

На правах рукописи

ТАГАНЦЕВ Дмитрий Кириллович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ И ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ФОТОНИКИ

Специальность: 02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Санкт Петербург – 2010

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения Всероссийского научного центра "Государственный оптический институт им. С.И.Вавилова"

Научный консультант: д.ф.-м.н., проф. Липовский Андрей Александрович

Официальные оппоненты: д.ф.-м.н., проф. Никоноров Николай Валентинович

д.х.н., Колобкова Елена Вячеславовна

д.х.н., проф. Блинов Лев Николаевич

Ведущая организация:  
Санкт-Петербургский государственный университет

Защита состоится: «01» декабря 2010 года в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.02 при ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет», 195251, С.-Петербург, Политехническая ул. 29, химический корпус, аудитория 51.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2010 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета

д.ф.-м.н. Бочарова Т.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В связи с интенсивным развитием волоконно-оптических телекоммуникационных сетей, в которых носителем информации является свет (или, то же самое, фотоны), все больше возрастает потребность в специальных функциональных материалах, используемых в базовых элементах и устройствах этих сетей в качестве оптической среды, выполняющей функции передачи, модуляции, фокусировки, разветвления, усиления или генерации несущих информацию световых сигналов. Разумеется, применение таких материалов не ограничивается только волоконно-оптическими линиями связи, так как они, благодаря своим свойствам, могут успешно использоваться в любых оптических устройствах и приборах (спектрофотометрах, эндоскопах, оптических датчиках, приборах слежения, робототехники и др.), используемых как в научных исследованиях, так и в промышленности, медицине или быту. В настоящее время такие материалы принято называть материалами для фотоники или просто – фотонными материалами. Среди них главенствующую позицию после полупроводников, в том числе аморфных, занимают стекла и стеклообразные композитные материалы. Высокая востребованность стекол и материалов на их основе объясняется следующими факторами. В отличие от кристаллов

- стекла могут быть легко и дешево произведены в больших объемах;
- стекла легко поддаются механической обработке, могут быть вытянуты, отлиты, экструдированы или подвергнуты термическому прессованию, что позволяет получать изделия практически любой формы и размера;
- свойства стекол могут контролироваться, оптимизироваться и «настраиваться» в широком диапазоне путем систематического варьирования их состава;
- стекла допускают такие соотношения и сочетания компонентов, которые не образуют устойчивых стехиометрических химических форм и поэтому часто недоступны для кристаллического состояния, что дает возможность создавать оптические материалы со свойствами, недостижимыми при использовании кристаллов;
- стекла могут быть частично закристаллизованы, что в случае контролируемого размера и состава образующихся кристаллических зерен приводит к формированию композитных материалов с уникальными оптическими и электрическими свойствами;
- стекла – это материал, структура которого состоит из прочного ковалентного остова и подсистемы ионов, связанных с ковалентным остовом слабыми ионными связями, что позволяет эффективно применять процессы переноса для создания неоднородных сред с заданным пространственным распределением свойств;
- наконец, большинство стекол обладает высокой механической прочностью, химической устойчивостью и оптической прозрачностью в широком диапазоне длин волн (от видимого до ИК излучения), включая телекоммуникационный диапазон.

Этот список мог бы быть продолжен. Отметим, однако, и недостатки стеклообразных материалов; главный из них – стекла аморфны и, следовательно, изотропны.

Поэтому, как изотропные материалы, они демонстрируют квадратичный электрооптический отклик (эффект Керра) и оптические нелинейности только третьего порядка, которые по своей природе на порядки слабее электрооптического эффекта Поккельса и нелинейностей второго порядка, типичных для кристаллических материалов. Однако в волоконном исполнении, когда длины оптических путей исчисляются километрами, низкие значения коэффициентов оптической нелинейности материала перестают быть определяющими, так как в большинстве случаев нелинейный оптический отклик увеличивается с длиной оптического пути. Поскольку из кристаллов нельзя изготовить оптическое волокно длиной больше нескольких сантиметров, стекла заняли в волоконной оптике ключевую позицию. Более того, с помощью полинга (poling) в стеклах и стеклокерамиках может быть создана искусственная анизотропия, соответствующая структуре с симметрией одноосного кристалла. Поляризованные стекла демонстрируют свойства, типичные для нецентросимметричных кристаллов – эффект Поккельса, генерацию второй гармоники и др.

Благодаря интенсивному развитию волоконной оптики и возможности создания в стеклах искусственной анизотропии, за несколько последних десятилетий резко увеличилось число работ, посвященных исследованиям и разработкам новых функциональных стеклообразных материалов с улучшенными электрооптическими и нелинейно-оптическими свойствами. Учитывая глобальную тенденцию перехода современных высоких технологий от электроники (носитель сигнала – электрон) к фотонике (носитель сигнала – фотон), с уверенностью можно сказать, что потребность в большом количестве дешевых эффективных оптических материалов будет неуклонно расти. Представляется, что ввиду вышеперечисленных преимуществ стеклообразные материалы займут в этом переходе главенствующую роль, а разработка адекватных феноменологических моделей физико-химических процессов, лежащих в основе получения стеклообразных фотонных структур, а также методов и подходов к созданию новых стеклообразных материалов и элементов для фотоники является в настоящее время важной научно-технической задачей. К основным прикладным приоритетам данной работы следует отнести разработку оптических элементов с рекордными характеристиками, таких как граданы, электрооптические интегрально-оптические волноводные структуры, фазовые и амплитудно-фазовые оптические структуры, включая субмикронные, электрооптическая стеклокерамика, а также разработку основанного на комплексном применении нескольких смежных оптических технологий нового типа фотонных структур (гибридно-градиентных), сочетающих в себе свойства градиентной среды со свойствами рефракционных, дифракционных и нелинейно-оптических элементов. Это определяет **актуальность** представленной к защите работы.

**Цель работы:** создание моделей ионнообменного формирования фотонных структур в стеклообразных материалах, установление критериев их адекватности, построение самосогласованной модели стеклообразного состояния и определение базовых

вых принципов поиска и выбора составов стекол, позволяющих решить ключевые прикладные проблемы, связанные с разработкой новых нетоксичных процессов, материалов и базовых элементов для фотоники на базе стеклообразных материалов, а также создание опытных демонстрационных образцов новых материалов и фотонных структур на их основе.

### **Краткая характеристика методов исследования**

Для решения сформулированных задач и достижения основной цели работы использовался широкий набор экспериментальных методов, позволяющих получать информацию об ионообменных и диффузионных свойствах стеклообразных материалов. Диффузионные профили, сформированные в стеклообразных материалах, изучались с помощью электронного и рентгеновского микроанализа, модовой спектроскопии и интерферометрии. При изучении основных физико-химических и оптических свойств материалов использовались вискозиметрия, денситометрия, спектроскопические и рефрактометрические методы. При изучении фазового распада и определении кристаллизационной способности стекол использовался политермический анализ в комбинации с дифференциальным термическим анализом и рентгенофазовым анализом. Для измерения электрооптического коэффициента Керра была разработана и изготовлена экспериментальная установка повышенной чувствительности. Нелинейно-оптические свойства стекол, стеклокерамик и поляризованных стекол определены с помощью Z-сканирования и измерений угловой зависимости интенсивности генерации второй гармоники по методу Мейкера. Информация о микронеоднородной структуре стекол получена на основе анализа результатов исследований рентгеновского малоуглового рассеяния и комбинационного рассеяния в сочетании с данными об электрооптической и нелинейно-оптической чувствительности изучаемых материалов. Оптические характеристики полученных градиентных структур (числовая апертура, сферическая абберация, кривизна поля, дисторсия и др.) определялись традиционными методами на оптической скамье с соответствующими оснащением.

### **Получены следующие новые научные результаты:**

1. На базе уравнений механики сплошных сред и линейной термодинамики необратимых процессов построена общая нелинейная модель ионообменной диффузии в стеклах, которая впервые позволила рассчитать не только распределение концентрации, но и изменение плотности, скорости перемещения среды, а также изменение размеров образца стекла при ионном обмене. Найдены безразмерные критерии подобия, позволяющие выбирать условия проведения ионного обмена, адекватные условиям моделирования (температуре и типу граничных условий), и определены их численные значения; раскрыт физический смысл параметров, входящих в уравнения граничных условий, и разработаны новые экспериментальные методы определения этих параметров.

2. Впервые показано и подтверждено экспериментально, что модовые спектры многомодовых планарных оптических волноводов с профилями показателя преломления, имеющими автомодельную переменную ( $xt^{-1/2}$ , где  $x$  – координата,  $t$  – время формирования волновода), также имеют свою автомодельную переменную ( $mt^{-1/2}$ , где  $m$  – номер моды) и на базе этого свойства разработаны новые экспериментальные методы проверки автомодельности ионообменных систем и определения температурной зависимости коэффициента взаимодиффузии в стеклах..

3. Найдено общее решение уравнения неизотермической диффузии и на базе этого решения разработана методика проведения процесса ионного обмена в стеклах, которая обеспечивает воспроизведение результатов численного моделирования процесса ионообменного формирования заданного распределения показателя преломления в реальных градиентных оптических структурах с расчетной точностью. Адекватность построенной общей нелинейной модели ионообменной диффузии и решения уравнения неизотермической диффузии доказаны при моделировании и последующем воспроизведении режимов ионообменного формирования градиентных фотонных структур (объективов и трансляторов изображения, фазовых дифракционных решеток и оптических волноводов).

4. Показано, что представление профилей показателя преломления  $n(x)$  в координатах  $Y=\delta n$  от  $X=\text{erf}(x/d)$  при  $\delta n = \Delta n(x)/\Delta n(0) - \text{erfc}(x/d)$ , где  $d$  – эффективная глубина диффузионного слоя, позволяет с высокой точностью сравнивать диффузионные нелинейности разных стекол в одном масштабе. На базе этого представления разработана эффективная стратегия оптимизации составов стекол с заданной диффузионной нелинейностью и определен оптимальный вид  $\delta n$ -функций для градиентных элементов различного назначения.

5. Предложен новый подход к проблеме создания элементов градиентной оптики, основанный на оптимизации диффузионной нелинейности используемых стекол, а не режимов ионообменной обработки, и на базе предложенных подхода и стратегии разработаны и получены новые стекла:

- Стекла (два семейства – фосфатное и силикатное) с диффузионной нелинейностью, позволяющей получать при нетоксичном одностадийном ионном обмене фокусирующие граданы с рекордной для граданов числовой апертурой  $>0,7$  и разрешением  $>300$  линий/мм;
- Стекло с диффузионной нелинейностью, позволяющей получать радиально-симметричные каналные оптические волноводы, обеспечивающие низкие оптические потери при стыковке волноводной структуры с оптоволокном;
- Стекло с диффузионной нелинейностью, позволяющей получать при одностадийном ионном обмене фазовые дифракционные решетки высокой эффективности.

6. Разработана самосогласованная концепция структуры стеклообразного состояния, согласно которой стекло является псевдогетерогенной системой, состоящей из «кристаллических мотивов» (КМ), в которых имеет место точная кристаллическая

упорядоченность в расположении атомов на масштабе 2-3 координационных сфер, и аморфной стеклообразной субстанции, связывающей между собой равномерно распределенные в ней КМ, образуя, таким образом, непрерывную среду без внутренних фазовых границ. Согласно концепции, макроскопические свойства стекол (в частности, нелинейно-оптическая и электрооптическая чувствительность) наследуют свойства КМ, а сами КМ рассматриваются как неустойчивые предзародыши кристаллической фазы, выделяющейся при термообработках стекол. Показано, что КМ с составом и структурой электрооптических кристаллов обеспечивают высокую электрооптическую чувствительность стекол, которая может быть повышена при низкотемпературной стабилизации стекол за счет увеличения объемной доли КМ при приближении структурной температуры стекла к температуре Козманна. Концепция КМ была успешно использована при разработке новых электрооптических стекол и стеклокерамик с рекордными (на 2010 год) для стеклообразных материалов значениями нелинейно-оптических и электрооптических коэффициентов.

7. Обнаружены новые эффекты: индуцированные ионным обменом фазовый распад гомогенных стекол (кристаллизация и ликвация) и гомогенизация двухфазных стекол (раскристаллизация и разликвация), изучены основные свойства новых эффектов и установлены условия их реализации. Сформулированы общие принципы феноменологического описания эффектов, разработана частная модель кристаллизации-раскристаллизации и найдены безразмерные критерии подобия, позволяющие предсказывать характер протекания процессов и определять условия, при которых формируется размытый или ступенчатый фронт кристаллизации-раскристаллизации. На базе обнаруженных эффектов разработаны фундаментальные основы нового метода контролируемого формирования на основе стекол двухфазных структур для фотоники в тонкослойном исполнении (в частности, электрооптических стеклокерамик), включая структуры с градиентом соответствующих свойств.

8. Разработан новый тип оптических структур и технологий: структуры-гибриды градиентных, рефракционных, дифракционных и нелинейно-оптических элементов на основе стекол, выполненные в виде единого монолитного блока, получение которых обеспечивается совместным применением термообработки стекол, ионного обмена, реактивной диффузии и полинга; эти структуры были названы гибридно-градиентными. На основе разработанных гибридных технологий изготовлены модельные (первые) образцы гибридно-градиентных оптических структур:

- гибридный 1:3 оптико-волоконный делитель, объединяющий фазовую градиентную дифракционную решетку и граданы;
- ионообменные планарные волноводы для интегрально-оптического модулятора на базе электрооптической стеклокерамики;
- гибридные рефракционно-градиентные эталоны сравнения для измерения показателя преломления стекол, на базе которых разработан новый экспресс-метод измерения показателя преломления с точностью  $10^{-5}$ ;

- амплитудные/фазовые фотонные структуры (в частности, дифракционные решетки и фотомаски), полученные с помощью новой гибридной технологии, основанной на комбинированном применении ионного обмена, полинга и реактивной диффузии в стеклах.

