

УДК 54-161.6, 535.421

Новое поколение голографических оптических элементов на основе фото-термо-рефрактивного стекла

Никоноров Николай Валентинович^(*)

nikonorov@oi.ifmo.ru

SPIN-код: 3679-8860

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

Аннотация. Фото-термо-рефрактивные (ФТР) стекла — перспективные фоточувствительные материалы для записи объемных голографических оптических элементов, в которых под действием излучения и термообработки формируются нанокристаллы фторида натрия. На основе ФТР стекол показаны примеры создания следующих элементов фотоники: сверхузкополосные спектральные фильтры, chirпированные брэгговские решетки для компрессии световых импульсов, спектральные мультиплексоры, сумматоры лазерных пучков, голографические призмы-эталон для калибровки углоизмерительных приборов, голографические волноводы для систем дополненной реальности, лимитеры для защиты фотоприемников от действия импульсного лазерного излучения. Предложена технология ионного обмена для модификации поверхности ФТР стекол. Такая модификация позволяет увеличивать механическую, термическую и оптическую прочность брэгговских решеток на основе ФТР стекла, а также реализовывать монолитную интеграцию волноводных и голографических структур на единой подложке.

Ключевые слова: фото-термо-рефрактивное стекло, фото-термо-индуцированная кристаллизация, объемная брэгговская решетка, голографический оптический элемент, ионный обмен, волновод

A new generation of holographic optical elements based on photo-thermo-refractive glass

Nikonorov Nikolay Valentinovich^(*)

nikonorov@oi.ifmo.ru

SPIN-code: 3679-8860

ITMO University, Saint-Petersburg, Russia

Abstract. Photo-thermo-refractive (PTR) glasses are promising photosensitive materials for recording volume holographic optical elements in which sodium fluoride nanocrystals are formed under the action of radiation and heat treatment. Some examples of creating the following photonic elements based on PTR glasses are shown: ultra-narrow-band spectral filters, chirped Bragg gratings for compression of light pulses, spectral multiplexers, laser beam combiners, holographic prisms as standards for calibration of angle measuring instruments, holographic waveguides for augmented reality systems, limiters for protecting photodetectors from pulsed laser radiation. An ion exchange technology is proposed for modifying the surface of PTR glasses. Such modification allows increasing the mechanical, thermal and optical strength of Bragg gratings based on PTR glass, as well as implementing monolithic integration of waveguide and holographic structures on a single substrate.

Keywords: photo-thermo-refractive glass, photo-thermo-induced crystallization, volume Bragg grating, holographic optical element, ion exchange, waveguide

Введение. Фото-термо-рефрактивные (ФТР) стекла — это новый класс фоточувствительных материалов, предназначенный для голографической записи объемных брэгговских решеток (ОБР), которые сегодня крайне востребованы на рынке фотоники. Аббревиатура ФТР стекол означает, что под действием фотооблучения и последующей термической обработки в облученной области ФТР стекол изменяется показатель преломления (ПП). Такое изменение обусловлено формированием металлических наночастиц серебра и ростом на них нанокристаллов фторида натрия в облученной области за счет фото-термо-индуцированной (ФТИ) кристаллизации. Изменение ПП в облученной области по сравнению с необлученной областью позволяет записывать фазовые объемные брэгговские решетки [1].

В настоящей работе предложена технология по модификации поверхности ФТР стекол — низкотемпературный ионный обмен (НАО). Такая модификация позволяет увеличивать механическую, термическую и оптическую прочность ОБР на основе ФТР стекла. Также представлено объединение НАО с ФТИ кристаллизацией стекла. Такое объединение позволяет реализовывать монолитную интеграцию волноводных и голографических структур на единой подложке из ФТР стекла.

