

Прогресс в технологии синтеза и модификации фото-термо-рефрактивных стекол для записи объемных брэгговских решеток

Н. В. Никоноров, С. А. Иванов, Ю. К. Федоров, Е. С. Мусихина, А. И. Игнатъев, В. А. Асеев, Р. Д. Харисова

Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

Представлен обзорный материал по совершенствованию технологии синтеза и модификации фото-термо-рефрактивных (ФТР) стекол для записи объемных брэгговских решеток. Разработана технология высокотемпературного синтеза ФТР стекла в стекритовых тиглях, которая резко снижает себестоимость стекла по сравнению с синтезом в платиновых тиглях. Эта технология также позволяет увеличить изменение показателя преломления в 2 раза по сравнению со стеклами, полученными синтезом в платиновых тиглях. Разработана технология увеличения показателя преломления ФТР стекол с 1,49 до 1,62 за счет введения при синтезе высокопреломляющих оксидов лантана, иттрия и гафния. Синтезированы новые стекла, в которых рост нанокристаллов NaF реализован на оболочках NaCl-AgCl, вырастающих на наночастицах серебра. Эти стекла могут быть использованы для записи голограмм с низким уровнем рассеяния. Синтезированы новые ФТР стекла, активированные тербием, отвечающем за фоточувствительность стекла. Предложена технология обесцвечивания брэгговских решеток на основе ФТР стекла за счет их облучения импульсным лазером. Предложена технология увеличения оптической и механической прочности голограмм на основе ФТР стекла за счет технологии ионного обмена.

Ключевые слова: фото-термо-рефрактивное стекло, высокотемпературный синтез стекла, объемные брэгговские решетки.

Цитирование: **Никоноров, Н. В.** Прогресс в технологии синтеза и модификации фото-термо-рефрактивных стекол для записи объемных брэгговских решеток / Н. В. Никоноров, С. А. Иванов, Ю. К. Федоров, Е. С. Мусихина, А. И. Игнатъев, В. А. Асеев, Р. Д. Харисова // НОЛОЕХРО 2021 : XVIII Международная конференция по голографии и прикладным оптическим технологиям : Тезисы докладов. — М. : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2021. — С. 285–289.

Фото-термо-рефрактивные (ФТР) стекла — это новый класс фоточувствительных материалов, предназначенный для оптической записи информации и объемных фазовых голограмм. В основе записи лежит технология фото-термо-индуцированной кристаллизации стекла, суть которой заключается в следующем. Под действием УФ излучения, длина волны которого совпадает с полосой поглощения церия в ФТР стекле образуются центры в виде кластеров серебра. Последующая термообработка приводит к формированию наночастиц серебра, росту на этих частицах оболочки в виде NaBr-AgBr и дальнейшему росту нанокристаллов NaF на этих оболочках. Поскольку в стекле выделяется фторсодержащая кристаллическая фаза, такие стекла называются фторидными ФТР стеклами. Разница в показателях преломления матрицы фторидного ФТР стекла и нанокристаллов NaF определяет изменение показателя преломления ($\Delta n \approx 10^{-3}$), которое используется для записи объемных голограмм. Помимо фторидных ФТР

стекол [1, 2] в университете ИТМО разработаны еще два класса ФТР стекол, в которых в процессе фото-термо-индуцированной кристаллизации выделяются нанокристаллы бромида (AgBr) и хлорида (AgCl) серебра в виде оболочек на серебряных наночастицах [3, 4]. Соответственно, такие стекла называются хлоридными и бромидными ФТР стеклами.

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 ВК7). Кроме того, они выдерживают воздействие мощного непрерывного и импульсного лазерного излучения. Пороги оптического пробоя ФТР стекла близки к порогам пробоя коммерческого оптического стекла ВК7: 30–40 Дж/см² при импульсном облучении (8 нс, $\lambda = 1064$ нм) и 100 кВт/см² при непрерывном облучении ($\lambda = 1095$ нм). Также стоит отметить, что голограммы могут выдерживать многократный нагрев до высоких температур (400 °С) без потери своих свойств.

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 (ВК7), 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 в лабораторных условиях (до 5–10 кг) с использованием простой и нетоксичной технологии. При этом химические реактивы, необходимые для синтеза стекла, являются коммерчески доступными и недорогими.

