

05;06;07

## Влияние наноструктуры двухфазного стекла на пороги лазерного пробоя и процессы разрушения

© Н.Ф. Морозов,<sup>1</sup> Ю.К. Старцев,<sup>1</sup> Ю.В. Судьенков,<sup>1</sup> А.А. Сусликов,<sup>1</sup> Г.А. Баранов,<sup>2</sup> А.А. Беляев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
198504 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: spm@unicorn.math.spbu.ru

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт экспериментальной физики им. Д.В. Ефремова,  
196644 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 2 сентября 2005 г.)

Представлены результаты исследований лучевой и механической прочности одно- и двухфазных стекол при фокусировке наносекундных импульсов лазерного излучения ( $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ ,  $\tau_{0.5} \approx 12.5 \text{ ns}$ ) в их объеме. С помощью лазерного интерферометра измерены смещения свободной поверхности образцов, зарегистрированы пороги оптического пробоя, а также проведен фрактографический анализ зон разрушения. Прослежен нелинейный характер развития каналов пробоя и области разрушения в стеклах, обусловленный сменой физических механизмов, определяющих развитие оптического пробоя с ростом лазерной энергии. Показано, что при практическом отсутствии различий упругих свойств одно- и двухфазных стекол прочность последних более чем в 4 раза выше. Предполагается, что наличие двухкаркасной структуры нанометрового масштаба является основным фактором, определяющим столь значительное увеличение прочности двухфазных стекол при не столь заметном различии свойств составляющих их фаз.

PACS: 61.43.Fs, 62.20.-x, 79.20.Ds

Двухфазные стекла, получающиеся из однофазного стекла в результате метастабильной ликвации, представляют собой макрооднородный материал, в котором характерные размеры фазовых образований составляют несколько десятков или сотен нанометров. Такого рода материалы, получаемые путем специальной термообработки предварительно однофазного стекла, при удачном подборе состава и характера взаимного расположения фаз могут иметь свойства, которые невозможно получить в материалах, состоящих из одной из фаз. В отличие от традиционных композиционных материалов в двухфазных стеклах композиция получается не механическим соединением отдельно приготавливаемых веществ, а формируется в результате специфического физико-химического процесса в первоначально однородном веществе [1].

Отметим, что свойства двухфазных стекол, применяемые на практике, как и свойства любых других композиционных материалов, в большой степени зависят не только от свойств сосуществующих фаз, но и от их взаимного расположения. Все многообразие структур двухфазных стекол с этой точки зрения можно разделить на два типа — капельная и двухкаркасная. В первом случае одна из фаз образует замкнутые шарообразные области, которые распределены в матрице другой фазы, а во втором — обе фазы непрерывны и образуют взаимопроникающие структуры [2,3].

Использование таких стекол в оптике и в ряде других практических задач делает актуальным проведение исследований их лучевой и механической прочности. Особый научный интерес представляет собой уникальная возможность получения данных о зависимости меха-

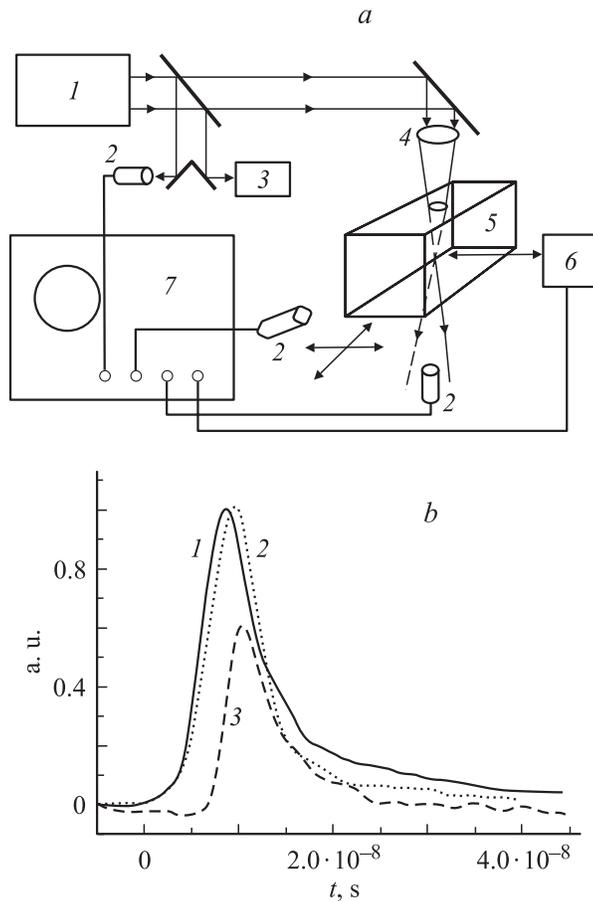
нической прочности от структур наномасштаба, возникающей в результате тепловой обработки однородного исходного материала.