**Практическая значимость работы:** Разработанная общая нелинейная модель ионообменной диффузии в стеклообразных материалах и экспериментальные методы определения параметров модели впервые позволили проводить адекватное моделирование процессов ионообменного формирования оптических свойств градиентных фотонных структур. Создание этой модели позволило сформулировать принципиальные требования к стеклам для ионообменных технологий и разрешить вопрос оптимизации режимов формирования оптических свойств градиентов в стеклах, которые раньше не использовались из-за неудачных попыток поиска оптимальных технологических режимов экспериментальным путем. Также предложен и апробирован подход к разработке новых стекол, обеспечивающих решение ключевых вопросов крупной прикладной задачи, связанной с заменой токсичной многостадийной технологии высокоапертурных градиентов на нетоксичную одностадийную технологию и повышением числовой апертуры градиентов до  $0,7 \pm 0,05$  (при максимальной числовой апертуре существующих градиентов, производимых компанией Nippon Sheet Glass, Inc. при токсичном таллиевом ионном обмене, равной 0,58).

Использование в качестве концептуальной базы развитой автором гипотезы о существовании в стеклах «кристаллических мотивах» обеспечило целенаправленный поиск составов стекол и оптических стеклокерамик с рекордными значениями электрооптического коэффициента Керра, что в совокупности с разработанной общей нелинейной моделью ионообменной диффузии в стеклообразных материалах позволило разработать и изготовить первую в мире электрооптическую волноводную структуру на базе стеклокерамики. Представляется, что эта разработка является важным шагом к решению одной из ключевых прикладных задач современной фотоники – замены дорогостоящих и во многих случаях нетехнологичных кристаллических оптических материалов на дешевые и технологичные стеклообразные материалы.

Открытие новых эффектов (индуцированных ионным обменом кристаллизации/раскристаллизации и ликвации/разликовации), изучение их основных свойств и разработка феноменологической модели, позволяющей предсказывать характер протекания этих процессов, позволило предложить новый метод контролируемого формирования двухфазных стекол для фотоники и фотонных структур с градиентом свойств.

Новый тип оптических элементов, в основе которых лежат оптические структуры и технологии, названные гибридно-градиентными или просто гибридными, поскольку они основаны на «скрещивании» нескольких разных технологических методов (термообработки стекол, ионного обмена, реактивной диффузии и полинга) и объединении разных оптических структур (рефракционных, дифракционных, гради-



ентных и нелинейно-оптических стеклообразных элементов) в едином монолитном блоке, продемонстрировал принципиально новые возможности при решении задач, имеющих в настоящее время исключительно важное прикладное значение в таких стремительно развивающихся областях науки и техники, как волоконная оптика, интегральная оптика, технологии хранения и записи информации и др. Гибридно-градиентные оптические структуры, разработанные и изготовленные в процессе выполнения настоящей работы, не имеют аналогов с точки зрения конструкции или методов их изготовления, при этом они обладают важными преимуществами перед традиционными структурами, выполняющими те же функции, а именно: надежностью, определяемой механической прочностью и защищенностью от внешних воздействий и загрязнений. Первые образцы оптических гибридных структур доказали свою состоятельность продемонстрированными техническими характеристиками.

Таким образом, в настоящей работе развиты теоретические модели процессов формирования фотонных структур в стеклообразных материалах, обнаружены новые эффекты и объяснены их физико-химические основы, разработаны новые методы, позволяющие решить целый комплекс ключевых прикладных проблем фотоники, заложены основы нового (гибридного) направления в оптике и оптических технологиях и изготовлены фотонные структуры, демонстрирующие прикладную значимость результатов работы.

### **На защиту выносятся:**

1. Общее решение уравнения неизотермической диффузии и общая нелинейная модель ионообменной диффузии в стеклах для широкого интервала температур, как модель, которая позволила рассчитать не только распределение концентрации, но и изменение плотности, скорость перемещения среды, изменение размеров образца стекла при ионном обмене, и впервые обеспечила адекватное моделирование и исполнение (реализацию) процесса формирования градиентных оптических структур, безразмерные критерии подобия и их численные значения, позволяющие выбирать условия проведения ионного обмена адекватные условиям моделирования, а также интерпретация физического смысла величин и параметров, входящих в уравнения граничных условий, и экспериментальные методы их определения.

2. Результаты исследования автомодельности профилей показателя преломления и модовых спектров планарных многомодовых волноводов и новый оперативный метод проверки автомодельности ионообменных систем и определения температурной зависимости коэффициента взаимодиффузии в стеклах.

3. Метод, основанный на представлении профилей показателя преломления  $n(x)$  в координатах  $Y=\delta n$  от  $X=\operatorname{erf}(x/d)$  при  $\delta n=\Delta n(x)/\Delta n(0)-\operatorname{erfc}(x/d)$ , где  $d$  – эффективная глубина диффузионного слоя, позволяющий с высокой точностью сравнивать диффузионные нелинейности разных стекол в одном масштабе, основанная на этом методе новая эффективная стратегия оптимизации составов стекол с заданной диффузионной нелинейностью, вид  $\delta n$ -функций для градиентных элементов разного назна-

чения и новый подход к проблеме создания элементов градиентной оптики, основанный на оптимизации диффузионной нелинейности используемых стекол, а не режимов ионообменной обработки; разработанные на базе предложенных метода и стратегии новые стекла с диффузионной нелинейностью, позволяющей получать при нетоксичном одностадийном ионном обмене фокусирующие градины с рекордной для градин числовой апертурой и разрешением, радиально-симметричные канальные волноводы, обеспечивающие низкие оптические потери при стыковке волноводной структуры с волокном, и фазовые дифракционные решетки высокой эффективности..

4. Представления о «кристаллических мотивах» в стеклах – структурных образованиях или неустойчивых неравновесных кристаллических предзародышах без фазовых границ, в которых имеет место упорядоченность на масштабе 2-3 координационные сферы, что является концептуальной базой, объясняющей природу электрооптической чувствительности стекол, состав и структуру образующихся при термообработках стекол кристаллических фаз, рост электрооптического коэффициента Керра стекол при приближении их структурной температуры к температуре Козманна; новые электрооптические стекла и стеклокерамики с рекордными (на 2010 год) для стеклообразных материалов значениями электрооптических коэффициентов Керра.

5. Новые обнаруженные эффекты и результаты их исследования: индуцированные ионным обменом фазовый распад гомогенных стекол (кристаллизация и ликвидация) и гомогенизация двухфазных стекол (раскристаллизация и разликвация), феноменологическая модель индуцированных ионным обменом кристаллизации/раскристаллизации, безразмерный критерий подобия, определяющий условия формирования размытого или ступенчатого фронта кристаллизации/раскристаллизации, и соответствующие этим условиям его численные значения, а также физические основы нового метода контролируемого формирования двухфазных стекол для фотоники в тонкослойном исполнении, включая структуры с градиентом соответствующих свойств (в частности, электрооптические стеклокерамики).

6. Разработка нового типа оптических элементов – гибридно-градиентных элементов, представляющих собой единые монолитные блоки, объединяющие в себе градиентные оптические структуры с оптическими структурами другого типа (дифракционными, рефракционными, нелинейно-оптическими и др.), получение которых возможно только при комбинированном использовании нескольких технологических приемов (термообработки, ионного обмена, полинга, реактивной диффузии и механической обработки) и первые гибридно-градиентные структуры: гибридный 1:3 волоконный делитель, планарные волноводы на базе электрооптической стеклокерамики, гибридные рефракционно-градиентные эталоны сравнения для нового интерференционного метода измерения показателя преломления стекол и амплитудные/фазовые фотонные структуры (в частности, дифракционные решетки и фотошаблоны), полученные с помощью новой гибридной технологии, основанной на комбинированном применении ионного обмена, полинга и реактивной диффузии в стеклах.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на следующих конгрессах, конференциях, симпозиумах и семинарах: Second International Russian Fiber Optics and Telecommunications Conference - ISFOC-92 (С.-Петербург, 1992); EMRS 1993 Fall Meeting, 4-th European East-West Conference and Exhibition on Materials and Processes (С.-Петербург, 1992); SPIE international conference: Current Developments in Optical Design and Optical Engineering (Сан Диего, 1993); SPIE international conference: International Conference on Optical Information Processing (Сан Диего, 1993); 5-th International Otto Schott Colloquium (Йена 1994); XIII сессия международной школы по моделям механики сплошной среды (С.-Петербург, 1992); 3rd Conference of European Society of ESG, Fundamentals of Glass Science and Technology (Вюрцбург, 1995); International Symposium on Glass Problems (Стамбул, 1996); SPIE international conference: Gradient-Index Optics in Science and Engineering (Kazimierz Dolny, 1995); International conference "Fundamentals of Glass Science and Technology" (Vaxjö, Sweden, 1997); Международная конференция «Оптика лазеров 1998» (С.-Петербург, 1998); International conference Electroceramics VI '98 (Montreux, 1998); XXXV семинар «Актуальные проблемы прочности (Псков, 1999); International conference Electroceramics VII -2000 (Порторож, 2000); Conference on Lasers and Electro-Optics – CLEO (Ницца, 2000); Международная конференция «Оптика лазеров 2000» (С.-Петербург, 2000); 3rd international conference Advanced Optical Materials and Devices - AOMD3 (Рига, 2003); 19th Congress of the International Commission for Optics - ICO XIX (Флоренция, 2002); Conference on Lasers and Electro-Optics - CLEO (Мюнхен, 2003); 2005' International Symposium on Glass in Connection with the Annual Meeting of the International Commission on Glass (Шанхай, 2005); 8th International Otto Schott Colloquium (Йена, 2006); XXI International Congress on Glass - ICG 2007 (Страсбург, 2007)

**Публикации:** Основные результаты работы изложены в 40 публикациях: 38 статьях, опубликованных в международных (25) и отечественных (13) журналах (все из списка ВАК) и 2-х патентах. По теме диссертации сделано также 25 докладов, прочитанных на всероссийских (4) и международных конференциях (21).

**Структура и объем диссертации:** Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, 5 приложений и списка цитируемой литературы (352 наименования), диссертация изложена на 430 страницах машинописного текста, включая список литературы (36 страниц) и приложения (31 страница), содержит 88 рисунков и 16 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, определены цель и задачи исследований, изложена новизна и практическая ценность работы, сформулированы основные защищаемые положения.

**Глава 1.** В первой главе приведен краткий обзор состояния в области к моменту начала выполнения работы.

Раздел 1.1 посвящен описанию проблем градиентной оптики. Даны основные представления о принципах работы градиентных сред и методах их создания. Описаны физико-химические основы ионного обмена как наиболее перспективного метода создания градиентных элементов в стеклообразных материалах. Показано, что используемые феноменологические модели ионного обмена непригодны для адекватного моделирования процесса, и обозначены проблемы, требующие разрешения. Приведен краткий обзор стекол и ионообменных пар, используемых при создании градиентных структур. Отмечено, что для создания высокоапертурных градиентных структур используются токсичные процессы, для которых пока не существует альтернативы. Сделан вывод о необходимости разработки новых стекол, обеспечивающих получение градиентных элементов в нетоксичном процессе. Отмечено, что диффузионная нелинейность (концентрационная зависимость коэффициента диффузии) является одним из основополагающих параметров стекол для градиентной оптики, поскольку при правильно подобранной диффузионной нелинейности получение заданных профилей показателя преломления перестает быть сложной технологической проблемой и обеспечивается при одностадийной ионообменной обработке. Поставлен вопрос о необходимости разработки стратегии и путей поиска составов стекол с заданной диффузионной нелинейностью.

В разделе 1.2 приведены основные теоретические соотношения, связывающие между собой нелинейно-оптические, электрооптические и электрические характеристики оптических материалов, рассмотрены особенности нелинейно-оптических и электрооптических свойств стеклообразных материалов. Приведен анализ литературных данных об электрооптической чувствительности стекол, из которого следует, что существующие представления о природе явления противоречивы и не могут объяснить большое количество экспериментальных результатов. Дан краткий обзор методов повышения нелинейно-оптического отклика стекол, основанных либо на формировании в них электрооптических кристаллических фаз, либо на полинге стекол. Даны краткая историческая справка о развитии представлений о структуре стеклообразного состояния и анализ теоретических и экспериментальных данных, которые приводят к идее о кристаллических мотивах в стеклах, развиваемой автором в диссертации. Отмечается, что количество работ по электрооптическому эффекту Керра очень мало, в то время как именно электрооптический коэффициент Керра может нести в себе информацию о микронеоднородном строении стекол. Обоснована необходимость изучения электрооптического коэффициента Керра в стеклах и стеклокерамиках для расширения представлений о структуре стекол и, как результат этого, для целенаправленного поиска составов стекол, перспективных для использования в электрооптических фотонных структурах, построенных на базе дешевых стеклообразных материалов.

В разделе 1.3 обсуждаются нереализованные возможности используемых методов создания фотонных структур в стеклообразных материалах и проблема «скрещи-

вания» различных методов, что, как ожидается, может привести к синергетическому эффекту - возможности создания нового типа фотонных структур, объединяющих в едином блоке несколько функциональных оптических элементов или материалов, при сниженных затратах на их изготовление по сравнению с выполняющими те же функции традиционными структурами, которые собираются из отдельных элементов путем их монтажа и юстировки. Рассматривается вопрос о возможности разработки нового типа перспективных оптических элементов – гибридно-градиентных.

В конце главы сформулированы задачи всего исследования в целом.

**Глава 2.** Моделирование ионообменного формирования градиентных структур в стеклах. Рассмотрены причины неадекватности используемого в мировой практике описания процесса формирования градиентных оптических структур и поставлен вопрос о необходимости создания общей модели процесса ионообменной диффузии в стеклах.

