

7. Фото-термо-рефрактивное стекло: история, свойства, применения в голографии, сенсорике и лазерной технике

Н. В. Никоноров

Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

Представлен обзорный материал по созданию и применению фото-термо-рефрактивных (ФТР) стекол в России и за рубежом. Дана историческая справка по разработке таких материалов. Продемонстрированы многофункциональные свойства ФТР стекол. Показаны примеры использования ФТР стекол в голографии, сенсорике, лазерной технике и т. д. Рассматриваются перспективы создания на основе ФТР стекол элементной базы фотоники нового поколения с уникальными характеристиками.

Ключевые слова: Фото-термо-рефрактивное стекло, Объемные брэгговские решетки, Голографические оптические элементы.

Цитирование: **Никоноров, Н. В.** Фото-термо-рефрактивное стекло: история, свойства, применения в голографии, сенсорике и лазерной технике / Н. В. Никоноров // HOLOEXPO 2020 : XVII международная конференция по голографии и прикладным оптическим технологиям : Тезисы докладов. — М. : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2020. — С. 48–55.

Фото-термо-рефрактивные (ФТР) стекла — это новый класс фоточувствительных материалов, предназначенный для записи объемных фазовых голограмм. Прообразом (прототипом) ФТР стекол явилось полихромное (polychromic) стекло (ПХС), разработанное S. Stookey и J. Pierson в американской компании Corning в 1977 г. [1–3]. В России эти стекла появились позже (в 80-е годы). Разработчиком этих стекол была группа В. А. Цехомского (ГОИ им. С. И. Вавилова, СССР). Эти стекла имели тот же функционал что и ПХС и получили похожее название «мультихромные стекла» (МХС) [4, 5]. Главная особенность ПХС/МХС — селективное поглощение света в видимой области спектра. Широкую гамму окрасок эти стекла приобретают в результате следующих фотохимических и диффузионных процессов (фото-термо-индуцированной кристаллизации). Под действием УФ излучения и последующей термической обработки образуются центры кристаллизации — металлические наночастицы серебра, и на этих центрах происходит рост нанокристаллов NaF-AgBr. При определенных условиях фото-термо-индуцированного роста эти нанокристаллы приобретают сложную анизотропную форму в виде вытянутых по одной оси конусообразных структур, похожих на морковки. Дополнительное многостадийное УФ облучение и термообработка приводят к фотолитическому осаждению серебра (декорированию) на вытянутых структурах. Металлическое серебро, осажденное на поверхность нанокристалла в виде оболочки, также приобретает анизотропную форму, что приводит к сдвигу полос поглощения в видимой области спектра. Таким образом, основным условием «полихромного»/мультихромного окрашивания является анизотропная форма металлических наночастиц серебра (рисунок 1).

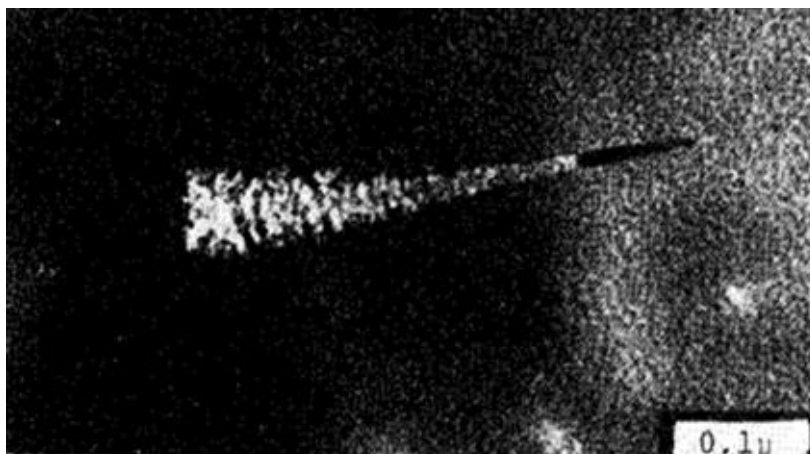


Рис. 1. Фотография микрокристалла фторида натрия вытянутой формы с покрытым металлическим серебром [3]

