

Влияние редкоземельных ионов на голографические свойства хлорсодержащего фото-термо-рефрактивного стекла

Х. Нассер, Н. В. Никоноров, С. А. Иванов, А. И. Игнатъев

Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

Фото-термо-рефрактивное (ФТР) стекло представляет собой голографический материал, который меняет показатель преломления после УФ-облучения и термообработки из-за выделения нанокристаллов NaF. Недавно было разработано новое хлорсодержащее ФТР стекло. Оно позволяет ввести большее количество серебра по сравнению с классическим ФТР стеклом, уменьшить размеры нанокристаллов NaF и, соответственно, рассеяние. В настоящей работе хлорсодержащее ФТР стекло активировано неодимом. Изучено влияние концентрации неодима на фото-термо-индуцированную кристаллизацию и модуляцию показателя преломления. Объемные брэгговские решетки были успешно записаны в ФТР стекле. Активация редкоземельными ионами хлорсодержащего ФТР стекла открывает новые возможности для применения его в фотонных интегральных устройствах.

Ключевые слова: фото-термо-рефрактивное стекло, решетка Брэгга, неодим, модуляция показателя преломления.

Цитирование: **Нассер, Х.** Влияние редкоземельных ионов на голографические свойства хлорсодержащего фото-термо-рефрактивного стекла / Х. Нассер, Н. В. Никоноров, С. А. Иванов, А. И. Игнатъев // HOLOEXPO 2022: XIX Международная конференция по голографии и прикладным оптическим технологиям : Тезисы докладов. — Барнаул: ИП Колмогоров И. А., 2022. — С. 316–321.

Введение

Оптические стекла, активированные редкоземельными ионами, такими как Nd^{3+} , Er^{3+} и Tm^{3+} , представляют большой интерес для применения в лазерах, датчиках, и оптических волокнах [1]. Неодим является одним из наиболее эффективных и интересных активаторов для лазеров ближнего инфракрасного диапазона [2]. Он обладает широкими полосами излучения, охватывающими видимую и ближнюю области спектра, а неодимовые лазеры характеризуются высокой эффективностью даже при комнатной температуре [3].

Неорганические стекла обладают механической стабильностью, хорошей прозрачностью и термостойкостью. Среди всех стеклянных матриц фото-термо-рефрактивное (ФТР) стекло является перспективным материалом, который широко используется в настоящее время [4–6]. Спектральные и лазерные свойства редкоземельных ионов в ФТР стеклах были изучены во многих работах [7,8].

ФТР стекло также используется в качестве голографического оптического материала. Оно меняет показатель преломления после УФ-облучения и термообработки из-за выделения нанокристаллов NaF, что позволяет нам записывать различные голографические оптические элементы, такие как объемные брэгговские решетки, волноводы, мультиплексоры, и объединители лазерных лучей [9]. Объединение лазерных и голографических свойств этого материала дает возможность его использования в лазерах с распределенной обратной связью

(РОС) [10]. В РОС-лазерах решетка Брэгга, записанная в активной среде, действует как селективное зеркало. Она обеспечивает положительную обратную связь в резонаторе, что позволяет получить излучение с узкой полосой пропускания. В классическом ФТР стекле, содержащем бром, изменение показателя преломления происходит из-за осаждения нанокристаллов NaF во время процесса фото-термо-индуцированной (ФТИ) кристаллизации. Нанокристаллы NaF имеют показатель преломления меньший чем показатель преломления матрицы стекла, что приводит к отрицательному изменению показателя преломления в облученных местах [11]. В этом стекле кристаллическая фаза растет на наночастицах серебра после осаждения бромсодержащей диэлектрической оболочки.

Недавно было разработано новое хлорсодержащее ФТР стекло [12]. Преимущество этого стекла заключается в том, что оно позволяет ввести большее количества серебра по сравнению с классическим ФТР стеклом, что приводит к уменьшению размер нанокристаллов NaF, и, следовательно, уменьшению рассеяния света на нанокристаллы. Активация такого стекла ионами редкоземельных элементов может быть весьма перспективным для применения. Таким образом, целью данной работы является изучение голографических свойства хлорсодержащего ФТО стекла, и влияние активации ионами неодима на фото-термо-индуцированную кристаллизацию и модуляцию показателя преломления.

