

УДК 535.421

СВОЙСТВА ФОТОТЕРМОРЕФРАКТИВНОГО СТЕКЛА С НОВЫМ МОДИФИЦИРОВАННЫМ СОСТАВОМ

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

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

Проведено сравнение спектральных и голографических характеристик нового материала для изготовления фототерморефрактивного стекла. Сопоставлены параметры голограмм, записанных в классическом и модифицированном фототерморефрактивном стекле. Показано, что модифицированный состав стекла, в отличие от классического фототерморефрактивного стекла, не имеет дополнительной полосы поглощения в сине-зелёной области спектра. Это позволяет записывать чисто фазовые голограммы в видимой области спектра. Амплитуда модуляции первой гармоники показателя преломления в модифицированном фототерморефрактивном стекле в 2 раза выше, чем в классическом.

ВВЕДЕНИЕ

Фототерморефрактивные стёкла являются перспективным материалом для создания объёмных амплитудно-фазовых голограмм [1]. Эти стёкла производят компании «Corning», «Optigrate», PD-LD (США) и НИИ нанофотоники и оптоинформатики Санкт-Петербургского национально-го исследовательского университета информационных технологий, механики и оптики (Россия). На основе коммерчески выпускаемых (классических) фототерморефрактивных стёкол 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, решётки с переменным периодом для компрессии световых импульсов, сумматоры мощных лазерных пучков и т. д. [2, 3]. В настоящее время эти элементы эффективно используются в лазерной технике, оптической связи, системах записи, хранения и обработки информации и технике локации и навигации.

Классические фототерморефрактивные стёкла и оптические элементы на их основе имеют следующие достоинства: высокий прирост показателя преломления $\Delta n \approx 5 \cdot 10^{-4}$ (если речь идёт о голограмме, то этот параметр называют амплитудой первой гармоники модуляции показателя преломления), высокую дифракционную эффективность (до 95 %), большую толщину голограммы (несколько мм), что позволяет создавать сверхузкополосные спектральные (с полушириной $\Delta \lambda \approx 0,1$ нм) и пространственные (с полушириной 0,8 мрад) фильтры, практически неограниченный (десятки лет) срок хранения голограммы и высокие термическую, механическую и оптическую прочности (эти характеристики близки к соответствующим величинам для промышленного оптического стекла марки К8).

Фототерморефрактивное стекло — это многокомпонентный материал, в состав которого, помимо стеклообразователя в виде силикатов и модификаторов, входят разнообразные добавки, например трёхвалентный церий, который является донором фотоэлектронов и определяет фоточувствительность материала. Кроме того, в состав такого стекла входят ионы серебра, сурьмы и олова, которые сначала играют роль акцепторов электронов, т. е. перезахватывают фотоэлектроны с церия, а затем, при последующей термообработке, ионы сурьмы и олова становятся

* ykkapoh@gmail.com

донорами, т. е. «сбрасывают» электроны на ионы серебра с дальнейшим их восстановлением и образованием коллоидных частиц. Также в состав фототерморефрактивного стекла входят галогениды — фториды и бромиды, которые участвуют в формировании кристаллической фазы.

Классическое фототерморефрактивное стекло имеет два существенных недостатка. Первый — это высокий уровень рассеяния на границе кристаллической фазы. Сегодня за счёт оптимизации состава материала и режимов обработки (экспозиция, температура, время) можно существенно снизить наведённые оптические потери на единицу длины и сделать их, например для видимого диапазона, меньшими $0,01 \text{ см}^{-1}$. Второй недостаток — это большие оптические потери (более $0,5 \text{ см}^{-1}$), обусловленные полосой поглощения коллоидного серебра с максимальной длиной волны $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ нм}$. Это заметно ограничивает применение голограммы в сине-зелёной области спектра. Сегодня с этой полосой можно бороться при помощи последующего нелинейно-оптического обесцвечивания импульсным лазером с рабочей длиной волны 532 нм [5].

В настоящей работе приведены результаты оптимизации состава классического фототерморефрактивного стекла с целью свести к минимуму вклад наведённого поглощения на коллоидных наночастицах серебра и проведено сравнение спектральных и голографических характеристик голограмм, записанных в классическом и модифицированном фототерморефрактивном стекле.