Материалы и методы. *Фото-термо-индуцированная кристаллизация в ФТР стекле.* ФТР стекло имеет состав $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{SiO}_2-\text{NaF}-\text{NaBr}-\text{KBr}$ с добавлением CeO_2 (0,01 мол. %), Sb_2O_3 (0,05 мол. %), Ag_2O (0,15 мол. %). В этом стекле ионы церия отвечают за фоточувствительность и ее спектральную область, ионы сурьмы и серебра выступают в роли доноров и акцепторов электронов, ионы натрия и галогенидов отвечают за рост нанокристаллов в матрице стекла, т. е. за процесс кристаллизации стекла. Процесс ФТИ кристаллизации состоит в следующем. Под действием УФ излучения, совпадающего с полосой поглощения Ce^{3+} (310 нм), ионы церия отдают электроны с преобразованием Ce^{3+} в $\text{Ce}^{3+(+)}$ и образованием фотоэлектронов, которые захватываются ионами сурьмы Sb^{3+} (~80 %) с преобразованием их в $\text{Sb}^{3+(-)}$ и ионами серебра Ag (~20 %) с преобразованием их в молекулярные кластеры серебра Ag_n^0 . Кластеры серебра стабильны при комнатной температуре. Если такую структуру нагревать при температурах до 400 °C, то ионы $\text{Sb}^{3+(-)}$ отдают электроны и переходят в основное состояние Sb^{3+} , при этом высвободившиеся термоэлектроны захватываются оставшимися ионами серебра с переходом их в молекулярные кластеры. При указанной температуре молекулярные кластеры серебра объединяются, превращаясь в наночастицы металлического серебра. Эти наночастицы представляют собой центры кристаллизации, т. е. при температуре 500 °C запускается процесс диффузии ионов натрия и галогенидов, на серебряных наночастицах вырастают сложные по составу оболочки в виде $\text{AgBr}-\text{NaBr}$ и на этих оболочках наблюдается рост нанокристаллов NaF . ПП нанокристаллов NaF составляет $n \sim 1,38$, а пока-

затель преломления матрицы стекла $n \sim 1,497$. Различие в ПП стеклофазы в необлученной ($n_{\text{но}}$) области ФТР стекла и ПП кристаллической фазы плюс оставшейся стеклофазы в облученной области (n_o) достигает $\Delta n = n_{\text{но}} - n_o \sim 10^{-3}$ и используется для записи ОБР [1].

Запись ОБР решеток и голографических оптических элементов. Для записи ОБР используется УФ He-Cd лазер с длиной волны 325 нм, т. е. близкой к максимуму полосы поглощения ионов церия. Последующая термообработка (термопроявление) при $T = 500^\circ\text{C}$ в течение 10 часов приводит к росту кристаллической фазы в облученной области стекла и изменению ПП [1].

Следует отметить, что ОБР могут быть записаны на сверхбольшой глубине (0,1–10 мм). Это невозможно сделать при использовании традиционных голографических материалов (галоидосеребряных покрытий, фотополимеров, фоторезистов, бихромированной желатины), которые нанесены на стеклянную подложку, и толщина которых составляет 5–10 мкм. Записанные элементы в ФТР стекле имеют высокую дифракционную эффективность (до 99,99 %), а также спектральную ($< 0,01$ нм) и угловую ($< 0,1$ мрад). По сравнению с традиционными голографическими материалами ОБР на основе ФТР стекол имеют высокие эксплуатационные характеристики (механическую, термическую и оптическую прочность, микротвердость, абразивоустойчивость, химическую устойчивость), которые близки оптическому стеклу К8.

На сегодняшний день создана широкая линейка элементов и устройств фотоники нового поколения:

- сверхузкополосные спектральные (ширина полосы ~ 5 пм) и пространственные фильтры для повышения спектральной яркости и температурной стабилизации длины волны излучения лазерных диодов (Университет ИТМО совместно с ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН) [2];
- чирпированные брэгговские решетки для компрессии световых импульсов [3];
- многоканальные спектральные мультиплексоры с высоким спектральным разрешением;
- сумматоры лазерных световых пучков для повышения выходной мощности лазерных систем;
- голографические призмы на основе мультиплексных ОБР (более 20 решеток, записанных в единичном объеме) для калибровки высокоточных углозадающих и углоизмерительных приборов (Университет ИТМО совместно с концерном «ЦНИИ «Электроприбор») [4];
- оптический модуль (световодный комбинер) для очков дополненной реальности на основе подхода монолитной интеграции волноводной пластины из ФТР стекла с записанными в ней мультиплексными голограммами для ввода и вывода информации (Университет ИТМО совместно с МГТУ им. Н.Э. Баумана) [5];
- лимитеры для защиты фотоприемников от действия импульсного лазерного излучения.

