УДК 544.23.022

ФОРМИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ СТРУКТУР В ОБЪЁМЕ ФОСФАТНЫХ СТЁКОЛ ЗА СЧЁТ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИФФУЗИИ, ВЫЗВАННОЙ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2015 г.
А. А. Маньшина[*], канд. физ.-мат. наук; **А. В. Поволоцкий**[*], канд. физ.-мат. наук; **И. А. Соколов**[**,***], доктор хим. наук; **М. В. Курушкин**[**]

[*]Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
[**]Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург
[***]АтомТяжМаш, Санкт-Петербург

E-mail: manshina@chem.spbu.ru, apov@inbox.ru, iasokolovspb@mail.ru

Исследованы физико-химические свойства (плотность, микротвёрдость, термические эффекты, электрическая проводимость, рассчитаны объёмы флуктуационных микропустот, проведены спектральные исследования) фосфатных и ниобийфосфатных стёкол, содержащих оксиды лития, натрия и калия. Показано, что при эквивалентном замещении одного щелочного оксида другим происходит нелинейное изменение электрических параметров, в то время как все остальные параметры изменяются линейно. Сканирование фемтосекундным лазером в объёме литиевого (натриевого) ниобийфосфатного стекла приводит к получению высококонтрастных оптических элементов за счёт диффузии ионов лития (натрия) от центра фокуса к краям и встречному перемещению ниобия от краёв к центру.

Ключевые слова: *ниобийсодержащие фосфатные стёкла, физико-химические свойства, термическая диффузия лития, сканирование фемтосекундным лазером, высококонтрастные оптические элементы.*

Коды OCIS: 160.2750, 130.27550

Поступила в редакцию 14.07.2014

В настоящее время методики, основанные на применении различных лазеров, являются основой современных технологий при создании новых материалов и функциональных элементов для большого количества приборов и систем, которые используются при решении задач контроля окружающей среды, в телекоммуникационных, медицинских, военных и иных целях. Примером таких технологий является “лазерная запись”, основанная на локальном изменении химической структуры оптического материала под воздействием лазерного излучения. В результате индуцированной лазером реорганизации химической структуры локально изменяются оптические параметры вещества (показатель преломления, коэффициент поглощения, в ряде случаев происходит изменение положения края оптического поглощения). Лазерно-индуцированное изменение коэффициента поглощения, как правило, используется при создании систем оптической памяти; лазерно-индуцированное изменение показателя преломления – для создания функциональных фазовых оптических элементов (волноводов, волоконных лазеров и усилителей, объёмных и брэгговских решёток, объёмных фазовых линз, фотонных кристаллов и др.).

Для лазерной записи в последнее время находит применение фемтосекундное лазерное излучение, которое позволяет индуцировать структурные изменения вещества за счёт нелинейных процессов, развивающихся вследствие высоких пиковых интенсивностей лазерного излучения и сверхкоротких импульсов, в результате чего преодолевается дифракционный предел и заметно изменяются оптические свойства материалов в микро- и даже наноразмерных областях (вплоть до 200–250 нм) [1–3]. Кроме этого, другой важной особенностью использования ультракороткого лазерного излучения является возможность создания функциональных элементов с объёмной архитектурой за счёт трёхмерного перемещения образца относительно фокуса лазерного пучка.

Следует отметить, что функциональные свойства таких оптических элементов определяются значением индуцированного изменения показателя преломления. Анализ современной литературы показывает, что в результате воздействия лазерного излучения может быть получено относительное изменение показателя преломления оптических материалов в пределах 10^{-4}–10^{-3}. Скорее всего, такое изменение связано с реорганизацией химической структуры – появлением различного рода дефектных связей, механических напряжений и др. Бесконечное увеличение дозы лазерного воздействия (мощности и времени облучения) не позволяет достигать большего изменения показателя преломления из-за разрушения материала, происходящего вследствие оптического пробоя. Таким образом, поиск способов повышения эффективности создаваемых оптических элементов за счёт формирования большего контраста показателя преломления является актуальной научно-технической задачей.

Для решения этой проблемы предлагается подход, основанный на локальном изменении химического состава стеклообразного материала под воздействием ультракороткого лазерного излучения. Такое изменение химического состава может быть получено за счёт лазерно-индуцированной термической диффузии ионов (или атомов) элементов I группы Периодической системы, как известно, обладающих максимальной подвижностью в стёклах различных систем.

В настоящей работе в качестве объектов исследования, направленного на создание высококонтрастных оптических элементов, использованы щелочные фосфатные стёкла, содержащие ниобий. Эти стёкла обладают достаточно высокой химической устойчивостью, синтезируются при относительно невысоких температурах (1100–1300 °C), время выдержки при максимальной температуре, необходимое для осветления расплава, не превышает 2–3 ч, стёкла различных варок демонстрируют удовлетворительную воспроизводимость физико-химических свойств. Оксид ниобия в исходную фосфатную матрицу вводится для увеличения показателя преломления и повышения химической устойчивости; введение же достаточно большого количества (до 25 мол %) ионов щелочных металлов (Li^+, Na^+ и K^+) обеспечивает относительно высокие миграционные характеристики полученных стёкол.

Методика эксперимента

В ходе настоящей работы были синтезированы простые фосфатные стёкла составов $0{,}5(Li_2O\text{-}Na_2O)\text{-}0{,}5P_2O_5$, $0{,}5(Li_2O\text{-}K_2O)\text{-}0{,}5P_2O_5$, а также стёкла, содержащие ниобий, составов $0{,}5(Li_2O\text{-}Na_2O)\text{-}0{,}4P_2O_5\text{-}0{,}1Nb_2O_5$ и $0{,}5(Li_2O\text{-}K_2O)\text{-}0{,}4P_2O_5\text{-}0{,}1Nb_2O_5$.

