

УДК 54-161.6:535.421:520.607

Повышение механической, термической и оптической прочности стеклянных элементов фотоники методом ионного обмена

Никоноров Николай Валентинович

Nikonorov@oi.ifmo.ru

SPIN-код: 3679-8860

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

Аннотация. Рассмотрены вопросы повышения механической, термической и оптической прочности оптических элементов фотоники на основе стекла, в том числе голографических, методом низкотемпературного ионного обмена. Показано, что низкотемпературный ионный обмен, например, ионов натрия из стекла на ионы калия, рубидия или цезия из расплава солей позволяет создавать в тонком поверхностном слое (десятки мкм) оптических элементов из стекла большие сжимающие механические напряжения, достигающие единиц ГПа, которые приводят к повышению механической прочности (микротвердости, абразивостойкости), термической прочности (стойкости к термоудару) и оптической прочности (лучевой стойкости) стеклоизделий. Показано, что метод ионного обмена позволяет упрочнять не только оптические элементы, изготовленные из классических стекол оптических промышленных каталогов (например, К8), но также и активных стекол (например, лазерных, фото-термо-рефрактивных и т. д.). Показано, что ионообменная технология позволяет реализовывать монолитную интеграцию волноводных и голографических структур на единой подложке для задач AR-систем и интегральной фотоники.

Ключевые слова: стеклянные оптические элементы, голографические элементы на стекле, ионный обмен, диффузионные напряжения, механическая прочность стекла, термическая прочность стекла, оптическая прочность стекла

Increasing the mechanical, thermal and optical strength of glass photonic elements using ion exchange technique

Nikonorov Nikolay Valentinovich

Nikonorov@oi.ifmo.ru

SPIN - code: 3679 - 8860

ITMO University, Saint-Petersburg, Russia

Abstract. Some ways to increase the mechanical, thermal, and optical strength of photonic optical glass elements, including holographic elements, using low-temperature ion exchange technique have been examined in this article. It is demonstrated that low-temperature ion exchange, for example, sodium ions from glass for potassium, rubidium, or cesium ions from molten salts, enables the creation of high compressive mechanical stresses, reaching units of GPa, in a thin surface layer (tens of microns) of glass optical elements. These stresses lead to increased mechanical strength (microhardness, abrasion resistance), thermal strength (resistance to thermal shock), and optical strength (radiation resistance) of optical glass products. It is demonstrated that ion exchange can strengthen

not only optical elements made from classic glasses from optical industrial catalogs (e.g., K8), but also active glasses (e.g., laser, photo-thermo-refractive, etc.). It is shown that ion-exchange technology allows for the implementation of monolithic integration of waveguide and holographic structures on a single substrate for AR-systems and integrated photonics applications.

Keywords: glass optical elements, holographic elements on glass, ion exchange, diffusion stresses, mechanical strength of glass, thermal strength of glass, optical strength of glass

Введение. На протяжении нескольких десятилетий технология низкотемпературного ионного обмена (НИО) широко используется для упрочнения изделий из стекла: стеклянная посуда (бутылки, банки), листовое строительное и архитектурное стекло, автомобильное стекло, защитное стекло для солнечных батарей, дисплейное стекло для мониторов и мобильных телефонов). Для решения этой задачи используется обмен одновалентных щелочных катионов, входящих стекло, например, натрия ($\text{Na}^+_{\text{стекло}}$), на катионы из внешнего источника, например, калия (чаще всего), рубидия или цезия (K^+ , Rb^+ , $\text{Cs}^+_{\text{расплав соли}}$) из солевого расплава. Скорость ионообменного процесса зависит от размеров и подвижностей участвующих в обмене ионов, температуры, химического состава стекла и других параметров. Технологически этот процесс осуществляется при погружении стекла в расплавы солей нитратов KNO_3 , RbNO_3 или CsNO_3 при температуре ниже температуры стеклования (T_g), т. е. когда температура ионного обмена ($T_{\text{и.о}}$) не влияет на жесткий каркас стекла, но выше температуры плавления соли ($T_{\text{расплав соли}}$), т. е. $T_{\text{расплав соли}} < T_{\text{и.о}} < T_g$. Различие в ионных радиусах натрия (0.98Å), выходящих из стекла, и ионов калия (1.33Å), рубидия (1.47Å) или цезия (1.67Å), входящих в стекло, приводит к формированию в поверхностном слое стекла сжимающих напряжений, большой величины (сотни МПа). Эти сжимающие напряжения, в отсутствии процессов релаксации стекла при $T_{\text{и.о}} < T_g$, (т. е. при низкотемпературном ионном обмене) приводят упрочнению поверхности стеклоизделий, т. е. увеличению их механической и термической прочности, а также абразивостойкости. Похожая модификация поверхностных слоев стекла наблюдается при «термической закалке» стекла. Поэтому часто технология НИО называется «химической закалкой» стекла. Сегодня процесс ионообменного упрочнения используется для повышения механической прочности сверхтонких (50...200 мкм) стекол (например, Corning Gorilla Glass, Asahi Glass Dragontrail) для дисплеев мобильных телефонов и планшетов, а также создания сверхгибких экранов и «рулонной оптики».