Низкотемпературный ионный обмен. Содержание в ФТР стекле натрия (до 15 мол. %) позволяет использовать технологию низкотемпе-

ратурного ионного обмена (НИО) для создания планарных волноводов [1, 6]. В данном процессе щелочные ионы из матрицы стекла (ионы натрия) замещаются ионами металла (серебра или калия) из расплава соли (AgNO_3 или KNO_3), в который погружена подложка из ФТР стекла. **НИО происходит при температуре $T = 320^\circ\text{C}$ для обмена $\text{Na}^+ - \text{Ag}^+$ и $T = 400^\circ\text{C}$ для обмена $\text{Na}^+ - \text{K}^+$, что значительно ниже температуры стеклования ФТР стекла ($T_g \approx 470^\circ\text{C}$) и температуры протекания ФТИ кристаллизации ($T \approx 500^\circ\text{C}$).**

Ионный обмен $\text{Na}^+ - \text{Ag}^+$ позволил получить в ФТР стекле планарные волноводы с высоким приростом ПП (до $\Delta n = 0,1$), большой глубиной диффузионного слоя (до 40 мкм) и малыми оптическими потерями ($< 0,2$ дБ/см). Ионы серебра и натрия имеют близкие ионные радиусы (1,1 Å для Ag^+ и 0,98 Å для Na^+), и увеличение ПП обусловлено высокой разностью поляризуемостей обменивающихся ионов (2,4 Å³ для ионов серебра и 0,41 Å³ для ионов натрия). Следует отметить, что для создания волноводных структур разработаны специальные многокомпонентные силикатные стекла. К ним, прежде всего, можно отнести стекла марки BGG31 и BGG35 [7]. В работе показано, что при одинаковых условиях НИО (концентрация нитрата серебра в солевой ванне нитрата натрия, температуре и времени ионного обмена) ФТР стекло по своим характеристикам не уступает специально разработанным для задач интегральной оптики стеклам BGG31 и BGG35.

Для обмена ионов $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ получены планарные анизотропные волноводы с приростом ПП $\Delta n = 0,013$, двойным лучепреломлением $\delta n = n^{\text{TM}} - n^{\text{TE}} = 0,003$ (где n^{TM} и n^{TE} — ПП для ТМ и ТЕ поляризации, соответственно), глубиной 20 мкм и оптическими потерями $\sim 0,2$ дБ/см. Прирост ПП и двойное лучепреломление в случае обмена $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ обусловлены действием сжимающих диффузионных напряжений (т. е. эффектом фотоупругости) в поверхностном слое ФТР стекла, которые достигают большой величины (до 1,3 ГПа) за счет обмена ионов разного радиуса: 0,98 Å для ионов натрия и 1,33 Å для ионов калия. Такие большие напряжения благоприятно влияют на физико-механические свойства ФТР стекла, повышая его механическую и термическую прочность, а также микротвердость.

Объединение фото-термо-индуцированной кристаллизации и ионного обмена. В основе объединения ФТИ и ионного обмена в ФТР стекле лежит различие в температурах технологических процессов: $T \sim 500^\circ\text{C}$ для ФТИ кристаллизации и $T \sim 300\text{--}400^\circ\text{C}$ для НИО, т. е. на первой стадии создается ОБР за счет ФТИ кристаллизации при УФ облучении He-Cd лазером и последующей термообработки при $T \sim 500^\circ\text{C}$ в течение 10 часов. Поскольку после записи характеристики ОБР стабильны не только при комнатной температуре, но и при высоких температурах (вплоть до 600°C) [1], то последующий НИО ($300\text{--}400^\circ\text{C}$) будет формировать волноводный слой при сохранении ОБР. Следует отметить, что в случае обмена $\text{Na}^+ - \text{Ag}^+$ профиль ПП волноводного слоя $n(x)$ совпадает с градиентом распределения концентрации $C(x)$ ионов серебра в поверхностном слое ФТР стекла.

