

05;07;12

## Ионообменные характеристики натриево-кальциево-силикатного стекла: определение по модовым спектрам

© В.В. Журихина,<sup>1</sup> М.И. Петров,<sup>2</sup> К.С. Соколов,<sup>1</sup> О.В. Шустова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский академический университет,  
195220 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: zhurikhina@mail.edu.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 3 марта 2010 г.)

С помощью модовой спектроскопии исследованы характеристики серебряно-натриевого ионного обмена в стандартном промышленном натриево-кальциево-силикатном стекле. Определены энергия активации процесса, коэффициент взаимодиффузии серебро–натрий, а также зависимость максимального перепада показателя преломления от содержания нитрата серебра в используемой солевой ванне. Представленный набор данных позволяет определять условия формирования ионнообменных оптических структур с заданными параметрами на основе исследованных стекол.

### Введение

Развитие интегральной оптики во многом опирается на использование стекол, специально разработанных для ионообменного формирования оптических волноводов [1–3], в том числе стекол, допированных редкоземельными элементами для применения в активных устройствах [4]. Одним из требований к таким стеклам является их монощелочной (предпочтительно натриевый) состав, поскольку в этом случае стандартно используемый для изготовления волноводных структур щелочно-серебряный ионный обмен легко моделируется и гарантирует хорошую воспроизводимость [3] как одномерных, так и двумерных профилей показателя преломления, обеспечивающих каналирование оптического излучения. К недостаткам бищелочных стекол, в состав которых обычно входит калий, относятся также значительные неоднородные напряжения, возникающие в процессе ионного обмена и искажающие профиль показателя преломления.

Для ряда приложений [5], не требующих сверхнизких оптических потерь или введения в стекло ионов-активаторов, достаточно эффективным оказывается использование простейшего технического натриево-кальциево-силикатного стекла, формированию оптических волноводов в котором посвящено достаточно большое количество опубликованных к настоящему времени работ [5–7]. Кроме того, такие стекла достаточно эффективно используются для формирования в них наночастиц серебра для применения в нелинейной оптике. При этом также используется серебряно-натриевый ионный обмен [8–10].

Для моделирования процесса ионного обмена и формируемых с его помощью интегрально-оптических и других структур необходимо знание таких характеристик, как энергия активации серебряно-натриево-ионного обмена, концентрационная зависимость коэффици-

ента взаимодиффузии и влияние состава используемой для ионного обмена солевой ванны на концентрацию диффузанта в подложке, т.е. на задаваемый этим составом перепад показателя преломления. Определение этих характеристик и являлось целью настоящей работы, в которой приводится детальное исследование серебряно-натриевого ионного обмена в стандартном промышленном натриево-кальциево-силикатном стекле.

### Экспериментальная часть

В качестве экспериментальных образцов использовались стекла очищенных от эмульсии фотопластинок. При исследовании использовалась лишь одна сторона образца, отличающаяся высоким качеством обработки поверхности и чистотой состава, который был определен с помощью электронно-зондового анализа при энергии зондирующего электронного пучка 10 keV (соответствует глубине анализа  $\sim 0.3 \mu\text{m}$ ) — см. табл. 1. Размеры использованных образцов  $15 \times 25 \times 1 \text{ mm}$ . Показатель преломления образца на длине волны  $0.6326 \mu\text{m}$  составил 1.514.

После обмена в расплаве смеси нитратов серебра и натрия (молярная концентрация  $\text{AgNO}_3$  1.5%, температура обработки  $350^\circ\text{C}$ , длительность процесса 13 min), было проведено повторное измерение состава образца вблизи поверхности подложки. Эти измерения показали, что в процессе ионного обмена даже при низком молярном содержании серебра в используемой ионообменной ванне примерно 50% натрия в стекле обменивается на серебро (см. табл. 1).

