

# Исследование экспозиционной характеристики ФТР стекол при записи голографических и дифракционных решеток

Д.В. Кузьмин<sup>1</sup>, А.Ю. Бетин<sup>1</sup>, С.Б. Одинокоев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, 2-я Бауманская ул., 5, стр. 1, Москва, Россия, 105005

**Аннотация.** В этой работе были исследованы экспозиционные характеристики ФТР стекол при записи голографических и дифракционных решеток.

## 1. Введение

Важным направлением современной фотоники является миниатюризация и интеграция оптических элементов и устройств на единой подложке. Этот подход можно реализовать на основе многофункциональных оптических материалов. Фото-термо-рефрактивные стекла и является этим многофункциональным оптическим материалом. Как голографическая среда, данный материал успешно зарекомендовал себя для записи высокоэффективных объемных голографических оптических элементов.

## 2. ФТР стекла

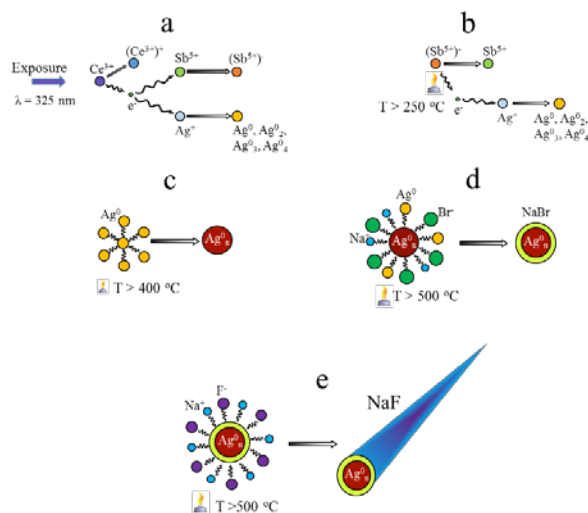
Фото-термо-рефрактивные (ФТР) стекла были созданы на основе фоточувствительных стекол системы  $\text{Na}_2\text{O-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-NaF}$ , которые были впервые разработаны сотрудниками компании Corning (США) S.D. Stokey, J.E. Pirson, G.H. Beall в 1977 и получили первоначальное название как название «полихромные» стекла (ПХС) [1-3]. В тоже время в России велась разработка фоточувствительных сред, названных «мультихромными» стеклами (МХС) [4-5]. В состав ПХС/МХС помимо стеклообразователей  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{SiO}_2$  входят следующие добавки: фоточувствительные компоненты, играющие роль доноров электронов (церий), акцепторы электронов (серебро, сурьма, олово), а также галогениды (фтор, бром) которые участвуют в образовании кристаллической фазы. Основной особенностью данного класса стекол является селективное поглощение в видимой области спектра. Что приводит к тому что ПХС/МХС могут окрашиваться различными цветами под воздействием УФ облучения и последующим термическом воздействии. К изменению цвета стекла приводит многоступенчатый процесс, в ходе которого сперва происходит образование коллоидных наночастиц серебра которые служат центрами кристаллизации для нано- и микрокристаллов  $\text{NaBr}$ ,  $\text{AgBr}$  и  $\text{NaF}$ . Дополнительная многоступенчатая обработка УФ излучением и термообработка приводили к выделению серебряного слоя на этих структурах. Анизотропия металлических серебряных оболочек приводила к соответствующему сдвигу полос плазмонного резонанса в видимой области и окрашиванию стекла в различные цвета в зависимости от дозы УФ излучения, температуры и времени термической обработки.

