

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ КВАРЦЕВОГО МИКРОПОРИСТОГО СТЕКЛА

Г. Б. Альтшулер, В. А. Баханов, Е. Г. Дульнева и И. К. Мешковский

Экспериментально исследованы оптические характеристики микропористых стекол (МПС) с размерами пор до 100 Å, применяемых в качестве активных материалов лазеров с перестройкой частоты. Построена модель, описывающая распределение показателя преломления по сечению образца. В работе приводятся данные о светоослаблении, пористости, дисперсии показателя преломления, оптической однородности и двулучепреломлению МПС.

Изучению пористых кварцевых стекол, получаемых в результате взаимодействия щелочно-боросиликатных стекол с водой и растворами кислот, посвящено большое число работ [1, 2]. Эти работы связаны в основном с исследованием пористой структуры и свойств пористых стекол в зависимости от состава и условий получения. Пористые стекла применяются главным образом в химии и технологии [3]. До настоящего времени пористые стекла не нашли широкого применения в оптике, и, вероятно, поэтому в литературе отсутствуют детальные исследования их оптических характеристик. В работах [4, 5] было показано, что стекла с размерами пор до 100 Å (микропористые стекла, или МПС) при введении в них сложных органических молекул можно использовать в качестве материала для активных элементов лазеров с перестройкой частоты. В связи с этим исследование оптических характеристик микропористых стекол становится весьма актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена исследованию оптических неоднородностей, преломления, светоослабления и двулучепреломления в кварцевых МПС.

В работах [6, 7] было показано, что МПС имеют сильно выраженную неоднородную структуру. Неоднородности показателя преломления, наблюдаемые в МПС, удобно разделить на два класса. Неоднородности I рода обусловлены неоднородностью структуры исходного боросиликатного стекла и возникают в процессе варки стекла, его термической и механической обработки. Эти неоднородности наблюдаются в стекле до обработки кислотой, а в процессе разложения меняется лишь их величина и размеры. Неоднородности II рода вызваны процессом разложения, когда при взаимодиффузии ионов кислоты и щелочи происходит перераспределение кремнезема по объему стекла [8]. На рис. 1, а показана типичная теневая картина образца МПС, полученного из натриево-боросиликатного стекла с содержанием  $\text{SiO}_2$  около 70% и имеющего форму прямоугольного параллелепипеда с размерами  $a_1 = a_2 = 5$  мм,  $a_3 = 10$  мм. Неоднородности, имеющие вид хаотической модуляции освещенности, есть неоднородности I рода. Неоднородности II рода на рис. 1 имеют вид регулярных линий.

Нетрудно заметить, что неоднородности II рода имеют вид слоев с симметрией, связанной с формой образца. В центре образца наблюдается наиболее сильная неоднородность. Эта симметрия обусловлена тем, что диффузия продуктов выщелачивания происходит по нормали к ближайшей поверхности образца и с одинаковой скоростью со всех сторон образца. Возникновение слоистых неоднородностей при выщелачивании может быть объяснено следующим образом. При взаимной диффузии компонентов раствора в стекло и компонентов стекла

