

УДК 666.1.001.5

## ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ СТЕКЛА НА ФОРМИРОВАНИЕ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЯЮЩИХ ОБЛАСТЕЙ ФЕМТОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

© 2024 г. С. С. Федотов<sup>1, \*</sup>, Ю. В. Михайлов<sup>1</sup>, А. С. Липатьев<sup>1</sup>, Р. Р. Сайфутяров<sup>2</sup>, Т. О. Липатьева<sup>1</sup>, П. И. Иванов<sup>1</sup>, И. С. Глебов<sup>1</sup>, В. Н. Сигаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125480 Россия

<sup>2</sup>НИЦ “Курчатовский институт”, Россия, 123182, пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

\*e-mail: fedotov.s.s@muctr.ru

Поступила в редакцию 13.05.2024 г.

После доработки 24.06.2024 г.

Принята к публикации 25.06.2024 г.

Нанопористое стекло является перспективным материалом для применений в интегральной оптике и архивной оптической памяти. Под действием фемтосекундных лазерных импульсов в пористых стеклах возможно формирование микроструктур, проявляющих двулучепреломление формы, фазовый сдвиг и ориентация медленной оси которого зависят от условий записи. В данной работе проведена серия термических обработок нанопористого стекла в интервале температур 700–775°C для получения образцов с различными размером и удельным объемом пор с целью дальнейшего лазерного модифицирования их структуры. Показано, что с ростом температуры термообработки происходят уменьшение фазового сдвига задержки и сужение диапазона энергии фемтосекундных лазерных импульсов, в котором возможно формирование двулучепреломляющих микрообластей. Сопоставление величины фазового сдвига и параметров пористой структуры позволило выявить критическое влияние удельного объема пор на возможность записи локального двулучепреломления формы. Предложен режим термообработки, позволяющий, при сохранении возможности формирования двулучепреломляющих структур, защитить пористое стекло от влияния адсорбции загрязняющих веществ из окружающей среды, что расширит область применения нанопористых стекол, структурированных фемтосекундным лазерным пучком.

**Ключевые слова:** нанопористое стекло, двулучепреломление формы, фемтосекундное лазерное модифицирование, температурная обработка

DOI: 10.31857/S0002337X24070109, EDN: LQUICN

### ВВЕДЕНИЕ

Лазерное формирование двулучепреломляющих областей является одним из ярких примеров структурных трансформаций в объеме стекла под действием ультракоротких импульсов и имеет большое прикладное значение. Во-первых, благодаря использованию лазерных импульсов фемтосекундной длительности возможно пространственно-селективное наноструктурирование стекла с субмикронной точностью. Во-вторых, параметры двулучепреломления,

такие как фазовый сдвиг и азимут медленной оси, зависят от условий формирования данных структур, а именно от параметров лазерного излучения (энергии, количества и длительности импульсов). Это обстоятельство позволяет создавать фазовые элементы со сложным профилем двулучепреломления, которые могут быть использованы в качестве конвертеров поляризации [1], а также реализовывать подходы для записи информации, кодируя биты информации в значения фазового сдвига и азимута медленной оси [2, 3].

Известно несколько типов модификаций, обладающих двулучепреломлением формы. Прежде всего это так называемые нанорешетки, или структуры типа II [4]. Данный вид структуры представляет собой периодически чередующиеся плоскости толщиной в несколько десятков нанометров, содержащие дефекты и нанопоры. Основными параметрами структуры, определяющими фазовый сдвиг и азимут медленной оси, в данном случае являются период нанорешетки, разница в показателях преломления между слоями материала нанорешетки, а также ориентация нанорешетки. Установлено, что формирование нанорешеток возможно во многих материалах: как в стеклах [4–7], так и в кристаллах, причем, в отличие от стекол для кристаллов, например алюмоиттриевого граната, наноплоскости представляют собой аморфизированный материал [8]. Наряду с нанорешетками среди лазерно-индуцированных двулучепреломляющих структур известны субмикронные полости с эллиптическим сечением [9, 10]. В этом случае параметры двулучепреломления будут определяться ориентацией полости, а также соотношением большой и малой осей эллипса. К еще одному типу структур, обладающих двулучепреломлением формы, относятся структуры типа X [11], представляющие собой области с хаотично расположенными вытянутыми нанопорами.