Синтез проводился с использованием карбонатов соответствующих щелочных металлов (квалификации “чда”), оксида ниобия (V) (“осч”) и либо кислых фосфатов аммония ($NH_4H_2PO_4$ или $(NH_4)_2HPO_4$, “хч”), либо ортофосфорной кислоты H_3PO_4 (87,1%, плотность d = 1,713 г/см^3, “осч”). Компоненты шихты (из расчёта 50–80 г готового стекла) взвешивались на электронных весах марки ВЛ-12 (с точностью до 0,1 г) и, если речь идёт о твёрдых веществах, тщательно растирались в агатовой ступке. (Применение в данном случае шаровой мельницы малоэффективно, так как компоненты шихты достаточно быстро образуют сплошную твёрдую корку на стенках барабана и дальнейшее их измельчение и перемешивание фактически прекращается.)

В случае использования H_3PO_4 компоненты шихты малыми порциями смешивались в стеклянном стакане и после прекращения достаточно бурного выделения газа состав упаривался до твёрдого состояния в сушильном шкафу при температуре 90–100 °C. Синтез проводился в кварцевых (в некоторых случаях в алундовых) тиглях.

Шихта последовательно выдерживалась в муфельной печи при температуре 500–550 °C в течение 2–3 ч (для удаления аммиака в случае синтеза из солей аммония, углекислого газа и примесной воды), после чего температура поднималась до 800–850 °C, при которой расплав выдерживался еще 1,5–2 ч (для полного удаления оставшихся газов), а затем температура повышалась до 1000–1100 °C на 1,5–2,5 ч до полного осветления расплава.

Стёкла в режиме закалки на воздухе отливались на стальную пластину, нагретую до температур 280–300 °C в зависимости от их состава. Затем образцы (в виде таблеток диаметром 10–30 и толщиной 3–7 мм) отжигались в муфельной печи при температуре 300–350 °C в течение 2 ч и охлаждались вместе с печью до комнатной температуры. При таком режиме синтеза получались бесцветные фосфатные

стёкла и желтовато-коричневые ниобийфосфатные стёкла, содержащие литий.

Плотность образцов измерялась методом гидростатического взвешивания (с точностью до $\pm 5\times10^{-4}$ г, использовались весы ВЛР-200М) в толуоле или изопропиловом спирте, в свою очередь их плотность контролировалась по монокристаллическому германию.

Измерения микротвёрдости проводились на приборе ПМТ-3М методом вдавливания алмазной пирамидки, нагрузка на индентор составляла 100–200 г.

Измерения электрической проводимости проводились в режиме нагревания и охлаждения на плоскопараллельных образцах с графитовыми электродами и охранными кольцами для исключения поверхностной проводимости. Электрическая проводимость низкоомных образцов ($R_{\text{com}} < 10$ МОм) измерялась с использованием мостов переменного тока (Е8-2 и Е7-4). В случае более высокоомных образцов измерения проводились на постоянном токе с активными (амальгамными) электродами на тераомметре Е6-13А. Во всех случаях явления гистерезиса не выходили за пределы погрешности эксперимента.

Дифференциально-термический анализ проводился с использованием прибора Термоскан-2 в режиме нагревания (до 1000 °С) и охлаждения. В качестве эталона использовался порошкообразный оксид алюминия и стеклообразный оксид кремния.

Инфракрасные (ИК) спектры пропускания образцов регистрировались в области 400–1400 см^{-1} на ИК фурье-спектрометре ФСМ-1201.

Рентгенофазовый анализ проводился с применением рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE “BRUKER”. Использовался медный катод, излучение $K_{\alpha1}$, длина волны 1,54050 Å.

Определение состава стёкол и микрофотографии получены с помощью сканирующего электронного микроскопа *Zeiss* SUPRA 40VP, оборудованного энергодисперсионным спектрометром (рабочее давление $4{,}19\times10^{-7}$ Торр, потенциал 30,0 кВ).

Эксперименты по лазерной записи проводились с использованием Ti-сапфирового фемтосекундного лазера, длина волны 800 нм, длительность импульса 50 фс, частота следования 11 МГц, энергия импульса 75 нДж. Лазерное излучение фокусировалось с помощью микрообъектива с численной апертурой 0,55 на глубину 50–100 мкм.

Записанные под воздействием фемтосекундного лазерного излучения волноводные структуры исследовались методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (спектрометр *Senterra Dispersive Raman*, оснащённый конфокальным микроскопом). В качестве источника излучения использовался лазер с длиной волны 532 нм и мощностью менее 10 мВт. Излучение фокусировалось на поверхности исследуемого образца с помощью микрообъектива $40^{\times}$, размер пятна составлял порядка 2 мкм. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) получены при комнатной температуре в геометрии обратного отражения. Измеренные спектры нормировались на интегральную площадь.

Результаты и обсуждение

В качестве основных объектов исследования выбраны стёкла составов $0{,}5Li_2O(Na_2O,\ K_2O)$-$0{,}4P_2O_5$-$0{,}1Nb_2O_5$ и промежуточных составов, содержащие по два щелочных оксида.