Известно [4,5], что при оптическом пробое прозрачных диэлектриков в поле наносекундных и субнаносекундных лазерных импульсов возникающая плазма создает интенсивный импульс давления, инициирующий механическое разрушение объема материала вокруг канала пробоя. Многочисленные исследования явления лучевой прочности однофазных стекол позволили получить довольно ясную физическую картину процесса. Однако существующие теоретические модели как механических свойств микронеоднородных сред, так и явления оптического пробоя не позволяют рассчитать с удовлетворительной точностью термодинамические параметры возникающей плазмы и, следовательно, значения напряжений, создаваемых в окружающей среде и приводящих к появлению трещин.

Для получения информации о порогах как лучевой, так и динамической прочности объема прозрачных сред и, в частности, стекол в [6,7] была предложена методика измерения параметров упругих импульсов, образующихся в результате поглощения средней энергии лазерного излучения.

### Методика эксперимента

На рис. 1, а представлена блок-схема эксперимента. В экспериментах использовался лазер с длиной волны  $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$  и длительностью импульса излучения  $\tau_{0.5} \approx 12.5 \text{ ns}$ . Энергия излучения могла регулироваться в пределах до 125 мДж и измерялась калоримет-



**Рис. 1.** *a* — блок-схема эксперимента (1 — ИАГ-лазер ( $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ ,  $\tau = 12 \text{ ns}$ ,  $E \leq 120 \text{ mJ}$ ); 2 — фотодиоды; 3 — калориметр ИМО-2Н; 4 — линза ( $f = 27 \text{ mm}$ ); 5 — образец; 6 — интерферометр; 7 — осциллограф TDS-754С); *b* — характерные импульсы излучения (кривая 1 — импульс облучения, 2 — прошедшее излучение; 3 — излучение плазмы).

ром ИМО-2Н. Образцы представляли собой полированные параллелепипеды с размерами  $\sim 50 \times 50 \times 20 \text{ mm}$ . Одна из плоскостей образца с предварительно нанесенным алюминиевым покрытием являлась зеркалом лазерного интерферометра Майкельсона со стабилизированной рабочей точкой и фотоэлектрическим счетом полос. Временное разрешение интерферометра было не хуже  $2 \text{ ns}$ .

Излучение фокусировалось в объеме образца короткофокусной линзой ( $f = 27 \text{ mm}$ ) через плоскость, ортогональную зеркальной, при этом фокальная область совмещалась с измерительным лучом интерферометра.

Контроль мощности лазерного излучения до и после образца, а также временные параметры импульса излучения плазмы оптического пробоя (рис. 1, *b*), осуществлялся вакуумными фотодиодами ФЭК-09, сигнал с которых использовался и для синхронизации регистрирующего тракта. Регистрация электрических сигналов осуществлялась осциллографом TDS-754С с  $\Delta f = 500 \text{ MHz}$ .

Каждое последующее облучение образца осуществлялось вдали от места предыдущего пробоя с плавным увеличением энергии. Такая методика позволяет с достаточной точностью определять порог оптического пробоя, а также сопоставлять характер и объем повреждения с величиной энергии облучения и данными о смещении поверхности образца.