Наиболее изученным материалом с точки зрения формирования двулучепреломления лазерным пучком является кварцевое стекло. Однако количество импульсов, необходимое для создания двулучепреломляющей структуры в кварцевом стекле, является достаточно большим, как правило, более 20, что накладывает ограничения на скорость создания фазовых пластин или записи информации. В этой связи более перспективным материалом видится нанопористое стекло (НПС), в котором формирование анизотропных полостей происходит уже после 2–3 лазерных импульсов [3, 9]. НПС получают в результате кислотного травления натриевоборосиликатного стекла с наведенной термообработкой ликвационной структурой. При этом химически нестойкая натриевообратная фаза вымывается из стек-

ла под действием кислоты, оставляя сеть наноразмерных каналов, заполненных глобулами вторичного кремнезема. Сопоставляя количество импульсов, необходимое для формирования двулучепреломления в кварцевом стекле и в НПС, можно прийти к выводу, что именно наличие наноразмерных пор является фактором, ускоряющим данный процесс. Однако актуальным остается вопрос, как зависит скорость формирования двулучепреломляющих структур от параметров пористой структуры.

Первым приближением в ответе на данный вопрос явилась работа [12], в которой проводилось лазерное модифицирование кварцевого стекла и НПС, а также аэрогеля. Было показано, что с уменьшением размера пор от 20 до 2.5 нм происходит расширение диапазона энергии импульса, в котором можно сформировать двулучепреломляющую структуру, однако минимальное количество импульсов остается постоянным – 2–3 лазерных импульса на точку. Возможность формирования двулучепреломляющих структур в НПС с размером пор менее 2.5 нм не была изучена, поэтому на текущий момент остается неизвестной пороговая величина размера пор, при которой невозможно сформировать такую структуру под действием 2–3 лазерных импульсов.

Цель работы – исследование влияния параметров пористой структуры на возможность формирования двулучепреломляющих структур в объеме высококремнеземистого НПС. Термообработка НПС при различных температурах позволила плавно регулировать размер пор в НПС.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного натриевоборосиликатного стекла было выбрано стекло марки ДВ-1, производимое Лыткаринским заводом. Для наведения ликвационной структуры данное стекло подвергалось термообработке в муфельной печи при температуре 530°C в течение 96 ч. Кислотное травление стекла после ликвации проводилось в 3Н растворе серной кислоты в автоклаве при температуре 150°C в течение 9 ч. Протрав-

ленные образцы далее промывались в дистиллированной воде.