Позже в конце 1980-х начале 90-х годов сотрудниками ГОИ Л.Б. Глебовым и Н.В. Никоноровым было предложено использовать МХС для записи трехмерных фазовых голограмм [6-8]. В отличие от процесса окраски ПХС и МХС в данном случае применялась лишь одна стадия УФ облучения и термообработки (ТО). При разработке методов УФ облучения и ТО особое внимание авторы уделяли разнице показателей преломления между облученной и не облученной областями, т.е. разницей в показателях преломления кристаллической и стеклообразной фаз. В результате были разработаны фоточувствительные среды, которые впоследствии авторы [9] стали называть фото-термо-рефрактивными (ФТР) стеклами. Т.е. ФТР стекла – это стекла, в которых под действием УФ излучения и термической обработки происходит изменение показателя преломления в облученной области. В последствии термин «ФТР стекла» стал активно использоваться в зарубежной литературе как photo-thermo-refractive glasses (PTR glasses).

В отличие от других голографических сред, ФТР стекло обладает существенными преимуществами. В первую очередь, так как стекло более чем на 70% состоит из  $\text{SiO}_2$ , оно обладает высокой химической и механической прочностью. Данный материал, как и любое оптическое стекло допускает механическую обработку поверхности (шлифовку и полировку) и подготовку образцов оптического качества. В отличие от полимеров, галоидосеребряных эмульсий и желатины, которые используются для записи голограмм, ФТР стекло не подвержено негативному воздействию влаги, содержащейся в воздухе и способно выдерживать, нагрев до высоких температур ( $400^\circ\text{C}$ ) без потери свойств. Также в отличие от полимеров, галоидосеребряных эмульсий и желатины ФТР стекла после термопроявления не подвержены деградации под действием УФ излучения. Наличие фтора и алюминия в стекле приводит к тому что показатель преломления при изменении температуры меняется очень слабо ( $dn/dT = 5 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ ). А коэффициент теплового расширения довольно низок по сравнению с другими материалами ( $dx/dT = 9.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Было продемонстрировано, что данный материал обладает высокими порогами оптического пробоя как в импульсном ( $40 \text{ Дж/см}^2$ , 8 нс), так и в непрерывном режиме ( $100 \text{ кВт/см}^2$ ) [10]. А значит материал и элементы на его основе могут быть использованы в различных лазерных системах высокой мощности.

### 3. Голограммы в ФТР

Процесс записи голограмм в ФТР стекле выглядит следующим образом [11]. Под действием УФ излучения, попадающим в полосу поглощения ионов трехвалентного церия ( $\lambda_{\text{max}} = 305\text{-}310 \text{ нм}$ ) происходит фотоионизация ионов церия с образованием свободных электронов. Таким образом, спектральный диапазон фоточувствительности стекла обусловлен шириной полосы поглощения трехвалентного церия и лежит в области 290-340 нм. Освободившиеся электроны захватываются ионами сурьмы и частично ионами серебра, анионными вакансиями в стекле и примесными центрами. Стоит отметить, что совсем недавно была высказана гипотеза, что захват электрона серебром либо не происходит [12], либо происходит, но с меньшей вероятностью [13-14], чем захват электрона сурьмой. Сурьма способна не только захватить электрон, но и удерживать его длительное время при комнатной температуре и даже при нагревании до  $100^\circ\text{C}$ . При нагреве выше  $100^\circ\text{C}$  происходит сброс электрона с сурьмы и его захват ионами серебра с образованием различных молекулярных кластеров [14-15]. Дальнейшее увеличение температуры (до температуры стеклования,  $T_g = 500^\circ\text{C}$  приводит сперва к агрегации молекулярных кластеров с образованием коллоидной наночастицы серебра и далее к образованию металлической наночастицы. Последующее увеличение температуры приводит к росту наноразмерной кристаллической оболочки из бромида серебра и бромида натрия. Термообработка при температурах близких или больших  $T_g$  приводит к росту на оболочке  $\text{AgBr-NaBr}$  нанокристаллов фторида натрия ( $\text{NaF}$ ). Именно образование кристаллов фторида натрия (показатель преломления  $\text{NaF}$  ( $n = 1.38$ ) приводит к локальному изменению показателя преломления стекла ( $\Delta n \sim 10^{-3}$ ) в облученной области по сравнению с необлученной областью ( $n = 1.49$ ). На рисунке 8 показана схема процесса фото-термо-индуцированной кристаллизации с образованием вытянутых нанокристаллов фторида натрия.