Обратная последовательность, т. е. создание на первом этапе волновода методом НИО, а потом запись брэгговской решетки будет приводить к сильному изменению свойств волновода — перераспределению (размыванию) концентрации ионов-диффузатов по глубине ионообменного слоя. Например, термообработка Ag-волновода при температурах ФТИ кристаллизации ($T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) будет приводить к уменьшению концентрации ионов серебра в поверхностном слое и, в связи с этим, уменьшению прироста ПП волновода, вплоть до полного исчезновения волноводного слоя. Кроме того, высокая температура будет восстанавливать ионы серебра до металлического серебра и, соответственно, повышать оптические потери.

Таким образом, объединение ФТИ и НИО позволяет реализовывать монолитную интеграцию волноводных и голографических структур на единой подложке из ФТР стекла.

Заключение. На основе ФТР стекол показаны примеры создания элементов и устройств фотоники нового поколения: сверх узкополосные спектральные и пространственные фильтры для повышения спектральной яркости и температурной стабилизации длины волны излучения лазерных диодов, чирпированные ОБР для компрессии световых импульсов, спектральные мультиплексоры, сумматоры лазерных пучков для повышения выходной мощности лазерных систем, голографические призмы-эталон для калибровки углоизмерительных и углозадающих приборов, голографические волноводы для систем дополненной реальности, лимитеры для защиты фотоприемников от действия импульсного лазерного излучения. Предложена технология ионного обмена для модификации поверхности ФТР стекол. Такая модификация позволяет увеличивать механическую, термическую и оптическую прочность ОБР на основе ФТР стекла. Кроме того, такой подход открывает новые возможности для применения ФТР стекла в фотонике: позволяет реализовывать монолитную интеграцию волноводных и голографических структур на единой подложке, например создание планарных ионообменных волноводов и брэгговских решеток, работающих в качестве устройств ввода-вывода излучения в волноводы.

*Работа выполнена при поддержке РНФ
(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] Ivanov S.A., Nikonorov N.V., Ignat'ev A.I., Zolotarev V.V., Lubyanskiy Ya.V., Pikhtin N.A., Tarasov I.S. Narrowing of the emission spectra of high-power laser diodes with a volume Bragg grating recorded in photo-thermo-refractive glass. *Semiconductors*, 2016, vol. 50, no. 6, pp. 819–823. <https://doi.org/10.1134/S1063782616060087>
- [3] Angervaks A.E., Ivanov S.A., Klimentev S.I., Okun R.A. Chirped volume Bragg grating recording in photo-thermo-refractive glass. *Journal of Physics: Conf. Series*, 2018, vol. 1062, art. no. 012017. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1062/1/012017>

- [4] Angervaks A.E., Gorokhovskii K.S., Granovskii V.A., Doan Van Bac, Ivanov S.A., Okun' R.A., Nikonorov N.V., Ryskin A.I. Holographic prism made from photo-thermo-refractive glass: requirements and possibilities. *Optics and spectroscopy*, 2017, vol. 123, no. 6, pp. 970–976. <https://doi.org/10.1134/S0030400X17120025>
- [5] Odinokov S., Shishova M., Markin V., Zherdev A., Lushnikov D., Solomashenko A., Kuzmin D., Nikonorov N., Ivanov S. Augmented reality display based on photo-thermo-refractive glass planar waveguide. *Optics Express*, 2020, vol. 28, no. 12, pp. 17581–17594. <https://doi.org/10.1364/OE.395273>
- [6] Sgibnev Y.M., Nikonorov N.V., Vasilev V.N. et al. Optical gradient waveguides in photo-thermo-refractive glass formed by ion exchange method. *J. Lightwave Technol*, 2015, vol. 33, no. 17, pp. 3730–3735. <https://doi.org/10.1109/JLT.2015.2456239>
- [7] Fabricius N., Oeste H., Guttman H-J., Quast H., Ross L. BGG 31: a new glass for multimode waveguide fabrication. *Proceedings of EFOC/LAN*, 1988, vol. 88, pp. 59–62.