Как указывалось выше, в рамках настоящей работы для отработки методики синтеза и уточнения различных методик определения физико-химических свойств, применявшихся в ходе дальнейшего исследования, получены и исследованы стеклообразные метафосфаты щелочных металлов ($LiPO_3$, $NaPO_3$ и KPO_3), а также стёкла разрезов $0{,}5(Li_2O\text{-}Na_2O)$-$0{,}5P_2O_5$ и $0{,}5(Li_2O\text{-}K_2O)$-$0{,}5P_2O_5$.

Определены плотность, микротвёрдость (методом вдавливания алмазной пирамидки), электропроводность на переменном и постоянном токе, измерены ИК спектры пропускания. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Из таблицы видно, что эквивалентное замещение одного щелочного оксида другим в составе фосфатных стёкол сопровождается линейным изменением плотности, микротвёрдости, температуры размягчения и объёмов флуктуационных микропустот. При этом на основании концентрационной зависимости перечисленных параметров можно сделать заключение о том, что стёкла литиевых составов обладают наиболее рыхлой структурой.

Что же касается электрических параметров, то следует отметить, что во всех случаях температурная зависимость электропроводности представляет прямую линию с одной энергией активации, что свидетельствует о неизменном механизме миграции во всём интервале темпе-

Таблица 1. Некоторые физико-химические свойства стёкол разрезов $0{,}5(Li_2O\text{-}Na_2O)\text{-}0{,}5P_2O_5$ и $0{,}5(Li_2O\text{-}K_2O)\text{-}0{,}5P_2O_5$

Состав	d, г/см^3	H_v, кгс/мм^2	T_g, K	V_h, см^3/моль	$-\lg\sigma$, Ом$^{-1}$см$^{-1}$ (при 25 °C)	$\lg\sigma_0$	E_σ, эВ
$0{,}5Li \cdot 0{,}5P$, ($LiPO_3$)	2,27	272±10	608	6,4±0,8	8,8	3,0	0,68
$0{,}4Li \cdot 0{,}1Na \cdot 0{,}5P$	2,32	275±10	602	6,4±0,8	13,8	3,1	1,06
$0{,}25Li \cdot 0{,}25Na \cdot 0{,}5P$	2,36	276±10	578	6,3±0,8	16,4*	3,6	1,21
$0{,}1Li \cdot 0{,}4Na \cdot 0{,}5P$	2,47	280±10	560	5,9±1,0	15,3*	2,88	1,13
$0{,}5Na \cdot 0{,}5P$, ($NaPO_3$)	2,50	280±10	555	5,3±1,0	9,1	2,5	0,69
$0{,}4Li \cdot 0{,}1K \cdot 0{,}5P$	2,31	276±10	–	–	14,3	3,1	0,96
$0{,}25Li \cdot 0{,}25K \cdot 0{,}5P$	2,33	278±10	535	6,1±0,8	16,9*	3,48	1,18
$0{,}1Li \cdot 0{,}4K \cdot 0{,}5P$	2,36	280±10	–	–	15,6*	3,4	1,03
$0{,}5K \cdot 0{,}5P$, (KPO_3)	2,38	283±10	443	5,7±1,0	8,8–9,5	2,7–2,9	0,74–0,76

Примечание. (*) помечены данные по электрической проводимости, полученные экстраполяцией от более высоких температур; $\boldsymbol{d}$ – плотность, $\boldsymbol{H_v}$ – микротвёрдость, $\boldsymbol{T_g}$ – температура размягчения, $\boldsymbol{V_h}$ – объёмы флуктуационных микропустот по [4], $\lg\sigma$ – электрическая проводимость при комнатной температуре, $\lg\sigma_0$ – предэкспоненциальный множитель, $\boldsymbol{E_\sigma}$ – энергия активации электропроводности.

ратур. Энергия активации электропроводности рассчитывалась по уравнению

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/kT),$$

где σ – удельная электропроводность, σ_0 – предэкспоненциальный множитель, E_σ – энергия активации электропроводности, k и T – константа Больцмана и температура.

Замещение же одного щелочного оксида на другой приводит к появлению экстремумов на концентрационных зависимостях удельной электропроводности и энергии активации электропроводности от состава стекла, т.е. к проявлению так называемого эффекта двух щелочей, который связан с совместной миграцией двух щелочных ионов.

В целом, полученные результаты удовлетворительно согласуются с литературными данными, что вообще-то для фосфатных стёкол (особенно для калийсодержащих) не характерно. В нашем случае также прослеживалась несколько худшая воспроизводимость физико-химических параметров (особенно термических эффектов) этих стёкол по сравнению, например, с литиевыми.

Относительно анализа ИК спектров поглощения стеклообразных фосфатов щелочных металлов, следует отметить, что согласно литературным данным [5, 6], стеклообразные метафосфаты лития (и натрия) характеризуются наличием двух полос с волновыми числами 1180 и 700 см$^{-1}$. Они были отнесены, соответственно, к валентным симметричным колебаниям $\nu_S PO_2$ и ν_SP–O–P, которые вообще характерны фосфатным стёклам. Кроме этого, у фосфатных стёкол можно выделить полосу в области 1200–1300 см$^{-1}$ (1270 см$^{-1}$ – $\nu_{as}PO_2$), которая относится к колебаниям полифосфатных группировок и характерна щелочным метафосфатам. Другие полосы в диапазоне 1080–1200 см$^{-1}$ (1100 см$^{-1}$ – $\nu_S PO_2$ и 1150 см$^{-1}$ – $\nu_{as}PO_2$) характеризуют внутренние колебания тетраэдров [PO_4], которые связаны в цепи и пирогруппы; слабая полоса 1030 см$^{-1}$, наряду с полосой 740 см$^{-1}$, указывает на присутствие в структуре стекла пирофосфатных групп $[P_2O_7]^{4-}$; полоса в области 900 см$^{-1}$ характеризует наличие в структуре стекла цепочек P–O–P, а полосу в области 780 см$^{-1}$ можно отнести к симметричным колебаниям P–O–P.