Смещение поверхности образца в результате воздействия акустического импульса, генерированного лазерным излучением в области фокуса, для малых перемещений  $u(t) \leq \lambda/10$  равно

$$u(t) = \frac{\lambda}{2\pi} \arccos \sqrt{\frac{i(t)}{\Delta i}}, \quad (1)$$

где  $u(t)$  — смещение поверхности образца;  $\lambda$  — длина волны лазера интерферометра  $\lambda = 0.6328 \mu\text{m}$ ;  $i(t)$  — ток на выходе фотоприемника интерферометра;  $\Delta i$  — изменение тока при смещениях, превышающих  $\lambda/4$ . Дифференцированием измеренных временных зависимостей смещения свободной поверхности образцов получали значения скоростей смещения, приведенные ниже.

Данные о скорости смещения  $v(t)$  поверхности в упругом приближении и предположении сферической симметрии задачи позволяют определить величину механической энергии, выделяющейся как при тепловом механизме воздействия импульсного излучения на прозрачную среду, так и при оптическом пробое.

Изменение механической энергии  $W$  при распространении упругой волны можно представить [6]:

$$W = \iint_{t,s} e_n ds dt = 4\pi R^2 \frac{\lambda + 2\mu}{c_l} \int_0^\tau v_n(t)^2 dt, \quad (2)$$

где  $\tau$  — длительность импульса напряжений,  $R$  — расстояние от точки фокусировки импульсного лазерного излучения до поверхности образца,  $\lambda$  и  $\mu$  — коэффициенты Ламе,  $c_l$  — продольная скорость звука,  $v_n$  — массовая скорость частиц. Отметим, что определяемая в экспериментах скорость поверхности  $v = 2v_n$ .

Образцы для исследований были изготовлены из стекла следующего состава: (mol.%) — 3.3 Na<sub>2</sub>O, 2.9 K<sub>2</sub>O, 33.2 Ba<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 58.5 SiO<sub>2</sub>, 0.95 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.2 PbO. Термообработка этого стекла при температуре 800°C, превышающей температуру купола ликвации, обеспечивала получение однофазного стекла указанного состава.

Образцы двухфазного стекла были получены в результате специальной термообработки исходного однофазного стекла при 550°C в течение 24 часов. Как показали электронно-микроскопические исследования [3], структура полученных образцов представляет собой две взаимопроникающие фазы (двухкаркасная структура) приблизительно следующего состава (mol.%): химически нестойкая легкоплавкая фаза (1) — 15 (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O), 57 Ba<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 38 SiO<sub>2</sub>; высококремнеземная тугоплавкая фаза (2) — 0.5 (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O), 4.7 Ba<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 94.8 SiO<sub>2</sub>.

Таблица 1.

Материал	$\rho \cdot 10^{-3}, \text{ kg/dm}^3$	$c_l, \text{ m/s}$	$E, \text{ GPa}$
Однофазное стекло	$2.245 \pm 0.005$	$5130 \pm 10$	$59 \pm 1$
Двухфазное стекло	$2.240 \pm 0.005$	$5110 \pm 10$	$58.5 \pm 1$
Фаза 1	$2.25 \pm 0.05$	$4772 \pm 65$	$52 \pm 1$
Фаза 2	$2.22 \pm 0.02$	$5395 \pm 25$	$66 \pm 1$

Значения плотности и скорости звука в исследуемых образцах, представленные в табл. 1, показывают различия упругих свойств одно- и двухфазных стекол, не выходящие за пределы погрешностей их определения, различие физико-механических свойств фаз в двухфазных стеклах составляет  $\sim 24\%$  [2,3].