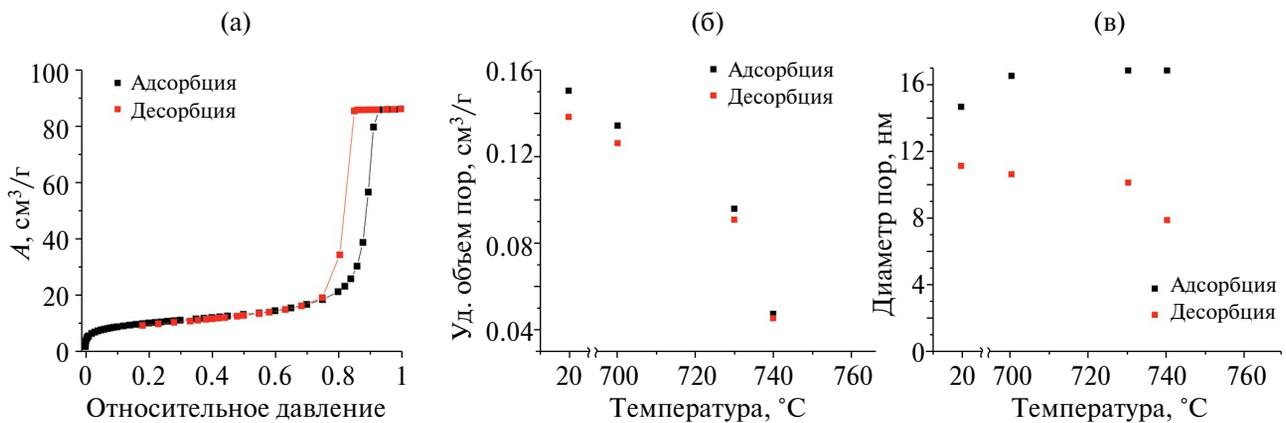
Для получения образцов НПС с различным размером пор была проведена серия термообработок при температурах 700, 725, 730, 735, 740, 745, 750 и 775 °С (далее – НПС-700, НПС-725 и т.д.). Образцы НПС помещали в муфельную печь при комнатной температуре, далее температуру в печи увеличивали со скоростью 700 °С/ч. По достижении заданной температуры проводилась выдержка 1 ч, затем образцы извлекались из печи и остывали на воздухе. Характеризация пористой структуры синтезированных образцов проводилась методом адсорбции–десорбции азота на анализаторе Micrometrics ASAP 2020 MP.

Для лазерного модифицирования использовался фемтосекундный регенеративный усилитель Pharos SP (Light Conversion Ltd.). Эксперименты проводились при следующих параметрах лазерного излучения: длина волны 1030 нм, частота следования 200 кГц, длительность импульсов 180 фс. Энергия импульсов варьировалась от 20 до 120 нДж, а количество импульсов на пятно – от 1 до 10. Образец, представлявший собой плоскопараллельную полированную пластину, устанавливали на трехкоординатный прецизионный позиционер Aerotech (ABL1000). Лазерное излучение фокусировали объективом с числовой апертурой 0.65 (Olympus 50x) на глубину от 50 до 550 мкм.

Записанные массивы структур были исследованы с помощью системы количественного микроанализа двулучепреломления Abris (Cri Inc.), интегрируемой в оптический поляризационный микроскоп Olympus BX61.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Визуальный осмотр показал наличие опалесценции в образцах, термообработанных вплоть до температуры 750 °С, что является косвенным свидетельством пористой структуры. Термообработка при 775 °С приводит к полному схлопыванию пор. Характер полученных изотерм адсорбции–десорбции азота, типичный вид которых приведен на рис. 1а, указывает на наличие полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации [13], а также на бутылкообразную форму пор. Такая пора может быть описана как комбинация сферической и цилиндрической пор. Для пор такой формы адсорбционная ветвь изотермы позволяет оценить диаметр полости (сферы), а десорбционная – диаметр горла (цилиндра) [13]. На рис. 1б приведены температурные зависимости удельного объема пор, а на рис. 1в – диаметров внутренней полости и горловины пор для исходного НПС, а также образцов НПС-700, НПС-730, НПС-740. В табл. 1 представлены данные о среднем диаметре пор полости и горла, а также удельном объеме пор для исследованных образцов.



**Рис. 1.** Результаты исследования НПС методом адсорбции азота: а – типичный вид изотермы адсорбции (НПС-700), б – зависимость удельного объема пор от температуры термообработки НПС, в – зависимость диаметра пор от температуры термообработки.

**Таблица 1.** Диаметр и удельный объем пор по данным адсорбции–десорбции азота в НПС, прошедших термическую обработку

$t, ^\circ\text{C}$	Диаметр пор, нм		Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	
	адсорб-ция	десорб-ция	адсорб-ция	десорб-ция
20	14.7	11.1	0.138	0.150
700	16.5	10.6	0.126	0.134
730	16.8	10.1	0.091	0.096
740	16.8	7.9	0.046	0.048