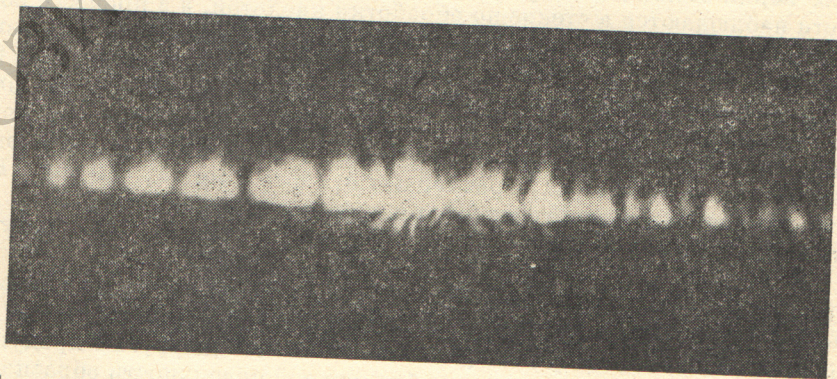
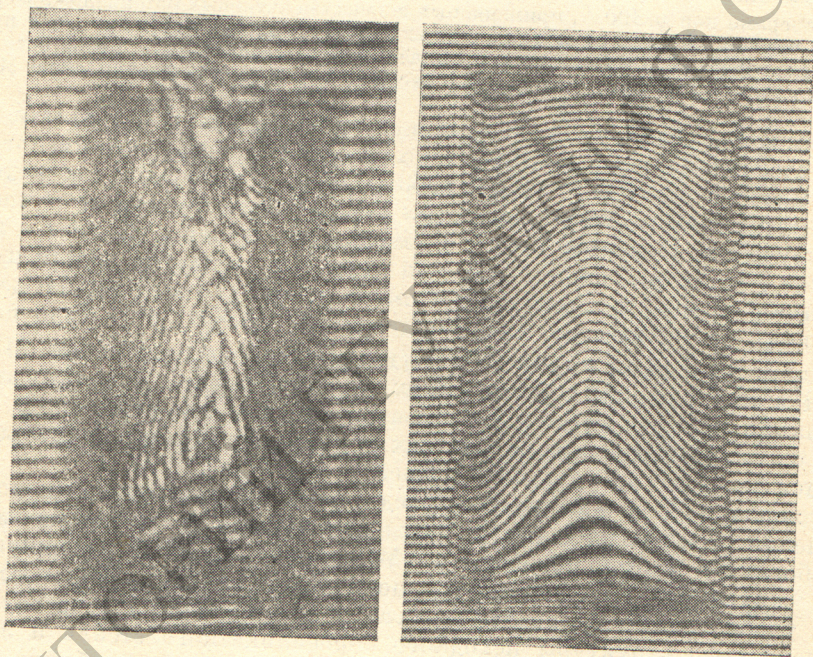
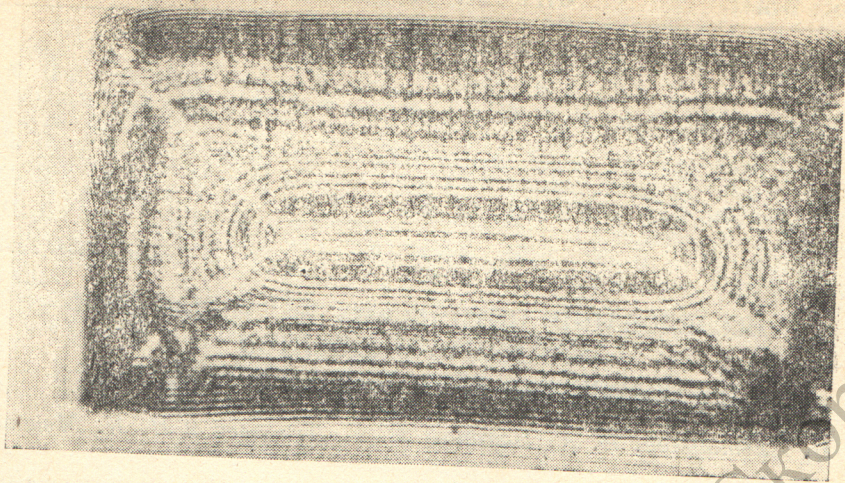


Рис. 1. Теневая картина (а), интерферограмма образца МПС (б) и того же образца, пропитанного водой (в); фотография поперечного распределения гауссового пучка гелийнеонового лазера с радиусом на уровне  $e^{-1}$  по интенсивности 50 мкм после рассеяния на слоистой неоднородности в МПС (г).

