

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 535.421

ГОЛОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ФОТО ТЕРМО РЕФРАКТИВНОГО СТЕКЛА

© 2014 г. С. А. Иванов; А. И. Игнатьев; Н. В. Никоноров, доктор физ.-мат. наук;
В. А. Асеев, канд. физ.-мат. наук

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

E-mail: ykkapoh@gmail.com

Проведено сравнение спектральных и голографических характеристик классического и модифицированного фототерморефрактивного стекла. Показано, что модифицированное фототерморефрактивное стекло не имеет дополнительной полосы поглощения в сине-зеленой области спектра, как это имеет место в классическом фототерморефрактивном стекле. Это позволяет записывать в модифицированном фототерморефрактивном стекле чисто фазовые голограммы. Прирост показателя преломления в модифицированном фототерморефрактивном стекле в 2 раза больший, чем в классическом фототерморефрактивном стекле.

Ключевые слова: фототерморефрактивное стекло, фазовая голограмма, прирост показателя преломления, дифракционная эффективность.

Коды OCIS: 160.5320, 090.7330, 050.7330.

Поступила в редакцию 05.12.2013.

Введение

Фототерморефрактивные (ФТР) стекла являются перспективным материалом для создания объемных амплитудно-фазовых голограмм [1]. Эти стекла производят компании Corning (США), Optigrate (США), PD-LD (США) и НИИ нанофотоники и оптоинформатики НИУ ИТМО (Россия). На основе коммерчески выпускаемых (классических) ФТР стекол изготавливаются разнообразные голографические дифракционные оптические элементы: спектральные и пространственные селекторы, сверхузкополосные фильтры, внутрирезонаторные брэгговские зеркала для повышения спектральной яркости и термической стабилизации длины волны полупроводниковых лазеров, брэгговские чирпированные решетки для компрессии световых импульсов, сумматоры мощных лазерных пучков и др. [2, 3]. В настоящее время эти элементы эффективно используются в лазерной технике, оптической связи, системах записи, хранения

и обработки информации, технике локации и навигации.

Классические ФТР стекла и оптические элементы на их основе имеют следующие достоинства: высокий прирост показателя преломления ($\Delta n \approx 5 \times 10^{-4}$) (если речь идет о голограмме, то этот параметр называют амплитудой модуляции первой гармоники показателя преломления), высокая дифракционная эффективность (до 95%), большая толщина голограммы (несколько мм), что позволяет создавать сверхузкополосные спектральные (полуширина $\Delta \lambda \approx 0,1$ нм) и пространственные (0,8 мрад) фильтры, неограниченный срок хранения голограммы (десятки лет), высокая термическая, механическая и оптическая прочность (эти характеристики близки к промышленному оптическому стеклу К8).

ФТР стекло – это многокомпонентный материал, в состав которого помимо стеклообразователя в виде силикатов и модификаторов входят разнообразные добавки: трехвалентный

церий, ионы серебра, сурьмы и олова. Трехвалентный церий является донором фотоэлектронов и определяет фоточувствительность материала. Ионы серебра, сурьмы и олова сначала играют роль акцепторов электронов, перезахватывают фотоэлектроны с церия, а затем при последующей термообработке играют роль доноров, т.е. «сбрасывают» электроны на ионы серебра с дальнейшим их восстановлением и образованием коллоидных частиц. Также состав ФТР стекла содержит галогениды – фториды и бромиды, которые участвуют в формировании кристаллической фазы.

В основе записи голограммы лежит двухступенчатый процесс фототермоиндуцированной кристаллизации стекла (рис. 1). На первом этапе производится запись интерференционной картины ультрафиолетовым (УФ) лазером $\lambda = 325$ нм, длина волны излучения которого близка к полосе поглощения Ce^{3+} ($\lambda_{\text{max}} \approx 310$ нм). В этом случае трехвалентный церий отдает электрон, увеличивая свою степень окисления (рис. 1а).