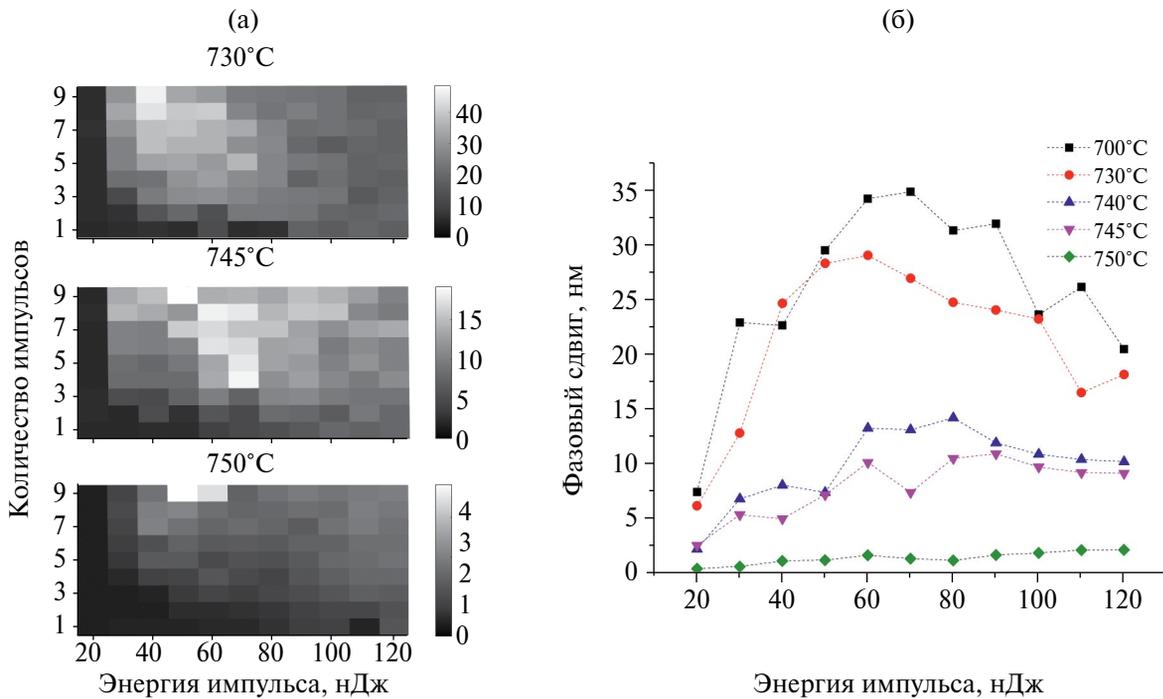
С ростом температуры термообработки наблюдается уменьшение удельного объема пор, связанное с общей усадкой образца, что находится в полном согласии с данными [14]. С ростом температуры происходит некоторое увеличение диаметра полости пор при одновременном уменьшении диаметра горла пор. В работах [15, 16] такое явление связывалось с процессами уменьшения мелких пор. Дальнейшее увеличение температуры термообработки приводит, по всей видимости, к полному схлопыванию мелких пор и формированию материала с закрытой пористостью. Это подтверждается тем, что, во-первых, образцы НПС-745 и НПС-750 обладают опалесценцией, то есть содержат рассеивающие свет включения, а во-вторых, тем, что измерение удельного объема и диаметра пор методом адсорбции–десорбции азота оказалось невозможным по причине их малой удельной поверхности. Образцы НПС-745 и НПС-750 при погружении в воду не пропитывались ею, что косвенно подтверждает формирование закрытой пористой структуры.

Необходимо отметить, что формирование двулучепреломляющих структур при воздействии малым количеством лазерных импульсов (до 10) оказалось возможным как в образцах НПС, прошедших термообработку вплоть до 740 $^\circ\text{C}$ , так и в образцах НПС-745 и НПС-750, что свидетельствует о сохранении пористой структуры в объеме этих стекол. А в образце НПС-775 сформировать двулучепреломляющие структуры в изученном диапазоне параметров лазерного излучения уже не удалось.