1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовались два типа фототерморефрактивных стёкол. Первое — это коммерческое классическое фототерморефрактивное стекло системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NaF}-\text{KBr}$, активированное Ag_2O , CeO_2 , Sb_2O_3 , SnO_2 и синтезированное из химических реактивов квалификации Ч, ЧДА и ХЧ в платиновом сосуде. Второе — это модифицированное фототерморефрактивное стекло аналогичной системы, но без добавок оксида олова и синтезированное из реактивов квалификации ОСЧ в платиновом сосуде. Оба стекла синтезированы в Санкт-Петербургском национальном исследовательском университете информационных технологий, механики и оптики. В модифицированном фототерморефрактивном стекле оптимизировано содержание галогенидов (фторидов и бромидов с точностью до тысячных молярного процента) и активирующих добавок (оксидов серебра церия и сурьмы). Исключение олова из состава модифицированного фототерморефрактивного стекла, которое захватывает фотоэлектроны, высвободившиеся с трёхвалентного церия при ультрафиолетовом облучении и которое сбрасывает их при сравнительно низкой температуре термообработки, позволило резко уменьшить паразитное выделение кластеров серебра в необлучённых зонах интерференционной картины при записи голограммы, т. е. уменьшить вуаль, а также изменить кинетику роста частиц серебра в облучённых областях. Синтез из реактивов марки ОСЧ модифицированного фототерморефрактивного стекла позволил снизить в его составе концентрацию примесей (прежде всего оксида железа), ответственных за снижение общего количества фотоэлектронов, участвующих в фототермоиндуцированной кристаллизации, и увеличить коэффициент пропускания исходного стекла в ультрафиолетовой области.

Голограммы в коммерческом и модифицированном фототерморефрактивных стёклах записывались по двухлучевой схеме в попутных пучках с помощью ультрафиолетового излучения гелий-кадмиевого лазера («Kimmon», Япония) на длине волны $\lambda = 325 \text{ нм}$ с экспозиционной дозой 4 мДж/см^2 . Пучок лазера расширялся и коллимировался с помощью системы линз. Затем светоделительным кубом 50/50 пучок делился на предметный и опорный и с помощью симметрично расположенных зеркал сводился на образце.

После ультрафиолетового облучения образцы проходили термопроявление, т. е. термообработку при $T = 505^\circ\text{C}$ в течение 540 мин. Спектры поглощения голограмм на фототерморефрактивных стёклах до и после записи голограмм измерялись на спектрофотометре «Cary-500» («Va-

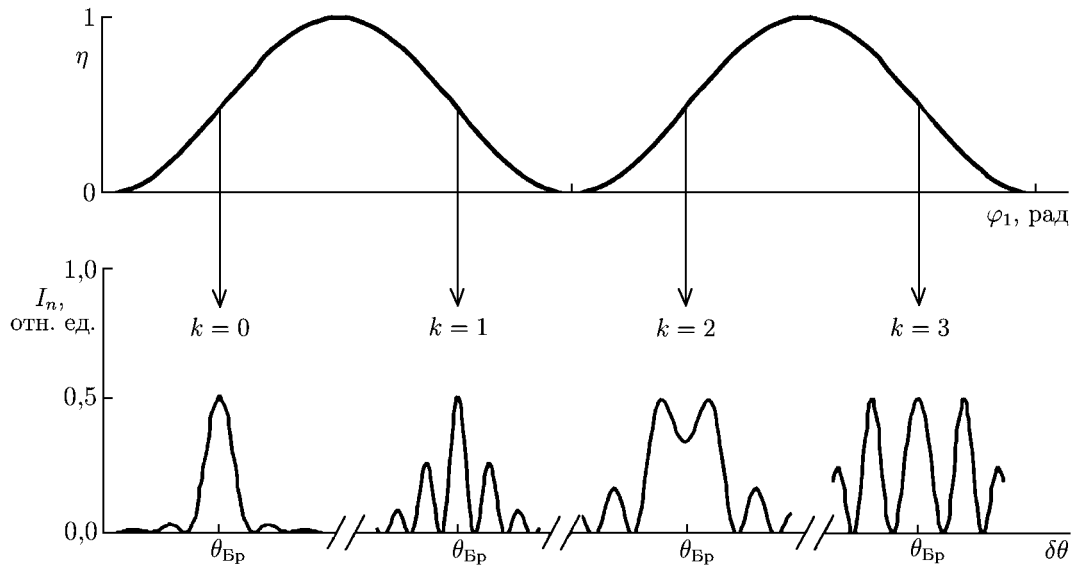


Рис. 1. Зависимость дифракционной эффективности и формы контура угловой селективности от φ_1 . Здесь $\theta_{\text{Бр}}$ — угол Брэгга, $\delta\theta$ — отклонение от угла Брэгга, I_n — отношение интенсивности излучения в дифрагированном пучке к интенсивности при соответствии условий считывания условиям Брэгга