Введение оксида ниобия в состав фосфатных стёкол приводит к заметному изменению их структуры и, как следствие, изменению всех физико-химических параметров.

На рис. 1 представлены ИК спектры пропускания стеклообразного метафосфата лития и стекла $0{,}5Li_2O\text{-}0{,}4P_2O_5\text{-}0{,}1Nb_2O_5$ ($0{,}5Li{\cdot}0{,}4P{\cdot}0{,}1Nb$), полученного путём замены 10 мол % P_2O_5 на оксид ниобия (V). Видно, что усложнение структуры метафосфата лития введением 10 мол % Nb_2O_5 приводит к исчезновению полосы поглощения в области 1279 см$^{-1}$, относящейся к колебаниям P=O. Также наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения, отвечающих за группировки P–O–P и P–O$^-$, что свидетельствует об органичном встраивании Nb_2O_5 в полимерную фосфатную сетку [7].

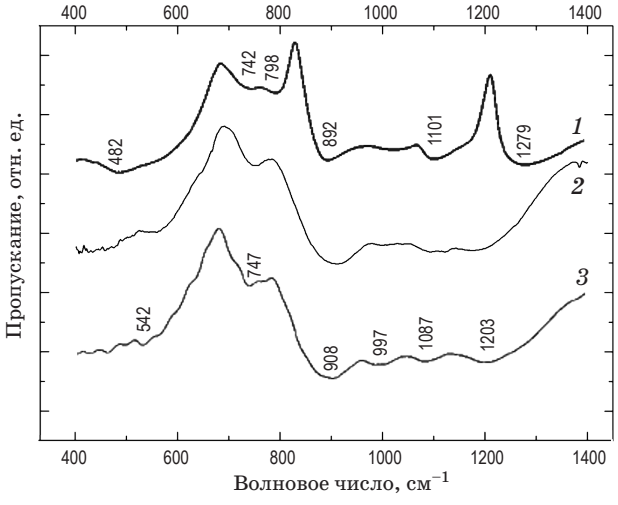

Рис. 1. ИК спектры пропускания 0,5Li·0,5P ($LiPO_3$) – *1* [7], 0,5Li·0,4P·0,1Nb – *2*, 0,5Li·0,4P·0,1Nb – *3* [7].

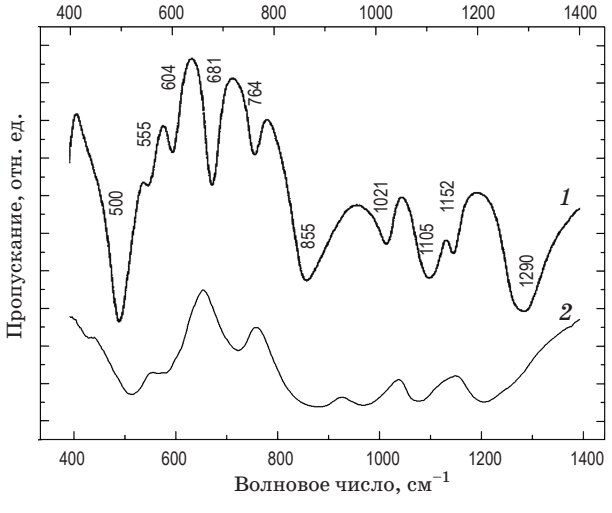

Рис. 2. ИК спектры пропускания 0,5K·0,5P (KPO_3) – *1* [7] и 0,5K·0,4P·0,1Nb – *2*.

ИК спектры пропускания стеклообразного метафосфата калия и стекла $0{,}5K_2O$-$0{,}4P_2O_5$-$0{,}1Nb_2O_5$ (0,5K·0,4P·0,1Nb), полученного введением в KPO_3 10 мол % Nb_2O_5 (за счёт уменьшения P_2O_5), представлены на рис. 2.

Видно, что появление оксида ниобия в составе фосфатной сетки приводит к исчезновению полосы поглощения в области 1150 см$^{-1}$, что, вероятно, свидетельствует о разрыве двойной связи P=O, а отсутствие полосы в области 1020 см$^{-1}$ говорит об образовании дополнительного мостикового кислорода [8]. Кроме того, уменьшается интенсивность полос, отвечающих за колебание одиночных тетраэдров [PO_4] (в области 600 см$^{-1}$), что также объясняется органичным встраиванием ниобия в фосфатные структуры.

Следует отметить, что в рамках настоящей работы не стояла задача глубокого и детального исследования структурных особенностей фосфатных стёкол, содержащих ниобий, на основе анализа ИК спектров пропускания – это дело будущего, поэтому на рис. 1 и 2 представлены исключительно качественные изменения структуры спектров.

В дополнение к спектральным исследованиям для выяснения роли ниобия в структуре фосфатных стёкол в рамках представленной работы были получены рентгенограммы частично закристаллизованных образцов стёкол $0{,}5Li_2O$-$0{,}4P_2O_5$-$0{,}1Nb_2O_5$, $0{,}5Na_2O$-$0{,}4P_2O_5$-$0{,}1Nb_2O_5$ и $0{,}5K_2O$-$0{,}4P_2O_5$-$0{,}1Nb_2O_5$, отожжённых при температуре 540 °C в течение 10 ч, а также этих же образцов, закристаллизованных путём охлаждения расплавов от температуры синтеза (около 1000 °C) до комнатной вместе с печью (около 12 ч). При этих условиях полной кристаллизации образцов достигнуть не удалось, образцы в целом остались в разной степени рентгеноаморфными (по этой причине в работе рентгенограммы не приводятся) и для однозначного определения соединений, в поле кристаллизации которых лежат стёкла указанных составов, полученных результатов недостаточно, но некоторые предварительные выводы сделать можно.