в раствор диффузионное сопротивление то возрастает по мере накопления «вторичного» кремнезема [1] в пористом слое, то уменьшается за счет коагуляции вторичного кремнезема накопившимися щелочными компонентами стекла. Коагуляция накопившегося кремнезема приводит к возникновению макроскопического слоя с повышенной плотностью. Выпадающий на стенки каркаса кремнезем оказывает существенное влияние на характер распределения объема пор по эффективным радиусам, рассчитанным из изотерм адсорбции. Так, при нагревании можно наблюдать процесс спекания вторичного кремнезема с первичным каркасом стекла [9].

Если двигаться по нормали от внешней поверхности образца к центральной неоднородности (нормаль должна пересекать центральную неоднородность), то вследствие указанной симметрии процесса выщелачивания, зависимость плотности стекла и показателя преломления от координаты вдоль нормали должна быть одинаковой для всех точек поверхности образца. Следовательно, объемное распределение показателя преломления в образце МПС вне центральной неоднородности может быть описано одномерной функцией  $f(\xi)$ . Рассмотрим для определенности образец, имеющий форму прямоугольного параллелепипеда. Начало прямоугольной системы координат  $(x_1, x_2, x_3)$  поместим в центре образца, а оси направим вдоль его ребер, причем ось  $x_1$  — вдоль наименьшего ребра. Центральная неоднородность имеет форму тонкого слоя, расположенного в области  $|x_i| \leq (a_i - a_1)/2$ . Распределение показателя преломления в образце вне центральной неоднородности, можно записать следующим образом:

$$n(x_1, x_2, x_3) = f\left(|x_i| - \frac{a_i - a_1}{2}\right) \quad (1)$$

в области  $\frac{a_i}{2} > |x_i| > \frac{a_i - a_1}{2}$ ,  $|x_k| < \frac{a_k - a_1}{2} + |x_i|$  ( $k \neq i$ ). Таким образом, распределение показателя преломления должно иметь вполне определенную симметрию, описываемую правилом (1), а неоднородности имеют вид поверхностей (слоев), гомотетичных внешней поверхности образца.

Вид функции  $f(\xi)$  можно определить по интерферограммам образцов МПС. Для их получения в настоящей работе использовался модифицированный интерферометр Жамена. В отличие от классического интерферометра Жамена пластины интерферометра изготавливались с небольшим клином. При этом ориентацию и ширину интерференционных полос можно было плавно изменять в широких пределах вращением пластин вокруг нормалей к их поверхности. Малые относительные смещения и повороты пластин в первом приближении не сказываются на положении и форме интерференционных полос.

При измерениях образцы МПС помещались в кювету с различными жидкостями, заключенную в термостат, позволяющий регулировать температуру образцов и плавно изменять разность показателей преломления кремнеземного каркаса МПС и пропитывающей его жидкости. Таким образом, удается проследить зависимость показателя преломления от координаты, нормальной к поверхности образца, и исключить неопределенность в порядках интерференции. На рис. 1, б, в показаны интерферограммы образца МПС, теневая картина которого приведена на рис. 1, а. В сухом образце из-за сильного рассеяния света на неоднородностях II рода не удается получить контрастную интерференционную картину (рис. 1, б). При пропитывании МПС смесью четыреххлористого углерода с водой и температуре 14.2 °C происходит полное (с точностью до  $4 \cdot 10^{-5}$ ) выравнивание показателей преломления пропитанного образца и раствора, что соответствует значению показателя преломления кремнеземного скелета МПС, равному 1.458. Пропитывание МПС водой при комнатной температуре позволяет получить интерферограммы с достаточно высоким контрастом (рис. 1, в). Характер интерферограмм образцов МПС и их тождественность при просвечивании вдоль направлений  $x_1$  и  $x_2$  подтверждают правило симметрии (1).

