

# ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 536.42; 539.213.27

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МОДИФИКАЦИИ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ ИЗЛУЧЕНИЕМ CO<sub>2</sub>-ЛАЗЕРА

© 2012 г. Э. И. Агеев, канд. техн. наук; В. П. Вейко, доктор техн. наук

Санкт-Петербургский Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

E-mail: ageeved@gmail.com

Воздействие лазерного излучения с длиной волны  $\lambda = 10,6$  мкм вызывает существенные структурные изменения в фоточувствительном стекле вследствие процессов индуцированной кристаллизации и вторичной аморфизации, которые происходят с высокой скоростью и являются обратимыми. В результате таких структурно-фазовых преобразований исходные материалы приобретают совершенно новые свойства, в том числе химические, оптические, механические и др.

*Ключевые слова:* CO<sub>2</sub>-лазер, фоточувствительное стекло ФС-1, аморфизация, кристаллизация.

Коды OCIS: 140.3470, 160.5335, 160.2750.

*Поступила в редакцию 01.11.2011.*

### Введение

Наши предыдущие исследования [1–2], проведенные на титансодержащей стеклокерамике (ситалле СТ-50-1 показали), что локальное (сфокусированное в пятно диаметром около 100 мкм) воздействие излучения CO<sub>2</sub>-лазера с плотностью мощности  $5 \times 10^5$  Вт/м<sup>2</sup> приводит к аморфизации стеклокерамики. Последующее облучение с меньшими плотностями мощности ( $10^5$  Вт/м<sup>2</sup>), а следовательно, и с меньшими скоростями нагрева и охлаждения, позволяет вызвать его обратную кристаллизацию. Эти эксперименты были объяснены резонансным поглощением излучения CO<sub>2</sub>-лазера ( $\lambda = 10,6$  мкм) на кремний-кислородных связях (с энергией кванта  $h\nu \approx 0,12$  эВ, соответствующей длине волны 9,6 мкм, находящейся в полосе усиления CO<sub>2</sub>-лазера) и неравновесной кристаллизацией на флуктуациях плотности, вызванных сильным градиентом температуры в облученных зонах.

Данные эксперименты, на наш взгляд, показали возможность использования ИК излу-

чения CO<sub>2</sub>-лазера для локального управления структурой и свойствами других силикатных стекол и стеклокерамик. В данной работе объектом исследования было выбрано литиево-алюмосиликатное фоточувствительное стекло ФС-1 (западный аналог – Фотуран™, производства фирмы “Shott”) вследствие того, что объяснение механизмов фотоиндуцированных изменений, происходящих в материале при осуществлении фазово-структурных изменений в стеклокерамике с помощью фотофизического лазерного воздействия остается открытым.

Особый интерес к этому материалу вызван тем, что он имеет весьма широкие перспективы применения в микроаналитических чипах, наносателлитах и т. д. [3–6], и в то же время технология его обработки, позволяющая проводить кристаллизацию, весьма сложна. Она включает в себя этап УФ фотоактивации (10–15 мин) и 2 этапа термообработки общей длительностью более 3 ч с последующим инерционным остыванием, также проходящим в течение 3–4 ч [7]. Таким образом, процесс записи становится непрямым и весьма про-

должительным по времени. После первого – фотохимического – этапа в стеклокерамике возникают коллоидные кластеры серебра субмикронного размера. Это приводит к слабому желтому окрашиванию материала без значительных изменений в спектре поглощения. После второго этапа – первой термообработки при 400–500 °С – на коллоидных частицах серебра происходит осаждение кристаллической фазы метасиликата лития (МСЛ)  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ . Результатом третьего этапа (второй термообработки при 550–650 °С) является рост поликристаллической фазы и формирование всех новых свойств материала (включая резкое уменьшение оптической прозрачности вследствие поглощения и рассеяния света).

С физической точки зрения, примечательным является тот факт, что структуры, возникающие при использовании лазерных источников в широком диапазоне – от непрерывного УФ (He–Cd-лазер) к импульсам наносекундной ( $\text{N}_2$ -лазер) или даже фемтосекундной длительности [8] и непрерывному ИК  $\text{CO}_2$ -лазеру [9], – являются практически идентичными (настолько, насколько это может быть определено из сравнения оптических спектров). Наряду с довольно сложным протоколом обработки, области применения таких модифицированных материалов ограничиваются тем, что вышеупомянутые структурные модификации от аморфного стекла к поликристаллической керамике считались необратимыми.

Упомянутые выше результаты по модификации ситалла СТ-50-1 [1–2] позволяли надеяться на то, что ИК лазерное нагревание способно не только вызвать локальную кристаллизацию ФС-1, но и существенно сократить эту процедуру, сделать ее обратимой (что, естественно, никогда не наблюдалось при термическом проявлении), а также, возможно, вызвать еще ряд новых эффектов в фотоситаллах.

С этой целью были проведены исследования, результаты и обсуждение которых представлены ниже.

### Эксперименты по лазерной кристаллизации ФС-1

Для того чтобы выявить влияние различных факторов на процесс кристаллизации, были проведены следующие эксперименты.

1. Базовый эксперимент, включающий традиционные этапы: облучение непрерывным УФ He–Cd-лазером и двухступенчатую термо-

обработку – режим (УФ + Т). В дальнейшем [10] было показано, что нагревание с помощью  $\text{CO}_2$ -лазера заменяет термообработку в печи и приводит к образованию кристаллических структур, которые, однако, не были исследованы в полной мере.