В работе проводились две серии экспериментов: первая — для исследования концентрационной зависимости коэффициента взаимодиффузии ионов натрия и серебра и определения энергии активации ионного обмена серебро–натрий; целью второй серии экспериментов

**Таблица 1.** Состав по анализу исходного и обработанного в расплаве смеси нитратов серебра и натрия образцов

Оксид, mol%	Ag <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>
Исходный образец	0	16.8	0.6	3.9	8.6	70
После ионного обмена	8.0	8.7	0.6	4.0	8.4	70

**Таблица 2.** Состав солевых ванн, использованных для проведения ионного обмена

Образец	A04	A05	A06	A07	A08	A09
AgNO <sub>3</sub> в расплаве, mol%	0.5	1.5	2.5	3.5	7.5	10

было получение зависимости характеристик ионообменного процесса от концентрации серебра в солевом расплаве. Температура и длительность ионообменной обработки выбирались таким образом, чтобы в результате формировались оптические волноводы, поддерживающие достаточное для определения профилей показателя преломления количество распространяющихся мод.

В первой серии экспериментов был проведен ионный обмен трех одинаковых образцов при температуре 326, 349 и 376°C в расплаве смеси нитратов серебра и натрия с молярной концентрацией AgNO<sub>3</sub> 5%. Продолжительность обработки составляла 40 min для каждого образца.

Во второй серии экспериментов был проведен ионный обмен серебро–нитрий в расплавах смеси нитратов серебра и натрия с различным содержанием AgNO<sub>3</sub>. Температура ионного обмена во всех случаях составляла 358°C, а длительность обработки — 120 min. Данные о составе солевых ванн, использованных для проведения ионного обмена, представлены в табл. 2.

После проведения ионного обмена для каждого из образцов были измерены эффективные показатели преломления ТЕ-мод планарных оптических волноводов, сформированных в стеклянных подложках в результате диффузии ионов серебра. При измерениях использовалась стандартная методика модовой спектроскопии [11]. Измеренные модовые спектры этих образцов использовались в дальнейшем для определения профиля показателя преломления.

## Обработка и обсуждение результатов

В результате проведенного ионного обмена в стекле формируется градиент показателя преломления, обусловленный различием поляризуемости ионов серебра и натрия [12]. Такая структура представляет собой планарный оптический волновод, ограничивающий распределение поля световой волны в направлении, перпендикулярном поверхности подложки. Для эффективного

показателя преломления  $N_m$   $m$ -й моды планарного волновода выполняется соотношение [11]

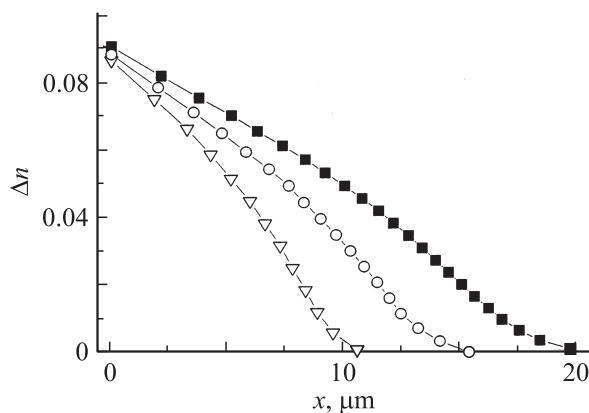
$$k_0 \int_0^{x_m} \sqrt{n^2(x) - N_m^2} dx = \pi \left( m - \frac{1}{4} \right),$$