Следует отметить, что сжимающие диффузионные напряжения могут приводить за счет эффекта фотоупругости к увеличению показателя преломления. Этот эффект часто используется для создания планарных волноводных структур для интегральной оптики, которые обладают большим двулучепреломлением (анизотропией показателя преломления). В настоящей работе рассмотрены вопросы повышения механической, термической и оптической прочности элементов фотоники на основе оптического стекла, в том числе

голографических, методом НИО. Также рассмотрены вопросы объединения низкотемпературного ионного обмена и фото-термо-индуцированной кристаллизации стекла для реализации монолитной интеграции волноводных и голографических структур на единой подложке для задач AR-систем и интегральной фотоники.

Методическая часть и результаты. В работе использовались оптические стекла разных стеклообразующих матриц и разного функционального назначения: бесцветное стекло К8 (силикатная матрица), лазерное стекло (фосфатная матрица), фото-термо-рефрактивное (ФТР) стекло (силикатная матрица [1]). Во все эти стекла входит оксид натрия (до 15 мол. %), что позволяет использовать технологию НИО. НИО $\text{Na}^+_{\text{стекло}} \leftrightarrow \text{K}^+_{\text{расплав соли}}$ проводился при температурах $T = 350 \dots 400 \text{ }^\circ\text{C}$, т. е. ниже T_g стекол.

В работе использовались стандартные методы исследования стекол: для измерения микротвердости использовался микротвердомер ПМТ-3 (с пирамидой Виккерса), для измерения термической стойкости использовался метод термического удара по ГОСТ 11103–2018 (когда образец стекла нагревался до определенной температуры и дальше резко охлаждался в воде при комнатной температуре. Критерием стойкости служила максимальная температура нагрева, которую выдерживает образец без появления трещин). Для определения напряжений, возникающих при НИО, использовался метод волноводной спектроскопии, в котором измерялся профиль показателей преломления для ТЕ и ТМ поляризаций волновода, а затем по двойному лучепреломлению определялся профиль диффузионных напряжений. Для измерения оптической прочности поверхности стекол использовалось импульсное излучение одночастотного лазера (1064 нм, длительность импульса 30 нс, энергия в импульсе 1 Дж). Оптический пробой фиксировался по возникновению искры на поверхности образца. Для определения порогов разрушения измерялась зависимость вероятности пробоя от мощности в импульсе.

Объемные брэгговские решетки (ОБР) записывались в ФТР стекле за счет фото-термо-индуцированной кристаллизации стекла, состоящей из двух этапов [1, 2]: 1) УФ облучения, при котором создаются пред-центры кристаллизации и 2) последующей термической обработки, при которой происходит рост нанокристаллов в облученной области и изменение показателя преломления по сравнению с необлученной областью. Для записи ОБР использовался УФ He–Cd лазер с длиной волны 325 нм. Последующая термообработка (термопроявление) при $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 часов приводила к росту кристаллической фазы в облученной области стекла и изменению показателя преломления ($\Delta n \sim 0,001$).

Для обмена ионов $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ во всех перечисленных стеклах получены планарные анизотропные волноводы с приростом показателя преломления $\Delta n \sim 0,015$ и глубиной до 20 мкм. Из двойного лучепреломления определена величина сжимающих напряжений, которая составила 900...1300 МПа. Такие гигантские сжимающие напряжения, помимо формирования волноводов, приводят к следующим изменениям свойств перечисленных стекол: увеличи-

ваются в 1,5–2 раза микротвердость (и, соответственно, абразивостойкость), термическая стойкость (стойкость к термическому удару) и пороги оптического пробоя по сравнению с исходной необработанной поверхностью.