2. Следующим шагом явилось облучение непрерывным УФ He–Cd-лазером (или, например, импульсным  $\text{N}_2$ -лазером) с последующим воздействием  $\text{CO}_2$ -лазера вместо термообработки в печи (УФ +  $\text{CO}_2$ ).

3. Дальнейшее развитие предыдущего эксперимента, который также явился положительным в смысле образования кристаллической фазы, стало облучение только  $\text{CO}_2$ -лазером без применения УФ и термообработки ( $\text{CO}_2$ ).

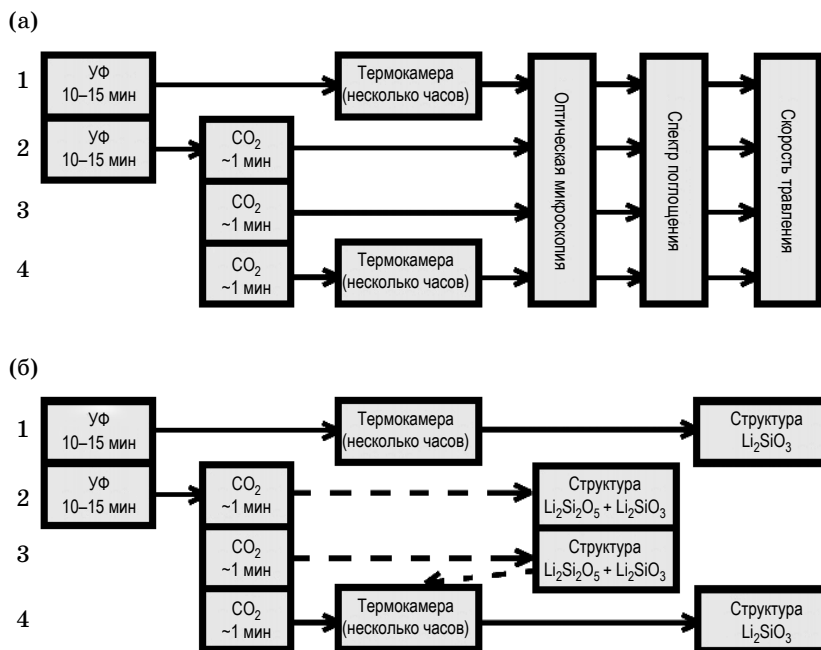
4. Следующий (контрольный) эксперимент объединил в себе  $\text{CO}_2$ -лазерное воздействие и традиционную термообработку ( $\text{CO}_2$  + Т).

Общая схема экспериментальных исследований и полученные результаты представлены на рис. 1.

Каждый из вышеупомянутых режимов обработки ведет к образованию поликристаллической (стеклокерамической) непрозрачной структуры. Таким образом, согласно нашему предположению, излучение  $\text{CO}_2$ -лазера с длиной волны 10,6 мкм выступает в роли термического зонда, проявляющего метастабильные фазы, которые в иных случаях трудно реализуемы. За всеми экспериментами по кристаллизации следовал процесс аморфизации, индуцированной излучением  $\text{CO}_2$ -лазера. Все полученные структуры, как поликристаллические, так и аморфные, были исследованы под микроскопом, а также методами рентгеновской дифрактометрии (РД), оптической спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Для получения дополнительной информации по процессам кристаллизации и аморфизации, вызванной  $\text{CO}_2$ -лазером, было проведено химическое травление образцов.

Состав стеклокерамики ФС-1 является стандартным:  $\text{SiO}_2$  – 79,  $\text{Li}_2\text{O}$  – 9,  $\text{K}_2\text{O}$  – 2,5,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 7,5,  $\text{Ag}_2\text{O}$  – 0,002,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  – 0,02 масс.%. Образцы были изготовлены в виде относительно тонких пластин толщиной 0,1 мм, для того чтобы увеличить точность спектроскопических измерений. Для каждого из протоколов было проведено 6 серий экспериментов по 5 образцов в каждом, таким образом, общее количество использованных образцов составило 120 штук.

Для всех полученных образцов было проведено травление в 5 масс.%-ном растворе пла-



**Рис. 1.** Общая схема и результаты исследования. а – протоколы (1–4) кристаллизации и методы сравнения образующейся кристаллической фазы; б – предполагаемые кристаллические структуры, соответствующие различным процессам.

виковой кислоты, и была измерена скорость травления образцов с помощью микрометра ОИ-9М с точностью до 2 мкм. (Более подробно о проведении этого эксперимента см. [11].)

### Параметры режимов обработки

Традиционная технология (режим 1, УФ + Т) включает в себя [7]

- облучение непрерывным УФ He–Cd-лазером в течение 15 мин,

- двухэтапную термообработку (в печи): сначала нагрев и выдержка в течение 2 ч при температуре 500 °С, затем нагрев до 550–650 °С с выдержкой в течение 1 ч с последующим инерционным остыванием за 3–4 ч.