Около 20% фотоэлектронов захватываются частично ионами серебра с образованием молекулярных ионных кластеров (Ag_2^+ , Ag_3^{2+} и др.) и, в основном, ионами сурьмы и олова с уменьшением их степени окисления.

Термообработка при сравнительно невысоких температурах (до 300 °C) приводит к сбросу электронов с сурьмы и олова с дальнейшим образованием молекулярных кластеров серебра и образованием коллоидных частиц серебра Ag_n^0 (рис. 1б).

Последующее повышение температуры (до 520 °C) ведет сначала к росту на коллоидных частицах серебра оболочки из AgBr и NaBr (рис. 1в) и затем к росту на этой структуре кристаллической фазы NaF (рис. 1д) [4].

Классическое ФТР стекло имеет два существенных недостатка. Первый – это высокий уровень рассеяния на границе кристаллической фазы. Сегодня за счет оптимизации состава стекла и режимов обработки (экспозиция, температура, время) можно существенно снизить наведенные оптические потери, например, в видимом диапазоне – до $0,01 \text{ см}^{-1}$. Второй недостаток – это большие оптические потери (более $0,5 \text{ см}^{-1}$), обусловленные полосой поглощения коллоидного серебра на длине волны $\lambda_{\text{max}} = 450$ нм. Это заметно ограничивает работу голограммы в сине-зеленой области спектра. Сегодня с этой полосой можно бороться с по-