### Результаты и обсуждение

На рис. 2, *a* представлены характерные временные профили скорости свободной поверхности при пробое однофазного и двухфазного стекол. Обращает внимание некоторое различие длительностей положительных фаз импульсов, соответствующих сжатию, что, возможно,

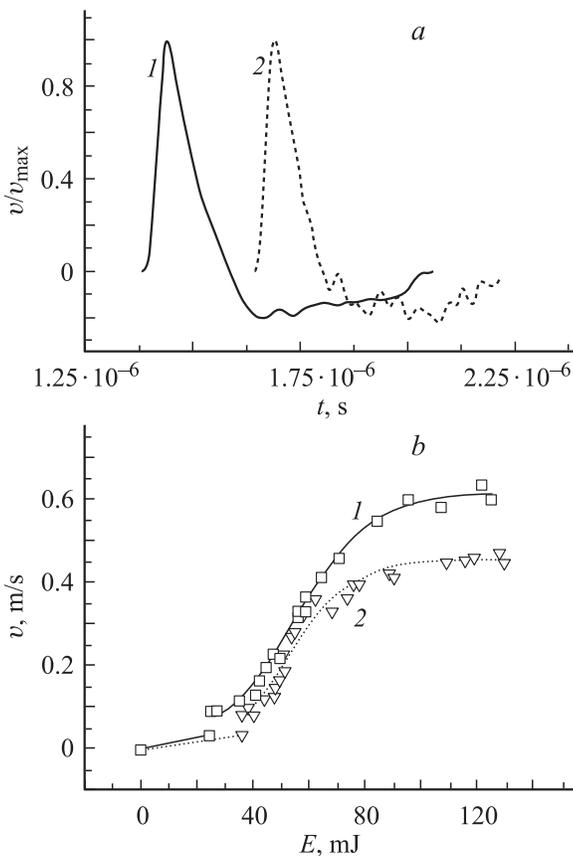


Рис. 2. *a* — характерные временные профили свободной поверхности образцов; *b* — зависимости амплитуды скорости свободной поверхности от энергии облучения (кривая 1 — однофазное, 2 — двухфазное стекло).