В разделе 2.1 на базе первых принципов линейной термодинамики необратимых процессов и уравнений механики сплошных сред построена и проанализирована общая нелинейная модель ионообменной диффузии, отражающая взаимосвязь ионообменных и реологических процессов в стеклах. Уравнения модели выражают баланс обменивающихся ионов  $A$  и  $B$ , баланс массы, количества движения и внутренней энергии стекла при бинарном ионообменном процессе:

$$\frac{\partial C_{A(B)}}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_{A(B)} = 0, \quad 1$$

$$\mathbf{J}_{A(B)} = C_{A(B)} \mathbf{V} + \mathbf{j}_{A(B)}, \quad 2$$

$$\mathbf{j}_{A(B)} = L_{AA(BB)} \nabla \left( \frac{\mu_{A(B)}}{T} \right) + L_{AB(BA)} \nabla \left( \frac{\mu_{B(A)}}{T} \right) + L_{AT(BT)} \nabla \left( \frac{1}{T} \right), \quad 3$$

$$\mu_A(B) = \mu_{A(B)}(C_A, C_B, T, \rho, \varepsilon_{ij}), \quad 4$$

$$\rho = m_A C_A + m_B C_B + \rho_M \approx \rho_M \quad (\rho_M \gg m_A C_A, \rho_M \gg m_B C_B), \quad 5$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{V}) = 0, \quad 6$$

$$P_{ij} = \Psi_{ij}(C_A, C_B, T, \rho, \varepsilon_{ij}), \quad 7$$

$$\rho \left( \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \mathbf{V} \right) = \nabla \tau_{ij} + \rho \mathbf{F}, \quad \tau_{ij} = -P_{ij} + R_{ij}, \quad 8$$

$$R_{ij} = \xi \operatorname{div} \mathbf{V} \delta_{ij} + 2\eta \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) - \frac{1}{3} \operatorname{div} \mathbf{V} \delta_{ij} \right], \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases} \quad i, j = 1, 2, 3 \quad 9$$

$$\rho \left( \frac{\partial E}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla E \right) + \operatorname{div} \mathbf{J}_E = -P_{ij} : \nabla \mathbf{V} + R_{ij} : \nabla \mathbf{V}, \quad 10$$

$$\mathbf{J}_E = L_{TT} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + L_{TA} \nabla \left( \frac{\mu_A}{T} \right) + L_{TB} \nabla \left( \frac{\mu_B}{T} \right), \quad 11$$

$$E = \Psi_E(C_A, C_B, T, \rho, \varepsilon_{ij}).$$

12

Здесь (1) – уравнения баланса ионов сорта  $A$  и  $B$ ; (6) – уравнение неразрывности; (8) – уравнение движения; (10) – уравнение баланса внутренней энергии; (3), (4), (7), (9), (11), (12) – «замыкающие» уравнения. Уравнения (3) и (11) записаны в рамках линейной термодинамики необратимых процессов, в них предполагается линейная связь потоков и термодинамических сил. Уравнение (9) выражает линейную связь неравновесной части тензора напряжений в стекле с тензором скоростей деформаций. Соотношения (4) и (12) выражают химические потенциалы и внутреннюю энергию через выбранные независимые переменные. Формула (7) – уравнение состояния стекла, описывающее связь компонент равновесной части тензора напряжений с концентрацией ионов, температурой и компонентами тензора деформаций при равновесии.

В системе уравнений (1)-(12) использованы следующие обозначения:  $C_{A(B)}$  – объемные концентрации ионов  $A$  и  $B$ ;  $\mu_{A(B)}$  – химические потенциалы ионов  $A$  и  $B$ ;  $L_{AA(BB)}$ ,  $L_{AB(BA)}$ ,  $L_{AT(BT)}$ ,  $L_{TT}$ ,  $L_{TA}$ ,  $L_{TB}$  – феноменологические коэффициенты переноса, которые должны удовлетворять соотношениям взаимности Онзагера ( $L_{AB}=L_{BA}$ ,  $L_{AT}=L_{TA}$ ,  $L_{TB}=L_{BT}$  и др.). Эти коэффициенты могут зависеть от локальных термодинамических параметров, но не от их градиентов.  $\mathbf{V}$  – вектор скорости перемещения среды;  $\rho$  – зависящая от времени плотность стекла;  $\varepsilon_{ij}$  – тензор деформаций;  $\tau_{ij}$  – тензор напряжений;  $P_{ij}$  – равновесная часть тензора напряжений (при  $\mathbf{V}=0$ );  $R_{ij}$  – неравновесная часть тензора напряжений;  $\frac{1}{2}(\partial v_i/\partial x_j + \partial v_j/\partial x_i)$  – симметричная часть тензора скоростей деформаций в стекле ( $v_i$  – проекции скоростей деформации);  $\rho \mathbf{F}$  – главный вектор объемных сил, например, сила тяжести;  $E$  – внутренняя энергия единицы массы стекла;  $\xi$  и  $\eta$  – коэффициенты объемной и сдвиговой вязкости;  $m_A$  и  $m_B$  – масса ионов  $A$  и  $B$ ;  $\rho_M$  – зависящая от времени плотность матрицы стекла ( $\rho_M = \rho - m_A C_A + m_B C_B$ ). Соотношение (5) практически всегда выполняется, если в ионном обмене участвуют одновалентные катионы лития, натрия, калия или серебра.

Коэффициенты переноса, коэффициенты вязкости, а также коэффициенты, входящие в «замыкающие» уравнения (4), (7), (12), например коэффициент объемного расширения стекла, модуль Юнга и т. п., в общем случае могут зависеть от искомым функций  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $\rho$ ,  $T$ ,  $\tau_{ij}$ . Система уравнений (1)-(12) должна быть дополнена начальными и граничными условиями для функций  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $\rho$ ,  $T$ ,  $\mathbf{V}$ ,  $\varepsilon_{ij}$ .

Отдельно проведен анализ общей модели для случаев изотермического высокотемпературного (при  $T > T_c$ ,  $T_c$  – температура стеклования) и низкотемпературного обмена (при  $T < T_c$ ) и найдены условия, при которых обобщенная модель может быть формально сведена к уравнению диффузии (второму закону Фика). Для высокотемпературного обмена одним из таких условий является линейная связь вектора скорости движения среды  $\mathbf{V}$  с градиентом концентрации диффузанта ( $\mathbf{V} = \gamma(C)\nabla C$ ,  $\gamma(C)$  – некая функция концентрации); показано, что такая связь реализуется на практике, когда плотность среды линейно зависит от концентрации диффузанта и ее относительное

изменение мало. Найдено, что вторым важным условием применимости уравнения диффузии является  $\Phi > 10^5$ , где  $\Phi$  – безразмерный критерий подобия, равный  $EuRe$ , где  $Eu$  – число Эйлера,  $Re$  – число Рейнольдса. Показано, что критерий  $\Phi$  может быть представлен как  $\Phi = \tau_D / \tau_R$ , где  $\tau_D$  и  $\tau_R$  – характерные времена диффузии и механической/структурной релаксации, соответственно, то есть условие  $\Phi > 10^5$  подразумевает «мгновенность» релаксации плотности стекла. При выполнении упомянутых условий одномерный вариант задачи (1)-(12), дополненный соответствующими начальными и граничными условиями, сводится к следующему виду:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left[ D^*(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right] \\ C|_{t=0} &= 0 \\ \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} &= 0; \quad C|_{x=l(t)} = C_s \\ l(t) &= l_0 + \zeta \int_0^{l(t)} C(x,t) dx \end{aligned} \right\}, \quad 13$$

где  $\zeta$  – коэффициент, описывающий линейную связь равновесной плотности стекла с концентрацией диффузанта,  $C_s$  – равновесная концентрация диффузанта, а  $l_0$  – полуширина пластины. Эта постановка отличается от традиционной не только наличием подвижной границы  $l(t)$ , но и коэффициентом диффузии – в первом уравнении (вида второго закона Фика) величина, стоящая на месте коэффициента диффузии, то есть величина  $D^*(C)$ , определяется как  $D^*(C) = D(C) - C\gamma(C)$  и является некой эффективной величиной, учитывающей конвективный и диффузионный перенос одновременно. Решение этой системы может быть найдено численно. Обобщенная постановка содержит в себе учет сжимаемости среды, расчет распределения плотности и скорости в стекле, а также изменение размеров образца. Величина коэффициента диффузии, входящего в (13), может быть найдена по известному методу Больцмана [*Ann. Physical Chemistry*, 53(12) (1894) с.959], так как при выполнении условия  $\mathbf{V} = \gamma(C)\nabla C$  обобщенный коэффициент диффузии является функцией только концентрации  $C$ . Задача (13) может быть переписана в трехмерном виде, как в декартовых, так и в цилиндрических координатах.

Анализ обобщенной модели в условиях низкотемпературного ионного обмена показал, что для адекватного моделирования процесса следует выбирать температуры настолько низкие, чтобы удовлетворить условию:  $\Phi < 10$ .

Показано, что в общем случае адекватное моделирование процесса ионного обмена возможно только при использовании граничных условий третьего рода. Сформулированные в безразмерном виде для плоской задачи эти условия имеют вид:

$$\left( f(c) \frac{\partial c}{\partial y} \right)_{y=1} = -\text{Bi}_L (1-c)_{y=1},$$

где  $c$  – безразмерная концентрация,  $y$  – безразмерная координата,  $f(c)$  – концентрационный безразмерный множитель коэффициента диффузии, найденный методом Больцмана,  $\text{Bi}_L = \alpha L / D_T$  – безразмерный критерий Био (*Biot*), где  $\alpha = \bar{k}[A_p] + \bar{k}[B_p]$  – кинетический коэффициент,  $L$  – толщина образца,  $D_T$  – температурный множитель коэффициента диффузии. Кинетический коэффициент  $\alpha$  характеризует скорость реакции ионного обмена на поверхности образца,  $\bar{k}$  и  $\bar{k}$  – константы скорости прямой и обратной реакции ионного обмена на поверхности,  $[A_p]$  и  $[B_p]$  – концентрации обменивающихся ионов в ионообменном солевом расплаве. Здесь же обсуждается возможность представления коэффициента диффузии  $D(C, T)$  в виде двух независимых множителей, то есть  $D(C, T) = D_T(T) f(C)$ , где  $D_T(T) = D_0 \exp(-H_D/k_B T)$ . Показано, что критерий Био позволяет при моделировании процесса формирования градиентных структур выбирать адекватные граничные условия.

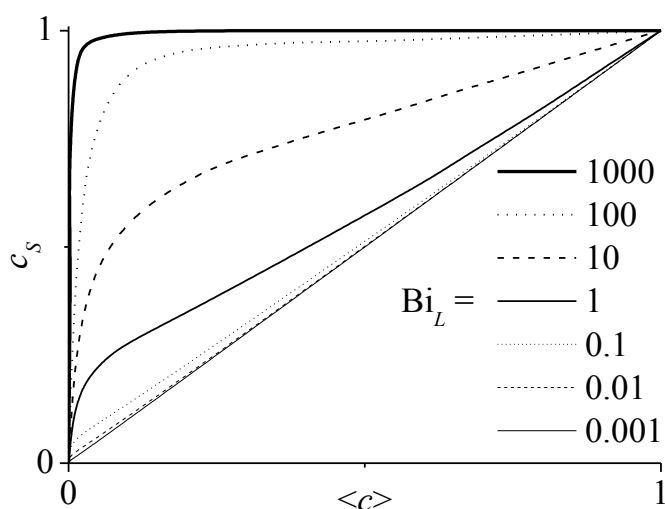


Рис. 1. Зависимость средней концентрации диффузанта  $\langle c \rangle$  от его концентрации на поверхности  $c_s$  при разных критериях Био.

Из Рис. 1 видно, что при маленьких  $\text{Bi}_L$  ( $\text{Bi}_L = 10^{-3}$ ) средняя концентрация по объему образца  $\langle c \rangle$  на протяжении всего процесса равна поверхностной концентрации  $c_s$ . Это возможно только в случае, когда на протяжении всего процесса  $\partial c / \partial y = 0$  во всем объеме образца, то есть имеет место равномерное заполнение пластины. Напротив, при  $\text{Bi}_L \geq 10^3$  поверхностная концентрация, равная равновесному значению, устанавливается практически мгновенно и держится постоянной до конца процесса, при этом средняя концентрация демонстрирует непрерывный рост вплоть до наступления равновесия – в этот момент  $\langle c \rangle = c_s$ . Это значит, что кинетика заполнения пластины и формирования концентрационного профиля полностью определяется диффузионными процессами внутри образца и, несмотря на то, что расчеты велись для диффузионной задачи с граничными условиями третьего рода, очевидно, что использование граничных условий первого рода не повлияло бы на результат. Таким образом, при  $\text{Bi}_L \geq 10^3$  граничные условия третьего рода могут быть заменены на граничные условия первого рода; в остальных случаях использование граничных условий первого рода недопустимо.

Найдено общее решение уравнения неизотермической диффузии, которое включает в себя температуру как произвольную функцию времени. Исключительная



важность этого решения заключается в том, что оно дает возможность с высокой точностью реализовывать на практике результаты моделирования, если измеряется ход температуры. Для линейного одномерного случая оно имеет вид:

$$C(x,t) = C_0 \operatorname{erfc} \left[ \frac{x}{2\sqrt{D_0}} \left( \int_0^t \exp\left(\frac{H_D}{k_B T(q)}\right) dq \right)^{-1/2} \right],$$

где  $T(q)$  – температура в момент времени  $q$ ,  $H_D$  – энергия активации диффузии. Обсуждаются границы применимости найденного решения.

В разделе 2.2 описаны новые экспериментальные методы измерения параметров, необходимых для адекватного моделирования ионообменного процесса, к которым относятся:  $D_T(T)$ ,  $f(C)$ ,  $\alpha$  (или  $\bar{k}$  и  $\bar{k}$ ), константа равновесия ионного обмена  $K$ , безразмерные комплексы Био и  $\Phi$ , а также температурная область, в которой одномерные диффузионные профили (концентрации или показателя преломления), сформированные за разные времена, автомодельны, то есть совпадают при использовании в качестве аргумента автомодельной переменной  $xt^{-1/2}$ . Автомодельность является необходимым условием адекватности разработанной модели ионного обмена (13) и применимости метода Больцмана для определения  $f(C)$ . Подчеркивается, что в случае автомодельности профилей показателя преломления (оптических профилей), а не концентрации, в задаче (13) концентрацию можно заменить на показатель преломления и проводить моделирование непосредственно оптических профилей. Показано, что автомодельность накладывает ряд ограничений на составы стекол, пригодных для адекватного моделирования процесса формирования градиентных фотонных структур, и даны рекомендации и основные принципы выбора состава стекол, перспективных для ионообменных технологий.