У ФТР стекол есть также свои недостатки, которые ограничивают их широкое использование в фотонике и, соответственно, ставят задачи по совершенствованию их состава, технологии синтеза и оптической записи голограмм:

1. Сегодня рынок голографических оптических элементов (ГОЭ) на основе ФТР большой. Соответственно и потребность в высококачественных ФТР стеклах большая. Однако технология синтеза фторидных, бромидных и хлоридных ФТР стекол чрезвычайно трудоемкая, поскольку матрица стекла содержит высокую концентрацию кремнезема ($\text{SiO}_2 \approx 72$ мол. %), который повышает вязкость стекла, что влияет на получение однородных заготовок особенно при выработке стекла в форму после его синтеза. Кроме того, ФТР стекло содержит ряд добавок (серебро, галогениды), которые существенным образом влияют на оптическое качество стекла, его фоточувствительность, оптические потери и изменение показателя преломления. Синтез происходит при высоких температурах (1500 °С) в платиновых тиглях. В свою очередь,

платиновые тигли при многократном высокотемпературном синтезе деформируются, требуют ремонта или замены. Поскольку стоимость платиновых тиглей высокая, то это отражается на стоимости самого ФТР стекла. Поэтому встает задача по разработке технологии синтеза ФТР стекол в более дешевых тиглях, при сохранении оптического качества стекла и его ключевых характеристик (фоточувствительности, оптические потери и изменение показателя преломления). Переход от платиновых тиглей, например, к стекритовым позволит не только снизить себестоимость ФТР стекла, но также решить задачу по увеличению объемов тиглей (сотни литров), т. е. задачу масштабирования и промышленного выпуска ФТР стекол, ориентируясь на потребности рынка современных ГОЭ.

2. Показатель преломления ФТР стекла составляет 1,49. Для ряда задач, например, для очков (дисплеев) дополненной реальности, которые основаны на мультиплексных голограммах требуются большой показатель преломления. Однако информация о ФТР стеклах с большим показателем преломления в литературе отсутствует. Поэтому встает задача по разработке ФТР стекол с большим показателем преломления.

3. Для многих ГОЭ, работающих в лазерных системах, важным требованием является малые оптические потери. Оптические потери являются одним из главных факторов, которые на сегодняшний день сдерживают широкое применение ГОЭ на основе ФТР стекол. Оптические потери в ФТР стекле обусловлены двумя факторами. Во-первых, высоким уровнем рассеяния за счет того, что размеры нанокристаллов NaF, как в случае фторидных ФТР стекол, большие (десятки нм). Для бромидных и хлоридных ФТР стекол размер нанокристаллов в несколько раз меньше, чем у фторидных. Поэтому вклад рассеяния в общие потери для таких стекол невелик. Во-вторых, высоким уровнем наведенного поглощения в коротковолновом видимом диапазоне, обусловленного прежде всего полосой поглощения наночастиц серебра в спектральной области 420–450 нм. Для фторидных ФТР стекол эта проблема не такая критическая, поскольку наведенные потери малы и не превышают $0,1 \text{ см}^{-1}$. Но для бромидных и хлоридных ФТР стекол, у которых наведенные потери могут превышать 100 см^{-1} , решение этой проблемы крайне актуально. Поэтому разработка методов уменьшения потерь для фторидных, хлоридных и бромидных ФТР стекол является важной задачей для создания высокоэффективных ГОЭ.

4. Сегодня существует большая потребность в ГОЭ для работы в мощных лазерных системах (сумматоры лазерных пучков, компрессоры для сжатия лазерных импульсов, узкополосные спектральные и пространственные фильтры и т. д.). В этом контексте голограммы на ФТР стекле являются наиболее перспективными и востребованными, по сравнению с традиционными фоточувствительными материалами (галоидосеребряными эмульсиями, бихромированной желатиной, фотополимерами). Несмотря на высокую оптическую прочность ФТР стекла, требования к этой характеристике в современных лазерных системах повышаются. Поэтому встает задача дополнительного упрочнения поверхности голограмм на основе ФТР стекол к воздействию лазерного излучения.

5. За фоточувствительность в ФТР стекле отвечают ионы трехвалентного церия, имеющие полосу поглощения в районе 310 нм, и которые выполняют роль доноров электронов. Акцепторами фотоэлектронов являются ионы серебра и сурьмы. Поэтому для записи ГОЭ на ФТР стеклах используется единственный источник — непрерывный гелий-кадмиевый лазер с высокой длиной когерентности, длина волны которого (325 нм) близка к полосе поглощения трехвалентного церия. Таким образом, использование церия существенно ограничивает возможности записи ГОЭ по сравнению с традиционными голографическими средами, для которых используются более дешевые лазерные источники широкого спектрального диапазона (от видимого до ближнего ИК). Поэтому встает задача как по увеличению фоточувствительности ФТР стекол, так и по расширению их спектрального диапазона фоточувствительности.