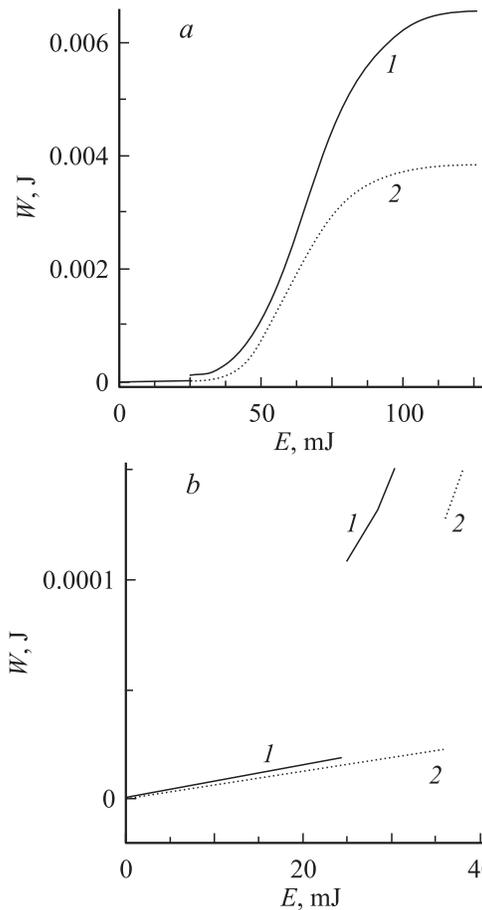


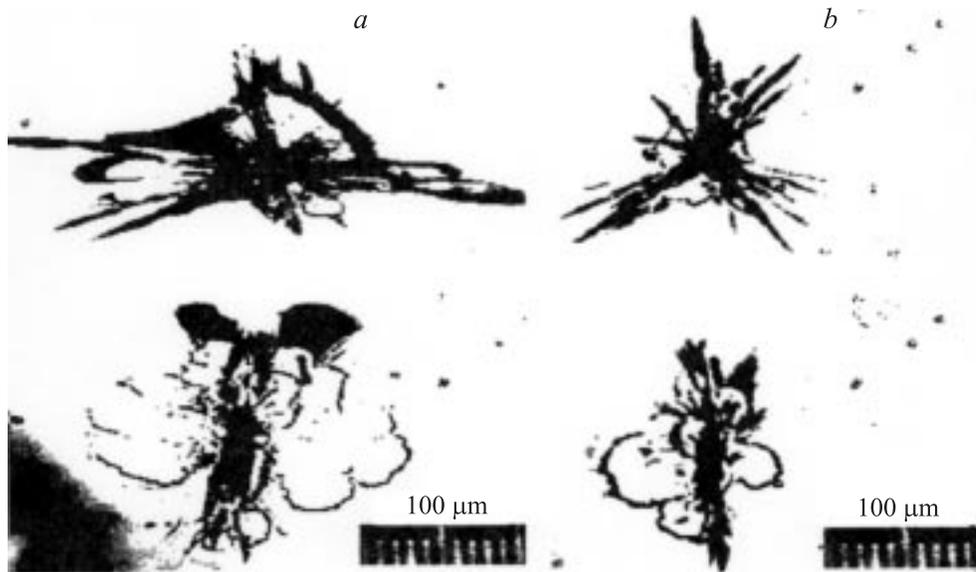
Рис. 3. Зависимости энергии упругих волн от энергии облучения в стеклах с различной микроструктурой (кривая 1 — однофазное, 2 — двухфазное стекло).

связано с различием микроструктуры однофазных и двухфазных стекол.

На рис. 2, *b* приведены зависимости максимальных значений скорости свободной поверхности образцов от величины энергии облучения. Разрыв на зависимостях  $v = f(E)$  (рис. 2, *b*) обусловлен переходом от термоупругого механизма генерации акустического сигнала к взрывному механизму при оптическом пробое образца. Зависимости  $v = f(E)$  при энергиях облучения выше порога оптического пробоя существенно нелинейны, но характер их изменений подобен как для однофазных, так и для двухфазных стекол.

Влияние микроструктуры проявляется в различии порогов оптического пробоя. В двухфазном стекле порог пробоя на  $\sim 30\%$  выше, что согласуется с результатами работ по исследованию лучевой прочности подобных стекол [8,9] и связывается с уменьшением эффекта самофокусировки из-за влияния границ раздела фаз и разницы в показателях преломления фаз.

На рис. 3, *a* представлены рассчитанные из экспериментальных данных зависимости энергии упругой волны от энергии облучения, а на рис. 3, *b* — увеличенный



**Рис. 4.** Характерный вид зон разрушения при  $E \sim 39$  мДж. *a* — однофазное, *b* — двухфазное стекло (верхние фотографии сделаны по направлению лазерного луча, нижние — нормально к нему).

фрагмент этих зависимостей в области малых значений энергии, где происходит изменение механизма генерации упругих волн.

Полагая, что энергия упругих волн равна изменению внутренней энергии в области выделения энергии излучения, в рамках теплового механизма и отсутствия диссипации можно провести оценки оптического поглощения исследуемых материалов из соотношения  $A = W/E$ .

Тогда для коэффициентов оптического поглощения из зависимости  $W(E)$  (рис. 3, *b*) получаем для однофазного стекла  $A = 0.077$  и  $0.063\%$  — для двухфазного, что достаточно хорошо соответствует литературным данным и согласуется с результатами, полученными в [6] для кварцевого стекла —  $A = 0.04\%$ . Заметим, что такие оценки поглощения при энергиях облучения, превышающих порог пробоя, вряд ли достаточно корректны, так как возникающая при оптическом пробое плазма вносит существенные изменения в механизм поглощения.

Таким образом, экспериментальные результаты показывают, что влияние элементов микроструктуры, характерный масштаб которых  $\sim 10^2$  нм, заметно сказывается на оптических свойствах и лучевой стойкости стекол.

Существенный интерес представляют исследования зависимости развития канала оптического пробоя и области разрушения (растрескивания) от энергии облучения для стекол с разной структурой. Изучение характерных особенностей разрушений в результате оптического пробоя в объеме образцов с различной структурой проводилось на оптическом микроскопе.