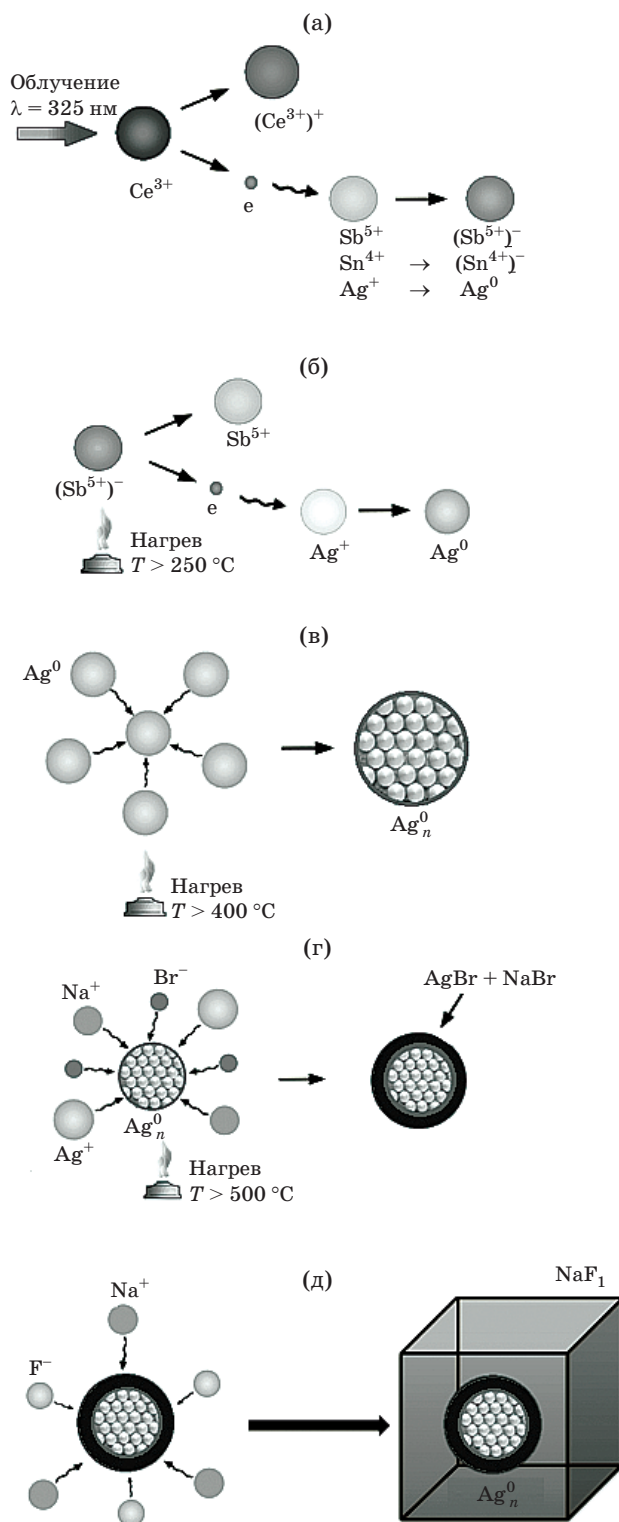


Рис. 1. Фототермоиндуцированная кристаллизация стекла. Фотоионизация церия УФ излучением с образованием свободных электронов, захват электронов ионами сурьмы, олова и серебра (а). «Сброс» электронов, передача электронов ионам серебра с образованием атомарного серебра (б). Образование коллоидного серебра при нагревании облученного стекла при температуре выше 400 °C (в). Рост оболочки AgBr , NaBr на коллоидных центрах при $T > 500$ °C (г). Рост кристаллической фазы NaF (д).

мощью последующего нелинейно-оптического обесцвечивания импульсным лазером с излучением на длине волны 532 нм [5].

В настоящей работе приведены результаты оптимизации состава классического ФТР стекла с целью свести к минимуму вклад наведенного поглощения на коллоидных наночастицах серебра и проведено сравнение спектральных и голографических характеристик классического и модифицированного ФТР стекол.

Объекты исследования и методики эксперимента

В работе использовались два типа ФТР стекол. Первое – это коммерческое классическое ФТР стекло системы $\text{Na}_2\text{O-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-NaF-KBr}$, активированное Ag_2O , CeO_2 , Sb_2O_3 , SnO_2 и синтезированное из химических реактивов квалификации Ч, ЧДА и ХЧ в платиновом тигле. Второе – это модифицированное ФТР стекло аналогичной системы, но без добавок оксида олова, и синтезированное из реактивов квалификации ОСЧ в платиновом тигле. Оба стекла синтезированы в НИУ ИТМО. В модифицированном ФТР стекле оптимизировано содержание галогенидов (фторидов и бромидов с точностью до тысячных мол %) и активирующих добавок (оксидов серебра, церия и сурьмы). Исключение олова из состава модифицированного ФТР стекла, который захватывает фотоэлектроны, высвободившиеся с трехвалентного церия при УФ облучении, и который сбрасывает их при сравнительно низкой температуре термообработки, позволило резко снизить паразитное выделение кластеров серебра в необлученных зонах интерференционной картины при записи голограммы, т.е. уменьшить вуаль, а также позволило изменить кинетику роста частиц серебра в облученных областях. Синтез из реактивов марки ОСЧ модифицированного ФТР стекла позволил понизить в составе стекла концентрацию паразитных примесных ионов (прежде всего оксида железа), способных к безвозвратному захвату и потере фотоэлектронов для фототермоиндуцированного процесса, и улучшить пропускание исходного стекла в УФ области.

Запись голограмм на классическом и модифицированном ФТР стеклах проводилась по двухлучевой схеме в попутных пучках He-Cd лазера (Kimmon, Япония) на длине волны $\lambda = 325$ нм с экспозиционной дозой 4 мДж/см².

Пучок лазера расширялся и коллимировался с помощью системы линз. Затем, светоделительным кубом (50/50) пучок делился на предметный и опорный и симметрично расположенными зеркалами сводился на образце.

После УФ облучения образцы проходили термопроявление, т.е. термообработку при $T = 505$ °С в течение 540 мин. Спектры поглощения голограмм на ФТР стеклах до и после записи голограмм измерялись на спектрофотометре Carry-500 (Varian). Угловая селективность голограммы (зависимость интенсивности света в нулевом и первом порядке от угла падения лазерного пучка) измерялась на длине волны He-Ne лазера ($\lambda = 633$ нм) по методике, описанной в работе [1]. Дифракционная эффективность (ДЭ) рассчитывалась по формуле $\eta = (I_0 - I_1)/I_0$, где I_0 – интенсивность в нулевом порядке вне условий Брэгга, I_1 – интенсивность в нулевом порядке при условии Брэгга.