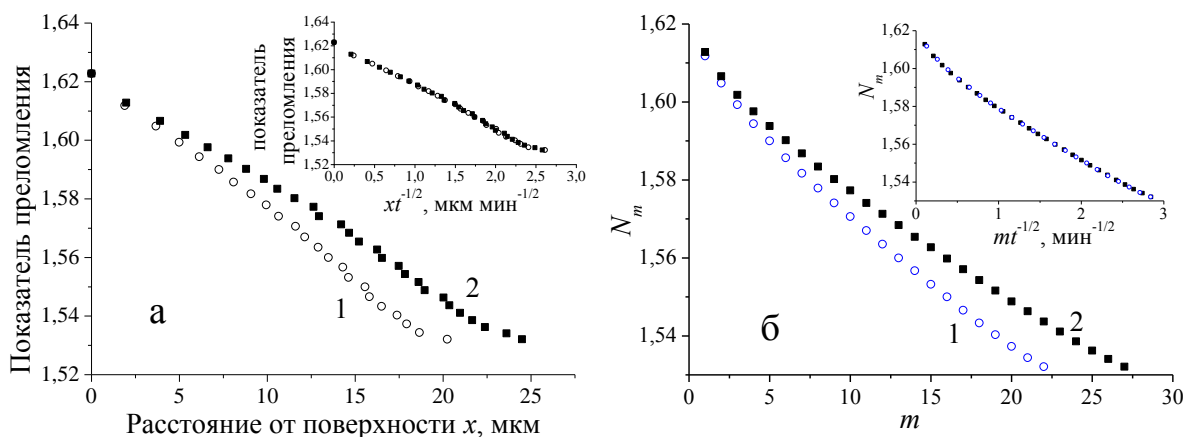


Рис. 2. (а) Профили показателя преломления в волноводах, сформированных в разработанном стекле ПЛК ионным обменом за 60 (1) и 90 (2) минут, (б) модовые спектры этих же волнопроводов - вставки иллюстрирует автомодельность модовых спектров и профилей.

Экспериментально и с помощью компьютерного моделирования установлено, что если профили показателя преломления двух или более многомодовых ( $m \gg 1$ ) волнопроводов автомодельны, то и их модовые спектры также автомодельны (см. Рис.2,

$N_m$  – эффективный показатель преломления моды). Под автомодельностью разных модовых спектров понимается их расположение на одной и той же гладкой кривой, если в качестве аргумента используется автомодельная переменная  $mt^{-1/2}$ , где  $m$  – номер моды. Это свойство оптических волноводов использовано для оценки автомодельности ионообменной системы. Доказано, что для автомодельных модовых спектров справедливо соотношение  $\sqrt{D_1 t_1} / \sqrt{D_2 t_2} \cong M_1 / M_2$ , где  $M_i$  – общее число мод в  $i$ -том волноводе, сформированном при коэффициенте диффузии  $D_i$  и времени  $t_i$ . Учитывая, что  $D \sim \exp(-H_D/k_B T)$ , данное соотношение может быть использовано для

определения энергии активации диф-

$$\text{фузии: } H_D = 2k_B \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{M_1}{M_2}.$$

Показано, что при  $Bi < 10^{-3}$  диффузионная задача становится линейной для любого стекла, так как в любой точке образца  $\partial c / \partial y = 0$ , и пропадает зависимость решения от нелинейного сомножителя коэффициента диффузии  $f(c)$ . При  $\partial c / \partial y = 0$  для всех  $y$  мы имеем право написать, что  $\langle c \rangle = c = c_s$ , где  $c_s$  – концентрация на поверхности. В этом случае задача переходит в обыкновенное дифференци-

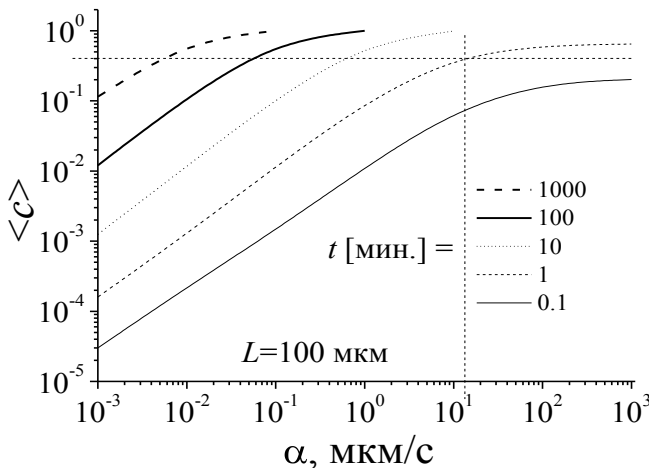


Рис. 3. Номограмма зависимостей  $\langle c \rangle$  от  $\alpha$  для фиксированных времен ионного обмена при 605°C в пластинки стекла НГС толщиной 100 мкм.

альное уравнение; его решение –  $\langle c(t) \rangle = c(t) = 1 - \exp(-2Bi \cdot t)$ . Величину критерия Био, а, следовательно и  $\alpha$ , легко определить из наклона зависимости  $-\ln(\langle c \rangle - 1)$  от  $t$ . Малость значений критерия Био может быть обеспечена малой толщиной образца. Если образец не удастся сделать достаточно тонким, для определения коэффициента  $\alpha$  следует воспользоваться предварительно рассчитанными номограммами – изотермическими зависимостями  $\langle c \rangle$  от  $\alpha$  для фиксированных времен ионного обмена в пластину фиксированной толщины. Пример такой номограммы для стекла НГС и температуры 605 °C представлен на Рис.3. Коэффициент  $\alpha$  находят по значению измеренной средней концентрации диффузанта в образце данной толщины, подвергнутого ионному обмену при данной температуре в течение определенного времени, как это указано на Рис. 3 штрих-пунктирами.

Константа равновесия ионного обмена  $K$  определяется по экспериментальной зависимости равновесной концентрации диффузанта в стекле  $C_{t \rightarrow \infty}$  от его концентрации в солевом расплаве  $C_p$ . Эта экспериментальная зависимость аппроксимируется найденным теоретическим выражением вида  $C_{t \rightarrow \infty} = K C_p / (1 - C_p + K C_p)$ ; константа равновесия  $K$  является подгоночным параметром.

В данном разделе раскрыт физический смысл всех параметров, входящих в уравнение граничных условий третьего рода для разработанной математической модели, что позволило выписать уравнение граничных условий третьего рода в развернутом виде:

$$(f(C)\nabla C)_s \bar{n} = \frac{[\bar{k}(T) - \bar{k}(T)]C_p + \bar{k}(T)}{D_T(T)} \left( \frac{[\bar{k}(T)/\bar{k}(T)]C_p}{1 - C_p + [\bar{k}(T)/\bar{k}(T)]C_p} - C \right),$$

здесь параметрами, определенными из эксперимента, являются функции  $f(C)$ ,  $D_T(T)$ ,  $\bar{k}(T)$  и  $\bar{k}(T)$ , а задаваемыми переменными –  $C_p$  и  $T$ .

**Глава 3.** Апробация разработанной модели ионного обмена. Продемонстрированы возможности разработанной модели при оптимизации режимов формирования заданного профиля показателя преломления в стеклах и выборе составов новых стекол для градиентных структур.

В разделе 3.1 на основе анализа нелинейной модели ионообменной диффузии в стеклах определена новая стратегия разработки составов стекол для градиентных элементов. Противопоставляется два подхода к проблеме создания градиентных элементов с заданным профилем показателя преломления: традиционный, основанный на оптимизации многостадийного процесса ионного обмена, и предложенный автором, основанный на разработке стекол, в которых формирование заданного профиля показателя преломления заложено в самих диффузионных свойствах стекол, то есть в соответствующей диффузионной нелинейности.

Описана новая методика оптимизации диффузионной нелинейности стекол, основанная на представлении профилей показателя преломления, полученных при одномерной диффузии, в координатах, которые позволяют в одном масштабе сравнивать диффузионные нелинейности различных стекол без предварительной математической обработки. В предложенных координатах  $X = \text{erf}(x/d)$ ,  $Y = \delta n$ , где  $\delta n = \Delta n(x)/\Delta n(0) - \text{erfc}(x/d)$ , здесь  $d$  – это подгоночный параметр, полученный при аппроксимации нормированного профиля показателя преломления  $\text{erfc}$ -функцией, то есть функция  $\delta n$  – это отклонение нормированного профиля показателя преломления  $\Delta n(x)/\Delta n(0)$  от наиболее близкой к нему  $\text{erfc}$ -функции. В случае линейной диффузии ( $D = \text{const}$ ) профили показателя преломления, сформированные в плоском образце, как известно, являются  $\text{erfc}$ -функциями и, следовательно, в предложенных координатах такие профили представляют собой прямую горизонтальную линию, совпадающую с осью  $X$ . В случае нелинейной диффузии ( $D \neq \text{const}$ ) профили показателя преломления должны отличаться от  $\text{erfc}$ -функций и, следовательно, в предложенных координатах они должны представлять собой кривые, исходящие из начала координат и «вьющиеся» вокруг оси  $X$ . На Рис. 4 показаны примеры профилей показателя преломления для стекол серии СА с разными диффузионными нелинейностями. Легко видеть, что диффузионную нелинейность стекол теперь можно охарактеризовать по нескольким признакам, а именно: количество экстремумов, их тип (максимум или минимум), знаки отклонения от оси  $X$  ( $\delta n > 0$  или  $\delta n < 0$ ) на определенном интервале значений  $X$ , ко-

личество пересечений с осью  $X$  и координаты точек пересечения. В диссертации продемонстрировано, что чувствительность предложенного метода к диффузионной нелинейности стекол чрезвычайно высока.

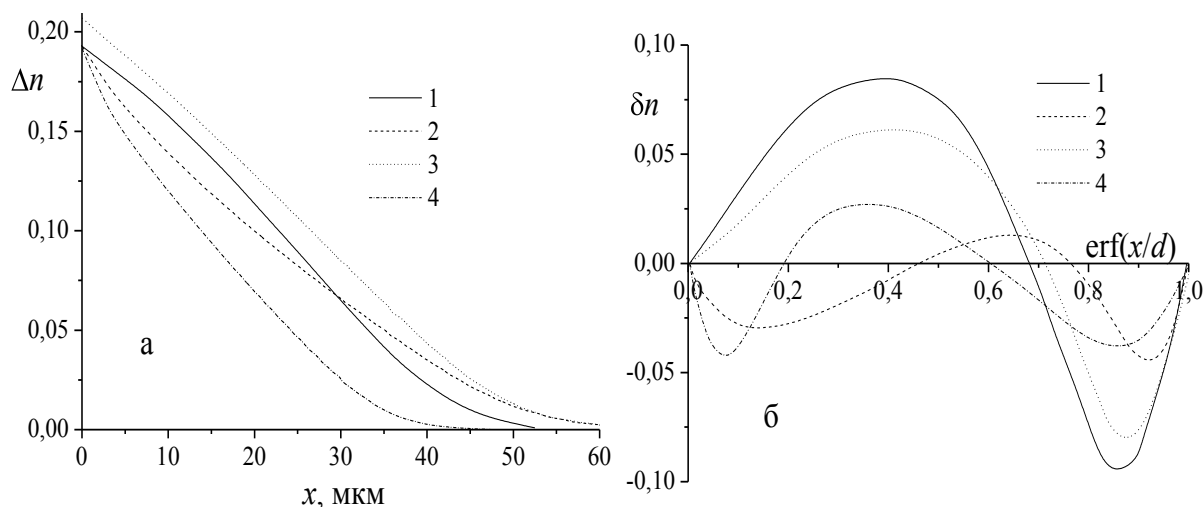


Рис. 4. Профили показателя преломления некоторых синтезированных стекол серии СА; (а) в обычных координатах, (б) в новых координатах

С помощью численного моделирования найдены виды диффузионных нелинейностей ( $\delta n$ -функции), обеспечивающие одностадийное формирование требуемых профилей показателя преломления в цилиндрических и плоских граданах, дифракционных решетках и канальных оптических волноводах (см. Рис. 5), и представлены алгоритмы разработки новых стекол с соответствующими диффузионными нелинейностями.

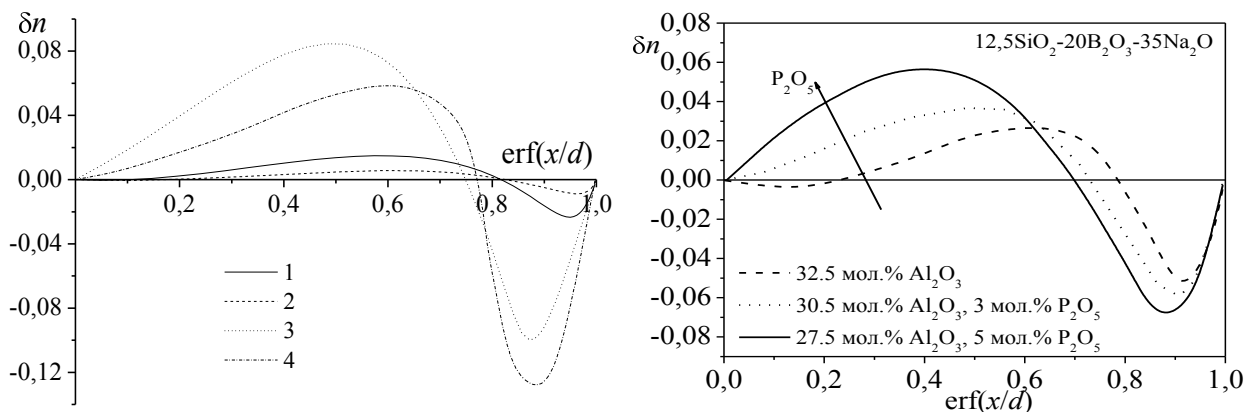


Рис. 5. (слева) - оптимальные формы  $\delta n$ -функций для 1 – цилиндрического градана, 2 – плоского градана (аналог цилиндрической линзы), 3 – фазовой дифракционной решетки, 4 – канального волновода; (справа) – влияние замены алюминия на фосфор на форму  $\delta n$ -функции одного из стекол серии СА.

Разработано несколько серий новых стекол (фосфатных – серии АЛА и силикатных – серий СА, ПЛК и БТ), позволяющих в одностадийном нетоксичном процессе щелоче-серебрянного ионного обмена получать высокоапертурные граданы, фазовые дифракционные решетки и канальные оптические волноводы высокого

качества. Представлены их параметры и условия получения. При разработке этих стекол было синтезировано и изучено более 150 составов. Это позволило исследовать влияние различных компонентов стекла на положение особых точек и форму  $\delta n$ -функции, и, в конечном итоге, определить оптимальные составы для получения конкретных фотонных структур. На Рис. 5 (справа) приведен пример такого исследования – влияние замены алюминия на фосфор на форму  $\delta n$ -функции одного из стекол серии СА. Оптимизированные стёкла серий АЛА и СА позволяют получать граданы с рекордными значениями числовой апертуры (0,65 и выше) при существующих коммерческих граданах с числовой апертурой не выше 0,58, в основе производства которых лежит многостадийный токсичный процесс с участием катионов таллия. На Рис. 6 изображена область (результат численного моделирования), за пределы которой не должна выходить  $\delta n$ -функция, обеспечивающая величину продольной сферической aberrации градана  $< 3$  мкм и представлены  $\delta n$ -функции одного из стекол серии СА до и после оптимизации.