Поскольку показатель преломления МПС является функцией всех трех координат, то непосредственно из интерферограмм нельзя определить распре-

деление показателя преломления, описываемое функцией  $f(\xi)$ . Исходя из (1), можно получить следующее выражение для набега фаз вдоль оси  $x_2$ :

$$\Delta\varphi(x_1) = \frac{2\pi}{\lambda} \left[ 2 \int_{x_1}^{a_1/2} f(\xi) d\xi + 2f(|x_1|) |x_1| \right], \quad (2)$$

где  $\Delta\varphi(x_1)$  — фазовый набег,  $\lambda$  — длина волны.

Уравнение (2) имеет следующее решение:

$$f(\xi) = f(0) + \frac{\lambda}{4\pi} \int_0^\xi \frac{\partial \Delta\varphi(x_1)}{x_1 \partial x_1} dx_1. \quad (3)$$

Выражение (3) позволяет по интерференционной картине восстановить ход показателя преломления в образце. Так, например, для образца, интерферограмма которого изображена на рис. 1, *в*, можно приближенно записать

$$\Delta\varphi(x_1) = \Delta\varphi_m \cos\left(\frac{\pi}{a_1} x_1\right), \quad (4)$$

где  $\Delta\varphi_m$  — изменение фазового набега от края к центру. Тогда выражение (3) примет вид

$$f(\xi) = f(0) - \frac{\lambda_0 \Delta\varphi_m}{4a_1} \text{si}\left(\frac{\pi}{a_1} \xi\right). \quad (5)$$

Следует отметить, что на интерферограммах не наблюдаются изгибы полос, от-  
вечающие слоистым неоднородностям, хорошо видным на рис. 1, *а*. Это свя-  
зано с тем, что характерный размер этих неоднородностей значительно меньше  
ширины интерференционных полос. Толщину слоистой неоднородности можно  
определить по картине рассеяния светового пучка, распространяющегося вдоль  
этих неоднородностей. Типичная картина такого рассеяния в дальней зоне  
приведена на рис. 1, *г*. Угловой размер распределения пучка в плоскости слоис-  
той неоднородности составляет  $2'$ , а в перпендикулярной плоскости около  $20'$ .  
Толщина слоев, рассчитанная по этим картинам с помощью выражений для  
функции рассеяния [10], не превышает 70 мкм.

На рис. 2 показано распределение показателя преломления в образце МПС,  
т. е. функция  $n(x_1) = f(|x_1|)$ , при  $|x_3| < \frac{a_3 - a_1}{2}$ , построенная по интерферо-  
грамме (рис. 1, *в*) и теневой картине (рис. 1, *а*) с помощью выражения (5). Сле-  
дует отметить, что характер распределения показателя преломления существенно  
изменяется в зависимости от режима выщелачивания, однако приведенные здесь  
общие закономерности распределения показателя преломления и характера не-  
однородностей II рода остаются неизменными.

Абсолютные значения показателя преломления МПС в настоящей работе  
определялись по измерениям показателя преломления поверхности образцов  
МПС. Измерения проводились путем определения критического угла полного  
внутреннего отражения на границе силикатное стекло—МПС и границе МПС—  
воздух на четырех длинах волн 1.15, 0.63, 0.515, 0.488 мкм. В измерениях ис-  
пользовались образцы МПС, заполненного красителем родамин 6Ж с концен-  
трацией  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  моль/л. Результаты измерений приведены на рис. 3.

Полученные здесь результаты измерений абсолютного значения показателя преломления поверхности МПС и его распределения в объеме позволяют на основе чисто оптических измерений определить важнейшую структурную характеристику МПС — пористость и ее распределение по объему стекла.

Пористость на поверхности МПС можно рассчитать по формуле Лоренца—Лоренца

$$\eta = 1 - \left( \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) \left( \frac{n_2^2 + 2}{n_2^2 - 1} \right), \quad (6)$$

где  $n_1$  — показатель преломления поверхности образца МПС,  $n_2$  — показатель преломления плавленого кварца, или по другим приближенным формулам реф-

рактометрии [11]. Расчеты по этим формулам дают значения  $\eta$ , различающиеся не более, чем на 3%. Поэтому в дальнейшем мы будем использовать выражение (6).