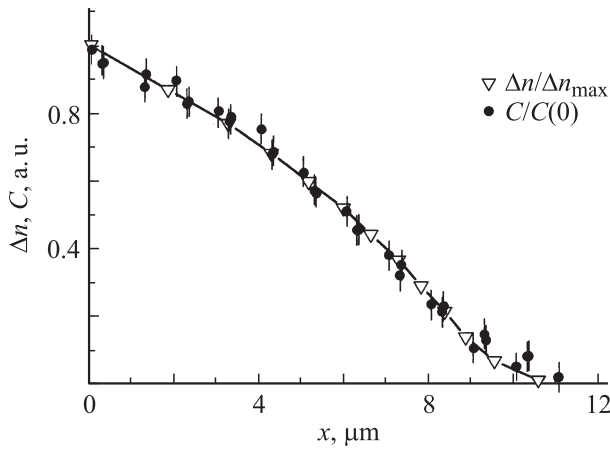
$$m = 1, 2, 3, \dots, \quad (1)$$

где  $k_0$  — волновой вектор световой волны в вакууме, а координата  $x$  отсчитывается в глубину подложки. Уравнение (1) позволяет определить модовый спектр волновода, т.е. набор  $N_m$ , зная зависимость  $n(x)$ . Возможно также решение обратной задачи — восстановление профиля показателя преломления по измеренным модовым индексам. Алгоритм решения обратной задачи был предложен в работах White и Heidrich [11] и Chiang [13].

Для образцов A01, A02 и A03 профили показателя преломления были восстановлены с использованием методик White и Heidrich и Chiang, реализованных в пакете MatLab. В расчетах показатель преломления исходного стекла принимался равным 1.514. Сравнение результатов восстановления показало, что профили показателя преломления, полученные по вышеперечисленным двум методикам, в среднем совпадают. Однако зависимости  $\Delta n(x)$ , восстановленные по методике White и Heidrich, оказываются существенно более гладкими, поэтому в дальнейшем нами использовалась именно эта методика. Восстановленные профили показателя преломления для образцов A01, A02 и A03 представлены на рис. 1.

Для образца A01 проводились также измерения распределения концентрации серебра, протиффундировавшего с стекло, методом электронно-зондового микроанализа. Электронно-зондовый микроанализ выполнялся на микроанализаторе Camebax-Microbeam (Cameca, Франция). Этот метод позволяет на количественном уровне определять состав локальной области диаметром приблизительно 1  $\mu\text{m}$ . Результаты измерений концентрации серебра представлены на рис. 2. Также на этом

**Рис. 1.** Профили изменения показателя преломления образцов A01 ( $\nabla$ ), A02 ( $\circ$ ), A03 ( $\blacksquare$ ), обработанных в ионообменной ванне при температуре 326, 349 и 376°C соответственно.



**Рис. 2.** Нормированный профиль изменения показателя преломления и профиль концентрации серебра в образце А01.

рисунке представлен нормированный профиль изменения показателя преломления для этого образца. Видно, что нормированные профили изменения показателя преломления и концентрации совпадают, что говорит о линейной связи между концентрацией серебра в стекле и изменением показателя преломления. Таким образом, показатель преломления стекла, формирующийся в процессе ионного обмена, можно представить в виде

$$n(x) = n_0 + \Delta n_{\max} C(x), \quad (2)$$

где  $n_0$  — показатель преломления исходного стекла,  $C(x)$  — нормированная концентрация ионов серебра от глубины,  $\Delta n_{\max}$  — изменение показателя преломления на границе стекло–расплав. Линейная связь между  $\Delta n$  и  $C$  позволяет использовать оптические измерения для определения профиля концентрации, формирующегося в результате диффузии. Такая методика представляется перспективной, поскольку оптические измерения, в отличие от измерений концентрации, являются оперативными и не разрушают исследуемые образцы.

В случае взаимной диффузии двух компонентов коэффициент диффузии  $D$  зависит как от температуры  $T$ , так и от концентрации диффузанта  $C$ ,  $D = D(C, T)$ , что усложняет анализ полученных данных. Однако во многих случаях (см., например [3]) при этом возможно представление функции  $D(C, T)$  в виде произведения сомножителей, зависящих только от концентрации,  $D_0(C)$ , и только от температуры:

$$D(C, T) = D_0(C) \exp(-E_A/kT), \quad (3)$$

где  $E_A$  — энергия активации процесса,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура в градусах Кельвина. Поскольку концентрация и изменение показателя преломления связаны линейно, можно записать уравнение диффузии для изменения показателя преломления

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(\Delta n) \frac{\partial \Delta n}{\partial x} \right), \quad (4)$$