Настоящая работа ориентирована на решение поставленных задач:

1. В работе разработана технология высокотемпературного синтеза ФТР стекла в стекриновых тиглях, которая резко снижает себестоимость стекла по сравнению с синтезом в платиновых тиглях. Эта технология также позволяет увеличить изменение показателя преломления в 2 раза по сравнению со стеклами, полученными синтезом в платиновых тиглях. Переход от платиновых тиглей открывает возможности масштабирования технологии синтеза ФТР стекол в промышленных условиях.

2. Разработана технология увеличения показателя преломления ФТР стекол с 1,49 до 1,62 за счет введения при синтезе высокопреломляющих оксидов лантана, иттрия и гафния.

3. Разработаны методы по снижению оптических потерь в ФТР стеклах. Для фторидных ФТР стекол предложен следующий подход. Рост нанокристаллов NaF реализован не на оболочках NaBr-AgBr (как в случае классических ФТР стекол), а на оболочках NaCl-AgCl. Хлорсодержащие стекла позволяют вводить высокую концентрацию серебра по сравнению с бромсодержащими. В результате увеличения центров кристаллизации (серебряных наночастиц) на оболочках NaCl-AgCl вырастают кристаллы NaF меньшего размера, чем на оболочках NaBr-AgBr.

Для чисто бромидных и хлоридных ФТР стекол, у которых размер нанокристаллов (AgBr и AgCl) сравнительно небольшой, проблема, связанная со сверхвысоким поглощением за счет высокой концентрации наночастиц серебра, решается следующим образом. Наночастицы могут быть разрушены до атомарного состояния и кластеров при использовании импульсного лазерного излучения. При этом оболочки в виде нанокристаллов AgBr и AgCl сохраняются. Такой процесс фотообесцвечивания приводит к трансформации амплитудно-фазовой голограммы в чисто фазовую.

4. Для увеличения механической прочности и лучевой стойкости голограмм на основе ФТР стекол в настоящей работе предложена технология ионного обмена. ФТР стекла содержат щелочную компоненту (ионы натрия), и к таким стеклам применима ионообменная технология. Например, возможно заменять ионы натрия в ФТР стекле на ионы калия, рубидия, цезия из внешнего источника (например, расплава соли), у которых ионный радиус больше, чем у

ионов натрия. При обмене ионов разного радиуса в ФТР стекле возникают механические сжимающие напряжения, которые могут достигать десятков МПа. Эта технология позволяет повышать показатель преломления ($\Delta n = 10^{-3}$) на поверхности ФТР стекла и создавать ионообменные оптические K^+ , Rb^+ и Cs^+ волноводы. Кроме того, она позволяет упрочнять поверхность за счет сжимающих диффузионных напряжений [16], т. е. повышать механическую, термическую и оптическую прочность ФТР стекла. Это важное обстоятельство для использования ГОЭ на основе ФТР стекол в мощных лазерных системах.

5. Синтезированы новые фторидные ФТР стекла, у которых церий заменен на тербий. Первые эксперименты показали, что под действием УФ облучения и последующей термообработки изменение показателя преломления составляет 10×10^{-4} . Т. е. тербий можно рассматривать как ион, отвечающий за фоточувствительность ФТР стекла. Таким образом, использование чистого тербия или в сочетании тербия с церием открывает перспективы увеличения фоточувствительности и расширения спектрального диапазона фоточувствительности.

Таким образом, можно заключить, что ФТР стекла имеют большой потенциал как голографическая среда, которую можно совершенствовать разнообразными методами. Сегодня такие среды крайне востребованы при создании ГОЭ и устройств фотоники нового поколения.

Список источников

- [1] **Nikonorov, N.** [New photo-thermo-refractive glasses for holographic optical elements: properties and applications](#) / N. Nikonorov, S. Ivanov, V. Dubrovin, A. Ignatiev // Holographic materials and optical systems / edited by I. Nayadenova, D. Nazarova, T. Babeva. — InTech, 2017. — P. 435–461.
- [2] **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 // Optics, Photonics and Laser Technology. Springer Series in Optical Sciences. — 2018. — Vol. 218. — P. 83–113.
- [3] **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.
- [4] **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.