Для оптических элементов на основе стекол, работающих в условиях повышенных механических, термических и световых нагрузках, такое упрочнение поверхностного слоя является крайне востребованной технологией. Например, НИО может быть использован для повышения предельной мощности накачки лазерных элементов. Специальные эксперименты по упрочнению лазерных элементов показали, что термопрочность (Q) и предельная мощность накачки (P) лазерных элементов на основе фосфатного стекла составили до НИО $Q = 30$ Вт/м и $P = 0,6$ Вт, а после НИО $Q = 100$ Вт/м и $P = 2$ Вт, соответственно [3]. Второй пример: к сверхузкополосным спектральным фильтрам на основе объемных брэгговских решеток в ФТР стекле предъявляются высокие требования по лучевой прочности, поскольку они могут использоваться в системах сложения высокоэнергетичных лазерных пучков. Ионнообменной упрочнение ФТР стекол позволяет решить эту задачу.

Ионнообменная технология может быть объединена с фото-термо-индуцированной (ФТИ) кристаллизацией, которая используется для записи объемных брэгговских решеток в ФТР стекле. В основе объединения ФТИ и НИО в ФТР стекле лежит различие в температурах технологических процессов: $T \sim 500$ °С для ФТИ кристаллизации и $T \sim 400$ °С для НИО. То есть на первой стадии создается объемная брэгговская решетка за счет ФТИ кристаллизации при УФ облучении He–Cd лазером и последующей термообработки при $T \sim 500$ °С в течение 10 часов. Поскольку после записи характеристики брэгговской решетки стабильны не только при комнатной температуре, но и при высоких температурах (вплоть до 600 °С) [1], то последующий НИО (400 °С) будет формировать волноводный слой при сохранении брэгговской решетки. Т. е. НИО в ФТР стекле практически не влияет на характеристики объемной брэгговской решетки. Таким образом, сделан вывод, что объединение НИО и ФТИ кристаллизации позволяет реализовывать монолитную интеграцию волноводных и голографических структур на единой подложке из ФТР стекла. Такая технология может быть перспективна для создания разнообразных интегрально-оптических устройств фотоники, а также для систем дополненной реальности, в которых объединены волноводный и голографический подходы.

Заключение. Рассмотрены вопросы упрочнения оптических элементов фотоники на основе стекла, которые могут работать в условиях повышенных механических, термических и световых нагрузках. Показано, что низкотемпературный ионный обмен, например, ионов натрия из стекла на ионы калия, рубидия или цезия из расплава солей позволяет создавать в тонком поверхностном слое оптических элементов из стекла большие сжимающие диффузионные механические напряжения, достигающие единиц ГПа, которые приводят к повышению механической прочности (микротвердости, абразивостойкости), термической прочности (стойкости к термоудару) и оптической прочности (луче-

вой стойкости) стеклоизделий в 1,5–2 раза. Показано, что метод ионного обмена позволяет упрочнять не только оптические элементы, изготовленные из классических стекол оптических промышленных каталогов (например, К8), но также и активных стекол (например, лазерных на основе фосфатной матрицы и фото-термо-рефрактивных на основе силикатной матрицы).

Предложен подход по объединению двух технологий: фото-термо-индуцированной кристаллизации и низкотемпературного ионного обмена, когда на первой стадии создается объемная брэгговская решетка, а на второй — волноводная структура. При этом ионный обмен практически не влияет на характеристики объемной брэгговской решетки. Предложенный подход позволяет реализовывать монолитную интеграцию волноводных и голографических структур на единой подложке, например, в системах дополненной реальности, когда необходимо объединять голографические и волноводные каналы, а также для широкого круга задач интегральной фотоники.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда
(проект № 24-43-20020).*

Список источников

- [1] Nikonorov N.V., Ivanov S.A, Musikhina E.S. Photo-thermo-refractive glass: a promising photonics material. *Journal of Optical Technology*, 2023, vol. 90(3), pp. 142–160. <https://doi.org/10.1364/JOT.90.000142>
- [2] Nikonorov N. et al. New photo-thermo-refractive glasses for holographic optical elements: properties and applications. *Holographic Materials and Optical Systems*, 2017, pp. 435–461. <https://doi.org/10.5772/66116>
- [3] Никоноров Н.В. Влияние ионообменной обработки на физико-химические свойства поверхности стекол и волноводов. *Физика и химия стекла*, 1999, т. 25, № 3, с. 271–308.