Определение Δn проводилось по формуле Когельника путем сопоставления расчетного и экспериментально измеренного контура угловой селективности [1]. $\Delta n = n_1$, где n_1 (амплитуда модуляции 1-ой гармоники показателя преломления) находится с помощью следующей формулы:

$$\varphi_1 = \frac{\pi n T}{\lambda \cos \theta}$$

Зависимость ДЭ η пропускающих фазовых объемных голограмм от фазовой модуляции φ_1 носит осциллирующий характер $\eta = \sin^2 \varphi$. При этом $\varphi_1 = k\pi \pm \arcsin \sqrt{\eta}$, где $k = 0, 1, 2, 3, \dots$ По измеренным значениям ДЭ однозначное определение φ_1 высокоэффективных голограмм можно провести только с учетом формы контура селективности (рис. 2).

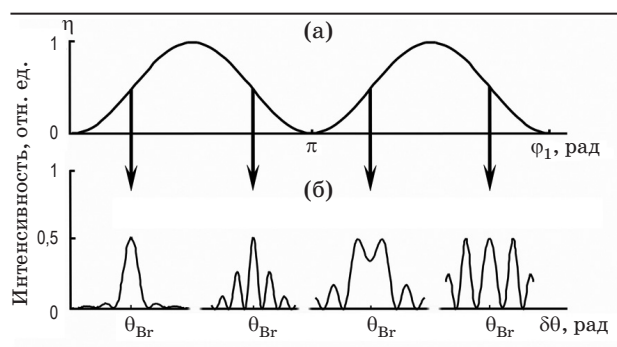


Рис. 2. Зависимости дифракционной эффективности (а) и формы контура угловой селективности (б) от фазовой модуляции φ_1 ; θ_{Br} – угол Брэгга.

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 3 приведены спектры поглощения голограмм, записанных при экспозициях, обеспечивающих максимальный Δn в классическом (кривая 1) и модифицированном (кривая 2) ФТР стеклах. У классического ФТР стекла наблюдается полоса поглощения коллоидного серебра с максимумом в области 450 нм. У модифицированного ФТР стекла полоса поглощения практически отсутствует. Это свидетельствует о том, что в процессе термообработки модифицированного ФТР стекла коллоидные наночастицы серебра не образуются. Вероятнее всего в процессе УФ облучения и термообработки данного стекла формируются молекулярные кластеры серебра, имеющие

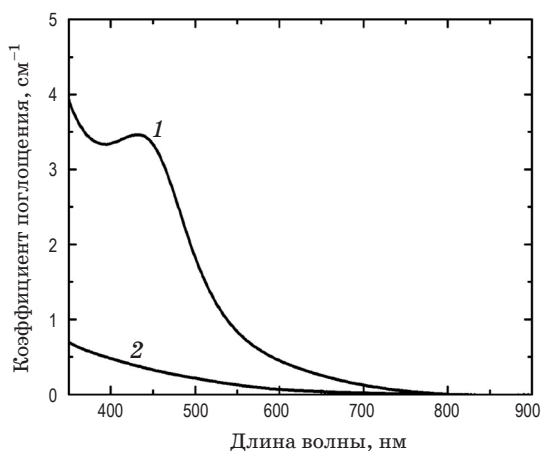


Рис. 3. Спектры поглощения голограмм, записанных при оптимальной экспозиции для каждого состава в классическом (кривая 1) и модифицированном (кривая 2) ФТР стеклах.