1. Объекты исследования и методика экспериментов

ФТР стекло было разработано в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NaF}-\text{NaCl}$ и легировано Ag_2O , CeO_2 и Sb_2O_3 в качестве фоточувствительных компонентов. Стекло было синтезировано с помощью того же метода, описанного в работе [12]. Оксид неодима был введен в состав стекла через эквимольную замену оксида алюминия. Образцы были подготовлены для оптических и голографических измерений.

Температуру стеклования (T_g) определяли для каждого стекла с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии.

УФ-облучение и запись решеток Брэгга были проведены лазером He-Cd (TEM00, Kimmon, 325 нм). Интерференционные картины были получены в образце с помощью интерферометра Ллойда. Термическую обработку экспонированных образцов проводили с использованием муфельной печи с программным управлением (Nabertherm). Эффективности решеток Брэгга были измерены с помощью He-Ne лазера длиной волны 632,8 нм. Контуры угловой селективности были получены в пределах $1,2^\circ$ вокруг угла Брэгга. Модуляция показателя преломления была рассчитана применением теории связанных волн.

2. Результаты и обсуждение

На рисунке 1 показаны контуры угловой селективности нулевого порядка дифракции от решеток Брэгга, записанных в исходном ФТР стекле и стекле, активированном ионами неодима в концентрации 0,25 мол. %.

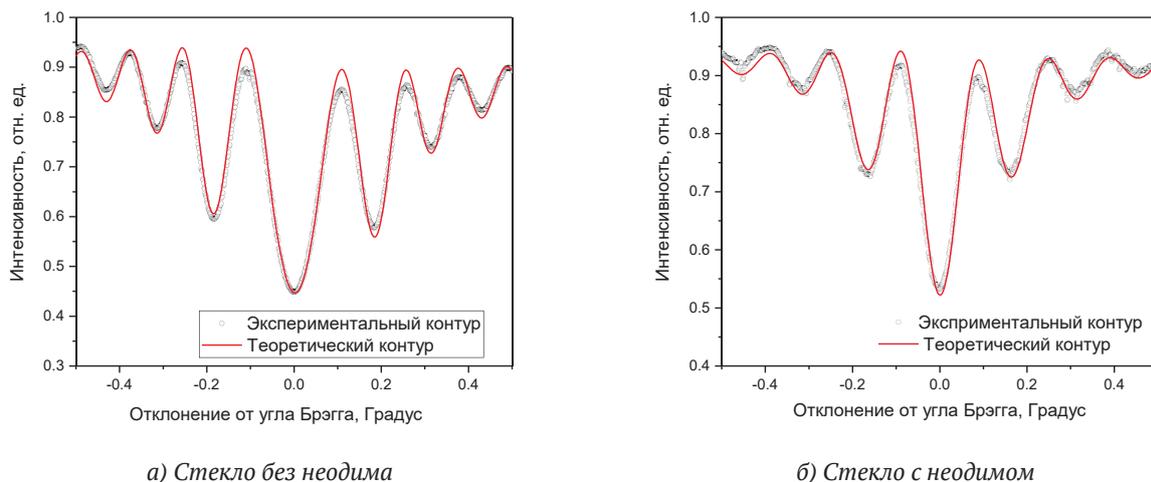


Рис. 1. Примеры контуров угловой селективности решеток Брэгга, записанных в хлорсодержащих ФТР стеклах, а) без неодима и б) активированных неодимом

Асимметричная форма контуров относительно угла Брэгга показывает смешанный амплитудно-фазовый характер решетки. Это связано с модуляцией как показателя преломления стекла, так и коэффициента поглощения. Теоретические контуры нулевого порядка дифракции были подобраны с помощью формулы, использованной в работе [13]. Из рисунка 1 видно, что экспериментальные и теоретические кривые очень хорошо совпадают, за исключением некоторых различий в интенсивности боковых лепестков. Это можно объяснить отклонением от идеальной синусоидальной модуляции показателя преломления, которое вызвано недостаточной коллимацией луча записи и градиентным эффектом силы решетки по глубине.