Пористость, рассчитанная по формуле (6), на поверхности МПС для исследованных образцов составляет 30.3%. Изменение показателя преломления от края к центру образца может быть обусловлено тремя причинами: изменением пористости, возникновением внутренних напряжений, изменением химического

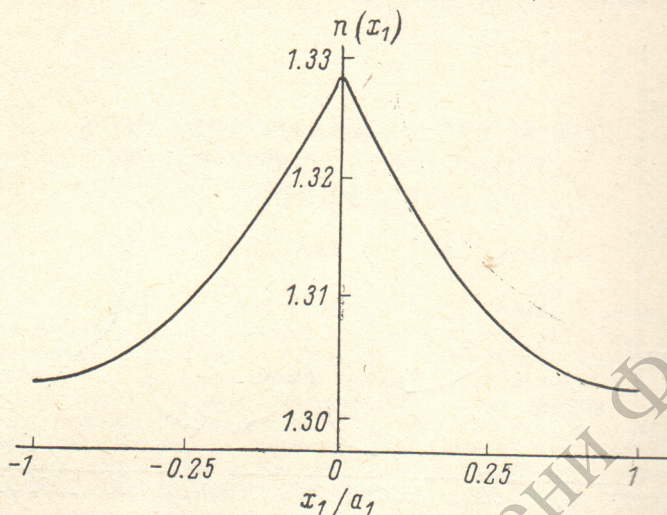


Рис. 2. Распределение показателя преломления по образцу МПС.

состава. Результаты исследований, приведенные в работах [1, 6, 7], позволяют сделать вывод о том, что наиболее вероятен первый механизм. Тогда по распределению показателя преломления в образце (рис. 4) и формуле (6) можно определить изменение пористости от края к центру — 5.2%.

Как было впервые установлено в работе [12], микропористое стекло обладает сильным двулучепреломлением. Полуколичественные исследования, приведенные в этой же работе, показали, что оптическая ось МПС образцов направлена перпендикулярно слоистым неоднородностям, т. е. ближайшей грани образца, абсолютная величина двулучепреломления имела порядок  $10^{-3}$ . В настоящей работе были проведены измерения двулучепреломления в пластинах

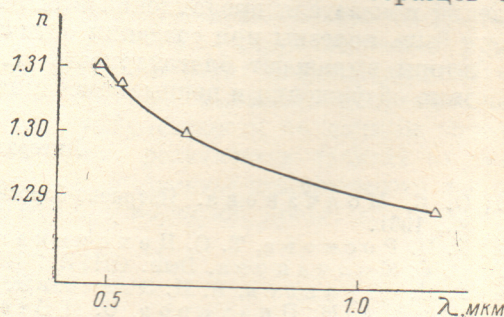


Рис. 3. Дисперсия показателя преломления МПС.

МПС. Измерения показали, что абсолютная величина двулучепреломления на длине волны 515 нм составила  $(2.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$ , причем для образцов толщиной от 1 до 5 мм она оказалась одинаковой в пределах погрешности измерений.

Важнейшей характеристикой МПС, определяющей область его использования в качестве матрицы активной среды, является светоослабление. Светоослабление МПС зависит от направления распространения света. Это связано с рассеянием света на неоднородностях второго рода, которые, как было показано выше, имеют вполне определенную ориентацию. На рис. 4 приведены спектральные зависимости показателя светоослабления МПС  $K_\lambda$  при распространении света перпендикулярно слоистой структуре неоднородностей. Зависимости получены по спектрам оптической плотности образцов МПС с помощью спектрофотометра СФ-20. Светоослабление в коротковолновой части спектра обусловлено релеевским рассеянием на микропористой структуре стекла. Это