Типичный вид разрушений в объеме одно- и двухфазных образцов при одинаковых значениях энергии облучения представлен на рис. 4, *a, b*, где приведены фотографии зон разрушений, сделанные в двух орто-

гональных плоскостях. Значительно меньшие размеры канала пробоя и области разрушения наблюдаются в двухфазном стекле.

Проведение исследований в двух ортогональных плоскостях позволило с весьма высокой точностью определить размеры канала пробоя при различных значениях энергии облучения, а также оценить размеры областей растрескивания вокруг канала пробоя, хотя и с большей погрешностью. Данные, полученные усреднением результатов по измерениям 5–7 зон разрушения, образовавшихся при одной и той же энергии облучения, представлены на рис. 5. На рис. 5, *a* приведены зависимости изменения объемов канала оптического пробоя  $V_d(E)$  в одно- и двухфазных стеклах, а на рис. 5, *b* — зависимости объемов области растрескивания  $V_h(E)$ .

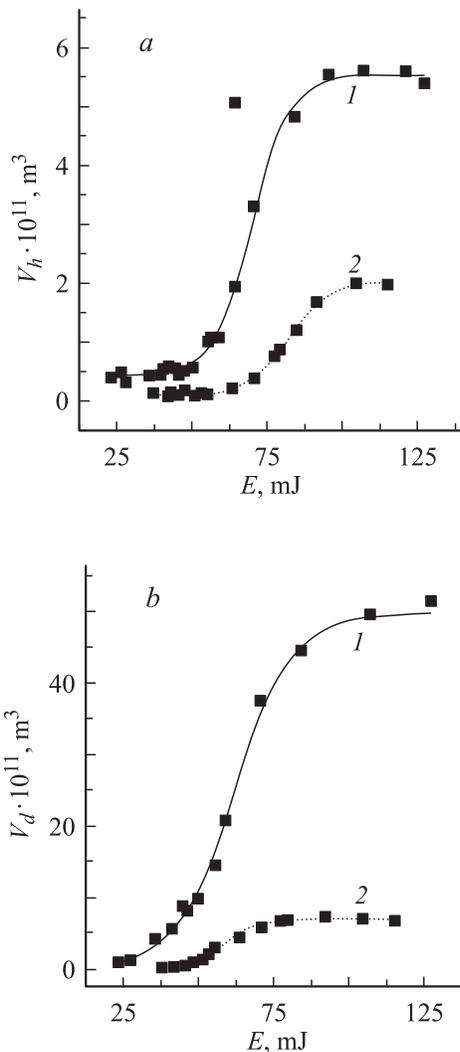
Как видно, характер зависимостей  $V_d(E)$  и  $V_h(E)$  сохраняется для стекол с разной микроструктурой, но количественные значения измеренных объемов значительно отличаются. На приведенных зависимостях отчетливо выделяются три области с существенно различающимися производными  $dV/dE$ . Причиной этого является последовательное включение различных физических механизмов в процесс развития канала пробоя с ростом энергии облучения.

Начальный, пологий, участок зависимостей  $V_d(E)$  в области малых значений энергии, составляющих  $E \sim 23$ – $52$  для однофазного стекла и  $38$ – $63$  мДж — для двухфазного, определяется собственно эффектом оптического пробоя — возникновением электронной лавины в фокальной области и, как следствие, образованием плазмы. Второй участок с высоким значением  $dV/dE$  обусловлен возрастанием температуры плазмы пробоя с ростом энергии излучения, что приводит к возникновению светодетонационной волны, распространяющейся