Так, в частности, на рентгенограмме литиевого образца удалось выделить следующие соединения: это в первую очередь метаниобат и пирофосфат лития (соответственно, $LiNbO_3$ и $Li_4P_2O_7$), полифосфаты ниобия $Nb_2P_4O_{15}$, $NbOPO_4$, а также следовые количества Nb_2O_5. Кристаллизация $Li_4P_2O_7$ и $Nb_2P_4O_{15}$ подтверждает преимущественную кристаллизацию сложных фосфатов при малом массовом содержании ниобия (менее 20%), что хорошо согласуется с литературными данными [9]. Присутствие $NbOPO_4$ свидетельствует в пользу встраивания ниобия в фосфатную матрицу и образования связей Nb–O–P [10, 11].

В частично закристаллизованном натриевом стекле также обнаружены сложные ниобийфосфаты ($Nb_2P_4O_{15}$, $NbOPO_4$), небольшие количества тримета- и гексаметафосфатов натрия ($Na_3P_3O_9$, $Na_6P_6O_{18}$), следовые количества метафосфата натрия $NaPO_3$ и NbO_2.

При переходе к калийным стёклам выявлена кристаллизация KPO_3, $K_3P_3O_9$ и $K_4P_2O_8$,

что также подтверждает преимущественную кристаллизацию фосфатов и в ниобийсодержащих стёклах при малом массовом содержании ниобия (менее 20%) [9]. В отличие от стёкол, содержащих литий, обнаружено присутствие следового количества кристаллической фазы NbO_2, т.е. в этой системе, также как и в натриевой, происходит частичное восстановление Nb^{5+} остаточным аммиаком в процессе синтеза. Кристаллических включений метаниобата калия в этой системе не обнаружено. В целом же, было отмечено уменьшение кристаллизационной способности при переходе от литиевых к натриевым и калиевым стёклам.

Как отмечалось выше, в большинстве случаев полученные в работе ниобийсодержащие стёкла были бесцветными, за исключением слабо окрашенных желтовато-коричневатых стёкол литиевых составов, что в первом приближении свидетельствует в пользу присутствия в их составе соединений пятивалентного ниобия. Тем не менее, в случае синтеза стёкол натриевых составов из кислых солей аммония в ряде случаев наблюдалось сероватое окрашивание, характерное оксиду ниобия (IV).

Для определения валентного состояния ниобия в стёклах составов $0{,}5Li_2O$-$0{,}4P_2O_5$-$0{,}1Nb_2O_5$, $0{,}5Na_2O$-$0{,}4P_2O_5$-$0{,}1Nb_2O_5$ и $0{,}5K_2O$-$0{,}4P_2O_5$-$0{,}1Nb_2O_5$ были получены и проанализированы несколько спектров КРС (рис. 3).

Понятно, что в зависимости от условий синтеза стёкол (в окислительной, нейтральной или восстановительной атмосфере) переходные элементы из их состава способны изменять свою степень окисления. Так в отношении ниобия

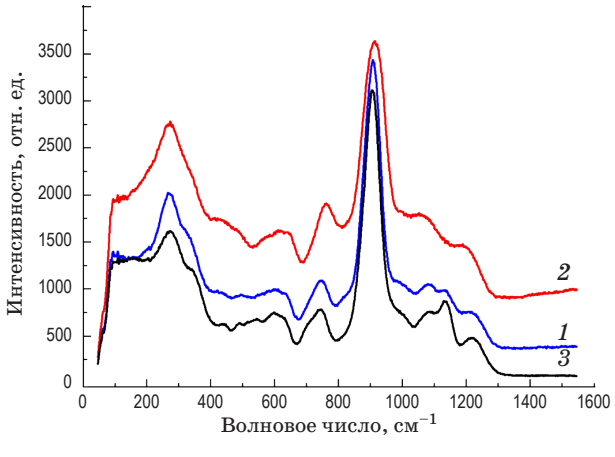

Рис. 3. Спектры КРС стёкол $0{,}5K_2O$-$0{,}4P_2O_5$-$0{,}1Nb_2O_5$ (*1*), $0{,}5Li_2O$-$0{,}4P_2O_5$-$0{,}1Nb_2O_5$ (*2*), $0{,}5Na_2O$-$0{,}4P_2O_5$-$0{,}1Nb_2O_5$ (*3*).

в структуре литиевых ниобийфосфатных стёкол на основании анализа спектров электронного парамагнитного резонанса в работе [12] высказано предположение о существовании обратимой реакции диспропорционирования типа Nb^{4+}–O–Nb^{4+} <=> Nb^{3+}–O–Nb^{5+}, в которой точка равновесия заметно смещается в сторону ниобия (IV).

В рассматриваемом в статье случае образованию соединений четырёхвалентного ниобия может способствовать аммиак (или из-за его термического разложения – водород), выделяющийся из кислых фосфатов аммония, что в первом приближении обуславливает восстановительную атмосферу синтеза.