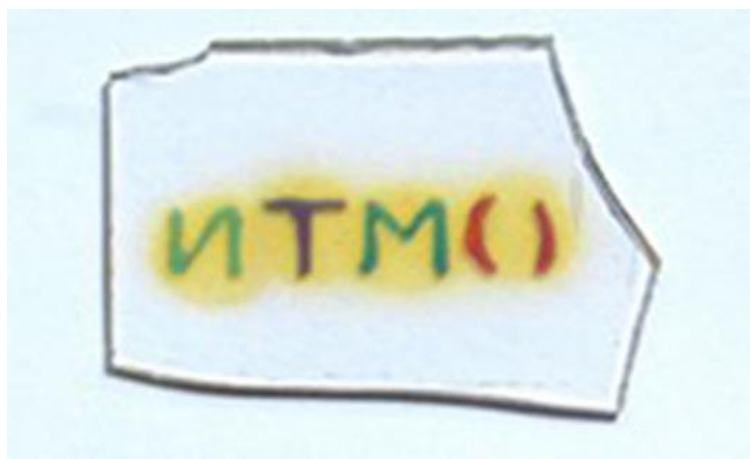


Рис. 2. Фотография многоцветного изображения, сделанного в объеме МХС [6]

Следует отметить, что несмотря на привлекательность записи цветного изображения в объеме стекла, ПХС и МХС пока до сих пор не нашли какого-либо широкого применения.

В конце 80-х начале 90-х годов Н. Никоноров и Л. Глебов (ГОИ им. С. И. Вавилова) впервые предложили использовать ПХС/МХС для записи объемных фазовых голограмм [7–11]. В этом случае использовалась только одна стадия фото-термо-индуцированной кристаллизации стекла — «облучение и термическая обработка», при которой основное внимание уделялось не анизотропной форме микрокристаллов и сдвигу спектров поглощения, а различию в показателях преломления кристаллической и стеклообразной фаз. Это различие использовалось для записи объемных фазовых голограмм, в том числе брэгговских решеток. Более того, с анизотропной формой велась «борьба», чтобы уменьшить размер нанокристаллов и ослабить рассеяние в записанных фазовых голограммах. Таким образом, в ГОИ был предложен новый бренд этому классу голографических материалов — «фото-термо-рефрактивные стекла» (ФТР-стекла), т. е. стекла, в которых изменяется показатель преломления в результате

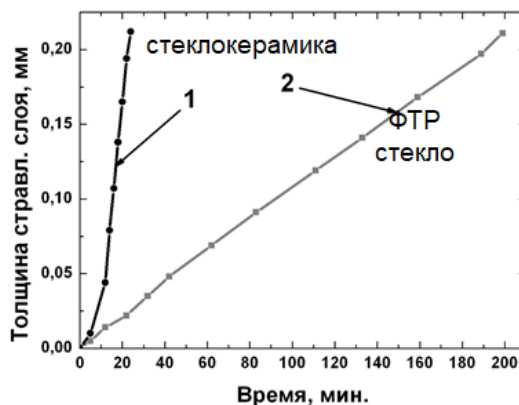
облучения и последующей термической обработки. Это название закрепилось в голографическом сообществе, оно вытеснило названия ПХС и МХС и стало активно использоваться у нас в стране [6] и за рубежом [12, 13].

На протяжении последних 20 лет группы Л. Глебова (компания Optigrate и University of Central Florida, Orlando, USA) и Н. Никонорова (Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия) вели и в настоящее время ведут конкурентные исследования и разработки как самого ФТР стекла, так и элементов и устройств фотоники, сенсорики, лазерной техники, люминофоров и т. д. Повышенное внимание к ФТР стеклам прежде всего обусловлено их физико-химическими свойствами и возможностью изготавливать объемные дифракционные оптические элементы разного функционального назначения.