На рис. 2а представлены псевдоцветовые карты зависимости фазового сдвига двулучепреломления от условий лазерного модифицирования. Выделенные области соответствуют областям формирования двулучепреломляющих структур с направлением медленной оси, зависящим от поляризации лазерного излучения. Из представленных карт видно, что с увеличением температуры термообработки происходит снижение величины фазового сдвига. Так, для исходного НПС и НПС-700 максимальный фазовый сдвиг может достигать 70 нм после воздействия десяти лазерных импульсов. Дальнейший рост температуры термообработки приводит к монотонному снижению фазового сдвига. Для образца НПС-750 фазовый сдвиг не превышает 5 нм.

Сравнительные зависимости фазового сдвига двулучепреломляющих структур, записанных тремя импульсами в стеклах с различной температурой термообработки, представлены на рис. 2б. Важно отметить, что в образце НПС-745 фазовый сдвиг лазерно-индуцированных структур находится на уровне 10–15 нм, что позволяет достаточно уверенно его детектировать. Это является важным результатом, так как одним из недостатков использования НПС в качестве оптических элементов или носителей информации является сквозная пористость, приводящая к адсорбции различных загрязняющих веществ из окружающей атмосферы, что отрицательно влияет на оптические свойства НПС. В данной работе впервые установлено, что термообработка приводит к формированию изолированных пор, и это решает проблему адсорбции веществ из окружающей среды. При этом возможность прямой лазерной записи в образцах термообработанного НПС оптических элементов на основе двулучепреломления сохраняется.

Наряду с уменьшением фазового сдвига с ростом температуры термообработки наблюдается сужение диапазона энергии импульсов, в котором формируются двулучепреломляющие структуры. Также необходимо отметить, что для НПС-750 минимальное количество импульсов для

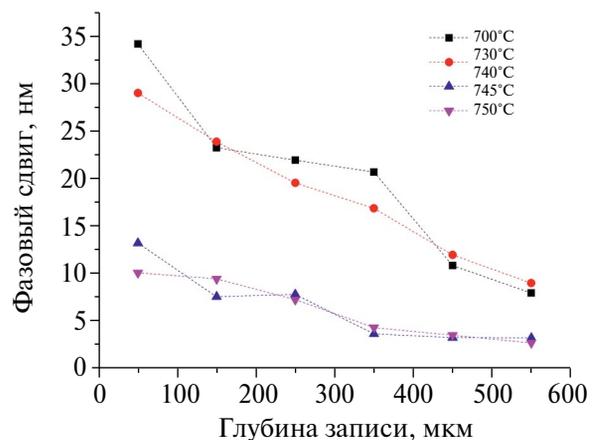


**Рис. 2.** Результаты количественного анализа двулучепреломления лазерно-индуцированных структур, записанных в объеме НПС, прошедшего различную температурную обработку: а – псевдоцветовые карты зависимости фазового сдвига в объеме НПС от энергии и количества импульсов; б – зависимости фазового сдвига от энергии импульсов двулучепреломляющих структур, сформированных тремя лазерными импульсами.

формирования поляризационно-контролируемого двулучепреломления возрастает.

Так как длительность выдержки при заданной температуре составляла 1 ч, можно предположить, что усадка и спекание происходят неравномерно, то есть поверхностные слои прогреваются быстрее и, соответственно, дольше находятся в условиях температурного воздействия. Поэтому по глубине образца может возникать градиент размера пор. Для проверки данного предположения были записаны массивы точек при тех же режимах лазерного воздействия, что и ранее, на различной глубине в интервале 50–500 мкм со сдвигом между слоями 100 мкм. Для каждого записываемого слоя корректировалась сферическая aberrация с помощью специального кольца, которым оснащен объектив, фокусирующий лазерный пучок. На рис. 3 представлена зависимость фазового сдвига двулучепреломления точечных структур, записанных на различной глубине, для образцов НПС-700, НПС-730, НПС-740 и НПС-745. Можно отметить

уменьшение фазового сдвига с увеличением глубины записи. Поскольку проводилась коррекция сферических aberrаций, уменьшение фазового сдвига можно объяснить рассеянием лазерного излучения образцом НПС. Снижение фазового сдвига проявляет



**Рис. 3.** Зависимости фазового сдвига двулучепреломляющих структур, сформированных тремя импульсами с энергией 60 нДж, от глубины записи в объеме НПС, прошедших различную температурную обработку.