а коэффициент диффузии  $D(\Delta n)$ , в свою очередь, может быть представлен в виде

$$D(\Delta n, T) = D_0(\Delta n) \exp(-E_A/kT). \quad (5)$$

Критерием применимости представления (5) является автомодельность профилей изменения показателя преломления, т.е. совпадение этих профилей, построенных в координатах  $x/\sqrt{t}$ , если диффузия проводилась в течение разного времени при одной и той же температуре. Если диффузия проводилась при разных температурах в течение одного и того же времени, то, подставив (5) в уравнение (4), для изменения показателя преломления получим

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \frac{\partial}{\partial x} \left( D_0(\Delta n) \frac{\partial \Delta n}{\partial x} \right)$$

или

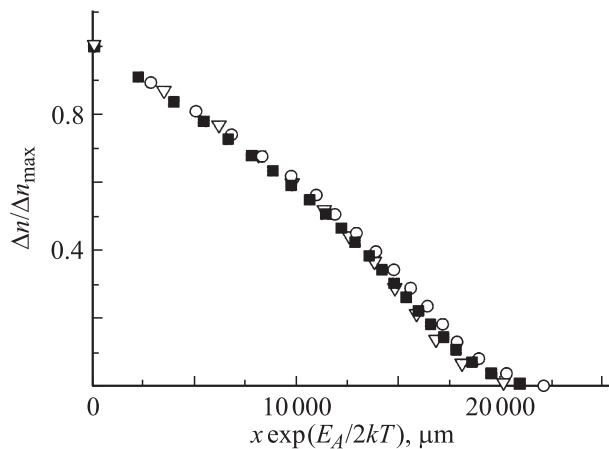
$$\frac{1}{\exp(-E_A/kT)} \frac{\partial \Delta n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_0(\Delta n) \frac{\partial \Delta n}{\partial x} \right), \quad (6)$$

т.е. при применимости представления коэффициента диффузии в виде (5) изменение температуры ионного обмена эквивалентно изменению времени в  $\exp(-E_A/kT)$  раз. Тогда автомодельность профилей показателя преломления должна проверяться по совпадению графиков в координатах  $x/\sqrt{\exp(-E_A/kT)} = x \exp(E_A/2kT)$ . Если применимо представление (5) и профиль показателя преломления подчиняется уравнению (4), то существует такая величина  $E_A$ , при которой профили показателя преломления, полученные за одинаковое время при различных температурах, совпадут в координатах  $x \exp(E_A/2kT)$ .

Профили показателя преломления образцов А01, А02 и А03, построенные в координатах  $x \exp(E_A/2kT)$ , совпадают при значении энергии активации  $E_A = 0.78$  eV (см. рис. 3). Это подтверждает возможность подстановки в уравнение диффузии (4) изменения показателя преломления, а не концентрации, а также правомерность представления коэффициента диффузии в виде (5). Точность определения энергии активации, оцененная по максимальному рассогласованию профилей, составила  $\pm 0.02$  eV. Незначительное различие профилей показателя преломления, заметное для наибольших глубин, по-видимому, связано с отклонением температуры ионообменной ванны от заданной.

Моделирование процесса серебряно-натриевого ионного обмена требует также определения зависимости коэффициента взаимодиффузии от концентрации, т.е. функции  $D_0(C)$ .

Метод нахождения зависимости  $D(C)$  по известному профилю  $C(x)$  был предложен Больцманом и Матано [14]. Согласно этому методу, при автомодельности диффузионных профилей коэффициент диффузии можно



**Рис. 3.** Нормированные профили изменения показателя преломления образцов A01 ( $\nabla$ ), A02 ( $\circ$ ), A03 ( $\blacksquare$ ), построенные в приведенных координатах  $x \exp(E_A/2kT)$ .

определить исходя из зависимости  $x(C)$ :

$$D(C) = -\frac{1}{2t} \frac{\partial x}{\partial C} \int_0^C x(C') dC', \quad (7)$$

где  $t$  — время диффузии,  $x$  — глубина,  $C_s$  — концентрация диффундирующего иона на поверхности образца.