Режимы лазерной кристаллизации (2, 3, 4) были реализованы с использованием

- дополнительного облучения непрерывным CO<sub>2</sub>-лазером вместо термообработки после УФ воздействия по традиционной технологии (режим 2, УФ + CO<sub>2</sub>), или

- облучения непрерывным CO<sub>2</sub>-лазером без какой-либо дальнейшей обработки (режим 3, CO<sub>2</sub>), или

- облучения непрерывным CO<sub>2</sub>-лазером с последующей традиционной термообработкой (режим 4, CO<sub>2</sub> + Т).

Во всех режимах обработки параметры облучения CO<sub>2</sub>-лазером были одинаковы: плотность мощности  $q \approx 3,0 \times 10^5$  Вт/м<sup>2</sup>, время предварительного нагрева приблизительно 20–40 с,

длительность облучения составляла 60–240 с. При нагреве с предварительным подогревом до  $T_0 = 400$  °С измеренное значение температуры, при котором начинаются процессы кристаллизации, на поверхности пятна облучения диаметром 5 мм составило  $T_{cr} = 950–1150$  °С. Оценка температуры плавления проводилась по известным плотности мощности  $q$  и длительности воздействия  $\tau$  с использованием формулы [12]

$$T = \left(2/\sqrt{\pi}\right)q(1-R)\sqrt{a\tau}/k + T_0, \quad (1)$$

где  $a$  и  $k$  – коэффициенты температуропроводности и теплопроводности, для ФС-1  $a = 5 \times 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с,  $k = 1,45$  Вт/(м К);  $R$  – отражательная способность. Вычисленное значение 1200 °С хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

Режим лазерной аморфизации был реализован также при облучении непрерывным CO<sub>2</sub>-лазером. Измеренная температура начала процесса аморфизации  $T_{am} = 1200–1300$  °С, а пороговая плотность мощности  $q \approx 1,0 \times 10^7$  Вт/м<sup>2</sup>.

### Обсуждение результатов лазерной кристаллизации

#### Обратимость фазово-структурной модификации ФС-1

В наших экспериментах полированные образцы ФС-1 облучались He–Cd-лазером ( $\lambda = 325$  нм),

после чего образцы были подвергнуты температурной обработке при 400 и 600 °С последовательно в течение 2 и 12 ч. Спектры поглощения исходного стекла после УФ воздействия и термообработки представлены на рис. 2. Подобное воздействие приводит к окрашиванию в желтый цвет (эффект формирования коллоидных кластеров серебра) и сильному рассеянию света в материале (эффект кристаллической фазы). Общий вид стеклокерамики ФС-1 до и после фототермоиндуцированной обработки показан также на рис. 2.

Следующим этапом наших исследований было осуществление аморфизации ФС-1 с использованием ИК излучения CO<sub>2</sub>-лазера. После такого облучения желтая окраска и сильное рассеяние исчезают. Область воздействия становится прозрачной (рис. 2б). Другими словами, ИК лазерно-индуцированная обработка приводит к превращению стеклокерамики в исходное стекло. Кривая 4 на рис. 2а соответствует спектру поглощения после ИК облучения. Можно увидеть, что полоса поглощения коллоидного серебра ( $\lambda = 420$  нм) [13] полностью исчезает и вновь появляется полоса поглощения Ce<sup>3+</sup> ( $\lambda = 314,5$  нм) [14]. Таким образом, вторично аморфизованное стекло сохраняет фоточувствительные свойства. Спектр вторичного стекла (4) очень близок к спектру исходного (1). Такое превращение можно назвать обратной структурной модификацией, так как исходное стекло переходит в поликристаллическое состояние (стеклокерамику), а затем стеклокерамика – во вторичное стекло со спектральными характеристиками, близкими

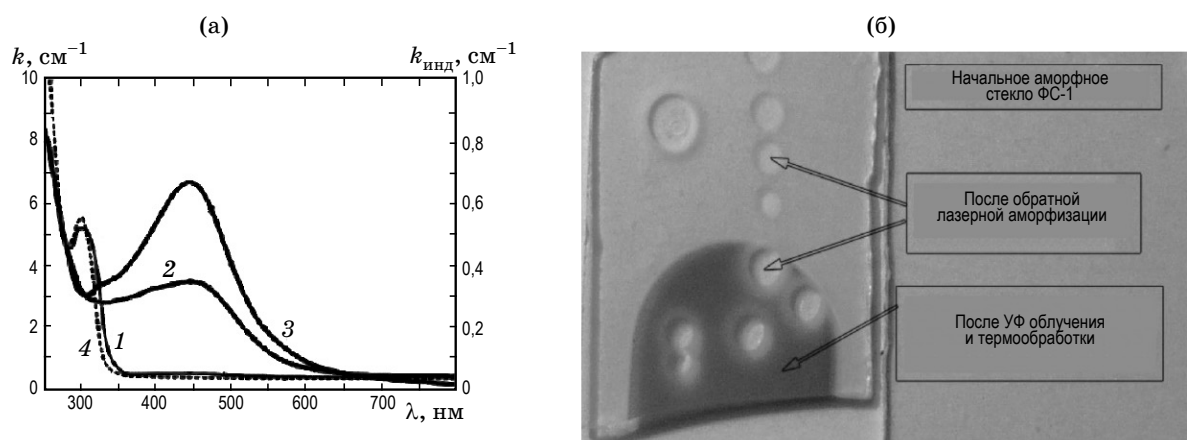
к исходным, и такие превращения могут быть многократными.