**Рисунок 8.** Процесс фото-термо-индуцированной кристаллизации в фото-термо-рефрактивном стекле, а – фотоионизация церия и захват электрона сурьмой, б – освобождение электрона сурьмой и захват его серебром с образованием молекулярных кластеров, в – агрегация атомов серебра в коллоиды, с последующим образованием серебряных наночастиц, г – формирование оболочки на серебряной наночастице, д – рост кристалла фторида натрия.

Голограммы в ФТР стекле обладают неограниченным сроком действия и устойчивы к внешним воздействиям. Было показано [16] что решетки остаются стабильными при нагреве вплоть до  $400^\circ\text{C}$  и способны выдерживать как непрерывное, так и импульсное излучение высокой мощности. Снижение устойчивости материала при записи голограмм связано прежде всего с образованием наночастиц (НЧ) серебра. Несмотря на то, что максимум полосы плазмонного резонанса у серебра в данном материале лежит в диапазоне 420–440 нм, экспоненциальные хвосты тянутся в ближнюю ИК область и, тем самым, увеличивают поглощение материала в данном диапазоне длин волн [17]. Второй причиной, снижающей устойчивость элементов к излучению высоких энергий, является наличие трещиноватого слоя в приповерхностном слое стекла, агрегирующем органику, однако эта проблема не так существенна и может быть легко преодолена.

Что касается тепловой стабильности решеток, как уже говорилось ранее в связи с тем, что показатель преломления стекла слабо меняется при нагреве ( $dn/dT = 5 \times 10^{-8}$ ), дифракционная эффективность решеток не претерпевает изменений, связанных с изменением показателя преломления стекла. Однако, в данном случае сильнее сказывается эффект теплового расширения материала, которое приводит к закономерному изменению периода записанной брэгговской решетки. Так как изменение периода влечет за собой смену условий Брэгга, мы получаем либо снижение эффективности, либо смену длины волны (в случае брэгговского зеркала). Так, например, для структуры записанной на длину волны 1 мкм изменения, связанные с тепловыми эффектами, будут составлять 7 пм/К. Стоит отметить, что несмотря на то, что брэгговские решетки на ФТР стекле планируется использовать в мощных лазерных пучках, работ по исследованию влияния нагрева на характеристики решеток практически нет.

#### 4. Заключение

Далее в работе была собрана установка записи голографических и дифракционных решеток и приведены результаты исследования.