несколько полос поглощения в широком спектральном диапазоне 400–500 нм и характеризующиеся небольшим коэффициентом поглощения по сравнению с коэффициентом поглощения коллоидных частиц серебра. Поскольку, как будет показано дальше, голограммы на модифицированном ФТР стекле имеют высокую ДЭ и Δn , можно полагать, что кристаллическая фаза AgBr-NaF вырастает на молекулярных кластерах серебра. Таким образом, голограммы на модифицированном ФТР стекле не имеют дополнительной полосы поглощения в синезеленой области спектра, как это наблюдается в случае классического ФТР стекла, и их оптические потери будут определяться только рассеянием на нанокристаллах AgBr-NaF, размерами которых можно управлять за счет дозы облучения, времени и температуры обработки. Этот результат расширяет возможности использования голограмм на ФТР стеклах в синезеленой области спектра.

Исследование голографических характеристик показало следующее. На рис. 4 представлены контуры угловой селективности голограмм на $\lambda = 633$ нм, записанных на классическом и модифицированном ФТР стеклах. Значение фазовой модуляции обеих голограмм было выбрано в диапазоне $0,5\pi < \varphi_1 < 0,75\pi$. Как видно, в контуре селективности голограммы на ФТР стекле классического состава присутствует асимметрия побочных максимумов, что говорит о наличии поглощения, т.е. не только фазовой, но и амплитудной составляющей [6]. В этом случае, несмотря на то, что длина волны считывания голограммы (633 нм) находится далеко от полосы поглощения коллоидных частиц серебра ($\lambda_{\max} = 450$ нм)

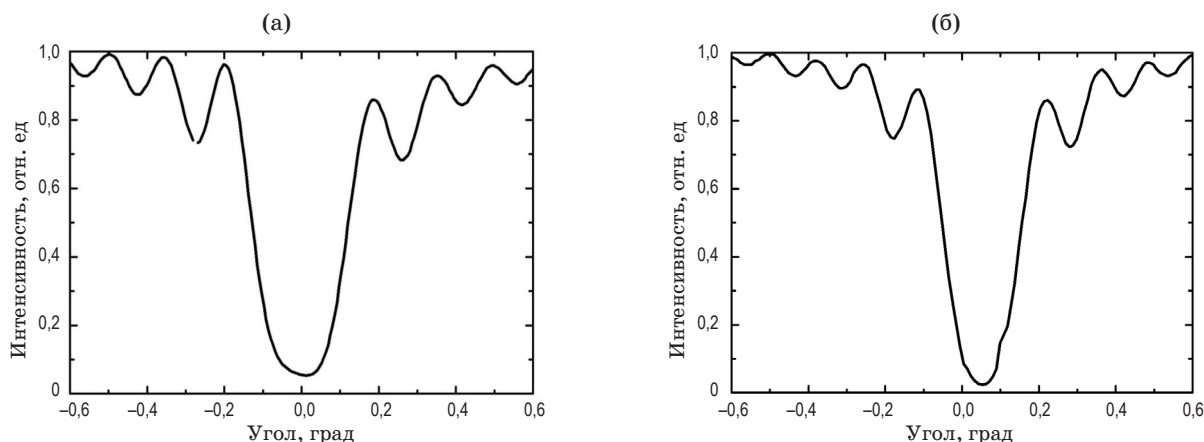


Рис. 4. Контуры угловой селективности классического (а) и модифицированного (б) ФТР стекла.

вклад этой полосы в амплитудную составляющую голограммы довольно значительный. У модифицированного ФТР стекла контур голограммы симметричный, что свидетельствует о чисто фазовом характере голограммы, обусловленном только изменением показателя преломления.

На рис. 5 приведены зависимости прироста показателя преломления в классическом и модифицированном ФТР стеклах от дозы облучения при одинаковых режимах термообработки ($T = 505\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $t = 540\text{ мин}$). Как видно, у модифицированного ФТР стекла прирост показателя преломления намного больше, чем у классического. Так например, при одинаковой дозе облучения 2 Дж/см^2 это отличие составляет более чем 2 раза. У модифицированного ФТР стекла $\Delta n = 9,7 \times 10^{-4}$ и у классического ФТР стекла $\Delta n = 4,1 \times 10^{-4}$.