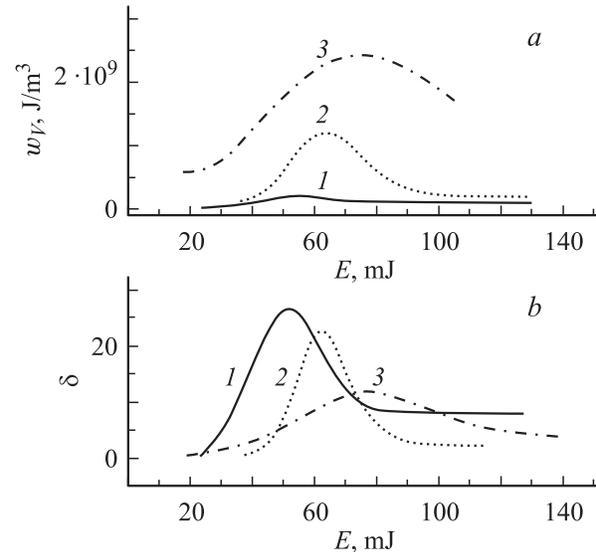
навстречу излучению ( $E \sim 50-90$  для однофазного стекла и  $65-100$  мДж — для двухфазного). Этот эффект и является причиной быстрого увеличения объема канала пробоя.

В то же время с увеличением объема канала пробоя возрастают потери энергии плазмы, пропорциональные увеличению поверхности канала (переизлучение, теплоотвод и др.), а также уменьшается подводимая к ней плотность энергии облучения при соизмеримости длины канала и длины фокальной перетяжки. Энергетические условия для поддержания светодетонационной волны перестают выполняться, что и приводит к значительному замедлению роста объема канала пробоя при  $E \geq 90$  для однофазного стекла и  $\geq 100$  мДж — для двухфазного.

Таким образом, микроструктура двухфазного стекла сказывается и на энергетических порогах проявления тех или иных физических процессов оптического пробоя и на его прочностных свойствах, определяющих развитие разрушения. Значительно меньший объем области



**Рис. 5.** Зависимости объема пробоя ( $V_h$ ) и объема разрушения ( $V_d$ ) от энергии облучения (1 — однофазное, 2 — двухфазное стекло).



**Рис. 6.** *a* — зависимости удельной плотности механической энергии  $w_v(E)$ , *b* — зависимости относительного изменения объема области растрескивания от энергии облучения (1 — однофазное, 2 — двухфазное, 3 — кварцевое стекло).

разрушения в двухфазном стекле обеспечивается, по-видимому, определяющим влиянием более прочной высококремнеземной фазы.

С точки зрения прочностных характеристик стекол интерес представляет анализ зависимости удельной плотности механической энергии ( $w = W/V_h$ ) и зависимости изменения объема области разрушения (растрескивания) относительно объема канала пробоя ( $\delta = V_g/V_h - 1$ ) от энергии облучения для разных стекол. Эти зависимости представлены на рис. 6, *a, b*. Для сравнения на них представлены также зависимости для кварцевого стекла, полученные в работе [6].

Характер зависимостей обусловлен последовательностью изменения физических процессов, определяющих развитие оптического пробоя с увеличением энергии облучения. Для каждого из исследуемых стекол максимальные значения относительного изменения объема области разрушения ( $\delta_m$ ) и максимальные значения удельной плотности упругой энергии ( $w_m$ ) наблюдаются при одной и той же характерной для данного стекла энергии облучения. Максимальные значения представленных зависимостей реализуются при значениях  $E$ , соответствующих концу первого достаточно медленного этапа развития канала пробоя (рис. 5).

За значения объемной прочности исследуемых материалов можно принять значения объемной плотности упругой энергии, соответствующие порогу оптического пробоя ( $w_0$ ), когда наряду с образованием канала пробоя возникают лишь немногочисленные и весьма небольшие трещины хрупкого разрушения материала. В табл. 2 приведены пороговые значения  $w_0$ , соответствующие давлению при оптическом пробое, а также максималь-

Таблица 2.