gian»). Угловая селективность голограммы (т. е. зависимость потока света в нулевом и первом порядках дифракции от угла падения лазерного пучка) измерялась на длине волны гелий-неонового лазера ($\lambda = 633$ нм) по методике, описанной в работе [1]. Дифракционная эффективность рассчитывалась по формуле

$$\eta = \frac{I_0 - I_1}{I_0},$$

где I_0 — поток в нулевом порядке дифракции при невыполнении условий Брэгга, I_1 — поток в нулевом порядке при выполнении условий Брэгга.

Изменение показателя преломления Δn определялось при помощи формулы Когельника, т. е. путём сопоставления расчётного и экспериментально измеренного контуров угловой селективности [1]. Величина Δn находилась с помощью формулы

$$\varphi_1 = \frac{\pi n T}{\lambda \cos \theta_{\text{Бр}}},$$

где n — амплитуда первой гармоники модуляции показателя преломления, T — эффективная толщина голограммы, $\theta_{\text{Бр}}$ — угол Брэгга, λ — длина волны считывающего излучения.

Зависимость дифракционной эффективности η объёмных фазовых голограмм от величины фазовой модуляции φ_1 носит осциллирующий характер: $\eta = \sin^2 \varphi_1$. В связи с этим по измеренным значениям дифракционной эффективности однозначно определить коэффициент фазовой модуляции нельзя, т. к. $\varphi_1 = k\pi \pm \arcsin \sqrt{\eta}$, где $k = 0, 1, 2, \dots$. Для однозначного определения величины φ_1 необходимо сопоставить рассчитанный контур угловой селективности для каждого значения k с измеренным контуром. Поскольку форма контура угловой селективности уникальна для каждого значения коэффициента фазовой модуляции (см. рис. 1), при полном соответствии формы расчётного и измеренного контуров мы можем быть уверены в точности определения величины φ_1 .

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны спектры поглощения голограмм, записанных при экспозициях, обеспечивающих максимальный Δn , в коммерческом (кривая 1) и модифицированном (кривая 2) фототерморефрактивном стеклах. В коммерческом фототерморефрактивном стекле наблюдается полоса поглощения коллоидного серебра с максимумом в районе длины волны 450 нм. Для модифицированного фототерморефрактивного стекла полоса поглощения практически отсутствует. Это свидетельствует о том, что в процессе термообработки модифицированного фототерморефрактивного стекла коллоидные наночастицы серебра не образуются. Вероятнее всего в данном стекле в процессе ультрафиолетового облучения и термообработки формируются молекулярные кластеры серебра, имеющие несколько полос поглощения в широком спектральном диапазоне 400–500 нм. Коэффициент поглощения молекулярных кластеров существенно меньше коэффициента поглощения коллоидных частиц серебра. Поскольку, как будет показано дальше, голограммы на модифицированном фототерморефрактивном стекле имеют высокую дифракционную эффективность и Δn , можно полагать, что кристаллическая фаза AgBr-NaF вырастает на молекулярных кластерах серебра. Таким образом, голограммы на модифицированном фототерморефрактивном стекле не имеют дополнительной полосы поглощения в сине-зелёной области спектра, как это имеет место в случае классического фототерморефрактивного стекла, и потери оптического излучения в них будут определяться только рассеянием на нанокристаллах AgBr-NaF, размерами которых можно управлять за счёт дозы облучения, а также времени и температуры термической обработки. Этот результат расширяет возможности использования голограмм на фототерморефрактивных стёклах в сине-зелёной области спектра.

Исследование голографических характеристик материала показало следующее. На рис. 3 представлена угловая селективность голограмм на длине волны 633 нм, записанных на классическом и модифицированном фототерморефрактивном стёклах. Коэффициент фазовой модуляции для обеих голограмм был выбран в диапазоне $0,5\pi < \varphi_1 < 0,75\pi$. Как видно, в контуре селективности голограммы на фототерморефрактивном стекле с классическим составом отсутствует симметрия. Это говорит о наличии поглощения, т. е. не только фазовой, но и амплитудной составляющей коэффициента модуляции [6]. В этом случае, несмотря на то, что длина волны считывания голограммы (633 нм) находится далеко от полосы поглощения коллоидных частиц серебра ($\lambda_{\text{max}} = 450$ нм), вклад этой полосы в амплитудную составляющую голограммы довольно значительный. Для модифицированного фототерморефрактивного стекла контур голограммы симметричный, что свидетельствует о чисто фазовой голограмме, обусловленной только изменением показателя преломления.