В случае фототермоиндуцированной кристаллизации (УФ + Т) данный механизм хорошо известен [15] и основывается на фотохимической реакции ионизации ионов цезия УФ излучением с генерацией свободных электронов, восстановлением атомов серебра из окисла и последующим образованием центров кристаллизации, на которых происходит термический рост кристаллической фазы (кластерная кристаллизация).

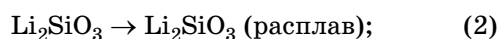
Для одноэтапной ИК лазерной кристаллизации, по-видимому, имеет место следующий механизм. Вследствие фундаментального поглощения на колебательно-вращательных переходах кремний-кислородных связей, происходит неравновесное, нестационарное и неомогенное нагревание среды, приводящее к росту решеточной температуры. Возникают поля температуры с сильным термическим градиентом (порядка 500 К/с), которые вызывают неравновесную кристаллизацию (с ограниченными диффузией и дрейфом ионов) на флуктуациях плотности. Микроструктура возникающих кристаллов сильно зависит от времени и темпов нагрева – охлаждения согласно ЖДВК (жидкость – деформированный вакансиями кристалл) гипотезе [16].

В свою очередь, механизм обратной аморфизации, предположительно, должен быть результатом следующих явлений:

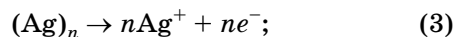
1) расплавления микрокристаллов Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> с разрывом и освобождением связей дальнего порядка в расплаве



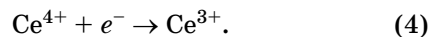
**Рис. 2.** а – спектр поглощения исходного (1), вторично аморфизованного (4) стекла; индуцированный спектр после УФ воздействия и первого этапа термообработки при 400 °С (2) и после второго этапа термообработки при 600 °С (3), где  $k$  – коэффициент поглощения,  $k_{\text{инд}}$  – коэффициент индуцированного поглощения; б – внешний вид стеклокерамики ФС-1 до и после лазерной кристаллизации и вторичной аморфизации.



2) растворения кластеров серебра в расплаве с разрывом одной слабой внешней связи (освобождением валентных электронов)



3) захвата освободившихся электронов ионами  $\text{Ce}^{4+}$  с частичным их восстановлением



Одинаковые спектры поглощения (рис. 2а) и общий вид (рис. 2б) являются экспериментальным подтверждением механизма, описанного выше: спектр обратно аморфизованного стекла (4 рис. 2а,) свидетельствует о воссоздании первоначальной структуры ФС-1 с восстановлением фоточувствительности к УФ излучению с пиком поглощения на  $\lambda = 313$  нм вследствие регенерации ионов  $\text{Ce}^{3+}$ .

### Изменение свойств материала после лазерного облучения

#### Оптическая прозрачность.

Радикальные изменения в оптической прозрачности материала можно наблюдать невооруженным глазом в виде одновременного (с облучением материала лазерным пучком) возникновения непрозрачного участка в прозрачном материале. Оптическая плотность

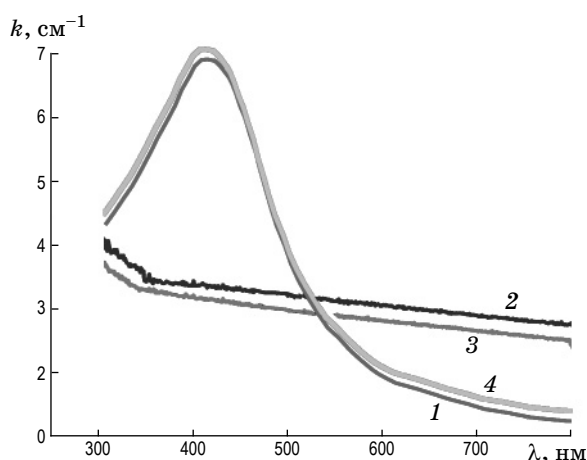


Рис. 3. Спектры поглощения материала после кристаллизации, полученные для различных режимов обработки: 1 – УФ воздействие и термообработка (УФ + Т), 2 – облучение  $\text{CO}_2$ -лазером ( $\text{CO}_2$ ), 3 – УФ воздействие и облучение  $\text{CO}_2$ -лазером (УФ +  $\text{CO}_2$ ), 4 – облучение  $\text{CO}_2$ -лазером и термообработка ( $\text{CO}_2$  + Т).

исходного стекла ФС-1, а также спектры поглощения областей, кристаллизованных по различным протоколам, показаны на рис. 3. Как и ожидалось, характеристики поглощения материала изменились после облучения лазерным пучком.

Результатом эффекта фототермической кристаллизации является уменьшение удельных объемов материала в облученной зоне, при этом размер сжатия (усадки) достигает 8–9 мкм. Наблюдается также обратный эффект – локальное увеличение объема вещества – при осуществлении лазерной аморфизации стеклокерамики. Разность в удельных объемах аморфной и кристаллической фаз может быть использована для формирования линзоподобных структур на поверхности материала [17], геометрическими параметрами которых можно управлять, меняя энергетическую дозу облучения (мощность лазерного излучения и время облучения [18]), размер светового пятна, толщину образца и т. д.

#### Химическая стойкость.

Структурная модификация влечет за собой изменение не только оптических, но также и химических свойств материала. Нами было изучено влияние кристаллизации материала на скорость химического травления.