Более того, возможен процесс и более глубокого восстановления ниобия с (V) до (III) в заметном количестве. Образцы, содержащие трёхвалентный ниобий имеют тот же цвет, что и пятивалентный – они бесцветны или желтоваты.

Согласно результатам работы [13], спектр КРС оксида ниобия (IV) содержит ряд характерных пиков соответственно при 138, 168, 328, 341, 400 и 813 см$^{-1}$ и не имеет полос в области волновых чисел около 1100 см$^{-1}$ (см. рис. 3). Таким образом, можно утверждать, что присутствие пиков, характерных для четырёхвалентного ниобия, в полученных спектрах не прослеживается, вероятно, из-за незначительного количества последнего.

Тем не менее, как уже указывалось выше, присутствие ниобия (IV) в следовых количествах в натриевых и калиевых стёклах удалось определить с помощью рентгеноструктурного анализа в частично закристаллизованных образцах. В литиевых стёклах соединения ниобия (IV) не обнаружены.

Физико-химические свойства полученных в рамках данной работы фосфатных стёкол, содержащих ниобий, представлены в табл. 2. Видно, что присутствие в их структуре оксида ниобия приводит к заметному увеличению плотности, микротвёрдости и температуры размягчения T_g, характер же изменения указанных параметров, а также параметров электропроводности, с заменой одного щелочного оксида на другой такой же, как и в чисто фосфатных стёклах.

В ряде публикаций (например, [14]) показано, что основными носителями электрического тока в фосфатных стёклах, содержащих оксиды щелочных металлов, являются преимущественно ионы щелочных металлов.

Таблица 2. Некоторые физико-химические свойства стёкол разрезов $0{,}5(Li_2O\text{-}Na_2O)\text{-}0{,}4P_2O_5\text{-}0{,}1Nb_2O_5$ и $0{,}5(Li_2O\text{-}K_2O)\text{-}0{,}5P_2O_5\text{-}0{,}1Nb_2O_5$

Состав	d, г/см^3	H_v, кгс/мм^2	T_g, K	V_h, см^3/моль	$-\lg\sigma$, Ом$^{-1}$см$^{-1}$ (при 25 °C)	$\lg\sigma_0$	E_σ, эВ
0,5Li·0,4P·0,1Nb	2,74	312 ± 10	689	10,8 ± 0,8	6,9	2,3	0,54
0,4Li·0,1Na·0,4P·0,1Nb	2,67	316 ± 10	688	10,4 ± 0,9	–	–	–
0,25Li·0,25Na·0,4P·0,1Nb	2,64	318 ± 10	683	10,4 ± 1,0	13,8	2,01	1,01
0,1Li·0,4Na·0,4P·0,1Nb	2,62	325 ± 10	678	10,2 ± 0,8	–	–	–
0,5Na·0,4P·0,1Nb	2,63	322 ± 10	672	10,0 ± 0,8	9,4	2,0	0,67
0,4Li·0,1K·0,4P·0,1Nb	2,73	314 ± 10	680	10,4 ± 1,0	8,2	3,12	0,57
0,25Li·0,25K·0,4P·0,1Nb	2,73	318 ± 10	663	10,0 ± 1,0	14,5	3,14	1,05
0,1Li·0,4K·0,4P·0,1Nb	2,71	320 ± 10	648	9,8 ± 1,0	12,9	2,08	0,87
0,5K·0,4P·0,1Nb	2,70	323 ± 10	640	9,6 ± 1,0	9,9	3,38	0,52

В этой связи для описания их миграции в стёклах (в том числе и фосфатных) возможен подход, основанный на сопоставлении объёмов мигрирующих ионов с активационными объёмами образования и миграции носителей тока (V^*) (их можно получить из данных о влиянии высокого гидростатического давления на диффузию или ионную электропроводность) и объёмами флуктуационных микропустот (V_h), которые можно определить через модули упругости или через данные по микротвёрдости, полученные методом вдавливания. Для нахождения значения активационного объёма необходимо определить зависимость миграционных параметров от температуры и высокого всестороннего сжатия (давления) – что представляет значительные экспериментальные сложности, так как требует уникального оборудования.

В ряде публикаций отмечается близость по значению активационных объёмов и объёмов флуктационных микропустот, что свидетельствует о существенной роли флуктуационного разупорядочения структуры – образования разного размера “дырок” в структуре стекла, что в свою очередь накладывает свой отпечаток, в частности, на процессы, связанные с миграцией подвижных ионов в стекле. Иными словами, сравнивая объём мигрирующего иона с активационным объёмом миграции или объёмом флуктуационных микропустот, можно сделать выводы как о механизме миграции, так и о наличии стерических затруднений при миграционных процессах.

Следует отметить, что анализ литературных данных свидетельствует о том, что в пределах стёкол одного класса молярные активационные объёмы и объёмы микропустот близки по значению, причём объёмы микропустот практически постоянны у стёкол с определённым видом щелочного иона. Так, у литиевых стёкол $V_h \approx 6{,}6 \pm 0{,}8$, у натриевых – $V_h \approx 5{,}3 \pm 0{,}7$ см^3/моль, и эти значения слабо зависят от состава стёкол.

Для расчёта минимальных объёмов флуктуационных микропустот в силикатных стёклах в публикации [4] предложено полуэмпирическое уравнение $V_h \approx 3{,}7\ kT_g/H_v$ (где H_v – микротвёрдость, полученная методом вдавливания); у фосфатных же стёкол вместо коэффициента 3,7 следует использовать коэффициент 4,5.