На рис. 4 показана зависимость амплитуды первой гармоники модуляции показателя преломления голограмм, записанных в классическом и модифицированном фототерморефрактивном стёклах, от дозы облучения при одинаковых режимах термообработки ($T = 505^\circ\text{C}$ и $t = 540$ мин)

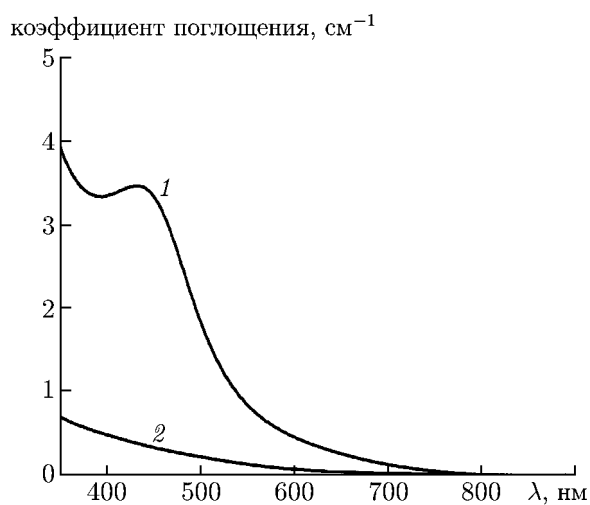


Рис. 2. Спектры поглощения коммерческого (кривая 1) и модифицированного (кривая 2) фототерморефрактивных стёкол, на которые записаны голограммы, при оптимальной экспозиции

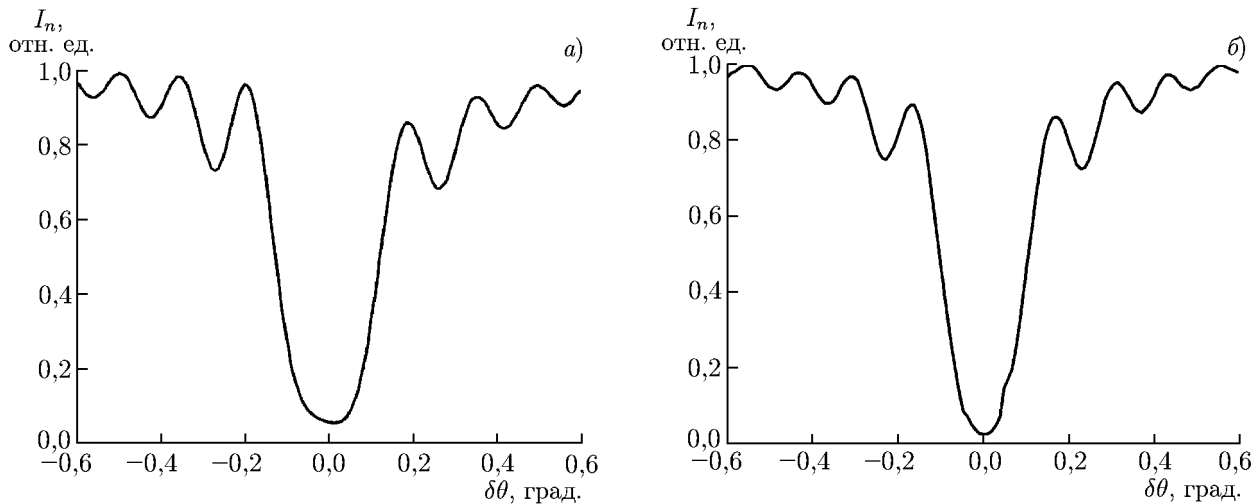


Рис. 3. Контуры угловой селективности классического (а) и модифицированного (б) фототерморефрактивных стёкол