Результаты измерений глубины травления в зависимости от времени (скорости травления) для образцов, кристаллизованных по различным протоколам, представлены в таблице.

Скорость травления для поликристаллического материала выше, чем для исходного (до 10 раз). Эти различия дают новые возможности формирования различных рельефов поверхности, микрожидкостных устройств или управления временем травления материала лазерным излучением (что может быть важно в микроэлектронике).

#### Механические свойства.

В результате формирования новой структуры механические свойства стеклокерамики

Скорости травления различных кристаллических фаз

Протокол обработки	УФ + Т	УФ + $\text{CO}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}_2$ + Т
Ср. знач. скорости травления, $dh/dt$ , мкм/мин	$8,1 \pm 0,8$	$0,7 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,3$	$9,3 \pm 0,8$

Примечание. Исх. материал ФС-1,  $dh/dt = 0,8 \pm 0,2$  мкм/мин.

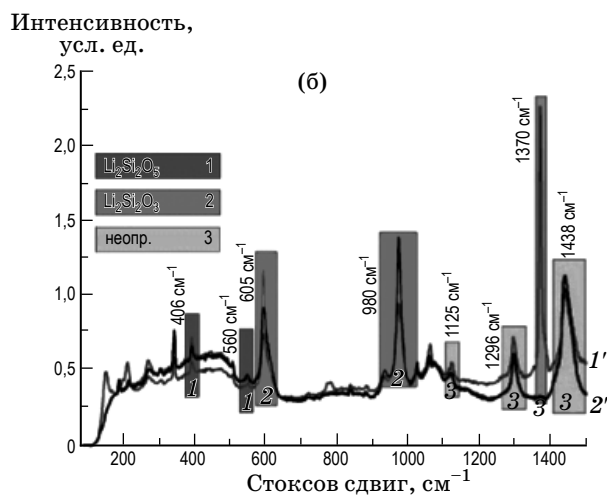
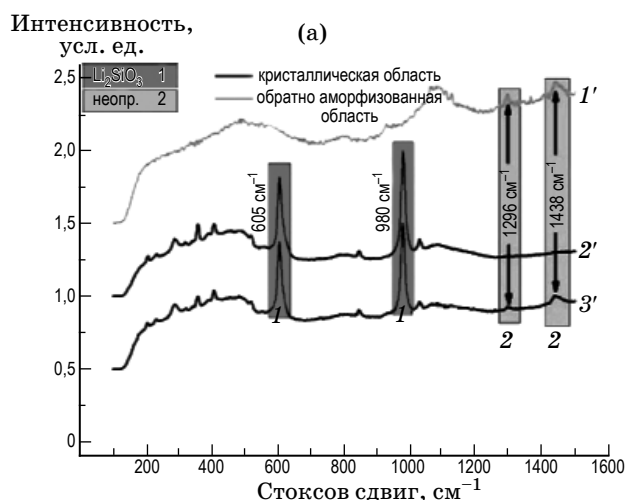
после лазерной кристаллизации также меняются. Значение микротвердости по Виккерсу модифицированного по протоколу ( $\text{CO}_2 + \text{T}$ ) материала (кристаллической фазы) находится в пределах  $462,5 \pm 36,8$  кг с/мм<sup>2</sup>, тогда как соответствующее значение для исходного материала составляет  $492,4 \pm 14,8$  кг с/мм<sup>2</sup>. Следует сказать, что данный результат зависит от многих факторов: истинной прочности исходных фаз, степени дисперсности и кристалличности и от того, в какой конкретно точке области модификации материала проводятся измерения.

*Идентификация полученных кристаллических фаз.*

Спектры КР-образцов, кристаллизованных по протоколам ( $\text{УФ} + \text{T}$ ) и ( $\text{CO}_2$ ) представлены на рис. 4. Спектры были получены в геометрии обратного рассеяния на спектрометре микро-КР “in-Via Renishaw”, оборудованном охлаждаемой до  $-70$  °С многоканальной ПЗС-камерой. В качестве источника возбуждения спектров использовался ионный аргоновый лазер с длиной волны 514,5 нм. Свет фокусировался на образец с помощью объектива  $50\times$  Leica с числовой апертурой  $\text{NA} = 0,78$ , при этом диаметр фокусного пятна на поверхности образцов составлял порядка 2 мкм.

Результаты, полученные для двух различных точек на поверхности одного образца, свидетельствуют о том, что возникающая кристаллическая фаза МСЛ является идентичной для обоих представленных протоколов обработки. В случае отсутствия этапа термообработки в печи к ней также добавляется кристаллическая фаза дисиликата лития (ДСЛ). В спектрах видны сильные пики, центрированные на  $605$  см<sup>-1</sup> и  $980$  см<sup>-1</sup>, принадлежащие МСЛ ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ). Пики на  $406$  см<sup>-1</sup>,  $560$  см<sup>-1</sup> и  $1125$  см<sup>-1</sup> принадлежат ДСЛ ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ). Также видны пики соединения (идентифицировать которое не удалось), имеющего максимумы на  $1296$ ,  $1370$  и  $1438$  см<sup>-1</sup>.