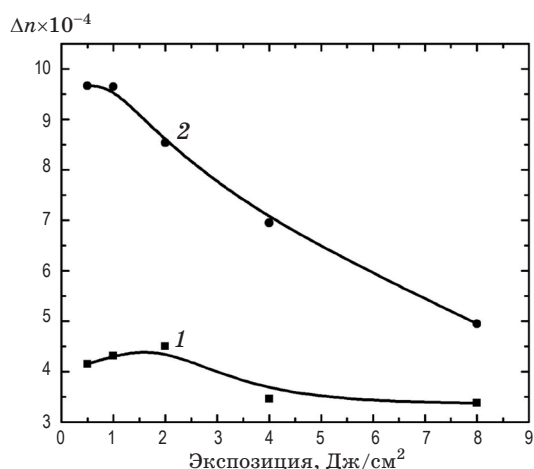


Рис. 5. Зависимости Δn от экспозиции образцов исходного (кривая 1) и оптимизированного составов (кривая 2).

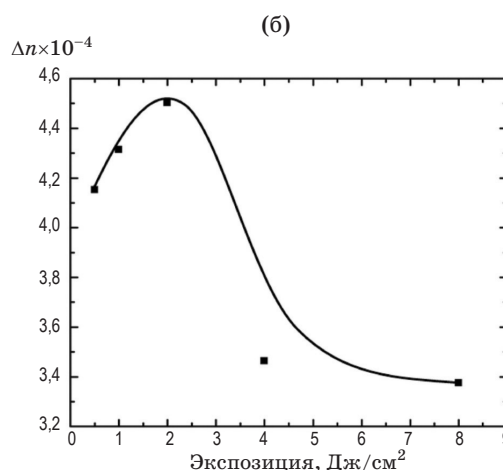
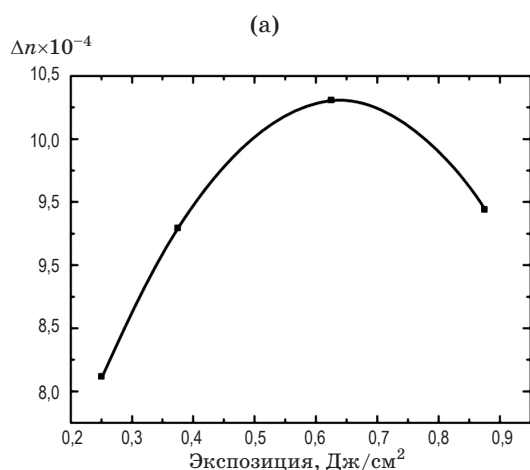


Рис. 6. Зависимости Δn от экспозиции образцов оптимизированного (а) и исходного (б) составов.

Высокий прирост показателя преломления модифицированного ФТР стекла можно объяснить несколькими механизмами. Так, можно полагать, что показатель преломления стекла с молекулярными серебряными кластерами может быть больше, чем с коллоидными наночастицами серебра. Кроме того, объемная доля кристаллической фазы, в случае стекла с молекулярными кластерами, может быть больше, чем в случае стекла с коллоидными серебряными наночастицами. Однако подтверждение этих гипотез требует дальнейших исследований и выходит за рамки настоящей статьи.

Уменьшение прироста показателя преломления с увеличением дозы облучения (рис. 5) как у классического, так и у модифицированного ФТР стекла обусловлено переэкспозицией фоточувствительного материала, которая приводит к увеличению доли рассеянного света в облученных и необлученных областях интерференционной картины и, соответственно, к уменьшению разницы в показателях преломления между этими областями.