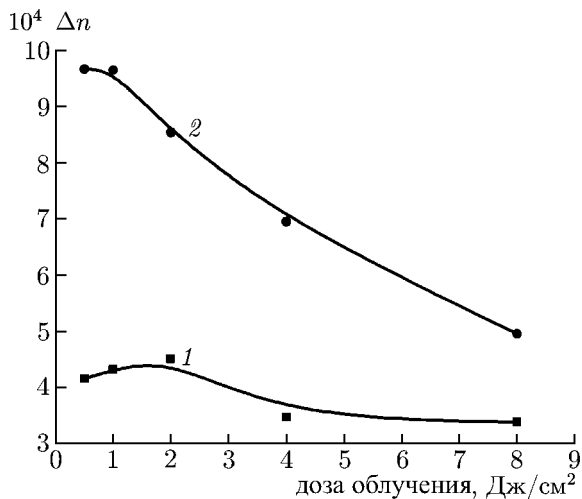


Рис. 4. Зависимость Δn от дозы облучения для образцов исходного (т. е. коммерчески доступного, кривая 1) и оптимизированного (кривая 2) составов стекла

и экспозиции. Как видно, для модифицированного фототерморефрактивного стекла показатель преломления прирастает намного больше, чем для классического фототерморефрактивного стекла. Так, например, при одинаковой дозе облучения 2 Дж/см^2 изменения показателя преломления отличаются более чем в 2 раза: $\Delta n = 9,7 \times 10^{-4}$ для модифицированного фототерморефрактивного стекла и $\Delta n = 4,1 \cdot 10^{-4}$ для классического фототерморефрактивного стекла. Высокие приросты показателя преломления для модифицированного фототерморефрактивного стекла можно объяснить несколькими механизмами. Так, можно полагать, что показатель преломления стекла с молекулярными серебряными кластерами может быть больше, чем у стекла с коллоидными наночастицами серебра. Кроме того, объёмная 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. 4) как для классического, так и для модифицированного фототерморефрактивных стёкол обусловлено переэкспозицией фоточувствительного материала, которая приводит к увеличению доли рассеянного света в облучённых и необлучённых областях интерференционной картины и, соответственно, к уменьшению отличия в показателях преломления между этими областями.

На рис. 5 представлены дозы облучения, в районе которых достигается максимальный прирост показателя преломления для обоих составов. Стоит отметить, что максимальный прирост показателя преломления ($\Delta n = 10,2 \cdot 10^{-4}$) для модифицированного фототерморефрактивного стекла достигается при малой дозе облучения $0,625 \text{ Дж/см}^2$ (рис. 5а), что в 7 раз ниже, чем у

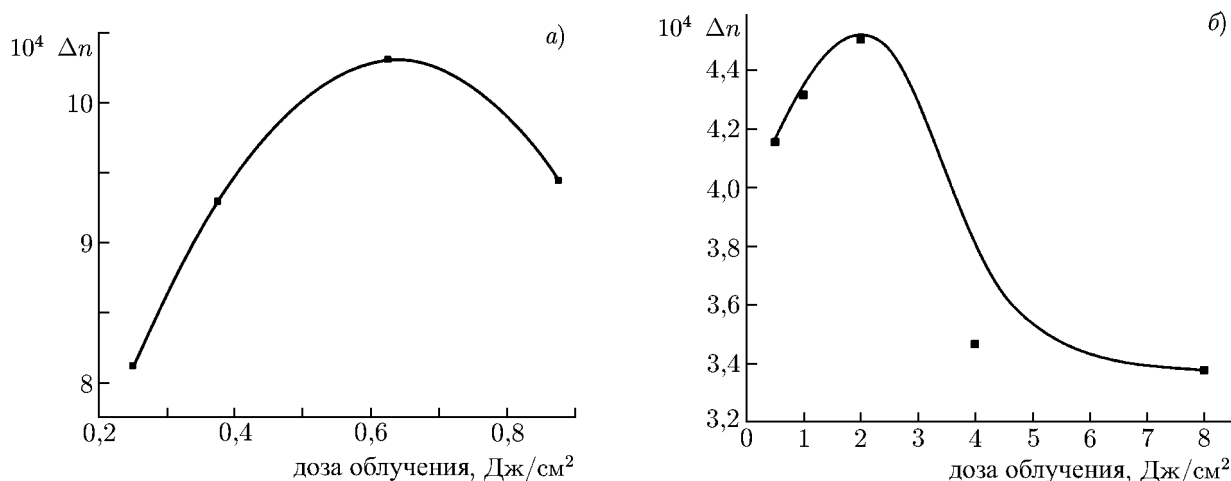


Рис. 5. Зависимость Δn от дозы облучения для образцов стекла с оптимизированным (а) и исходным (б) составами