## 5. Литература

- [1] Суханов, В.И. Оптическая голография с записью в трехмерных средах / В.И. Суханов, М.В. Хазова. – Л.: Наука, 1989. – С. 86-105.
- [2] Stookey, S.D. Full-color photosensitive glass / S.D. Stookey, G.H. Beall, J.E. Pierson // *J. Appl. Phys.* – 1978. – Vol. 49(10). – P. 5114. DOI:10.1063/1.324458.
- [3] Pierson, J.E. United States Patent 4,057,408 / J.E. Pierson, S.D. Stookey, 1977.
- [4] Pierson, J.E. United States Patent 4,017,318 / J.E. Pierson, S.D. Stookey, 1977.
- [5] Panyшева, E.I. A Study of Coloring in Polychromatic Glasses / E.I. Panyшева, I.V. Tunimanova, V.A. Tsekhomskii // *Fiz Khim Stekla.* – Vol. 16(2). – P. 239-244. (in Russian).
- [6] Dotsenko, A.V. On the Absorption Spectra of Polychromatic / A.V. Dotsenko, A.M. Efimov, V.K. Zakharov, E.I. Panyшева, I.V. Tunimanova // *Fiz Khim Stekla.* – 1985. – Vol. 11(5). – P. 592-595. (in Russian).
- [7] Glebov, L.B. New Possibilities of Photosensitive Glasses for the Recording of Volume Phase Diagrams / L.B. Glebov, N.V. Nikonorov, E.I. Panyшева // *Opt. Spektros.* – 1992. – Vol. 73(2). – P. 404-412. (in Russian).
- [8] Kuchinskii, S.A. Properties of Volume Phase Holograms on Polychromatic Glasses / S.A. Kuchinskii, N.V. Nikonorov, E.I. Panyшева, V.V. Savvin, I.V. Tunimanova // *Opt. Spektrosk.* – 1991. – Vol. 70(6). – P. 1286-1300. (in Russian).
- [9] Nikonorov, N.V. Polychromatic Glasses-A New Medium for Optical Data Recording / N.V. Nikonorov, E.I. Panyшева // All-Union Conference “Optical Image and Recording Media”. – Leningrad: GOI. – 1990. – Vol. 2. – P. 48. (in Russian).
- [10] Glebov, L.B. Photothermorefractive Glass / L.B. Glebov, N.V. Nikonorov, E.I. Panyшева, I.V. Tunimanova, V.V. Savvin, V.A. Tsekhomskii // *Proceedings of VII All-Union Conference on Radiation Physics and Chemistry of Inorganic Materials.* – Riga, 1989. – P. 527. (in Russian).
- [11] Glebov, L.B. Laser Damage Resistance of Photo-Thermo-Refractive Glass Bragg Gratings / L.B. Glebov, L.N. Glebova, V.I. Smirnov, F.L. Tel, M. Dubinskii, L.D. Merkle // *East.* – 2004. – P. 4-8.
- [12] Иванов, С.А. Голографические характеристики модифицированного фототермо-рефрактивного стекла / С.А.Иванов, А.И. Игнатъев, Н.В. Никоноров, В.А. Асеев // *Оптический журнал.* – 2014. – Т. 81, № 6. – С. 72-77.
- [13] Magon, C.J. Electron Paramagnetic Resonance (EPR) studies on the photo-thermo ionization process of photo-thermo-refractive glasses / C.J. Magon, J.P.D. Gonzalez, J.F. Lima, H. Eckert, E.D. Zanutto, J. Lumeau, L. Glebov // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2016. – Vol. 452. – P. 320-324.
- [14] Efimov, A.M. Quantitative UV–VIS spectroscopic studies of photo-thermo-refractive glasses. I. Intrinsic, bromine-related, and impurity-related UV absorption in photo-thermo-refractive glass matrices / A.M. Efimov, A.I. Ignatiev, N.V. Nikonorov // *J. Non. Cryst. Solids.* – 2011. – Vol. 357(19-20). – P. 3500-3512.
- [15] Nikonorov, N.V. Chapter 10: Silver nanoparticles in oxide glasses: technologies and properties, in *Nanotechnology and nanomaterials* / N.V. Nikonorov, A.I. Sidorov, V.A. Tsekhomskii // *Silver nanoparticles.* – Published: March 1, 2010.
- [16] Nikonorov, N. Holographic Materials and Optical Systems / N. Nikonorov, S. Ivanov, V. Dubrovin, A. Ignatiev // *IET*, 2017.
- [17] Glebov, L. (2017). Fluorinated silicate glass for conventional and holographic optical elements / L. Glebov. – 2007. – Vol. 6545. – P. 1-9.

## Investigation of the exposure characteristics of Photo-Thermo- Refractive glasses to the recording of holographic and diffraction gratings was studied

D.V. Kuzmin<sup>1</sup>, A.U. Betin<sup>1</sup>, S.B. Odinkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Moscow State Technical University named N.E. Bauman, 2nd Bauman Str., 5, Building 1, Moscow, Russia, 105005

**Abstract.** In this work, the exposure characteristics of photo-thermo-refractive glasses were studied in the recording of holographic and diffraction gratings.

**Keywords:** Holographic gratings, Diffraction gratings, Photo-thermo-refractive glasses.