Поскольку имеет место линейная связь концентрации серебра  $C(x)$  и изменения показателя преломления стекла  $\Delta n(x)$ , вместо  $C(x)$  в формуле (7) можно использовать  $\Delta n(x)$ . Тогда соответственно будет определена связь коэффициента диффузии и перепада показателя преломления  $D(\Delta n)$ , а не концентрации  $D(C)$ . Этот метод был предложен в работе J. Linares et al. [3]. Использовать в качестве аргумента показатель преломления в нашем случае удобнее, так как в результате измерений модового спектра получаем профиль  $\Delta n(x)$ , а не концентрационный профиль.

По методу Больцмана–Матано с помощью реализованного в оболочке MatLab алгоритма по профилям показателя преломления для образцов A01, A02 и A03 была определена функция  $D_0(\Delta n)$ , которая на отрезке  $\Delta n \in [0, 0.09]$  аппроксимировалась полиномом 6-й степени

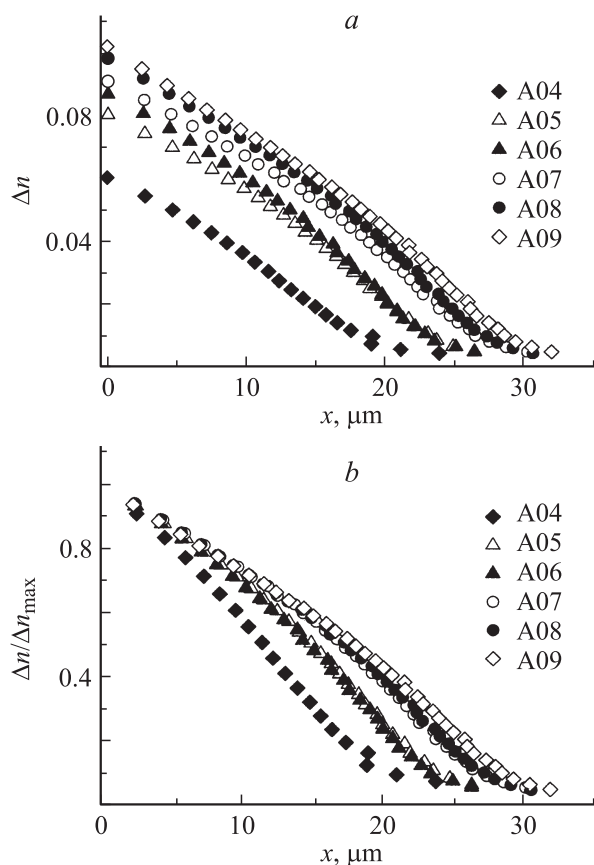
$$D_0(\Delta n) = \sum_{i=0}^6 a_i (\Delta n)^i \quad (8)$$

с коэффициентами

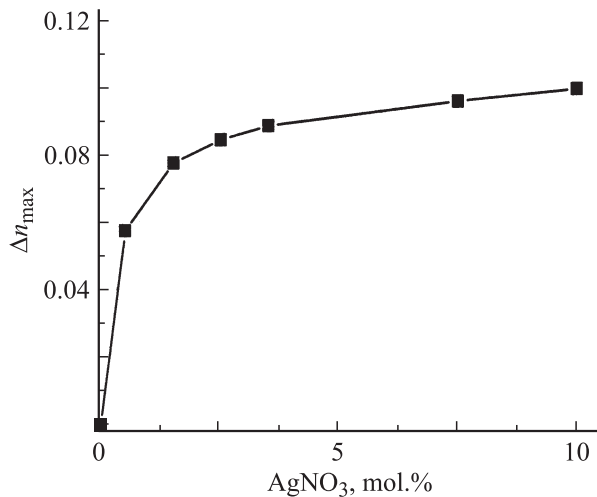
$$\begin{aligned} a_0 &= 2.24498 \cdot 10^4, & a_1 &= 4.90849 \cdot 10^5, \\ a_2 &= 9.03685 \cdot 10^6, & a_3 &= -7.89903 \cdot 10^8, \\ a_4 &= 2.62193 \cdot 10^{10}, & a_5 &= -3.13217 \cdot 10^{11}, \\ a_6 &= 1.20349 \cdot 10^{12} \mu\text{m}^2/\text{s}. \end{aligned}$$