С учётом собственных объёмов мигрирующих в исследованных в работе стёклах щелочных ионов – лития (r = 0,60 Å, V_{Li} = 0,55 см^3/моль), натрия (r = 0,95 Å, V_{Na} = 2,16 см^3/моль) и калия (r = 1,33 Å, V_K = 5,93 см^3/моль), данных по объёмам микропустот из табл. 1 и 2, а также, поскольку у всех этих стёкол $V_h \approx V_{Me}$, можно сделать вывод, что процесс миграции указанных ионов в исследованных стёклах не сопровождается заметными стерическими затруднениями и скорее напоминает их самодиффузию в жидкостях, чем в кристаллических твёрдых телах, у которых объём активации $V^* \approx V_{Me}$. При этом в рассматриваемом случае наиболее вероятным представляется эстафетный (непрямой междоузельный) механизм миграции [15–17].

Об отсутствии заметных стерических затруднений при миграционных процессах свидетельствуют также значения предэкспоненциальных множителей (в уравнении электропроводности), близкие к теоретическим (табл. 1 и 2).

Следует также упомянуть, что рассчитанные значения объёмов флуктуационных микро-

пустот в фосфатных стёклах, содержащих ниобий, несколько превышают аналогичные параметры боратных и силикатных стёкол, что свидетельствует об их более рыхлой структуре, что в свою очередь положительно сказывается на миграционных процессах, вызванных градиентом электрического поля или температуры.

Так результатом воздействия фемтосекундного лазерного излучения в объёме оптически прозрачных сред в случае фосфатных стёкол является локальный нагрев, приводящий к миграции наиболее подвижных компонентов стекла. Результатом подобной миграции будет локальное изменение состава и структуры стекла, приводящее к изменению физико-химических свойств, в том числе изменению показателя преломления. Таким образом, в объёме фосфатных стёкол возможно создание высококонтрастных структур трёхмерной архитектуры. На рис. 4 представлена микрофотография подобных структур, созданных с помощью сканирования фемтосекундным лазерным излучением в объёме стекла состава $0{,}5Li_2O$-$0{,}4P_2O_5$-$0{,}1Nb_2O_5$.

Рис. 4. Микрофотография высококонтрастных структур в объёме стекла состава $0{,}5Li_2O$-$0{,}4P_2O_5$-$0{,}1Nb_2O_5$.

Полученные структуры исследованы на предмет концентрационных изменений компонентов стекла, протекающих при лазерном нагреве. На рис. 5 представлены микрофотография поперечного сечения одной из таких линейных структур (рис. 5а), концентрационное распределение элементов вдоль указанной на микрофотографии линии (рис. 5б) и изменение вдоль этой же линии интегральной интенсивности полосы КРС в области 760 см$^{-1}$, соответствующей колебаниям Nb –O.

Как видно из рис. 5, после воздействия фемтосекундного лазерного излучения в стекле состава $0{,}5Li_2O$-$0{,}4P_2O_5$-$0{,}1Nb_2O_5$ наблюдается заметное изменение концентрации лития и ниобия в области фокального пятна лазерного пучка при практически неизменной концентрации фосфора и кислорода. Вследствие термической диффузии центральная часть структуры обедняется высокоподвижными ионами лития, уходящими к периферии пятна, в то время как ниобий наоборот втягивается в центр, компенсируя тем самым возможный остаточный отрицательный заряд в освободившихся вакансиях лития. Полный разрыв связей ниобий–кислород в этом случае маловероятен, вероятнее всего происходит флуктуация плотности ниобий-кислородных фрагментов структуры. При этом принцип электронейтральности не нарушается. На такое поведение ниобия указывают результаты энерго-дисперсионного анализа (рис. 5б), что также подтверждается данными

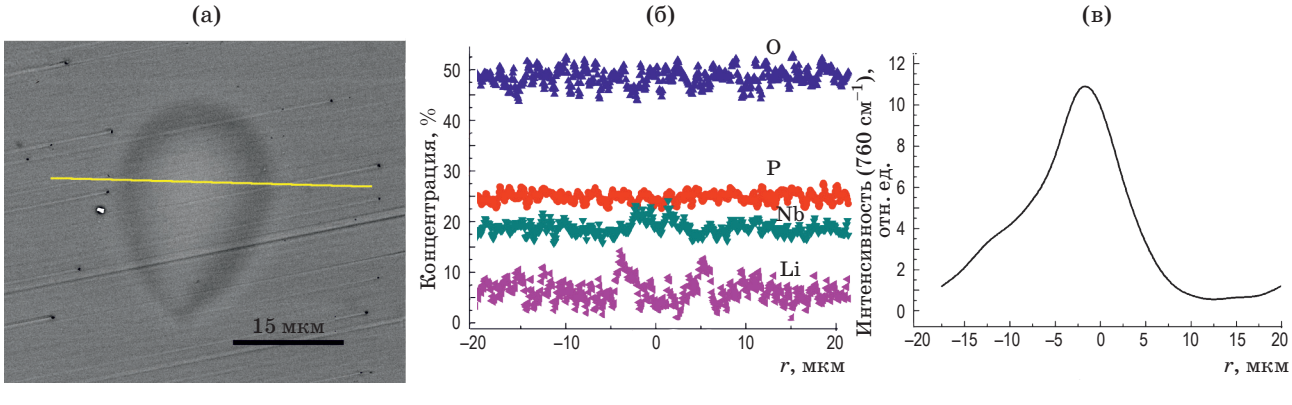

Рис. 5. Область воздействия фемтосекундного лазерного импульса в объёме стекла состава $0{,}5Li_2O$-$0{,}4P_2O_5$-$0{,}1Nb_2O_5$. Микрофотография поперечного сечения полученной линейной структуры (а), концентрационное распределение элементов вдоль указанной линии (б), интенсивность полосы КРС 760 см$^{-1}$ (в).