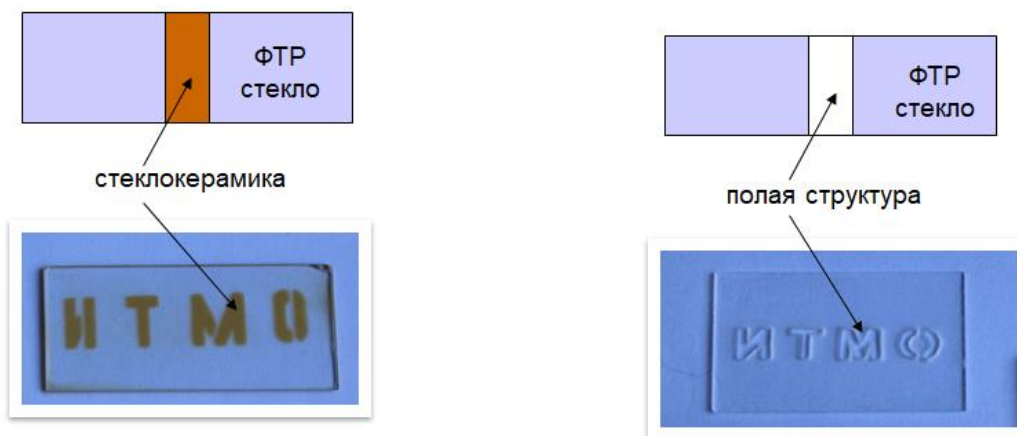
Можно отметить следующие достоинства ФТР стекол и голограмм на их основе. Голограммы (в том числе, брэгговские решетки) могут быть записаны на большой глубине (0,1–10 мм). Записанные элементы имеют высокую дифракционную эффективность (до 99,9%), а также угловую (менее 0,1 мрад) и спектральную (менее 0,01 нм) селективность. Голограммы, записанные в ФТР стекле, обладают высокой химической устойчивостью, механической и термической прочностью, которые близки коммерческому оптическому стеклу К8 (зарубежный аналог BK7). Кроме того, они выдерживают воздействие мощного непрерывного и импульсного лазерного излучения. Пороги оптического пробоя ФТР стекла близки к порогам пробоя коммерческого оптического стекла BK7: 30–40 Дж/см² при импульсном облучении (8 нс, $\lambda = 1064$ нм) и 100 кВт/см² при непрерывном облучении ($\lambda = 1095$ нм) [14]. Также стоит отметить, что голограммы могут выдерживать многократный нагрев до высоких температур (500 °С) без потери своих свойств [6, 15].

Достоинством ФТР стекол, как материала для записи голограмм, также является его однородность (флуктуации показателя преломления в объеме порядка 10^{-5}) и воспроизводимость характеристик как при синтезе исходного стекла, подобно оптическому стеклу К8 (BK7), так и при фото-термо-индуцированной кристаллизации. ФТР стекла допускают применение традиционных методов механической обработки — шлифование и полирование, а также разнообразные технологии формования (например, прессование, молирование и создание асферических поверхностей). Также возможна вытяжка оптического волокна из ФТР стекла. Изготовление ФТР стекла можно осуществлять как в лабораторных (до 5–10 кг), так и в промышленных (до 300 кг) условиях с использованием простой и нетоксичной технологии. При этом химические реактивы, необходимые для синтеза стекла, являются коммерчески доступными и недорогими.

Следует также отметить некоторые необычные для регистрирующих сред свойства ФТР стекол. Так, ФТР стекла содержат щелочную компоненту (ионы натрия), и к таким стеклам применима ионообменная технология, например, возможно заменять ионы натрия в ФТР стекле на ионы серебра, калия, рубидия, цезия из внешнего источника — расплава соли. Эта технология позволяет повышать показатель преломления ($\Delta n = 10^{-3}$) на поверхности ФТР стекла и создавать ионообменные оптические Ag^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ волноводы, а также упрочнять



а — Кинетика травления кристаллической фазы (1) и стекла (2)



б) Исходный образец ФТР стекла с записанным изображением после УФ облучения и термообработки,

в) Образец ФТР стекла после вытравливания кристаллической фазы

Рис. 3. Травление ФТР стекла в плавиковой кислоте и получение полых структур

поверхность за счет сжимающих диффузионных напряжений [16]. Ионнообменная технология позволяет повышать механическую, термическую и оптическую прочность ФТР стекла, а также его химическую устойчивость.

В работе [17] показано, что скорость травления закристаллизованной области материала в 10–15 раз выше скорости травления исходного стекла. Этот эффект позволяет создавать трехмерные мини- и микрофлюидные структуры в объеме ФТР стекла (рисунок 3).

В работе [18–20] показана возможность легирования ФТР стекол редкоземельными ионами (неодимом, иттербием, эрбием), что открывает возможность записи брэгговских решеток непосредственно внутри активной среды, т. е. позволяет создавать лазеры с распределенными брэгговскими отражателями и с распределенной обратной связью.