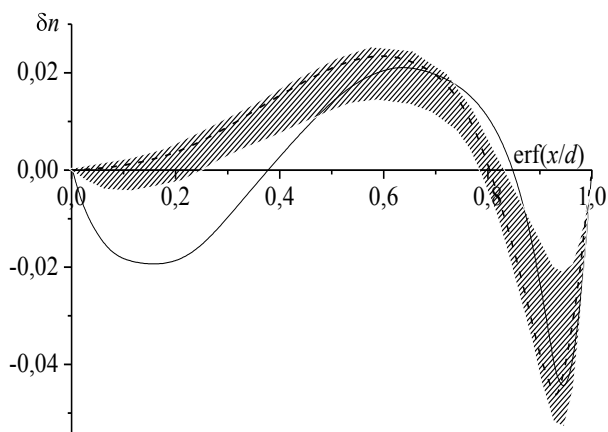


Рис. 6. Область допустимых форм профилей показателя преломления (заштрихована) и  $\delta n$ -функции исходного стекла СА14 и оптимизированного стекла СА14а

Использование оптимизированного стекла серии БТ позволило получить каналные интегрально-оптические волноводные структуры с рекордно низкими потерями при стыковке с оптическими волокнами. Стекла ПЛК были оптимизированы для получения фазовых дифракционных решеток высокой эффективности с заданным распределением интенсивностей в 0 и  $\pm 1$  дифракционных порядках; эти решетки использовались при разработке волоконного делителя, о котором пойдет речь ниже.

В разделе 3.2 описаны новые градиентные объективы и трансляторы изображения, получение которых стало возможно только благодаря использованию разработанной модели ионного обмена и соответствующих вычислительных программ. Используемые стёкла (в частности, стекло НГС) считались непригодными для изготовления граданов из-за сложного вида диффузионной нелинейности, который не позволял эмпирическим путем найти многостадийный режим ионообменной обработки, приводящий к формированию параболических профилей показателя преломления. При моделировании режимов был разработан новый подход к формированию заданного профиля показателя преломления в многостадийном процессе – подход основан на использовании эффекта, названного в последствии эффектом «диффузионной волны». Получение диффузионной волны (профиля показателя преломления с максимумом) обеспечивается применением на

одной из стадий обратной диффузии. При дальнейших стадиях образовавшийся максимум «рассасывается», образуя гладкий параболический профиль в том месте, где при обычной многостадийной обработки (без применения обратной диффузии) профили имели сильные отрицательные отклонения от параболического вида.

Рассмотрен вопрос получения граданов со сверхвысокой числовой апертурой при низком перепаде показателя преломления. Проанализирована возможность использования сферических поверхностей на торцах граданов. Показано, что радиус кривизны сферических преломляющих поверхностей на торцах граданов является новой переменной, позволяющей не только существенно увеличить числовую апертуру (ЧА) граданов (или угол поля зрения  $\theta$ ) при заданном перепаде показателя преломления, но и оптимизировать оптические характеристики изображения (например, пространственное разрешение, кривизну поля, др.). В Табл. 1 приведены основные характеристики граданов со сферическим торцом, изготовленных из стекла НГС (градань с плоским торцом имели  $ЧА^* = 0,44$  и разрешение  $>200$  линий/мм).

Табл. 1. Основные характеристики градиентных объективов со сферическим торцом

Диаметр	Длина	Радиус	ЧА*	$2\theta$	Разрешение, линий/мм
$\varnothing 0,6$ мм	1,275 мм	0,6945 мм	0,57	$70^\circ$	$\sim 200$
$\varnothing 1,6$ мм	3,4 мм (3,5 мм)	1,894 мм (2,07 мм)	0,62	$76^\circ$	$>200$

Трансляторы изображения изготавливались из промышленного специального стекла ОФЭ-1. Самый длинный транслятор диаметром 1,6 мм имел длину 208 мм, а диаметром 2,7 мм – 201 мм. Эти трансляторы имели разрешение  $>200$  линий/мм.

**Глава 4.** Композитные стеклообразные материалы для фотоники. В этой главе рассматриваются вопросы природы электрооптической чувствительности стеклообразных материалов, формирования стеклокерамик с заданными свойствами и новых методов контроля свойств кристаллической фазы.

В разделе 4.1 («Кристаллические мотивы» – природа электрооптической и нелинейно-оптической чувствительности стекол) описаны методы и экспериментальные результаты исследования электрооптического коэффициента Керра ( $B$ ), нелинейно-оптической чувствительности стекол ( $n_2$ ), комбинационного рассеяния и физико-химических свойств (вязкость, показатель преломления  $n$ , диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ , плотность  $\rho$  и др.) стеклообразующих систем и стеклокерамик, изученных автором, а именно: щелоче-ниобатно-силикатных  $x\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot (66-x)\text{SiO}_2 \cdot 19\text{R}_2\text{O} \cdot 11\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{BaO}$ , где  $x$  пробегает значения от 5 до 37,  $\text{R}=\text{Li}, \text{Na}$  (системы С и ЛС), бариево-титано-силикатной  $x\text{BaTiO}_3 \cdot (100-x)(\text{BaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2)$ , где  $x=45, 55, 65$  и  $75$  (система БТ), ниобатно-теллуридной  $(100-x)\text{TeO}_2 \cdot x\text{NbO}_{2,5}$ , где  $x=10,$

\* Для граданов, полученных при  $\text{Li}^+ - \text{Na}^+$  ионном обмене в силикатных стеклах, эти значения ЧА являются рекордными.

12,5 и 15 (система Т) и щелоче-ниобатно-фосфатной (система П). Также описаны методы исследования кристаллизационной способности стекол и разработки температурно-временных режимов формирования оптических (прозрачных) стеклокерамик. Ниже приведены выборочные (ключевые) результаты проведенных исследований.

В стеклах серии С и ЛС обнаружено ускоренное увеличение величин  $B$ ,  $n_2$ ,  $\varepsilon$ ,  $n$  и  $\rho$  с ростом содержания ниобия. Стекла этих серий показали рекордные (на 2010 год) значения величины  $B$  для стекол ( $\sim 3 \times 10^{-14}$  м/В<sup>2</sup>). При кристаллизации в этих стеклах формировалась объемная кристаллическая фаза ниобата натрия или лития (известных электрооптических кристаллов) с характерным размером порядка 10 нм, при этом величины  $n_2$  и  $B$  возрастали больше, чем на порядок ( $B \sim 60 \times 10^{-14}$  м/В<sup>2</sup> – абсолютный рекорд для стеклообразных материалов).

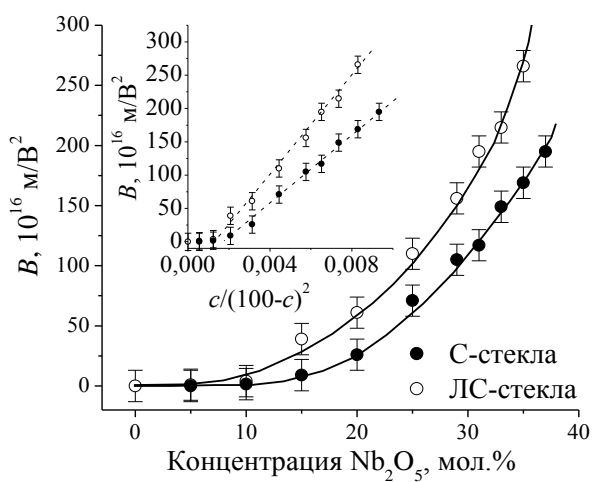


Рис. 7. Зависимости электрооптического коэффициента Керра ( $B$ ) от содержания ниобия в С и ЛС стеклах.

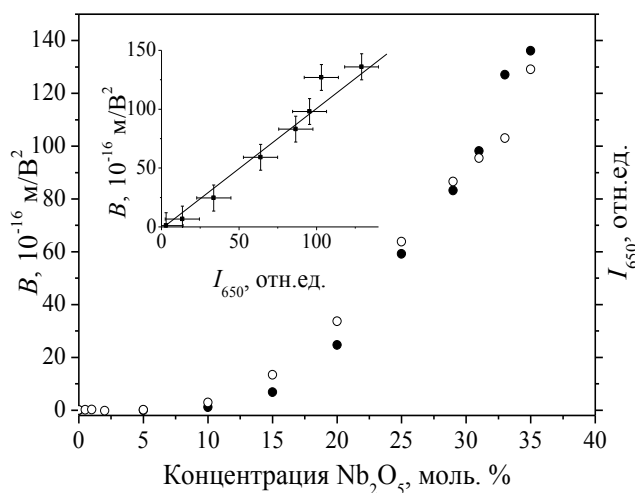


Рис. 8. Сопоставление величины  $B$  (●) с интенсивностью полосы комбинационного рассеяния в области  $650 \text{ см}^{-1}$   $I_{650}$  (○) для стекол С.

Обнаружено, что зависимость  $B$  от объемной доли (в %) кристаллической фазы  $v_c$  (в стеклокерамиках) и от концентрации оксида ниобия  $c$  (в стеклах) описывается линейной функцией от аргумента  $z(100-z)^{-2}$ , где  $z=v_c$  для стеклокерамик и  $z=c$  для стекол (см. вставку на Рис. 7). Зависимости  $B$  от  $c$  в стеклах серий С и ЛС представлены на Рис. 7. Зависимости  $B$  от  $v_c$  для стеклокерамик имеют аналогичный характер и поэтому не приводятся. Совместное изучение электрооптического коэффициента Керра  $B$  и спектров комбинационного рассеяния в стеклах серий С (и ЛС) выявило корреляцию между  $B$  и интенсивностью полосы при  $650 \text{ см}^{-1}$  (см. Рис. 8). При сравнении спектров комбинационного рассеяния и результатов рентгенофазового анализа С и ЛС стеклокерамиках было обнаружено, что интенсивность спектральной полосы  $650 \text{ см}^{-1}$  растет с увеличением объемной доли кристаллической фазы ниобата натрия (в С стеклах, см. Рис. 9) или ниобата лития (в ЛС стеклах). Это позволило сделать заключение, касающееся стекол серий С и ЛС, о том, что полоса  $650 \text{ см}^{-1}$  связана с присут-

ствием в этих стеклах стехиометрических структурных группировок ниобата натрия или ниобата лития, соответственно.

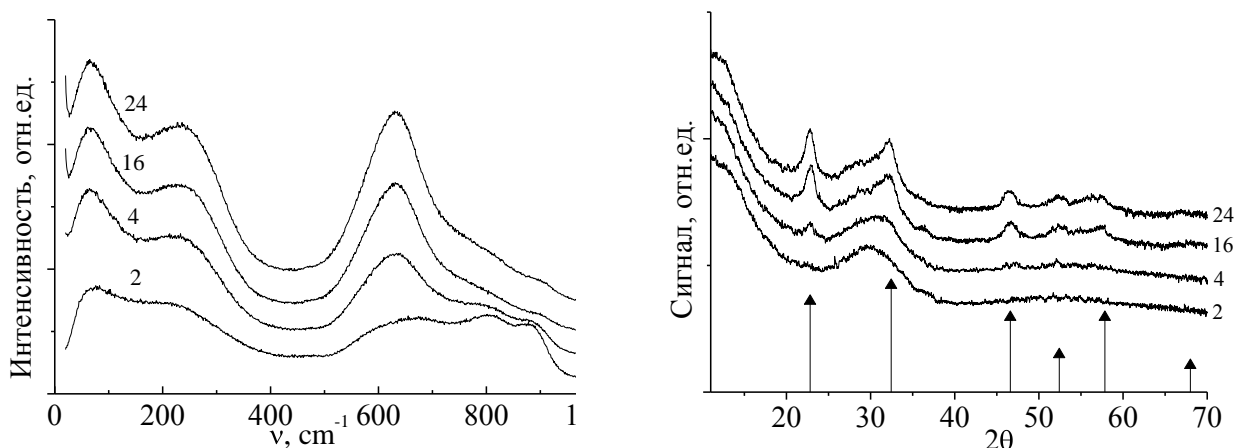


Рис. 9. Спектры комбинационного рассеяния (слева) и результаты рентгенофазового анализа (справа) стекла серии С, термообработанного на  $30^\circ\text{C}$  выше  $T_c$  за разные времена; цифры у кривых – время термообработок в часах, стрелки обозначают положения и амплитуды пиков рентгеновской дифракции на кристаллах ниобата натрия в квазикубической фазе.

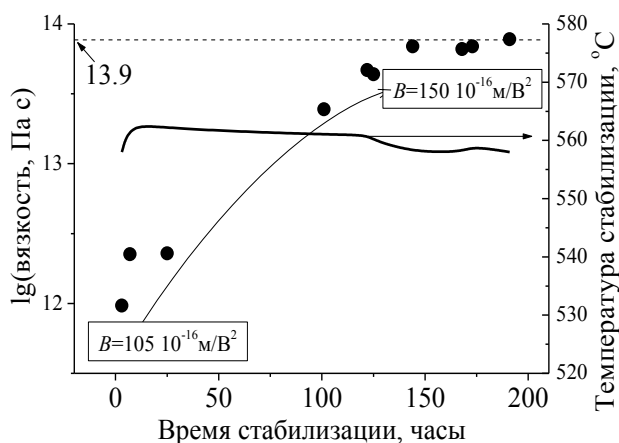


Рис. 10. Изменение вязкости стекла С при его стабилизации (точки) и график температуры (кривая); в рамках указаны значения  $B$  до и после стабилизации

на те же 30-40%, то есть существует обратимость структурных изменений в циклах «низкотемпературная стабилизация – закалка» или, другими словами, величина  $B$  зависит от фиктивной (структурной) температуры и растет при ее приближении к температуре Козманна (температуре, соответствующей гипотетической точке пересечения температурных зависимостей термодинамических свойств, например, объема стеклообразующей системы в кристаллическом и метастабильном переохлажденном состоянии [Chemical Reviews, 43(2) (1948) с. 219]).

