

Обесцвечивание объемных голограмм на основе фото-термо-рефрактивного стекла: механизмы и применение

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

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

Фото-термо-рефрактивные (ФТР) стекла представляют собой среду для записи объемных голографических оптических элементов (ГОЭ), в которой под действием излучения и термообработки формируются металлические наночастицы (НЧ) серебра и оболочки в виде галогенидов серебра и фторида натрия. Одним из недостатков ФТР стекол, который ограничивает применение ГОЭ в видимом диапазоне, является широкая полоса поглощения НЧ серебра (400-460 нм). В работе предложена технология фотообесцвечивания ФТР стекол и ГОЭ на их основе. Показано, что воздействие импульсного лазерного излучения приводит к разрушению НЧ серебра до молекулярных кластеров и ионов серебра, при этом оболочки галогенидов серебра и фторида натрия сохраняются. Рассмотрены механизмы фотообесцвечивания и примеры использования обесцвеченных ГОЭ.

Ключевые слова: Фото-термо-рефрактивное стекло, Голографические оптические элементы, Фотодеструкция наночастиц серебра.

Цитирование: **Никоноров, Н. В.** Обесцвечивание объемных голограмм на основе фото-термо-рефрактивного стекла: механизмы и применение / Н. В. Никоноров, А. И. Игнатъев, С. А. Иванов // НОЛОЕХРО 2023: 20-я Международная конференция по голографии и прикладным оптическим технологиям : Тезисы докладов. — СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2023. — С. 420–422.

Фото-термо-рефрактивные (ФТР) стекла – это новый класс фоточувствительных материалов, предназначенный для оптической записи информации и объемных фазовых голограмм [1]. 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 (НЧ) серебра, росту на этих частицах оболочки в виде NaBr–AgBr (или NaCl–AgCl) 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 ($\Delta n \approx 10 \times 10^{-4}$), которое используется для записи объемных голограмм. Помимо «фторидных» ФТР стекол в университете ИТМО разработаны еще два класса ФТР стекол, в которых в процессе фото-термо-индуцированной кристаллизации выделяются нанокристаллы хлорида (AgCl) и бромида (AgBr) серебра в виде оболочек на серебряных НЧ [2, 3]. 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 (до 10 мм). Записанные ГОЭ 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 К-8 (BK7): 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 (500 °С) без потери своих свойств.

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 ГОЭ. Одним из таких недостатков является широкая полоса поглощения НЧ серебра (400–460 нм), которая ограничивает применение ГОЭ в видимом диапазоне. Настоящая работа ориентирована на решение этой проблемы. В университете ИТМО предложена технология для уменьшения оптических потерь во «фторидных», «хлоридных» и «бромидных» ФТР стеклах и ГОЭ на их основе. Поглощение наночастиц серебра во «фторидных», «бромидных» и «хлоридных» ФТР стеклах может быть значительно снижено за счет фотодеструкции, включающей фоторагментацию и фотоионизацию серебряных наночастиц, например, при облучении второй гармоникой (532 нм) импульсного неодимового лазера, которое попадает в край полосы поглощения серебряных наночастиц. Также серебряные наночастицы могут быть разрушены в результате фотоионизации в сильном электромагнитном поле фемтосекундного лазерного импульса. Следует отметить, что при лазерном воздействии разрушаются только серебряные наночастицы, а нанокристаллы NaF оболочки AgCl и AgBr сохраняются.

Основные механизмы разрушения серебряных НЧ под воздействием импульсного лазера — это нагрев НЧ серебра за счет поглощения падающего излучения и «кулоновский взрыв» в результате фотоионизации в сильном электромагнитном поле. Обнаружено влияние оболочек AgCl и AgBr на процессы обесцвечивания. Так, установлено, что для разрушения НЧ серебра в ФТР стекле (только ядра) требуется существенно большие дозы облучения (400×10^2 Дж/см²) по сравнению с дозами для разрушения НЧ серебра в оболочках (6×10^2 Дж/см²).

Также обнаружен реверсивный эффект, т.е. нагрев ФТР стекла после обесцвечивания приводит к агрегации мелких фрагментов НЧ и кластеров серебра в более крупные НЧ и, соответственно, росту полосы поглощения плазмонного резонанса. Однако полоса поглощения НЧ серебра восстанавливается не полностью. Полное восстановление полосы происходит только после УФ облучения и последующей термообработки. Это свидетельствует о том, что при фотодеструкции НЧ серебра под действием импульсного лазерного излучения происходит не только процесс фотофрагментации, но и фотоионизации.

Следует также отметить, что реверсивный процесс в случае с НЧ серебра, окруженными оболочками AgCl и AgBr, происходит в разы быстрее, чем в случае НЧ без оболочек.

Технология обесцвечивания позволяет преобразовывать амплитудно-фазовые брэгговские решетки в фазовые, а также уменьшить нагрев ГОЭ при работе с мощными лазерными пучками и, соответственно, уменьшить сдвиг контура угловой и спектральной селективности брэгговских решеток.

Список источников

- [1] **Никонов, Н.В.** Фототерморелаксационное стекло - перспективный материал фотоники (обзор) / Н. В. Никонов, С. А. Иванов, Е. С. Мусихина // Оптический журнал. — 2023. — Том 90. — №3. — С. 68–100.

- [2] **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.
- [3] **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.

Bleaching volume holograms based on photo-thermo-refractive glass: mechanisms and application

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

ITMO University, Saint-Petersburg, Russia

Photo-thermo-refractive (PTR) glasses are a medium for recording volume holographic optical elements (HOE), in which, under the UV radiation and subsequent heat treatment, metallic silver nanoparticles (NPs) and shells in the form of silver halides and sodium fluoride are formed. One of the drawbacks of PTR glasses, which limits the use of HOE in the visible range, is the wide absorption band of silver NPs (400–460 nm). A technology for bleaching of PTR glasses and HOEs based on them was proposed. It is shown that the impact of pulsed laser radiation leads to the destruction of silver NPs down to molecular clusters and silver ions, while the shells of silver halides and sodium fluoride are preserved. The mechanisms of photobleaching and examples of the bleached HOEs applications are considered.

Keywords: Photo-thermo-refractive glass, Holographic optical elements, Photodestruction of silver nanoparticles.