фототерморефрактивного стекла с классическим составом, для которого максимум $\Delta n = 4,5 \times 10^{-4}$ достигается при дозе облучения 2 Дж/см² (рис. 5б). Поскольку процесс записи голограммы очень чувствителен к вибрации и турбулентности воздуха, сокращение времени записи в фототерморефрактивном стекле с модифицированным составом положительно сказывается на качестве получаемых голограмм. Уменьшение дозы облучения, необходимой для достижения максимального Δn , объясняется тем, что в составе модифицированного фототерморефрактивного стекла несколько повышено содержание церия и уменьшено содержание примесей (прежде всего оксида железа), которые являются перехватчиками фотоэлектронов и поэтому способны влиять на фототермоиндуцированный процесс.

ВЫВОДЫ

С целью уменьшения наведённых оптических потерь в видимой области спектра, обусловленных полосой поглощения коллоидных наночастиц серебра в сине-зелёной области спектра, классический состав фототерморефрактивного стекла был модифицирован путём оптимизации концентрации галогенидов (фторидов и бромидов), а также ионов сурьмы, играющих ключевую роль в захвате и сбросе фотоэлектронов при облучении и последующей термообработке такого стекла, а также понижением концентрации паразитных примесных ионов, способных к захвату фотоэлектронов. Проведено сравнение спектральных и голографических характеристик классического и модифицированного фототерморефрактивных стёкол. Показано, что голограммы на модифицированном фототерморефрактивном стекле не имеют дополнительной полосы поглощения в сине-зелёной области спектра, обусловленной металлическими наночастицами серебра ($\lambda_{\max} = 450$ нм), как это имеет место в случае классического фототерморефрактивного стекла, коэффициент наведённого поглощения в котором достигает $3,5 \text{ см}^{-1}$. Это позволяет записывать чисто фазовые голограммы на модифицированном фототерморефрактивном стекле, по которым можно эффективно восстанавливать исходные изображения в широком спектральном диапазоне. Помимо высокой прозрачности в коротковолновом диапазоне, амплитуда первой гармоники модуляции показателя преломления в новом материале в 2 раза выше ($\Delta n \approx 10^{-3}$), чем в фототерморефрактивном стекле с классическим составом. Более того, максимальное изменение показателя преломления ($\Delta n = 10,2 \cdot 10^{-4}$) для модифицированного фототерморефрактивного

стекла достигается при дозах облучения в 7 раз ниже, чем у фототерморефрактивного стекла с классическим составом ($\Delta n = 4,5 \cdot 10^{-4}$).

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение 14-23-00136).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кучинский С. А., Никоноров Н. В., Панышева Е. И. и др. // Оптика и спектроскопия. 1991. Т. 70, № 6. С. 1296.
2. Efimov O. M., Glebov L. B., Glebova L. N., et al. // Appl. Opt. 1999. V. 38, No. 4. P. 619.
3. Efimov O. M., Glebov L. B., Smirnov V. I. // Proc. SPIE. 2004. V. 5273. P. 396.
4. Nikonov N., Tsekhomsky V. // Properties and Structure of Oxide Glasses. 2010. P. 143.
5. Златов А. С., Чёпоров И. О., Корзинин Ю. Л., Никоноров Н. В. // Опт. журн. 2010. Т. 77, № 12. С. 22.
6. Kogelnik H. // Bell. Syst. Tech. J. 1969. V. 48. P. 2909.

Поступила в редакцию 11 ноября 2013 г.; принята в печать 30 июня 2014 г.

CHARACTERISTICS OF PHOTO-THERMO-REFRACTIVE GLASS WITH NOVEL MODIFIED COMPOSITION

S. A. Ivanov, A. I. Ignatiev, N. V. Nikonov, and V. A. Aseev

We compare spectral and holographic characteristics of a novel material designed for manufacture of photothermorefractive (PTR) glass. The parameters of holograms recorded in classical and modified PTR glass are confronted. It is shown that unlike the classical PTR glass, the modified PTR glass does not have an additional absorption band in the blue-green spectrum region. This allows one to record purely phase holograms in the visible spectrum region. The amplitude of modulation of the first harmonic in the refraction factor for the modified photothermorefractive glass is twice as high as the within the classical approach.