Зависимости модуляции показателя преломления от дозы облучения и времени термообработки для стекла без неодима и стекла с неодимом показаны на рисунке 2. Из рисунка 2 (а) видно, что модуляция показателя преломления для обоих стекол показывает начальное увеличение с дозой облучения, связанное с образованием большего количества центров кристаллизации по мере увеличения дозы, затем оно достигает максимального значения. Максимальное значение для неактивированного стекла было получено при дозе облучения 2 Дж/см², а для стекла, активированного ионами неодима в концентрации 0,25 мол. %, оно наблюдалось при 6 Дж/см². Сдвиг обозначает, что для генерации фотоэлектронов и достижения максимального значения модуляции показателя преломления для активированных стекол требуется больше фотонов. Это скорее всего связано с тем, что спектральная линия лазера He-Cd (на 325 нм) перекрывается с неодимовым переходом $^4I_{9/2} \rightarrow ^2L_{17/2}$, поэтому часть фотонов поглощается ионами Nd^{3+} , а не возбуждает ионы Se^{3+} . Дальнейшее снижение величины изменения показателя преломления можно объяснить переоблучением, которое приводит к уменьшению изменения показателя преломления между облученной и необлученной областями, увеличению средней интенсивности голограммы и уменьшению контраста интерференционной картины.

Другим замеченным поведением является разница между максимальными значениями модуляции показателя преломления, полученными в обоих стеклах. На рисунке 2 (б) показана зависимость изменения показателя преломления от времени термообработки в исходном и активированном стеклах при дозах облучения 2 и 6 Дж/см², соответственно, при температуре (T_g + 30) °С. Изменение показателя преломления обладает быстрым ростом с увеличением времени. Это можно объяснить выделением кристаллической фазы NaF. После 15 ч термообработки для обоих стекол достигается максимального стационарного значения модуляции показателя преломления. Для исходного стекла достигается значение 16 × 10⁻⁴, а для активированного стекла – 4,5 × 10⁻⁴.

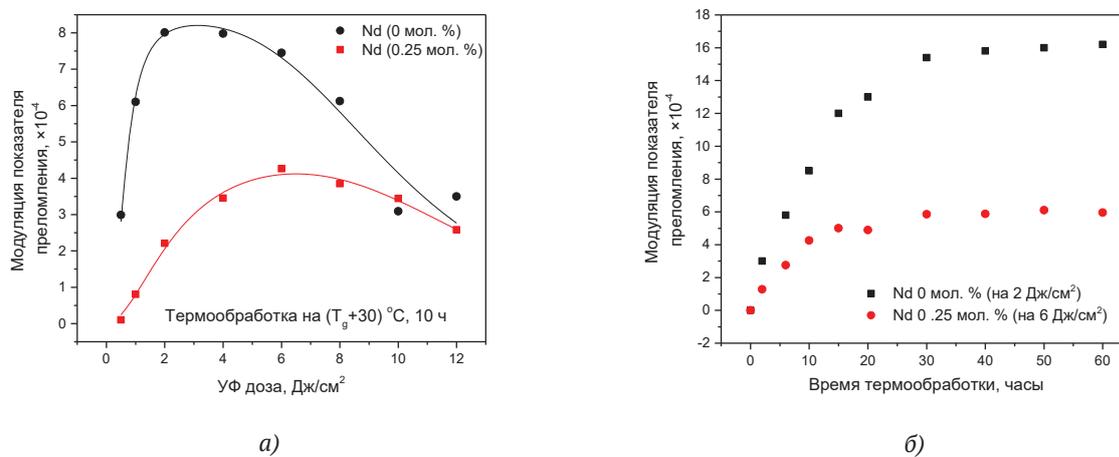


Рис. 2. Зависимость модуляции показателя преломления от а) дозы облучения и б) времени термообработки для исходного и активированного стекла.

Заключение

Хлорсодержащее ФТР стекло было синтезировано и активировано ионами неодима. Голографические свойства как исходного, так и активированного стекол были исследованы. Объемные брэгговские решетки были записаны в обоих стеклах. Дифракционные эффективности решеток Брэгга были измерены. Модуляция показателя преломления была подобрана из контуров угловой селективности. Было получено что максимальное значение изменение показателя преломления исходного и активированного стекла достигается при дозах облучения 2 и 6 Дж/см², соответственно. такой сдвиг может быть связан с перекрытием полос поглощения ионов церия и неодима на длине волны 325 нм, соответствующей длину волны лазера He-Cd, использованного для записи голограммы.

Новое хлорсодержащее ФТР стекло, активированное редкоземельными ионами, является перспективным материалом, и открывает новые возможности для применения в области фотонных интегральных устройствах.