Далее в работе были исследованы зависимости максимального изменения показателя преломления, достигаемого в непосредственной близости от поверхности подложки, и формы диффузионных профилей от концентрации нитрата серебра в ионообменной ванне. Для этого по описанному выше алгоритму были восстановлены профили показателя преломления, сформированные в образцах A04–A09 (рис. 4, а). Из рисунка видно, что с увеличением концентрации серебра в расплаве увеличивается максимальный перепад показателя преломления  $\Delta n_{\text{max}}$  и изменяется форма профиля  $\Delta n(x)$ . Увеличение  $\Delta n_{\text{max}}$  обусловлено зависимостью изменения показателя преломления от концентрации ионов серебра в стекле, которая нелинейным образом возрастает с ростом концентрации  $\text{AgNO}_3$  в используемом для ионного обмена расплаве. Изменение формы профиля иллюстрируется на рис. 4, б, на котором данные, представленные на рис. 4, а, отнормированы на максимальное изменение показателя преломления,  $\Delta n_{\text{max}}$ , для каждой зависимости  $\Delta n(x)$ . Зависимость максимального изменения показателя преломления от содержания ионов серебра в расплаве представлена на рис. 5.

Из рис. 5 видно, что при малых концентрациях нитрата серебра в расплаве с увеличением содержания



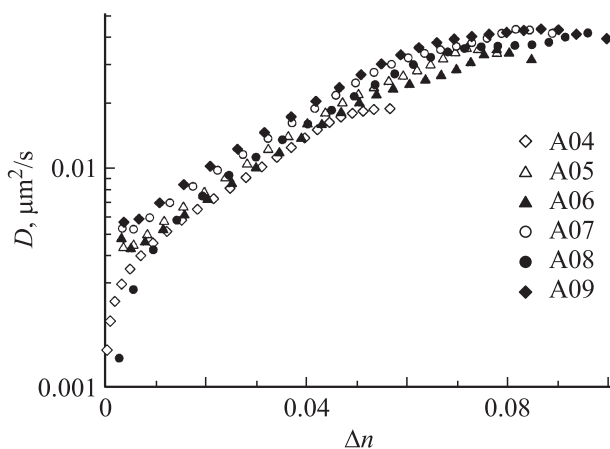
**Рис. 4.** Определенные по модовым спектрам профили изменения показателя преломления для образцов A04–A09 (а) и эти же профили, отнормированные на максимум изменения показателя преломления (б).



**Рис. 5.** Зависимость изменения показателя преломления на поверхности подложки от концентрации нитрата серебра в ионообменной ванне.

серебра быстро увеличивается и максимальный перепад показателя преломления  $\Delta n_{\max}$ , однако при достижении концентрацией серебра в расплаве величины порядка 5% рост максимального перепада показателя преломления существенно замедляется. Замедление роста показателя преломления связано с тем, что при достижении некоторой концентрации ионов серебра в расплаве происходит замена большей части ионов натрия в приповерхностном слое стекла на ионы серебра, и дальнейшее увеличение показателя преломления за счет ионного обмена несущественно.

На рис. 6 представлены рассчитанные по методу Больцмана–Матано функции  $D(\Delta n)$  для образцов А04–А09, изготовленных при различных концентрациях серебра в ионообменных ваннах. Из приведенных зави-



**Рис. 6.** Связь коэффициента диффузии серебра при температуре 358°C и перепада показателя преломления  $\Delta n$  при различных концентрациях нитрата серебра в ионообменной ванне.

симостей видно, что коэффициент диффузии возрастает с ростом перепада показателя преломления, обусловленного возрастанием концентрации серебра в стекле.

Вообще говоря, эти графики должны продолжаться друг друга по мере увеличения  $\Delta n$ . Из рис. 6 видно, что в пределах погрешности эксперимента это выполняется. Погрешность определения коэффициента диффузии, которая может быть связана с нестабильностью температуры в процессе ионного обмена (до 5°C), составляет  $0.005 \mu\text{m}^2/\text{s}$ .