Согласно результатам РД, образующаяся кристаллическая фаза во всех случаях идентифицирована как МСЛ. Отсутствие пиков, соответствующих ДСЛ на рентгенограмме, по-видимому, свидетельствует о малом количестве данной кристаллической фазы. Размеры образующихся кристаллитов, рассчитанные по формуле Дебая–Шеррера, для протоколов ( $\text{УФ} + \text{CO}_2$ ) и ( $\text{CO}_2 + \text{T}$ ) составляют  $358 \pm 5$  и  $316 \pm 6$  Å соответственно, тогда как для ( $\text{УФ} + \text{T}$ ) эта величина равна  $278 \pm 6$  Å.



**Рис. 4.** Спектры КР для образцов стекла ФС-1. а – кристаллизованных по протоколу ( $\text{УФ} + \text{T}$ ): 1' – спектр вторично аморфизованного материала, 2' и 3' – спектры, соответствующие двум различным точкам на поверхности образца; б – кристаллизованных по протоколу ( $\text{CO}_2$ ): 1' и 2' – спектры, соответствующие двум различным точкам на поверхности образца.

Полученные результаты дают возможность предположить, что применение различных режимов обработки приводит к возникновению двух различных видов структур. Спектры поглощения, приведенные на рис. 3, могут быть разделены на 2 группы: первая – 1 ( $\text{УФ} + \text{T}$ ) и 4 ( $\text{CO}_2 + \text{T}$ ) протоколы, вторая – 2 ( $\text{CO}_2 + \text{УФ}$ ) и 3 ( $\text{CO}_2$ ) протоколы. Такое же разделение можно провести на основе данных о скоростях травления из таблицы – скорости травления структур, полученных при продолжительном (многочасовом) тепловом воздействии после  $\text{УФ}$  ( $\text{УФ} + \text{T}$ ) или ИК ( $\text{CO}_2 + \text{T}$ ) облучения,

в 10 раз выше скорости травления исходного материала. В то же время вторая группа структур, получение которых основывается на коротком по времени облучении  $\text{CO}_2$ -лазером с ( $\text{УФ} + \text{CO}_2$ ) и без ( $\text{CO}_2$ ) предварительного  $\text{УФ}$  воздействия, показывает четырехкратное увеличение скоростей травления. На основе этих результатов может быть сделан вывод, что разные условия обработки ведут к возникновению достаточно стабильных, но отличных друг от друга типов структур.

Как известно, процесс кристаллизации состоит из двух этапов: возникновение центров нуклеации и рост кристаллической фазы. Можно заметить, что различие между полученными кристаллическими структурами соответствует разнице в способе тепловой обработки. При продолжительной тепловой обработке, следующей за  $\text{УФ}$  или ИК облучением, возникают одинаковые типы кристаллических структур. Интересно заметить, что способ создания центров кристаллизации в данном случае не имеет значения – фотоиндуцированное возникновение при  $\text{УФ}$  облучении или спонтанное при локальном нагреве излучением  $\text{CO}_2$ -лазера.

Обратная ситуация наблюдается, когда вместо равновесной тепловой обработки применяется короткое, нестационарное и неравновесное воздействие  $\text{CO}_2$ -лазера. Такое воздействие приводит к образованию других структур, отличающихся как внешне, так и своими спектрами поглощения и скоростями травления, но в то же время подобных друг другу, несмотря на то что одна из них создается путем  $\text{УФ}$  воздействия с последующим ИК облучением, а другая – только ИК облучением, и обе без термообработки в печи.

Эта разница между двумя типами структур может быть более понятна при рассмотрении второго этапа кристаллизации – роста кристаллической фазы, включающего в себя диффузию к центрам нуклеации из окружающего материала. В случае длительного изотермического нагревания в печи все необходимые ионы приходят к центрам нуклеации без каких-либо ограничений до возникновения равновесной при данной температуре кристаллической фазы (в нашем случае, это МСЛ). В случае кратковременного  $\text{CO}_2$ -лазерного действия процесс нагрева является динамическим и происходит за очень короткое (относительно нагрева в печи) время. Значение длины диффузии  $l_{\text{диф}} = \sqrt{d\tau}$  очень мало. Для стекла с коэффициентом диффу-

зии  $d \approx 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$  и  $\tau = 1 \text{ с}$  она составляет  $l_{\text{диф}} \approx 10^{-7} \text{ м} < 1 \text{ мкм}$ . Поэтому, в соответствии с правилом Оствальда, в случае кратковременного нестационарного лазерного нагрева образуются промежуточные метастабильные кристаллические фазы [19], отличные от равновесных, но с высокой степенью повторяемости при  $\text{CO}_2$ -лазерном воздействии. В наших исследованиях им соответствует смесь МСЛ и ДСЛ.

Согласно данным спектроскопии КР, а также РД, образующаяся кристаллическая фаза также соответствует МСЛ для образцов, полученных при термообработке в печи. При этом согласно данным КР в образцах, обработка которых осуществлялась без продолжительного по времени теплового воздействия, наряду с МСЛ присутствует ДСЛ.

### Результаты вторичной аморфизации и их обсуждение

Спектры поглощения вторично аморфизованной зоны приведены на рис. 5. Сравнение спектра аморфизованной области и спектра исходного вещества позволяет установить, что после аморфизации образец в значительной степени восстанавливает свои спектральные свойства. Кроме того, скорости травления обратно аморфизованной фазы находятся в диапазоне от  $0,6 \pm 0,1$  до  $1,2 \pm 0,2 \text{ мкм}/\text{мин}$ , что также свидетельствует о возвращении к исходному состоянию материала.