На рис. 6 представлены диапазоны экспозиций, в которых достигается максимальный прирост показателя преломления для обоих составов. Стоит отметить что максимальный прирост показателя преломления $10,2 \times 10^{-4}$ модифицированного ФТР стекла достигается при существенно меньших значениях экспозиции $0,625\text{ Дж/см}^2$ (рис. 6а), что в 7 раз ниже, чем у ФТР стекла классического состава, для которого максимум $\Delta n = 4,5 \times 10^{-4}$ достигается при экспозиции 4 Дж/см^2 (рис. 6б). Так как процесс записи голограммы очень чувствителен к вибрациям и турбулентностям воздуха, снижение

оптимальной экспозиции ФТР стекла модифицированного состава положительно сказывается на качестве получаемых голограмм. Уменьшение экспозиции, необходимой для достижения максимального Δn , объясняется тем, что в составе модифицированного ФТР стекла несколько повышено содержание церия и уменьшено содержание примесей, которые способны влиять на фототермоиндуцированный процесс (перехватчики фотоэлектронов, прежде всего оксид железа).

Выводы

С целью снижения наведенных оптических потерь в видимой области спектра, обусловленных полосой поглощения коллоидных наночастиц серебра в сине-зеленой области спектра, был модифицирован классический состав ФТР стекла путем оптимизации концентраций галогенидов (фторидов и бромидов), ионов сурьмы, играющих ключевую роль в захвате и сбросе фотоэлектронов при облучении и последующей термообработке ФТР стекла, а также понижена концентрация паразитных примесных ионов, способных к захвату фотоэлектронов.

* * * * *

Проведено сравнение спектральных и голографических характеристик классического и модифицированного ФТР стекол. Показано, что голограммы на модифицированном ФТР стекле не имеют дополнительной полосы поглощения в сине-зеленой области спектра, обусловленной поглощением на металлических наночастицах серебра ($\lambda_{\max} = 450$ нм), как это имеет место в случае классического ФТР стекла, коэффициент наведенного поглощения в котором достигает $3,5 \text{ см}^{-1}$. Это позволяет записывать чисто фазовые голограммы на ФТР стекле, которые могут работать в широком спектральном диапазоне. Помимо высокой прозрачности в коротковолновом диапазоне голограммы на модифицированном ФТР стекле имеют прирост показателя преломления в 2 раза больший ($\Delta n = 10^{-3}$), чем у классического ФТР стекла. Более того, максимальный прирост показателя преломления $10,2 \times 10^{-4}$ у модифицированного ФТР стекла достигается при экспозициях в 7 раз ниже, чем у ФТР стекла классического состава ($\Delta n = 4,5 \times 10^{-4}$).

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 074-U01).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кучинский С.А., Никонов Н.В., Панышева Е.И., Савин В.В., Туниманова И.В. Свойства объемных фазовых голограмм на мультитромных стеклах // Опт. и спектр. 1991. Т. 70. № 6. С. 1296.
2. Efimov O.M., Glebov L.B., Glebova L.N., Richardson K.C., Smirnov V.I. High efficiency bragg grating in photo-thermo-refractive glass // Appl. Optics. 1999. V. 38. № 4. P. 619–627.
3. Efimov O.M., Glebov L.B., Smirnov V.I. Interaction of photo-thermo-refractive glass with nanosecond pulses at 532 nm // Proc. SPIE. 2003. V. 5273. P. 396–401.
4. Nikonov N.V., Tsekhomsky V. Spectral and photosensitive properties of silver doped glasses. Properties and structure of oxide glasses / Ed. by Klyuev V.P., Pevzner B.Z. Research Signpost, 2010. P. 143–159.
5. Златов А.С., Чёпоров И.О., Корзинин Ю.Л., Никонов Н.В. Влияние обесцвечивания на свойства объемных фазовых голограмм на основе силикатного фототерморефрактивного стекла // Оптический журнал. 2010. Т. 77. № 12. С. 22–24.
6. Kogelnik H. Coupled wave theory for thick hologram gratings // The Bell System Technical Journal. 1969. V. 48. № 9. P. 2909–2947.