Наиболее важные результаты исследования стекол серий БТ, П и Т состояли в следующем. Стекла серии Т показали сравнительно высокие для стекол значения  $B$  (до  $0,4 \times 10^{-14}$  м/В<sup>2</sup>), однако, в отличие от стекол серии С и ЛС, здесь увеличение со-

Была проведена стабилизация (изотермический отжиг) структуры нескольких стекол серии С при температурах, соответствующих равновесной вязкости стекол, равной  $10^{14}$  Па с. Отметим, что температуре стеклования соответствует вязкость  $10^{12}$  Па с. Обнаружено, что величина  $B$  стабилизированных стекол возрастает на 30-40% (см. Рис.10). Также было обнаружено, что при последующей закалке стабилизированных при низкой температуре стекол от температуры стеклования (при вязкости  $10^{12}$  Па с) величина  $B$  уменьшается



держания ниобия приводило к уменьшению  $B$ . В стеклах серий БТ и П, несмотря на большие концентрации катионов тяжелых металлов (ниобия, титана, бария), демонстрирующую высокую электронную поляризуемость, величина коэффициента  $B$  была на 1-2 порядка меньше, чем в стеклах серии С, ЛС и Т. (Для проведения этих измерений была создана специальная высокочувствительная установка: нижний предел измерений позволял измерять коэффициент  $B$ , равный  $0,005 \times 10^{-14}$  м/В<sup>2</sup>.) При термообработках стекла серий БТ и П кристаллизовались, при этом в этих стеклах выпадали кристаллические фазы, для которых характерна низкая электрооптическая чувствительность.

Для описания зависимости  $B$  от объемной доли кристаллической фазы в стеклокерамиках серии С и ЛС использовалось приближение эффективной среды в ее простейшей формулировке, согласно которой среднее электрическое поле  $E$  может быть записано в виде  $E = v_c E_c + v_g E_g$ , где  $v_c$  и  $v_g$  – объемные доли кристаллической и стеклообразной составляющей стеклокерамики,  $E_c$  и  $E_g$  – напряженность электрического поля в этих составляющих, а  $E = U/d$ , где  $U$  – постоянное напряжение, приложенное к плоскому образцу толщиной  $d$ . Учитывая, что  $v_g + v_c = 1$ , и то обстоятельство, что электрическая индукция ( $\epsilon E$ ) в плоских диэлектриках есть величина постоянная, то есть  $\epsilon_c E_c = \epsilon_g E_g$ , где  $\epsilon_c$  и  $\epsilon_g$  – диэлектрические проницаемости кристаллов и стеклообразной составляющей стеклокерамики, а также что эффективный оптический путь через электрооптическую кристаллическую фазу стеклокерамического образца равен  $v_c L$ , где  $L$  – длина образца, было выведено выражение, связывающее величину  $B$  с  $v_c$  и электрооптическим коэффициентом Керра кристаллической фазы  $B_c$ :

$$B = \frac{B_c}{\alpha^2} \left[ \frac{v_c}{(1 - v_c)^2} \right], \text{ где } \alpha = \epsilon_c / \epsilon_g \gg 1. \text{ Из экспериментальной зависимости } B(v_c) \text{ для стек-$$

локерамик серии С и справочных данных по  $\epsilon_c$  было найдено значение  $B_c$  для ниобата натрия ( $B_c \approx 60000 \times 10^{-16}$  м/В<sup>2</sup>), что с точностью до порядка совпадает с литературными данными. Это свидетельствовало о том, что электрооптическая чувствительность стеклокерамик однозначно связана только с объемной долей электрооптической кристаллической фазы, которая, вообще говоря, представляет собой совокупность упорядоченных областей с кристаллической симметрией. Полученная зависимость, где в качестве аргумента вместо  $v_c$  использовалась концентрация оксида ниобия  $c$ , была успешно использована для описания керровской чувствительности стекол (см. Рис.7, вставка).

Обобщение литературных данных и теоретических подходов к вопросам, связанным с микронеоднородным строением стекол и природой электрооптической чувствительности стекообразных материалов, а также представленные выше новые экспериментальные данные автора, подводят к идее о «кристаллических мотивах» в стеклах. Основные предпосылки и сама концепция «кристаллических мотивов» была сформулирована автором в нижеследующих пунктах.

1. Высокая поляризуемость среды обеспечивает ее высокую оптическую нелинейность и электрооптическую чувствительность, которая в стеклах, благодаря их изотропности, проявляется только в виде электрооптического эффекта Керра.
2. Флуктуационные неоднородности, свойственные всем стеклам, являются упорядоченными областями с точной кристаллической структурой, причем эти области не имеют фазовых границ. Минимальный размер этих упорядоченных областей в однокомпонентных стеклах соответствует характерному размеру флуктуаций плотности (10-20 Å), который в среднем составляет 2-3 координационных сферы. Однако в многокомпонентных стеклах этот размер может достигать 50Å и больше. В диссертации показано, что существование таких областей упорядоченности в стеклах объясняет большинство экспериментов по рассеянию света (низкочастотному комбинационному рассеянию) и рентгеновских лучей, дихроизм оптического поглощения некоторых стекол, нарушение ньютоновского характера вязкого течения стекол при сверхнизких нагрузках, фотовязкостной эффект, а также поведение термодинамических функций стекол вблизи 0°К. Далее будем называть эти области «кристаллическими мотивами» (КМ).
3. Электронный вклад в поляризуемость связан исключительно с деформацией электронных оболочек атомов, из которых состоит матрица стекла, и для рассматриваемых материалов его величина очень мала, поскольку разные стекла, содержащие одинаковое количество высоко поляризуемых ионов тяжелых металлов, например ниобия (серии С, ЛС и П), демонстрируют электрооптические коэффициенты Керра, отличающиеся на 1-2 порядка. Поэтому, если структура КМ соответствует структуре какого-нибудь электрооптического кристалла, основной вклад в поляризацию следует связывать с эффективным механизмом атомной (ионной) поляризуемости среды, основанной на деформации ионной решетки КМ. Это, в свою очередь, обеспечивает высокие значения  $B$ . В пользу высказанного свидетельствуют прямые расчеты локальных полей (поля Лоренца) в сегнетоэлектрических (или электрооптических) кристаллах. Согласно расчетам Дж. Слетера [*Physical Review*, 78(6) (1950) с.748], локальное поле в таких кристаллах может превосходить среднее микроскопическое поле в изотропной среде, равное  $4\pi\mathbf{P}/3$  (где  $\mathbf{P}$  – вектор поляризации), более чем на один порядок. Принимая во внимание, что макроскопическое электрическое поле внутри включения (в кристаллите ниобата натрия или лития) с диэлектрической проницаемостью, значительно превышающей диэлектрическую проницаемость его окружения, может быть сильно ослаблено, этот результат представляется весьма важным для обсуждаемой здесь проблемы, поскольку по мнению автора соответствующие КМ (в случае свежеприготовленных стекол) и нано- или микрокристаллы (в случае стеклокерамики) следует рассматривать как раз как такие включения. Следовательно, заметный электрооптический отклик среды может быть обнаружен только, если эти включения имеют точную кристаллическую структуру известных электрооптических

кристаллов, когда подавленное и ослабленное макроскопическое поле (из-за высокой по отношению к окружению диэлектрической проницаемости) могло бы вызвать достаточно высокую поляризацию из-за сильного локального поля.

4. Благодаря эффекту зажатия (clamping), температуры фазового перехода в кристаллических включениях в упругой среде могут сдвигаться на сотни градусов [*Physical Review B*, 61(2) (2000) с. 902]. Это значит, что, как при формировании стекла при его закалке, так и при охлаждении закристаллизованного стекла, кристаллические включения (КМ или микрокристаллы), вопреки ожиданиям, могут находиться в фазе отличной от равновесной, и следовательно, это может заметно менять электрооптическую чувствительность материала. Таким образом, эффект зажатия необходимо учитывать при выборе составов стекол и условий их термообработок для формирования высокочувствительных электрооптических стеклообразных материалов.
5. Эксперименты по кристаллизации стекол показали, что увеличение общей объемной доли электрооптической кристаллической фазы приводит к увеличению электрооптической чувствительности материала. В соответствии с концепцией о КМ, должен существовать и другой путь повышения электрооптической чувствительности стекол. Согласно предложенной концепции, чем ниже структурная (фиктивная) температура стекла, тем должна быть выше его степень структурной (кристаллической) упорядоченности. Это следует из того факта, что конфигурационные вклады в свободную энергию и энтропию любого стекла уменьшаются при приближении структуры стекла к состоянию с фиктивной температурой, равной температуре Козманна. Другими словами, стабилизация (длинные отжиги) структуры стекла при температурах ниже температуры стеклования должна приводить к увеличению объемной доли КМ и, в конечном итоге, к увеличению коэффициента  $B$ . Именно это увеличение величины  $B$  и наблюдалось при низкотемпературной стабилизации стекол С (см. Рис. 10), что свидетельствует в пользу правомерности концепции КМ.
6. КМ следует рассматривать как кристаллические предзародыши, поскольку структура КМ, хоть и неравновесная, но уже упорядочена, так что баланс между поверхностной и объемной свободной энергией, необходимый для образования равновесных зародышей, достигается быстрее (при менее интенсивных флуктуациях порядка и концентрации) и, вероятно, при более низких температурах, следовательно, образование стабильных зародышей облегчено. Из этого допущения следует, что состав кристаллической фазы, которая выпадает при термообработках, должен быть тем же, что и состав КМ. Если состав и структура КМ совпадают с каким-либо электрооптическим кристаллом, следует ожидать, что при термообработках будет формироваться стеклокерамика с высокой электрооптической чувствительностью, причем выделяющиеся кристаллические зерна будут иметь состав КМ. Действительно, стекла серии С и ЛС продемонстрировали наивысшие значе-

ния коэффициента  $B$ , и после кристаллизации из них формировалась высокоэффективная электрооптическая стеклокерамика с электрооптическими фазами  $\text{NaNbO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3$ , соответственно. В то же время, никаких электрооптических фаз не удалось получить при кристаллизации стекол серии БТ и П, которые исходно демонстрировали сверхнизкие значения  $B$ . Это указывает на то, что в этих стеклах КМ не обладают симметрией и составом электрооптических кристаллов. Сравнительный анализ данных по измерению  $B$  и спектров комбинационного рассеяния в стеклах С и ЛС также подтверждают этот тезис (см. Рис. 8-10 и соответствующий комментарий в тексте).

Концепция КМ позволяет объяснить линейность зависимости  $B$  от  $c/(100-c)^2$  для стекол С и ЛС, где  $c$  – концентрации оксида ниобия, если предположить, что величина  $c$  для этих стекол играет ту же роль, что и  $v_c$  для стеклокерамик, и что объемная доля КМ является линейной функцией концентрации оксида ниобия. Последнее представляется весьма логичным, и все это позволяет рассматривать стекла как непрерывную псевдогетерогенную среду, состоящую из двух диэлектриков; один из них – это аморфная сетка стеклообразователя, играющая роль субстанции, связывающей между собой КМ, а второй – кристаллические мотивы. Таким образом, КМ – это реальность, которая позволяет непротиворечиво описать весь существующий набор экспериментальных данных по нелинейно-оптическим и электрооптическим свойствам стеклообразных материалов, а также предсказывать состав и структуру кристаллических фаз, образующихся при формировании стеклокерамик.

Так, с точки зрения концепции КМ представляется очевидным обнаруженное падение  $B$  при увеличении концентрации ниобия в стеклах Т. Теллуридным стеклам, как известно, присущи высокие значения нелинейно-оптических и электрооптических коэффициентов благодаря высокой поляризуемости КМ структуры  $(\text{TeO}_2)_n$ . Поскольку стекла Т не содержат щелочных катионов, и ниобий в этих стеклах не имеет партнера для образования электрооптических кристаллических мотивов со структурой щелочных ниобатов, то его введение приводит к разбавлению теллуридной матрицы КМ с низкой электрооптической чувствительностью, так как оксид ниобия сам по себе не является электрооптическим кристаллом.

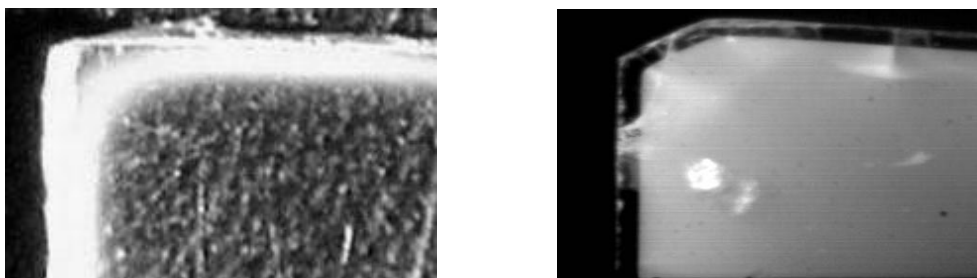


Рис. 11. Ионобменная кристаллизация (слева), ионобменная раскристаллизация (справа).

В разделе 4.2 описаны результаты исследования четырех новых эффектов, обнаруженных и изученных автором: образование фаз в гомогенных стеклах

(ионообменные кристаллизация и ликвация стекол) и гомогенизация двухфазных стекол при ионном обмене (ионообменные раскристаллизация и разликвация). На Рис. 11 представлены фотографии с типичными примерами ионообменной кристаллизации и раскристаллизации. Кристаллизация проводилась в литиевосиликатном стекле при  $\text{Li}^+ - \text{Na}^+$  ионном обмене, а раскристаллизация проводилась в натриево-силикатном стекле при  $\text{Na}^+ - \text{Li}^+$  ионном обмене. Оба процесса проводились выше  $T_c$ .

Построена феноменологическая модель процесса реактивной диффузии в стеклах и стеклокерамиках, основанная на представлениях о фазовых равновесиях в жидких растворах. В безразмерной форме модель сводится к системе двух уравнений

$$\frac{\partial r}{\partial \tau} = -\Gamma(1-c);$$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} [c(1-\Lambda r^3)] = \frac{\partial}{\partial y} \left[ (1-\Lambda r^3) \frac{\partial c}{\partial y} \right] - \Pi^{-1} \frac{\partial(\Lambda r^3)}{\partial \tau},$$

где  $c=c(y,\tau)$  и  $r=r(y,\tau)$  - искомые функции, то есть зависимости безразмерной концентрации диффузанта  $c$  и безразмерного радиуса зерен фазы  $r$  от безразмерных координаты  $y$  и времени  $\tau$ ,  $\Lambda$  – объемная доля кристаллической фазы, а безразмерные комплексы  $\Pi$  и  $\Gamma$  определяются выражениями  $\Pi=C_p/C_c$  и  $\Gamma=(\tau_D/\tau_P)\Pi$ . Здесь  $\tau_P=R_0/k$  – характерное время растворения зерен радиусом  $R_0$ ,  $\tau_D=L^2/D$  – характерное время диффузии на глубину  $L$ ,  $k$  и  $D$  – константа скорости растворения зерен с единицы поверхности и коэффициент диффузии,  $C_c$  и  $C_p$  – объемная концентрация обменивающихся катионов стекла в зернах и их концентрация в стеклообразной составляющей системы при равновесии, соответствующем насыщенному состоянию.