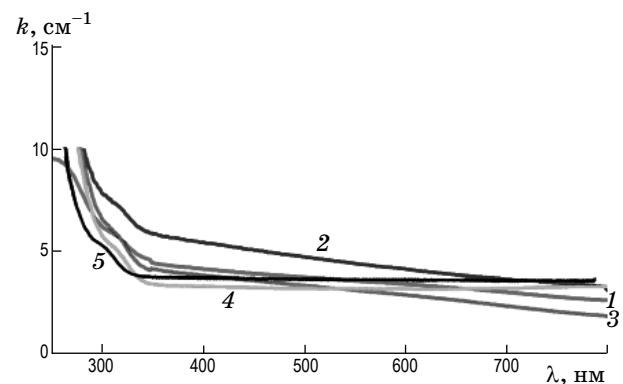
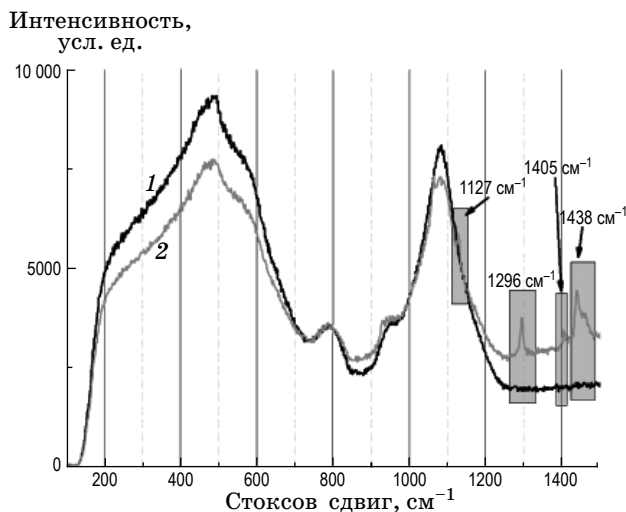


Рис. 5. Спектры поглощения вторично аморфизованных излучением  $\text{CO}_2$ -лазера образцов стекла ФС-1, соответствующие различным протоколам кристаллизации, и исходного стекла. 1 –  $\text{УФ}$  воздействие и термообработка ( $\text{УФ} + \text{T}$ ), 2 – облучение  $\text{CO}_2$ -лазером ( $\text{CO}_2$ ), 3 –  $\text{УФ}$  воздействие и облучение  $\text{CO}_2$ -лазером ( $\text{УФ} + \text{CO}_2$ ), 4 – облучение  $\text{CO}_2$ -лазером и термообработка ( $\text{CO}_2 + \text{T}$ ), 5 – исходный материал (ФС-1).



**Рис. 6.** Спектры КР образца, кристаллизованного по протоколу ( $\text{CO}_2$ ) и вторично аморфизованного: 1 – исходное стекло, 2 – вторично аморфизованное стекло.

Очевидно, что с помощью лазерного облучения можно управлять оптическими свойствами стеклокерамического материала в ближнем ИК и видимом диапазонах.

Спектр КР, показанный на рис. 6, получен от образца, кристаллизованного по протоколу ( $\text{CO}_2$ ). Учитывая результаты по обратной аморфизации, представленные на рис. 4, по-видимому, можно говорить о том, что центры кристаллизации серебра имеют разную природу у образцов, не подвергавшихся предварительному УФ воздействию, и тех, которые подверглись УФ облучению. В первом случае процесс образования этой области носит чисто термофизический характер, в то время как в образцах, предварительно облученных УФ излучением, идет формирование центров “традиционной” кристаллизации серебра, а сам процесс имеет фотохимическую природу. Следует отметить, что в спектре КР образца, кристаллизованного по протоколу ( $\text{CO}_2$ ) и вторично аморфизованного, присутствуют в том числе полосы неидентифицированного соединения, которые возникают при обработке по протоколу ( $\text{CO}_2$ ) и не исчезают во вторично аморфизованном стекле. Данный вопрос нуждается в дополнительном исследовании.

Спектры поглощения и внешний вид вторично облученных аморфизованных областей можно считать экспериментальным подтверждением вышеизложенной гипотезы.

Таким образом все полученные кристаллические структуры являются в высокой степени обратимыми, т. е. могут быть переведены в аморфное состояние, практически неотличимое от исходного стекла.

## Выводы

1. Обоснована и экспериментально подтверждена возможность локальной кристаллизации фоточувствительного литиево-алюмосиликатного стекла (фотоситалла) ФС-1 ИК излучением  $\text{CO}_2$ -лазера с длиной волны 10,6 мкм. Воздействие ИК излучения приводит к образованию центров кристаллизации на основе флуктуаций плотности с последующим ростом кристаллов при ограниченных диффузии и дрейфе ионов, вызывая “замораживание” того или иного метастабильного состояния расплава исходного материала вследствие высоких скоростей нагрева–охлаждения.

2. Показана возможность обратной аморфизации, образующейся при лазерной локальной кристаллизации структуры. Последовательность этапов аморфизации при лазерном нагревании: разупорядочивание, плавление поликристаллов, диссоциация молекул серебра с отделением валентных электронов и их последующий захват ионами  $\text{Se}^{4+}$ , формирование аморфной фазы стекла.

