² University of Southampton, Southampton, UK

* e-mail: t.lipatieva@yandex.ru

THERMAL AND LASER-INDUCED CRYSTALLIZATION OF BARIUM TITANIUM SILICATE GLASSES

Abstract

In this paper we present the results of micro and nanocrystallization of $40\text{BaO}\cdot 10\text{TiO}_2\cdot 50\text{SiO}_2$ glass by heat treatment in the furnace and by the femtosecond laser beam. Under the heat treatment nearly 50 nm sized crystals of highly nonlinear optical $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (fresnoite) have been precipitated. Depending on the laser treatment conditions, lengthy regions containing fresnoite micro- or nanocrystals have been fabricated in the inside of the glass by the femtosecond beam.

Key words: femtosecond laser; local crystallization; glass.