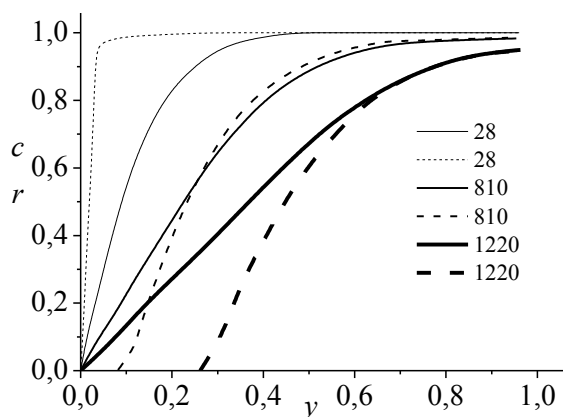


Рис. 12. Зависимости  $c=c(y,\tau)$  (сплошные линии) и  $r=r(y,\tau)$  (штриховые линии) при  $\Lambda=0,4$ ,  $\Pi=0,1$  и  $\Gamma=0,5$ ; цифры на легенде обозначают безразмерные времена.

Критические значения комплекса  $\Gamma$ , задающие ту или иную кинетику процесса, были определены численным моделированием функций  $c=c(y,\tau)$  и  $r=r(y,\tau)$  при разных значениях  $\Gamma$ . При  $\Gamma \geq 50$  наблюдается ступенчатый фронт раскристаллизации, при  $\Gamma \leq 0,05$  устанавливается однородное по всей толщине пластины (кроме тонкого граничного слоя) распределение концентрации диффузанта и радиусов кристаллических зерен. На Рис. 12 представлены результаты численного моделирования для промежуточного значения  $\Gamma=0,5$ . Таким образом, введенные критерии подобия позволяют судить о характере протекающих процессов и прогнозировать свойства формируемых двухфазных оптических структур в зависимости от условий ионного обмена.

Изучение ионообменной ликвации/разликвации проводились в стеклах системы  $(15-x)\text{Li}_2\text{O}\cdot x\text{Na}_2\text{O}\cdot 35\text{B}_2\text{O}_3\cdot 50\text{SiO}_2$ . На базе литературных данных была построена диаграмма метастабильной несмешиваемости с этой системе, которая позволила спрогнозировать возможные пути получения ионообменной ликвации и разликвации. На Рис. 13а и 13б изображены идентичные копии построенной диаграммы и соответствующие пути. Горизонтальные участки стрелок показывают изменение состава стекол при ионном обмене, а вертикальные участки – изменение температуры при дополнительных термообработках. Большинство из прогнозируемых путей было проверено экспериментально. В частности, ионообменная ликвация наблюдалась в стекле с  $x=0$  при  $\text{Li}^+\text{-Na}^+$  ионном обмене (Рис.13с), а разликвация в стекле с  $x=5$  при  $\text{Na}^+\text{-Li}^+$  ионном обмене (Рис.13д). Процессы проводились выше  $T_c$ . Изучение кинетики увеличения модифицированного ионным обменом слоя позволило разработать новый метод определения энергии активации диффузии в стеклах, склонных к ликвации, и определить условия его применимости.

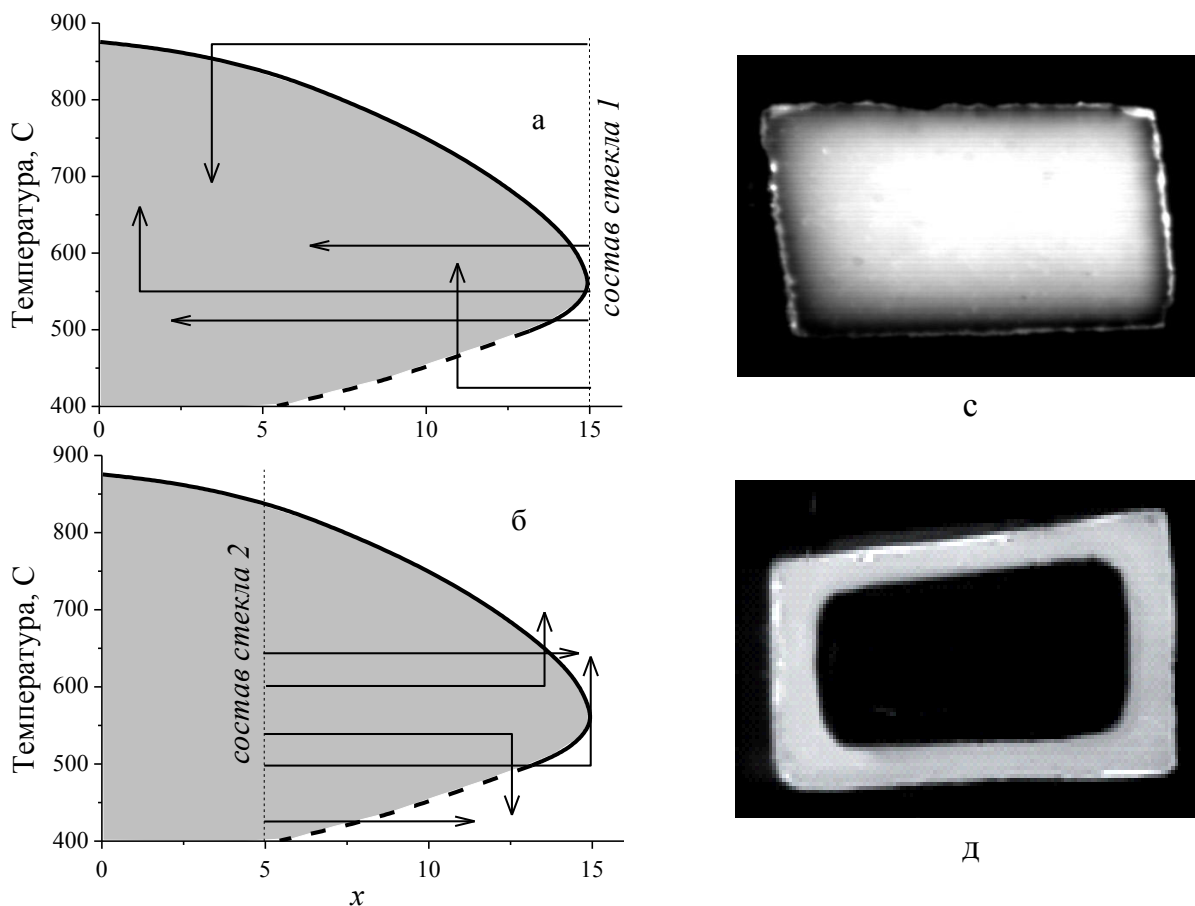


Рис. 13. Области метастабильной ликвации в системе  $(15-x)\text{Li}_2\text{O}\cdot x\text{Na}_2\text{O}\cdot 35\text{B}_2\text{O}_3\cdot 50\text{SiO}_2$  и возможные пути получения ионообменной ликвации (а) и разликвации (б), а также примеры ионообменной ликвации в стекле 1 (с) и разликвации в стекле 2 (д).

Сделано общее заключение, что ионный обмен является эффективным инструментом оптимизации и модификации свойств двухфазных стеклообразных

оптических материалов (стеклокерамик и формируемых на основе ликвидировавших стекол пористых оптических сред). Обсуждается перспективность использования ионного обмена в качестве нового метода контролируемого формирования двухфазных стеклообразных материалов для фотоники.

**Глава 5.** В этой главе описано развиваемое автором новое направление в оптике и оптических технологиях – гибридно-градиентная оптика. Рассматриваются оптические элементы, представляющие собой единые монолитные блоки, объединяющие градиентные оптические структуры с несколькими оптическими структурами другого типа (дифракционными, рефракционными, нелинейно-оптическими и др.), получение которых стало возможно только при комбинированном использовании нескольких технологических приемов (термообработки, ионного обмена, полинга, реактивной диффузии и механической обработки).

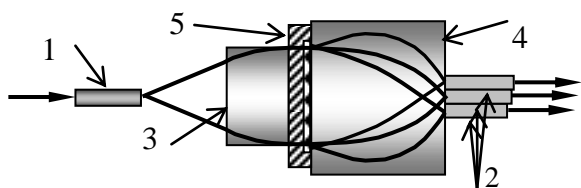


Рис. 14. Схема гибридного делителя: 1, 2 – входное и выходные волокна, 3, 4 – граданы, 5 – дифракционная решетка.

В разделе 5.1 описывается технология получения типичного представителя нового типа оптических элементов – гибридного волоконного делителя (Рис. 14), предназначенного для разветвления излучения, пришедшего из одного волокна, на три волокна в равных соотношениях. Делитель состоит из двух граданов и фазовой

дифракционной решетки, изготовленных методом ионного обмена. Анализируются детали конструкции и технологические аспекты изготовления делителя, приведены его основные характеристики.

В разделе 5.2 рассмотрены градиентные эталоны сравнения для нового интерференционного экспресс-метода измерения показателя преломления оптических материалов. Эталоны представляют собой исходно цилиндрические градиентные элементы с известным радиальным распределением показателя преломления  $n(r)=n_0+\alpha r^2+\beta r^4+\gamma r^6$ , которым придана форма конуса, пирамиды или клина ( $n_0$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  – константы, характеризующие радиальное распределение  $n$ ). Эталон и исследуемый образец произвольной формы помещаются в расположенную в одном из плечей интерферометра Маха-Цендера кювету с иммерсионной жидкостью (иммерсией). Благодаря сильной температурной зависимости показателя преломления иммерсии  $n_{oil}$  при ее нагревании можно добиться того, что  $n_{oil}$  и показатель преломления образца сравниваются (образец становится невидимым); в этот момент по интерференционной картине на контуре эталона анализируют искажения волнового фронта, прошедшего через эталон. Теоретическое описание волнового фронта, прошедшего через эталоны разной формы с известным  $n(r)$ , позволило выделить 3 особых точки, по координатам которых можно однозначно рассчитать показатель преломления иммерсии  $n_{oil}$ , а значит и образца.

В качестве примера на Рис. 15 приведены поверхность волнового фронта и интерференционная картина от эталона клиновидной формы. На поверхности волнового фронта обозначено 2 особых точки:  $Z=z_{2w}$  –  $Z$ -координата полосы, у которой координата входа в контур эталона совпадает с ее координатой на оси контура, и  $Z=z_{3w}$  –  $Z$ -координата полосы, разделяющей полосы, которые на оси эталона имеют выпуклую и вогнутую форму (координата особой точки, связанной с такой полосой, отмечена белым кольцом на Рис. 15 (справа)). Формула для расчета  $n_{oil}$  имеет вид:  $n_{oil} = n_0 + \alpha R^2 \left( \frac{z_{3w}}{L} \right) + \frac{1}{3} \beta R^4 + \frac{2}{3} \beta R^4 \left( \frac{z_{3w}}{L} \right)^3 + \frac{2}{5} \gamma R^6 + \frac{3}{5} \gamma R^6 \left( \frac{z_{3w}}{L} \right)^5$ , где  $R$  – радиус исходного цилиндрического градиентного элемента,  $L$  – длина клиновидной части эталона.

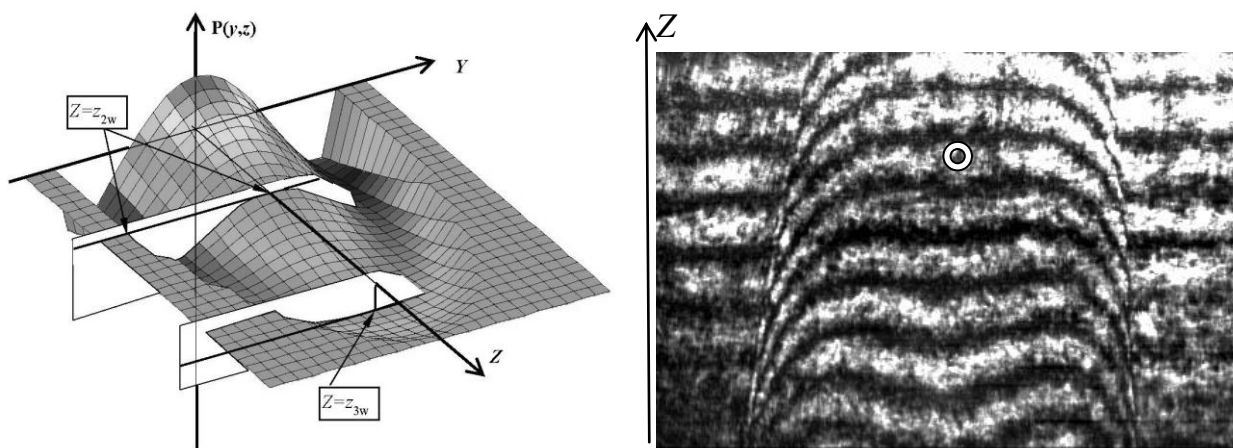


Рис. 15. Поверхность волнового фронта клиновидного эталона (слева) и интерференционная картина от него (справа) – белым кольцом обозначена особая точка, которой соответствует  $Z$ -координата  $z_{3w}$ , указанная на поверхности на левом рисунке.

Подчеркивается высокая точность нового метода ( $\pm 10^{-5}$ ), а также то, что для измерений не требуется проведения каких-либо предварительных (например, калибровочных) экспериментов и специальной подготовки поверхностей образцов (образец может иметь произвольную форму).