Следует отметить еще одну интересную особенность ФТР стекла. В состав ФТР стекла входят ионы серебра. При облучении УФ излучением и последующей термообработке при невысоких температурах в ФТР стекле формируются молекулярные серебряные кластеры, которые люминесцируют в видимом диапазоне спектра под действием УФ излучения. Такой подход позволяет создавать люминесцентные центры в объеме ФТР стекла и соответственно получать люминесцентное изображение, т. е. можно создавать люминесцентные рисунки сложной



а) Исходный образец до УФ облучения (1), образцы при УФ облучении: классическое ФТР стекло (2), ФТР стекло, активированное европием (3);



б) Люминесцентное изображение позитивной и негативной записи информации в ФТР стекле

Рис. 4. Формирование люминесцентного изображения в объеме ФТР стекла

архитектуры. На рисунке 4 показаны варианты такой технологии. Ионы серебра также можно вводить в поверхностные слои ФТР стекла ионным обменом. Этот подход позволяет формировать люминесцентные волноводы [21].

Важным фактором является то, что ФТР стекло позволяет реализовывать комбинацию фото-термо-индуцированной кристаллизации, ионного обмена и травления. Т. е. возможно создание оптических, люминесцентных и плазмонных волноводов как на поверхности ФТР стекла, так и внутри полых структур.

Отмеченные особенности ФТР стекол позволяют разрабатывать и демонстрировать широкий спектр голографических оптических элементов и устройств для фотоники, лазерной техники и метрологии.

Можно отметить вклад компаний Optigrate (в 2018 г. эта компания вошла в состав IPG, США) и Ondex (США) в создании коммерческого производства дифракционных оптических элементов для лазерной техники на основе ФТР стекла. Прежде всего это производство и выпуск на рынок широкой линейки сверхузкополосных спектральных и пространственных фильтров, WDM устройств, комбайнеров мощных лазерных пучков, чирпированных решеток для компрессии световых импульсов, фильтров повышающих спектральную яркость лазерных диодов, фильтров для стабилизации длины волны лазерных диодов и т. д. [22].

Университет ИТМО также внес существенный вклад в разработку самого ФТР стекла и элементной базы нового поколения для задач фотоники. К таким разработкам, прежде всего, можно отнести изучение процессов фото-термо-индуцированной кристаллизации и механизмов изменения показателя преломления классического «фторидного» ФТР стекла [6, 15, 23]. Эти исследования легли в основу создания новых ФТР стекол. К ним можно отнести разработку «бромидных» и «хлоридных» ФТР стекол [24, 25], у которых инкремент показателя

отрицательный, по сравнению «фторидных» ФТР стекол, имеющих отрицательный инкремент показателя преломления.

Университет ИТМО воспроизвел практически всю линейку голографической продукции, производимой Optigrate и Ondex [6, 15]. Следует также отметить следующие дополнительные разработки:

- сверхузкополосные спектральные фильтры с шириной полосы 5 нм для повышения спектральной яркости и температурной стабилизации длины волны излучения лазерных диодов (совместно с ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН) [26];

- голографические призмы на основе мультиплексных брэгговских решеток (более 20 решеток, записанных в единичном объеме) для калибровки высокоточных угловых приборов (совместно с концерном «ЦНИИ «Электроприбор») [27];

- изображающие голографические метки для коллиматорных голографических прицелов [28];

- базовые элементы для очков дополненной реальности на основе подхода монолитной интеграции волноводной пластины из ФТР стекла с записанными в ней мультиплексными голограммами для ввода и вывода информации (совместно с группой С. Одинокова, МГТУ им. Н. Э. Баумана) [29]

- люминесцентные датчики температуры.

- на лазерных ФТР стеклах, активированных неодимом, эрбием и иттербием получена генерация, что открывает возможности реализации в стекле идеологии монолитной интеграции брэгговских решеток и лазерной среды, по аналогии с полупроводниковыми лазерами с распределенной обратной связью [19, 20].

Таким образом, можно заключить, что ФТР стекла имеют большой потенциал как голографическая, люминесцентная и лазерная среда, и, несомненно, такие материалы будут востребованы при создании элементов и устройств фотоники нового поколения.

Благодарность

Работа поддержана Российским научным фондом (грант 20-19-00559).