подтверждается, в частности, линейной зависимостью  $K_\lambda$  от  $\lambda^{-4}$ . В длинноволновой части спектра светоослабление обусловлено поглощением кремнезема и воды, адсорбированной на поверхности пор. При распространении света параллельно слоистой структуре МПС наряду с приведенными выше факторами существенный вклад в светоослабление вносит рассеяние на неоднородностях II рода; так как диаграмма этого рассеяния имеет ширину более 5 град, то светоослабление сильно зависит от угловой апертуры светового пучка и опти-

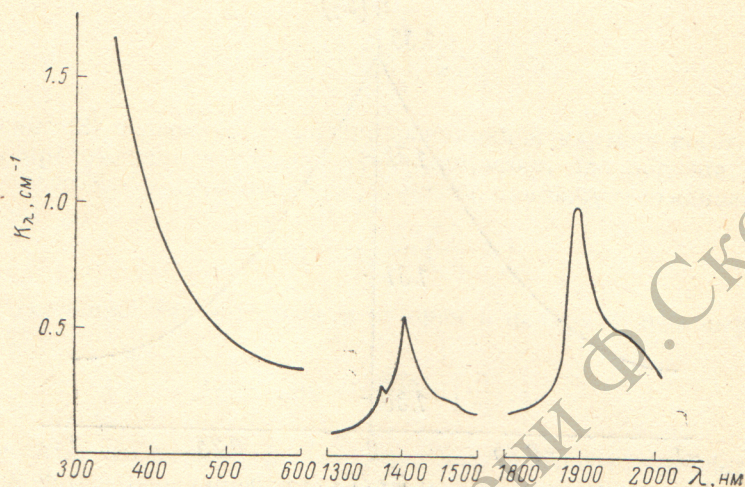


Рис. 4. Спектральная зависимость показателя светоослабления МПС при распространении света перпендикулярно слоистой структуре неоднородностей.

ческой системы. Следует отметить, что ослабление света, обусловленное рассеянием света на слоистых неоднородностях, существенно изменяется при смещении пучка от края к центру образца.

Результаты исследования оптических характеристик активных элементов из МПС, полученные в настоящей работе, можно использовать при разработке и оптимизации лазеров на МПС с красителем. Общие закономерности распределения показателя преломления в МПС, установленные в настоящей работе, могут быть полезны при создании оптических элементов на основе МПС.

Авторы выражают благодарность К. И. Крылову и Ю. А. Ананьеву за полезные обсуждения и ценные замечания.

#### Литература

- [1] О. С. Молчанова. Натриево-боросиликатные и пористые стекла. Оборонгиз, М., 1961.
- [2] Г. П. Роскова, Т. С. Пехомская. Физика и химия стекла, 7, 513, 1981.
- [3] О. С. Молчанова. Вып. ОНТИ ГОИ, 3 (26), 3, 1958.
- [4] Г. Н. Дульнев, В. И. Земский, Б. Б. Крынецкий, И. К. Мешковский, А. М. Прохоров, О. М. Стельмах. Письма ЖТФ, 17, 1041, 1978.
- [5] Г. Б. Альтшулер, Е. Г. Дульнева, И. К. Мешковский, К. И. Крылов. ЖПС, 36, выпуск 4, 1982.
- [6] С. П. Жданов. Труды ГОИ, 24, 86, 1956.
- [7] О. С. Молчанова. Труды ГОИ, 24, 68, 1956.
- [8] С. П. Жданов. Физика и химия стекла, 4, 505, 1978.
- [9] И. К. Мешковский, Г. М. Белоцерковский, Т. Г. Плаченов. ЖПХ, 43, 87, 1970.
- [10] Г. Хюльст. Рассеяние света малыми частицами. ИЛ, М., 1961.
- [11] Б. В. Иоффе. Рефрактометрические методы в химии. ГХИ, Л., 1960.
- [12] О. С. Молчанова. Опт. и спектр., 1, 917, 1956.

Поступило в Редакцию 18 марта 1982 г.