Образцы стекол	$w_0$ , J/m <sup>3</sup> (МПа)	$w_m$ , J/m <sup>3</sup> (МПа)	$\delta_m$
Однофазное	0.028 · 10 <sup>9</sup> (28)	0.195 · 10 <sup>9</sup> (195)	26
Двухфазное	0.122 · 10 <sup>9</sup> (122)	1.2 · 10 <sup>9</sup> (1200)	22
Кварцевое	0.58 · 10 <sup>9</sup> (580)	2.4 · 10 <sup>9</sup> (2400)	12

ные значения объемной плотности упругой энергии ( $w_m$ ) и относительного изменения объема области растрескивания ( $\delta_m$ ).

Максимальная прочность, что вполне естественно, наблюдается у кварцевого стекла. Минимальной прочностью обладает однофазное стекло. Прочность же двухфазного стекла оказывается более чем в четыре раза выше, т.е. влияние элементов структуры высококремнеземной фазы очень велико, несмотря на не столь существенное различие упругих модулей фаз (табл. 1). По-видимому, основным фактором, определяющим значительное увеличение прочности двухфазных стекол, является именно наличие двухкаркасной структуры нанометрового масштаба.

Отметим также, что наибольшее значение  $\delta_m$  соответствует наименее прочному однофазному стеклу, а минимальное значение  $\delta_m$  наблюдается у прочного кварцевого стекла.

Таким образом, результаты экспериментальных исследований показывают заметное различие оптических и механических свойств однородных и двухфазных стекол.

При этом именно наличие двухкаркасной структуры нанометрового масштаба является, по-видимому, основным фактором, определяющим столь значительное увеличение прочности двухфазных стекол, так как различие механических свойств фаз, образующих такой наноструктурный композит, не так велико. Можно предположить, что значительное влияние структур нанометрового масштаба на прочностные свойства в той или иной мере может проявляться во многих конструкционных материалах. Однако такое предположение требует более обширных экспериментальных исследований физико-механических свойств наноматериалов. В этой связи заметим, что исследования динамического отклика материалов на ударные нагрузки с длительностями  $\sim 10^{-8}$  s позволяют получать информацию о влиянии субмикронных масштабов структуры на упругие и прочностные свойства различных материалов, в том числе, и наноматериалов [10,11].

Также отметим, что выявленный нелинейный характер развития каналов пробоя и области растрескивания в стеклах, а также показанная возможность определения границ смены физических механизмов, определяющих развитие разрушения, могут быть полезны для корректировки лазерных технологий обработки прозрачных материалов.

## Список литературы

- [1] Андреев Н.С., Мазурин О.В., Порай-Кошиц Е.А., Роскова Г.П., Филипович В.Я. Явления ликвации в стеклах / Под ред. М. Шульца, М.: 1974. 220 с.
- [2] Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л.: 1991. 275 с.
- [3] Antropova T.V., Drozdova I.A. // Abstr. Intern. Conf. „Nanoparticles, Nanostructures and Nanocomposites“. Saint-Petersburg, 2004. P. 79–80.
- [4] Райзер Ю.П. Лазерная искра и распространение разрядов. М.: Наука, 1974.
- [5] Коротеев Н.И., Шумай И.Л. Физика мощного лазерного излучения. М.: Наука, 1991. 310 с.
- [6] Судьенков Ю.В., Юревич В.И. // Изв. РАН. Сер. Физич. 1993. Т. 57. Вып. 12. С. 160–166.
- [7] Морозов Н.Ф., Зимин Б.А., Семенов Б.Н., Судьенков Ю.В., Сусликов А.И., Баранов Г.А., Беляев А.А., Цветков Г.В. // Письма ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 6. С. 38–44.
- [8] Мешковский И.К. Композиционные оптические материалы на основе пористых матриц. СПб, 1998. 332 с.
- [9] Качев А.С., Антропова Т.В., Вейко В.П., Дроздова И.А. / ФХС. 2004. Т. 30. № 2. С. 233–241.
- [10] Sud'enkov Y. // Proc. of Conf. Shock-Compression of Condensed Matter. Atlanta, USA. 24–29 June, 2001. P. IX. P. 627–629.
- [11] Судьенков Ю.В., Сажко З.А. // ЖТФ. 2003. Т. 73, Вып. 1. С. 134–136.