3. Реализованы неоднократные реверсивные изменения структуры ФС-1 – фазово-структурные переходы типа Кристаллизация–аморфизация–кристаллизация и аморфизация–кристаллизация–аморфизация.

4. Излучение  $\text{CO}_2$ -лазера с длиной волны 10,6 мкм может быть использовано в качестве термического зонда, выявляющего в полном соответствии с правилом Оствальда метастабильные фазы благодаря “лазерным” условиям воздействия – кратковременному и нестационарному нагреву.

5. Лазер с другой длиной волны при достаточной степени поглощения его излучения, по-видимому, также может быть использован для модификации структуры стеклокерамик, что в случае прозрачности исходной среды дает возможность объемной модификации структуры.

Авторы благодарны Е.Б. Яковлеву и Н.В. Никонорову за полезные обсуждения, А.Н. Рачинской – за участие в проведении ряда экспериментов, В. Ермакову – за помощь



в исследовании и анализе образцов методами спектроскопии КР, А.И. Игнатьеву и Р. Нурыеву – за помощь в РД-исследованиях образующихся кристаллических фаз.

Работа выполнена при поддержке Грантов РФФИ 10-02-00208-а и Ведущей научной школы РФ НШ-619.2012.2 и Государственных контрактов № 11.519.11.4017 и № 16.740.11.0588.

\* \* \* \* \*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вейко В.П., Киеу К.К. Лазерная аморфизация стеклокерамик: основные закономерности и новые возможности изготовления микрооптических элементов // Квант. электр. 2006. Т. 36. № 11. С. 1–7.
2. Вейко В.П., Яковлев Е.Б., Шахно Е.А. Физические механизмы быстрой структурной модификации стеклокерамики при воздействии излучения CO<sub>2</sub>-лазера // Квант. электр. 2009. Т. 39. № 2. С. 185–190.
3. Gattas R.R., Mazur F. Femtosecond laser micromachining in transparent materials // Nature Photonics. 2008. V. 2. P. 219–225.
4. Cheng Y., Sugioka K., Midorikawa K. Microfabrication of 3D hollow structures embedded in glass by femtosecond laser for Lab-on-a-chip applications // Appl. Surface Science. 2005. V. 248. P. 172–176.
5. Dietrich T.R., Freitag A., Scholz R. Production and characteristics of microreactors made from glass // Chem. Eng. Technol. 2005. V. 28. № 4. P. 1–7.
6. Fissette B., Busque F., Degorce J-Y., Meunier M. Three-dimensional crystallization inside photosensitive glasses by focused femtosecond laser // Appl. Phys. Letters. 2006. V. 88. P. 091104-1–3.
7. Livingston F.E., Helvajian H. Photophysical processes that lead to ablation-free microfabrication in glass-ceramic materials // 3D laser microfabrication. Principles and Applications / Ed. by Misawa H., Juodkazis S. Weinheim: WILEY-VCH, 2006. P. 287–339.
8. Cheng Y., Sugioka K., Midorikawa K. 3D integration of microoptics and microfluidics in glass using femtosecond laser direct writing // Proc. SPIE. 2004. V. 5662. P. 209–214.
9. Skiba P.A., Volkov V.P., Predko K.G., Veiko V.P. Laser-stimulated local change of glass-ceramic optical properties // Opt. Eng. 1994. V. 33. № 11. P. 3572–3577.
10. Вейко В.П., Костюк Г.К., Никоноров Н.В., Яковлев Е.Б. Структурно-фазовая модификация стеклокерамических материалов под действием излучения CO<sub>2</sub>-лазера // Изв. РАН. Сер. Физическая. 2008. Т. 72. № 2. С. 184–188.
11. Вейко В.П., Костюк Г.К., Никоноров Н.В., Рачинская А.Н. Лазерная модификация структуры фоточувствительной стеклокерамики // Изв. вузов. Приборостроение. 2006. Т. 49. № 9. С. 5–9.
12. Metev S.M., Veiko V.P. Laser-assisted microtechnology. Heidelberg: Springer, 1998. 270 с.
13. Kreibig U. Small Silver Particles in Photosensitive Glass: Their Nucleation and Growth // Appl. Phys. 1976. V. 10. P. 255–264.
14. Stroud J.S. Photoionization of Ce<sup>3+</sup> in Glass // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 844–850.
15. Livingston F.E., Adams P.M., Helvajian H. Active photo-physical processes in the pulsed UV nanosecond laser exposure of photostructurable glass ceramic materials // Proc. SPIE. 2004. V. 5662. P. 44–50.
16. Яковлев Е.Б. Особенности поведения стекол и стеклообразных материалов при быстром нагревании. СПб: СПб ГУ ИТМО. 2004. 88 с.
17. Veiko V.P., Predko K.G., Volkov V.P., Skiba P.A. Laser formation of micro-optical elements based on glass-ceramics materials // Proc. SPIE. 1992. V. 1751. P. 361–369.
18. Murotani H., Wakaki M., Kawabata S., Nakamoto K. Fabrication of microlens using CO<sub>2</sub> laser and characterization of formation process // Proc. SPIE. 2004. V. 5525. P. 226–233.
19. Бережной А.И. Ситаллы и фотоситаллы. М.: Машиностроение, 1981. 463 с.