спектроскопии КРС (рис. 5в): видно значительное увеличение интенсивности полосы КРС в области 760 $см^{-1}$, соответствующей колебаниям Nb–O в центре фокального объёма, которое спадает к его границам.

Кроме этого, создание подобных линейных структур с помощью сканирования лазерным пучком обязательно сопровождается возникновением механических напряжений, связанных как с изменением состава, так и со структурными изменениями при мгновенном нагреве–охлаждении малой области стекла, что также будет оказывать влияние на оптические свойства этих структур.

При переходе к натриевым ниобийсодержащим стёклам следует отметить, что сканирование фемтосекундным лазером в их объёме тоже приводит к появлению линейных структур, но полученные данные пока следует считать ориентировочными и в данной работе они не приводятся. Эксперименты по лазерной записи в калийных стёклах пока не проводились.

Таким образом, продемонстрирована возможность формирования высококонтрастных структур в объёме фосфатных стёкол, связанная с лазерно-индуцированной термической миграцией элементов.

Экспериментальные исследования проведены в ресурсном центре “Оптические и лазерные методы исследования вещества” и Междисциплинарном ресурсном центре по направлению “Нанотехнологии” СПбГУ.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения № 14.576.21.0003.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. *Tong L., Gattas R.R., Maxwell I., Ashcom J.B., Mazur E.* Optical loss measurements in femtosecond laser written waveguides in glass // Opt. Commun. 2006. V. 259. P. 626–630.

2. *Cheng Ya, Sugioka K., Midorikawa K.* Microfabrication of 3D hollow structures embedded in glass by femtosecond laser for lab-on-a-chip applications // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 248. P. 172–176.

3. *Hosono H., Kawamura K., Matsuishi S., Hirano M.* Holographic writing of micro-gratings and nanostructures on amorphous SiO_2 by near infrared femtosecond pulses // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. B. 2002. V. 191. P. 89–97.

4. *Сандитов Д.С.* Оценка объема флуктуационных микропустот в силикатных стеклах // Физ. и хим. стекла. 1977. Т. 3. № 6. С. 580–584.

5. *Corbridge D.E.C.* The structural chemistry of phosphorus compounds // Topics in Phosphorus Chemistry. 1966. V. 3. P. 57–394.

6. *Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Игнатьев И.С.* Колебательные спектры сложных окислов. Силикаты и их аналоги. Л.: 1975. 295 с.

7. *de Almeida E.F., de Paiva J.A.C., Sombra A.S.B.* Infrared and complex dielectric function studies of $LiNbO_3$ in niobate glass-ceramics // Mat. Sci. 2000. № 35. P. 1555–1559.

8. *de Andrade J.S., Pinheiro A.G., Vascocelos I.F., Sasaki J.M., de Paiva J.A.C., Valente M.A., Sombra A.S.B.* Raman and infrared spectra of $KNbO_3$ in niobate ceramics // Phys. Condens. Mat. 1999. № 11. P. 4451–4460.

9. *de Araujo E.B., de Paiva J.A C., de Araujo M.A.B., Sombra A.S.B.* Structure and optical properties of lithium niobium-phosphate glasses // Phys. Stat. Sol. 1996. № 197. P. 231–240.

10. *Valente M.A., Bih L., Bih H., Graça M.P.F.* Crystallization and physical properties of alkali phosphomolybdate glasses containing niobium oxide // Phys. Stat. Sol. C. 2011. V. 8. P. 3091–3094.

11. *Mazali I.O., Barbosa L.C., Alves O.L.* Preparation and characterization of new niobophosphate glasses in the Li_2O-Nb_2O_5-CaO-P_2O_5 system // Mat. Sci. 2004. № 39. P. 1987–1995.

12. *Rakhimov R.R., Turney V.J., Jones D.E., Dobryakov S.N., Borisov Y.A.* Electron paramagnetic resonance and quantum-mechanical analysis of binuclear niobium clusters in lithium-niobium phosphate glasses // Chem. Phys. 2003. V. 118. P. 6017.

13. *Sunghun Lee, Hana Yoon, Ilsun Yoon, Bongsoo Kim.* Single crystalline NbO_2 nanowire synthesis by chemical vapor transport // Method Method. Bull. Korean Chem. Soc. 2012. V. 33. № 3. P. 839–842.

14. *Ngai K.L.* A review of critical experimental facts in electrical relaxation and ionic diffusion in ionically conducting glasses and melts // Non-Cryst. Sol. 1996. V. 203. P. 232–245.

15. *Пронкин А.А., Мурин И.В., Соколов И.А., Устинов Ю.Н.* Физико-химические свойства стекол системы Li_2O-P_2O_5 // Физ. и хим. стекла. 1997. Т. 23. № 5. С. 547–554.

16. *Пронкин А.А., Соколов И.А., Нараев В.Н., Лосева М.Н.* Электрохимическое изучение ионной проводимости литиевых алюмофторфосфатных стекол // Физ. и хим. стекла. 1996. Т. 22. № 6. С. 728–738.

17. *Соколов И.А., Ильин А.А., Устинов Ю.Н., Валова Н.А., Пронкин А.А.* Исследование механизма миграции носителей тока в стеклах систем Li_2O-P_2O_5 и LiF-$LiPO_3$ // Физ. и хим. стекла. 2003. Т. 29. № 3. С. 421–427.