В разделе 5.3 описаны методика формирования и свойства интегрально-оптических структур, сформированных в электрооптической стеклокерамике при комбинированном использовании традиционных термообработок стекол и ионного обмена. Подчеркивается, что это первые в мире волноводные структуры в стеклокерамике. Анализируются ключевые задачи, требующие решения при разработке таких структур, среди которых выделяются три основные: (1) разработка стекла, способного к формированию электрооптической стеклокерамики и, в то же время, пригодного для проведения ионного обмена после формирования в нем нанокристаллической электрооптической фазы, (2) формирование оптически прозрачной стеклокерамики с высоким значением электрооптического коэффициента Керра и (3) формирование оптических волноводов в сформированной электрооптической стеклокерамике. Дано обоснование существенного отличия ионообменных и



диффузионных свойств стекол и полученных из этих стекол стеклокерамик. Даны оценки параметров и характерных размеров интегрально-оптического модулятора на канальном волноводе и показано, что электрооптический коэффициент Керра сформированной стеклокерамики обеспечивает сдвиг фазы проходящей через волновод световой волны на  $\pi/2$  на длине 10 мм при ширине волновода 3 мкм и приложенном напряжении  $\sim 20$  В. Сделан вывод о перспективности использования стеклокерамик в интегральной оптике и о возможности частичной замены дорогостоящих кристаллических материалов на дешевые стеклообразные.

В разделе 5.4 описан новый метод записи в стеклах амплитудных и фазовых фотонных субмикронных структур (амплитудных/фазовых дифракционных решеток, фотошаблонов, транспарантов, оптических носителей цифровой информации и др.). Метод основан на комбинированном (гибридном) использовании ионного обмена, полинга и реактивной диффузии. В основе метода лежит процедура полинга стекол через анод с рельефным рисунком, латентная реплика которого образуется в стекле при полинге в виде обедненного высокоподвижными катионами поверхностного слоя. Рассмотрены физико-химические основы и выведены базовые соотношения, управляющие формированием структур. В частности, показано, что пространственная модуляция глубины обедненного слоя  $d(x,y)$  связана с пространственной модуляцией глубины рельефного рисунка анода  $\delta(x,y)$  соотношением  $d(x,y)=[\alpha/(\delta(x,y)+\beta)]^{1/2}$ , где  $\alpha$  и  $\beta$  – параметры процесса, зависящие от состава стекла, типа мигрирующего катиона, температуры, приложенного напряжения, времени процесса и толщины образца.

Для демонстрации метода использовались промышленные стекла К8 и В073 и электроды с периодической системой лунок (глубиной 200 нм) размером, лежащим в пределах 0,5-5 мкм, и периодичностью от 1 до 10 мкм. После полинга в этих стеклах формировались дифракционные фазовые решетки соответствующей периодичности.

Показано, что если поляризованное стекло содержало катионы серебра (введенные ионным обменом), то его последующая обработка в атмосфере  $H_2$  приводит к визуализации латентной реплики рельефа анода, то есть формированию его амплитудного изображения. На Рис. 16 представлено амплитудное



Рис. 16. Монета, её амплитудная реплика в стекле К8 и её фрагмент.

изображение монеты (1 копейка), которая использовалась в качестве анода при полинге стекла К8. Основные преимущества нового метода: высокое разрешение, высокий фазовый и амплитудный контраст, устойчивость и надежная защита от внешних воздействий (структура находится под поверхностью стекла), простота и технологичность, возможность дешевого тиражирования структур. Рассматривается перспективность создания на основе разработанного метода новой дешевой промышленной технологии.

В **заключении** сформулированы основные результаты диссертации, выносимые на защиту.

В **Приложения** (А, Б, В, Г и Д) вынесены математические выводы промежуточных результатов и описания разработанных вычислительных программ, использованных для моделирования изучаемых процессов и оптимизации условий формирования градиентных структур.

#### **Основные результаты диссертации опубликованы в работах:**

1. Архипова Л.Н., Ивашевский С.Н., Карапетян Г.О., Королев Ю.Г., Курбатова Г.И., Лыкосов В.Н., Русан В.В., Папаян Г.В., Свиридов А.С., Таганцев Д.К. Градиентная оптика для медицинских эндоскопов // Оптический журнал. – 1994. - №12. - С.51-54.
2. Курбатова Г.И., Таганцев Д.К. Решение нелинейной задачи ионообменной диффузии в системе стекло-расплав соли с учетом динамики равновесия на поверхности раздела // Физика и химия стекла. – 1994. - Т.20, №3. - С.267-276.
3. Архипова Л.Н., Таганцев Д.К., Карапетян Г.О. Проблемы градиентной оптики (обзор) // Приборостроение. – 1996. - Т.39, №5-6. - С.31-62.
4. Курбатова Г.И., Таганцев Д.К., Филиппов Б.В. О постановке задачи расчета концентраций, плотности, напряжений в стекле при ионном обмене // Физика и химия стекла. – 1996. - Т.22, №1. - С.47-53.
5. Карапетян Г.О., Лобода В.В., Таганцев Д.К. Метод получения поверхностных ликвационных слоев контролируемой толщины // Физика и химия стекла. – 1999. - Т.25, №3. - С.288-290.
6. Tagantsev, D. K. Ion-exchange processing of glasses under non-isothermal conditions // J.Non-Cryst.Solids. – 1999. - V.243, N2-3. - P. 185-191.
7. Tagantsev, D. K. Decrystallization of glass-ceramics under ion exchange diffusion // J.Eur.Ceram.Soc. – 1999. - V.19. - P. 1555-1558.
8. Tagantsev, D. K., Karapetyan, G. O. Decrystallization of crystallized glasses by ion exchange // J.Non-Cryst.Solids. – 1999. - V.255, N2-3. - P.185-92.
9. Карапетян Г.О., Журихина В.В., Липовский А.А., Таганцев Д.К., Татаринцев Б.В. Влияние диффузионной нелинейности на характеристики градиентных дифракционных структур, формируемых в стеклах ионным обменом // Физика и химия стекла. – 2000. - Т.26, №2. - С.179-186.

10. Karapetyan, G. O., Loboda, V. V., Tagantsev, D. K. influence of ion exchange on liquid-liquid phase separation in alkali borosilicate glasses: effect of ion-exchange-induced metastable glass homogenization // *J.Non-Cryst.Solids.* – 2000. - V.270, N1-3. - P. 154-62.
11. Linares, J., Lipovskii, A. A., Tagantsev, D. K., Turunen, J. Characterization of ion diffusion process in glasses with simple mode-index measurements // *Opt.Mat.* – 2000. - V.14, N2. - P. 115-20.
12. Linares, J., Sotelo, D., Lipovskii, A. A., Zhurihina, V. V., Tagantsev, D. K., Turunen, J. New glasses for graded-index optics: influence of non-linear diffusion on the formation of optical microstructures // *Opt.Mat.* – 2000. - V.14, N2. - P. 145-153.
13. Жилин А.А., Карапетян Г.О., Липовский А.А., Максимов Л.В., Петровский Г.Т., Таганцев Д.К. Стеклообразные материалы для электрооптики // *Физика и химия стекла.* – 2000. - Т.26, №3. - С.242-246.
14. Gordova, M. R., Linares, J., Lipovskii, A. A., Zhurihina, V. V., Tagantsev, D. K., Tatarintsev, B. V., Turunen, J. Prototype of hybrid diffractive/graded-index splitter for fiber optics // *Opt.Eng.* – 2001. - V.40, N8. - P. 1507-12.
15. Karapetyan, G. O., Loboda, V. V., Tagantsev, D. K. Glass crystallization by ion exchange: formation of  $\text{NaNbO}_3$  in thick films at glass surface // *J.Non-Cryst.Solids.* – 2001. - V.283, N1-3. - P. 114-118.
16. Lipovskii, A. A., Melehin, V. G., Petrikov, V. D., Tagantsev, D. K., Tatarintsev, B. V. Formation of photonic structures in glasses through phase separation // *Solid State Communications.* – 2001. - V.117, N12. - P. 733-737.
17. Maciel, G. S., Rakov, N., de Araujo, C. B., Lipovskii, A. A., Tagantsev, D. K. Optical limiting behavior of a glass-ceramic containing sodium niobate crystallites // *Appl.Phys.Lett.* – 2001. - V.79, N5. - P. 584-586.
18. Tagantsev, D. K., Karapetyan, G. O., Lipovskii, A. A., Loboda, V. V. Formation of thick glass-ceramics films by ion-exchange // *J.Eur.Ceram.Soc.* – 2001. - V.21. - P. 2015-2018.
19. Lipovskii, A. A., Tagantsev, D. K., Vetrov, A. A., Yanush, O. V. Raman spectroscopy and the origin of electrooptical Kerr phenomenon in niobium alkali-silicate glasses // *Glastech.Ber.Glass Sci.Technol.* – 2002. - V.75, NC2. - P. 386-389.
20. Maciel, G. S., de Araujo, C. B., Lipovskii, A. A., Tagantsev, D. K. Picosecond Z-scan measurements on a glass-ceramic containing sodium niobate nanocrystals // *Optics Communications.* – 2002. - V.203, N3-6. - P. 441-444.
21. Ветров А.А., Липовский А.А., Таганцев Д.К. Высокочувствительный метод измерения постоянной Керра в стеклах и стеклокерамиках // *Приборы и техника эксперимента.* – 2002. - Т.45, №4. - С.550-554.
22. Bosco, C. A. C., Falcao-Filho, E. L., Maciel, G. S., Acioli, L. H., de Araujo, C. B., Lipovskii, A. A., Tagantsev, D. K. Near-infrared nonlinear properties of a glass-

- ceramic containing sodium niobate nanocrystals // *J.Appl.Phys.* – 2003. - V.94, N9. - P. 6223-5.
23. Lipovskii, A. A., Tagantsev, D. K., Vetrov, A. A., Yanush, O. V. Raman spectroscopy and the origin of electrooptical Kerr phenomenon in niobium alkali-silicate glasses // *Opt.Mat.* – 2003. - V.21, N4. - P. 749-757.
  24. Lipovskii, A. A., Tagantsev, D. K., Tatarintsev, B. V., Vetrov, A. A. The origin of electrooptical sensitivity of glassy materials: Crystal motifs in glasses // *J.Non-Cryst.Solids.* – 2003. - V.318. - P. 268-283.
  25. Falcao-Filho, E. L., Bosco, C. A. C., Maciel, G. S., Acioli, L. H., de Araujo, C. B., Lipovskii, A. A., Tagantsev, D. K. Third-order optical nonlinearity of a transparent glass-ceramic containing sodium-niobate nanocrystals // *Physical Review B.* – 2004. - V.69. - P. 134204-1.
  26. Lipovskii, A. A., Svistunov, D. V., Tagantsev, D. K., Tatarintsev, B. V., Kazansky, P. G. Optical waveguides in electrooptical nanophase glass-ceramics // *Materials Letters.* – 2004. - V.58, N7-8. - P. 1231-1233.
  27. Zhilin, A. A., Petrovsky, G. T., Golubkov, V. V., Lipovskii, A. A., Tagantsev, D. K., Tatarintsev, B. V., Shepilov, M. P. Phase transformations in  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  glasses // *J.Non-Cryst.Solids.* – 2004. - V.345-346. - P. 182-186.
  28. Anan'ev, A. V., Karapetyan, G. O., Lipovskii, A. A., Maksimov, L. V., Polukhin, V. N., Tagantsev, D. K., Tatarintsev, B. V., Vetrov, A. A., Yanush, O. V. Multicomponent glasses for electrooptical fibers // *J.Non-Cryst.Solids.* – 2005. - V.351, N12-13. - P. 1046-1053.
  29. Lipovskii, A. A., Svistunov, D. V., Tagantsev, D. K., Zhurihina, V. V. Diffusion nonlinearity in aluminum-boron-silicate glasses for ion-exchanged GRIN structures: A simple technique to evaluate diffusion nonlinearity of glasses // *Opt.Mat.* – 2006. - V.28, N3. - P. 276-284.
  30. Lipovskii, A. A., Svistunov, D. V., Tagantsev, D. K., Zhurihina, V. V. Aluminum-boron-silicate glasses for ion exchange: characterization and influence of diffusion nonlinearity // *J.Non-Cryst.Solids.* – 2008. - V.354, N12-13. - P. 1164-1168.
  31. Lipovskii, A. A., Kaganovskii, Y., Melehin, V. G., Tagantsev, D. K., Yanush, O. V. Electrooptical Kerr phenomenon and Raman spectroscopy of one lithium-niobium-silicate glass-forming system // *J.Non-Cryst.Solids.* – 2008. - V.354, N12-13. - P. 1245-1249.
  32. Lipovskii, A. A., Melehin, V. G., Tagantsev, D. K., Tatarintsev, B. V. General Glass Composition (GGC) and chemical durability of phosphate glasses in molten salts // *Phys.Chem.Glasses: Eur.J.Glass Sci.Technol.B.* – 2008. - V.49, N2. - P. 59-62.
  33. Tagantsev, D. K., Kazansky, P. G., Lipovskii, A. A., Maluev, K. D. Ion-exchange-induced formation of glassy electrooptical and nonlinear optical nanomaterial // *J.Non-Cryst.Solids.* – 2008. - V.354, N12-13. - P. 1368-1371.

34. Tagantsev, D. K., Lipovskii, A. A., Schultz, P. C., Tatarintsev, B. V. Phosphate glasses for GRIN structures by ion exchange // *J.Non-Cryst.Solids.* – 2008. - V.354, N12-13. - P. 1142-1145.
35. Duclere, J. R., Lipovskii, A. A., Mirgorodsky, A. P., Thomas, Ph., Tagantsev, D. K., Zhurihina, V. V. Kerr studies of several tellurite glasses // *J.Non-Cryst.Solids.* – 2009. - V.355, N43-44. - P. 2195-2198.
36. Русан В.В., Таганцев Д.К. Новый метод записи изображений в стеклах // *Физика и химия стекла.* – 2009. - Т.35, №2. - С.293-296.
37. Lipovskii A.A, Rusan V.V., Tagantsev D. K. Imprinting phase/amplitude patterns in glasses with thermal poling // *Solid State Ionics.* – 2010. - V.181, N17-18. – P.849-855.
38. Русан В.В., Таганцев Д.К., Липовский А.А. Пайвасаари К. Новый метод записи фазовых оптических структур в стеклах // *Физика и химия стекла.* – 2010. - Т.36, №4. - С.642-645.
39. Карапетян Г.О., Королев Ю.Г., Курбатова Г.И., Лыкосов В.М., Таганцев Д.К. Филиппов Б.В. Объектив-градан для эндоскопа // Патент Р.Ф. 2224271. 2001.
40. Lipovskii A.A., Tagantsev D.K. Potassium free zinc silicate glasses for ion-exchange processes // PCT/IL03/00055 (U.S.A.), International Publication Number WO/2003/062863. - 2003.