практически линейный характер, что можно рассматривать как свидетельство отсутствия градиента размера пор, так как при его наличии зависимость скорее всего была бы немонотонной в силу конкурирующего влияния размера пор на силу двулучепреломления и рассеяния записывающего лазерного пучка.

Полученные результаты не соответствуют данным работы [12], в которой было показано, что с уменьшением диаметра пор до 2.5 нм происходит, во-первых, расширение интервала энергии импульсов, в котором возможно формирование двулучепреломляющих структур, а во-вторых, увеличение фазовой задержки практически в 3 раза при уменьшении диаметра пор от 14 до 2.5 нм. При этом, согласно данным, полученным в настоящей работе, происходят сужение диапазона энергии импульсов, в пределах которого возможно формирование двулучепреломляющих микрообластей, а также уменьшение величины фазового сдвига. По всей видимости, на формирование двулучепреломляющих структур и их оптические свойства влияют не только размер, но и удельный объем пор, в первом приближении пропорциональный их удельной поверхности. Особенно ярко это проявляется при сравнении результатов лазерного модифицирования образцов НПС-700 и НПС-730. Как видно из табл. 1, размеры пор в данных образцах практически одинаковы. При этом уровень фазовой задержки в НПС-730 в среднем ниже на 20–30%. По данным адсорбции, единственное существенное различие образцов НПС-700 и НПС-730 состоит в удельном объеме пор, который в НПС-730 ниже на 28%. При дальнейшем увеличении температуры термообработки уменьшение удельного объема пор происходит быстрее, чем уменьшение их диаметра. Отсюда следует, что удельный объем пор в большей степени, чем размер пор, коррелирует с величиной фазового сдвига. С другой стороны, в работе [12] данные об удельном объеме или удельной поверхности пор не приведены и влияние данных параметров на возможность лазерной записи двулучепреломляющих структур не анализировалось. Это, вероятно, было обусловлено тем,

что для исследования влияния размера пор на формирование двулучепреломляющих структур использовались НПС с изолированными порами, полученное методом золь–гель, и оценка пористости образцов в этом случае была затруднена.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние параметров пористости НПС на формирование в его объеме двулучепреломляющих структур фемтосекундным лазерным пучком. Показано, что для образования двулучепреломляющих микроструктур величина удельного объема пор более существенна, чем их средний размер.