Список источников

- [1] **Patent 4017318 US.** Photosensitive Colored Glasses / J. E. Pierson, S. D. Stookey. — 1977.
- [2] **Patent 4057408 US.** Method for Making Photosensitive Colored Glasses / J. E. Pierson, S. D. Stookey. — 1977.
- [3] **Stookey, S. D.** Full-Color Photosensitive Glass / S. D. Stookey, G. H. Beal, J. E. Pierson // *Journal of Applied Physics*. — 1978. — Vol. 49. — № 10. — P. 5114–5123.
- [4] **Dotsenko, A. V.** On the Absorption Spectra of Polychromatic Glasses / A. V. Dotsenko, A. M. Efremov, V. K. Zakharov, E. I. Panysheva, I. V. Tunimanova // *Physics and Chemistry of Glass*. — 1985. — Vol. 11. — № 5. — P. 592–595.
- [5] **Panysheva, E. I.** A Study of Coloring in Polychromatic Glasses / E. I. Panysheva, I. V. Tunimanova, V. A. Tsekhomskii // *Physics and Chemistry of Glass*. — 1990. — Vol. 16. — № 2. — P. 239–244.

- [6] **Nikonorov, N.** New photo-thermo-refractive glasses for holographic optical elements: properties and applications / N. Nikonorov, S. Ivanov, V. Dubrovin, A. Ignatiev // Chapter 19 in book of Holographic materials and optical systems, edited by I. Nayadenova, D. Nazarova, T. Babeva. — InTech, 2017. — P. 435–461.
- [7] **Nikonorov, N. V.** Polychromatic Glasses — A New Medium for Optical Data Recording / N. V. Nikonorov, E. I. Panysheva, V. V. Savvin, I. V. Tunimanova // Proceedings of All-Union Conference “Optical Image and Recording Media”. — Leningrad: GOI, 1990. — Vol. 2. — P. 48.
- [8] **Glebov, L. B.** Photothermorefractive Glass / L. B. Glebov, N. V. Nikonorov, E. I. Panysheva, I. V. Tunimanova, V. V. Savvin, V. A. Tsekhomskii // Proceedings of VII All-Union Conference on Radiation Physics and Chemistry of Inorganic Materials. — Riga: IF AN Latv. SSR, 1989. — Part 2. — P. 527.
- [9] **Glebov, L. B.** Polychromatic Glasses — New Materials for the Recording of Volume Phase Holograms / L. B. Glebov, N. V. Nikonorov, E. I. Panysheva, G. T. Petrovskii, V. V. Savvin, I. V. Tunimanova, V. A. Tsekhomskii, Dokl. Akad. Nauk SSSR. — 1990. — Vol. 314. — №4. — P. 849–853.
- [10] **Kuchinskii, S. A.** Properties of Volume Phase Holograms on Polychromatic Glasses / S. A. Kuchinskii, N. V. Nikonorov, E. I. Panysheva, V. V. Savvin, I. V. Tunimanova // Optics and Spectroscopy. — 1991. — Vol. 70. — №6. — P. 1296–1300.
- [11] **Glebov, L. B.** New Possibilities of Photosensitive Glasses for the Recording of Volume Phase Holograms / L. B. Glebov, N. V. Nikonorov, E. I. Panysheva, G. T. Petrovskii, V. V. Savvin, I. V. Tunimanova, V. A. Tsekhomskii // Optics and Spectroscopy. — 1992. — Vol. 73. — №2. — P. 404–412.
- [12] **Glebov, L. B.** Photo-induced Processes in Photo-Thermo-Refractive Glasses / L. B. Glebov, L. N. Glebova, K. A. Richardson, V. I. Smirnov // Proceedings of XV Congress on Glass, San Francisco: Journal of the American Ceramic Society. — 1998.
- [13] **Efimov, O. M.** High Efficiency Bragg Gratings in Photo-Thermo-Refractive Glass / O. M. Efimov, L. B. Glebov, L. N. Glebova, K. C. Richardson, V. I. Smirnov // Applied Optics. — 1999. — Vol. 38. — №2. — P. 619–627.
- [14] **Glebov, L.** Fluorinated silicate glass for conventional and holographic optical elements / L. Glebov // Window and Dome Technologies and Materials X : Proc. of SPIE. — 2007. — Vol 6545. — P. 654507.
- [15] **Nikonorov, N.** Photonic, plasmonic, fluidic, and luminescent devices based on new polyfunctional photo-thermo-refractive glass / N. Nikonorov, V. Aseev, V. Dubrovin, A. Ignatiev, S. Ivanov, Y. Sgibnev, A. Sidorov // Springer Series in Optical Sciences, Springer Verlag. — 2018. — P. 83–113.
- [16] **Sgibnev, Y. M.** Optical gradient waveguides in photo-thermo-refractive glass formed by ion exchange method / Y. M. Sgibnev, N. V. Nikonorov, V. N. Vasilev, A. I. Ignatiev // Journal of Lightwave Technology. — 2015. — Vol. 33. — №17. — P. 3730–3735.
- [17] **Sgibnev, Y.** Photostructurable photo-thermo-refractive glass / Y. Sgibnev, N. Nikonorov, A. Ignatiev, V. Vasilev, M. Sorokina // Optics Express. — 2016. — Vol 24. — №5. — P. 4563–4572.
- [18] **Aseev, V.** Spectroluminescence properties of photo-thermorefractive nanoglass-ceramics doped with ytterbium and erbium ions / V. Aseev, V. Nikonorov // Journal of Optical Technology. — 2008. — Vol. 75. — P. 676–681.
- [19] **Nikonorov, N. V.** Effect of rare-earth-dopants on Bragg gratings recording in PTR glasses / N. V. Nikonorov, S. A. Ivanov, D. A. Kozlova, I. S. Pichugin // Proc. of SPIE. — 2017. — Vol. 10233. — P. 102330.
- [20] **Nasser, K.** Optical, spectroscopic properties and Judd–Ofelt analysis of Nd³⁺-doped photo-thermo-refractive glass / K. Nasser, V. Aseev, S. Ivanov, A. Ignatiev, N. Nikonorov // Journal of Luminescence. — 2019. — Vol. 213. — P. 255–262.