Благодарность

Исследование осуществлено в рамках Программы Развития ИТМО–2030.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] **Samson, B. N.** Efficient neodymium-doped glass-ceramic fiber laser and amplifier / B. N. Samson, N. F. Borrelli, P. A. Tick // *Optics Letters*. — 2001. — Vol 26. — № 3. — P. 145–147.
- [2] **Lukaszewicz, M.** Neodymium-doped germanotellurite glasses for laser materials and temperature sensing / M. Lukaszewicz, B. Klimesz, A. Szmalenberg, M. Ptak, R. Lisiecki // *Journal of Alloys and compounds*. — 2021. — Vol 860. — P. 157923.
- [3] **Brown, E.** Spectroscopic study of neodymium doped potassium lead bromide for mid-infrared solid state lasers / E. Brown, C. B. Hanley, U. Hömmerich, A. G. Bluiett, S. B. Trivedi // *Journal of Luminescence*. — 2013. — Vol 133. — P. 244–248.
- [4] **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, E. Sgibnev. — Cham: Springer, 2018. — 83 p.
- [5] **Ivanov, S.** Resonator free Er-Yb laser based on photo-thermo-refractive (PTR) glass / S. Ivanov, V. Aseev // *SPIE conference proceeding*. — 2014: Vol 8959. — P. 89591E. — doi.org/10.1117/12.2037660.
- [6] **Nikonorov N.** New photo-thermo-refractive glasses for holographic optical elements: properties and applications / N. Nikonorov, S. Ivanov, V. Dubrovin, A. Ignatiev. — Dublin: InTech, 2017. — 435 p.
- [7] **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.
- [8] **Nasser, K.** Ytterbium-doped chloride photo-thermo-refractive glass: spectral, luminescent, and gain properties / K. Nasser, V. Aseev, A. Ignatiev, N. Nikonorov // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2021. — Vol 563. — P. 120807.
- [9] **Nikonorov, N.** Design and fabrication of optical devices based on new polyfunctional photo-thermo-refractive glasses / N. Nikonorov, V. Aseev, V. Dubrovin, A. Ignatiev, S. Ivanov, Y. Sgibnev, A. Sidorov // *Proceedings of the 4th International Conference on Photonics, Optics and Laser Technology - PHOTOPTICS*. — 2016. — P. 18–25. — DOI: 10.5220/0005676700180025.
- [10] **Ryasnyanskiy, A.** DBR and DFB lasers in neodymium- and ytterbium-doped photothermorefractive glasses / A. Ryasnyanskiy, N. Vorobiev, V. Smirnov, J. Lumeau, L. Glebova, O. Mokhun, C. Piegelberg, M. Krainak, A. Glebov, L. Glebov // *Optics Letters*. — 2014. — Vol 39. — P. 2156–2159.
- [11] **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. 1–4.
- [12] **Nasser, K.** A novel photo-thermo-refractive glass with chlorine instead of bromine for holographic application / K. Nasser, S. Ivanov, R. Kharisova, A. Ignatiev, N. Nikonorov // *Ceramics International*. — 2022. — In press
- [13] **Beléndez, A.** Study of angular responses of mixed amplitude–phase holographic gratings: shifted Borrmann effect / A. Beléndez, A. Fimia, L. Carretero, R. F. Madrigal, S. Blaya // *Optics Letters*. — 2001. — Vol 26. — № 11. — P. 786–788.

The effect of rare-earth ions on the holographic properties of chlorine-containing photo-thermo-refractive

K. Nasser, N. V. Nikonorov, A. I. Ignatiev, S. A. Ivanov

ITMO University, Saint Petersburg, Russia

Photo-thermo-refractive (PTR) glass is a holographic material that changes its refractive index after UV irradiation and heat treatment due to NaF-nanocrystals precipitation. Recently, a new chlorine-containing PTR glass has been developed. This type allows introducing more silver in comparison with classical PTR glass, reducing the size of NaF-nanocrystals, thus reducing the scattering. In this work, a neodymium-doped chlorine-containing PTR glass do was synthesized. The effect of neodymium on photo-thermo-induced crystallization and refractive index modulation has been studied. Volume Bragg gratings were successfully recorded. Doping the chlorine-containing PTR glass with rare-earth ions opens new possibilities for applications in photonic integrated devices.

Keywords: Photo-thermo-refractive glass, Volume Bragg grating, Neodymium, Refractive index change.