Следует отметить, что концентрационные профили, приведенные на рис. 4, различаются не только формой, но и глубиной. Различие глубины диффузии связано с тем, что при проведении ионного обмена из расплавов солей с различной концентрацией серебра получаются различные значения максимального перепада показателя преломления и, соответственно зависимость  $D(\Delta n)$ , определяющая вид диффузионного профиля, определена на различных интервалах значений  $\Delta n$  — от нуля до  $\Delta n_{\max}$ . Чем меньше содержание серебра в расплаве, тем меньше величина  $\Delta n_{\max}$  и тем ниже коэффициент диффузии (см. рис. 6). Поэтому профили концентрации при диффузии из расплава с низким содержанием серебра имеют меньшую глубину, чем концентрационные профили, полученные за то же время ионного обмена, но при более высокой концентрации серебра в расплаве. Отличие формы („кривизны“) профиля также связано с отличием  $\Delta n_{\max}$ .

## Заключение

В результате проведенного исследования с помощью модовой спектроскопии определены параметры серебряно-натриевого ионного обмена в стандартных промышленных натриево-кальциево-силикатных стеклах, а именно энергия активации процесса, коэффициент взаимодиффузии серебро–натрий, а также зависимость максимального перепада показателя преломления от состава используемой солевой ванны. Этот набор данных является достаточным для расчета характеристик оптических ионообменных структур, в частности, он необходим для расчета оптических волноводов, фазовых дифракционных структур и стеклометаллических нанокомпозитов, формируемых на основе такого стекла. Предложенная в работе методика может быть использована для исследования ионообменных характеристик различных монощелочных стекол.

Авторы благодарят М.В. Заморянскую за проведение электронно-зондового микроанализа и А.А. Липовского за обсуждение результатов работы.

Работа выполнена при поддержке АВЦП „Развитие научного потенциала высшей школы“ (проект № 988) и РФФИ (проект № 08-02-00522-а).

## Список литературы

- [1] *Ylioniemi S., Wang Q., Albert J., Honkanen S.* // *Mat. Sci. Enh. B-Solid.* 2008. Vol. 149. N 2. P. 152–158.
- [2] *Krol D.M.* // *Glass Sci. Technol.* 2001. Vol. 74. Suppl. C. 23–38.
- [3] *Linares J., Dotelo D., Lipovskii A.A., Zhurikhina V.V., Tagantsev D.K., Turunen J.* // *Opt. Mater.* 2000. Vol. 4. N 2. P. 145–153.
- [4] *Salas-Montiel R., Bastard L., Grosa G.* et al. // *Mat. Sci. Eng. B-Solid.* 2008. Vol. 149. N 2. P. 181–184.
- [5] *Rogozinski R., Karasinski P.* // *Opto-electron. Rev.* 2005. Vol. 13. N 3. P. 229–238.
- [6] *Belkhir A.* // *IEEE J. Quant Electron.* 1999. Vol. 35. N 3. P. 306–311.
- [7] *Нуканоров Н.В., Петровский Г.Т.* // *ФХС.* 1999. Т. 25. № 1. С. 21–69.
- [8] *Borsella E., De Marchi G., Caccavale F.* et al. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1999. Vol. 253. N 1–3. P. 261–267.
- [9] *Kaganovskii Yu., Lipovskii A., Rosenbluh M., Zhurikhina V.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 2007. Vol. 353. N 22–23. P. 2263–2271.
- [10] *Kipke A., Hofmeister H.* // *Mater. Chem. Phys.* 2008. Vol. 111. N 2–3. P. 254–259.
- [11] *White J.M., Heidrich P.F.* // *Appl. Opt.* 1976. Vol. 15. N 1. P. 151–155.
- [12] *Findakly T.* // *Opt. Eng.* 1985. Vol. 24. N 2. P. 254–250.
- [13] *Chiang K.S.* // *J. Lightwave Technol.* 1985. Vol. LT-3. N 2. P. 385–391.
- [14] *Boltzmann L.* // *Ann. Phys. Chem.* 1894. Vol. 53. N 12. P. 959–964.