Установлена максимальная температура (750°C) термообработки НПС, при которой еще сохраняется возможность формирования двулучепреломляющих структур, и при этом фазовый сдвиг лежит в пределах до 5 нм. С практической точки зрения более значимо небольшое снижение температуры термообработки. Так, при 745°C в образцах сохраняется возможность формирования двулучепреломляющих структур с фазовым сдвигом до 15–20 нм. Это обеспечивает уверенное детектирование сигнала двулучепреломления и в то же время в НПС формируется структура с изолированными порами, возникновение которой решает проблему минимизации адсорбции примесей из окружающей атмосферы и позволяет сохранять оптические свойства НПС.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Аналитические исследования методом адсорбции азота выполнены с использованием научного оборудования ЦКП им. Д. И. Менделеева.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РФФ № 22-79-10231), <https://rscf.ru/project/22-79-10231/>.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beresna M., Gecevicius M., Kazansky P.G., Ger-tus T.* Radially polarized optical vortex converter created by femtosecond laser nanostructuring of glass // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. № 20. P. 201101.
2. *Zhang J., Gecevicius M., Beresna M., Kazansky P.G.* Seemingly unlimited data storage in nanostructured glass // *Phys. Rev. Lett.* 2014. V. 112. № 3. P. 033901.
3. *Lipatiev A.S., Fedotov S.S., Okhchimchuk A.G., Lotarev S.V., Vasetsky A.M., Stepko A.A., Shakh-gildyan G.Yu., Piyanzina K.I., Glebov I.S., Sigaev V.N.* Multilevel data writing in nanoporous glass by a few femtosecond laser pulses // *Appl. Opt.* 2018. V. 57. P. 978–982. <https://doi.org/10.1364/AO.57.000978>
4. *Shimotsuma Y., Kazansky P.G., Qiu J., Hirao K.* Self-assembled nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91. P. 247405 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.247405>
5. *Lotarev S.V., Fedotov S.S., Kurina A.I., Lipatiev A.S., Sigaev V.N.* Ultrafast laser-induced nanogratings in sodium germinate glasses // *Opt. Lett.* 2019. V. 44. № 7. P. 1564–1567. <https://doi.org/10.1364/OL.44.001564>
6. *Asai T., Shimotsuma Y., Kurita T., Murata A., Kubota S., Sakakura M., Miura K., Brisset F., Pommellec B., Lancry M.* Systematic control of structural changes in GeO<sub>2</sub> glass induced by femtosecond laser direct writing // *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. V. 98. № 5. P. 1471–1477. <https://doi.org/10.1111/jace.13482>
7. *Liao Y., Ni J., Qiao L., Huang M., Bellouard Y., Sugioka K., Cheng Y.* High-fidelity visualisation of formation of volume nanogratings in porous glass by femtosecond laser irradiation // *Optica.* 2015. V. 2. № 4. P. 329–334. <https://doi.org/10.1364/OPTICA.2.000329>
8. *Lipateva T.O., Lipatiev A.S., Karateev I.V., Okhchimchuk A.G., Fedotov S.S., Lotarev S.V., Alagashev G.K., Sigaev V.N.* Direct laser writing in YAG single crystal: Evolution from amorphization to nanograting formation and phase transformation // *J. Alloys Compd.* 2023. V. 942. P. 169081. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169081>
9. *Fedotov S.S., Lipatiev A.S., Presniakov M.Yu., Shakhgildyan G.Yu., Okhchimchuk A.G., Lotarev S.V., Sigaev V.N.* Laser-induced cavities with a controllable shape in nanoporous glass // *Opt. Lett.* 2020. V. 45. № 19. P. 5424–5427. <https://doi.org/10.1364/OL.398090>
10. *Lei Y., Sakakura M., Wang L., Yu Y., Wang H., Shayeganrad G., Kazansky P.G.* High speed ultrafast laser anisotropic nanostructuring by energy deposition control via near-field enhancement // *Optica.* 2021. V. 8. № 11. P. 1365–1371. <https://doi.org/10.1364/OPTICA.433765>
11. *Sakakura M., Lei Y., Wang L., Yu Y., Kazansky P.G.* Ultralow-loss geometric phase and polarization shaping by ultrafast laser writing in silica glass // *Light Sci. Appl.* 2020. V. 9. P. 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41377-020-0250-y>
12. *Cerkauskaite A., Drevinskas R., Rybaltovskii A.O., Kazansky P.G.* Ultrafast laser-induced birefringence in various porosity silica glasses: from fused silica to aerogel // *Opt. Express.* 2017. V. 25. № 7. P. 8011–8021. <https://doi.org/10.1364/OE.25.008011>
13. *Гаврилова Н.Н., Назаров В.В.* Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. 132 с.
14. *Мешковский И.К., Белоцерковский Г.М., Плаченов Т.Г.* Исследование изменений пористой структуры и газопроницаемости тел из пористого стекла // *ЖПХ.* 1970. Т. 63. № 1. С. 87–92.
15. *Антропова Т.В.* Физико-химические процессы создания пористых стекол и высококремнеземистых материалов на основе ликвирующих щелочноборосиликатных систем: Дис. докт. хим. наук. Санкт-Петербург. 2005. 588 с.
16. *Андреев Н.С., Еришова Т.И.* Изучение спекания пористых стекол методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1967. Т. 3. № 10. С. 1898–1902.