- [21] **Sgibnev, Y.** Tunable photoluminescence of silver molecular clusters formed in Na⁺-Ag⁺ ion-exchanged antimony-doped photo-thermo-refractive glass matrix // Y. Sgibnev, B. Asamoah, N. Nikonorov, S. Honkanen // *Journal of Luminescence*, — 2020. — Vol. 226. — P. 117411.
- [22] URL: optigrate.com.
- [23] **Ivanov, S.** Origin of refractive index change in photo-thermo-refractive glass / S. Ivanov, V. Dubrovin, N. Nikonorov, M. Stolyarchuk, A. Ignatiev // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2019. — Vol. 521. — P. 119496.
- [24] **Dubrovin, V.** Bromide photo-thermo-refractive glass for volume Bragg gratings and waveguide structure recording / V. Dubrovin, N. Nikonorov, A. Ignatiev // *Optical Materials Express*. — 2017. — Vol. 7. — №7. — P. 2280–2292.
- [25] **Klyukin D.** Volume Bragg gratings in chloride photo-thermo-refractive glass after femtosecond laser bleaching / D. Klyukin, V. Krykova, S. Ivanov, P. Obraztsov, M. Silvennoinen, N. Nikonorov // *Optical Materials Express*. — 2017. — Vol. 7. — №11. — P. 4131–4137.
- [26] **Ivanov, S. A.** Narrowing of the emission spectra of high-power laser diodes with a volume Bragg grating recorded in photo-thermo-refractive glass / S. A. Ivanov, N. V. Nikonorov, A. I. Ignat'ev, V. V. Zolotarev, Ya. V. Lubyanskiy, N. A. Pikhtin, I. S. Tarasov // *Semiconductors*. — 2016. — Vol. 50. — №6. — P. 819–823.
- [27] **Angervaks, A. E.** Holographic prism made from photo-thermo-refractive glass: requirements and possibilities / A. E. Angervaks, K. S. Gorokhovskii, V. A. Granovskii, Van Bac Doan, S. A. Ivanov, R. A. Okun', N. V. Nikonorov, A. I. Ryskin // *Optics and spectroscopy*. — 2017. — Vol. 123. — №6. — P. 970–976.
- [28] **Ivanov, S. A.** Recording holographic marks for telescopic systems in photo-thermo-refractive glass / S. A. Ivanov, A. E. Angervaks, A. S. Shcheulin, A. I. Ignatiev, N. V. Nikonorov // *Optics and spectroscopy*. — 2014. — Vol. 117. — №6. — P. 971–976.
- [29] **Odinokov, S.** Augmented reality display based on photo-thermo-refractive glass planar waveguide / S. Odinokov, M. Shishova, V. Markin, A. Zherdev, D. Lushnikov, A. Solomashenko, D. Kuzmin, N. Nikonorov, S. Ivanov // *Optics Express*. — 2020. — Vol. 28. — №12. — P. 17581–17594.