

09

## Особенности формирования оптических волноводов в силикатном стекле при высокой энергии и дозе электронного облучения

© О.А. Подсви́ров,<sup>1</sup> А.И. Сидоров,<sup>2</sup> Д.В. Чураев<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики,  
197101 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: aisidorov@qip.ru

(Поступило в Редакцию 25 февраля 2014 г.)

Представлены результаты экспериментального исследования особенностей формирования оптического волновода в силикатном стекле, содержащем ионы щелочных металлов при облучении электронами с энергией 50 keV и дозой 25–50 мС/см<sup>2</sup>. Показано, что в результате облучения в стекле формируется многомодовый градиентный волновод с максимальным изменением показателя преломления 0.01–0.04. Показано, что изменение показателя преломления вызвано не только полевой миграцией ионов щелочных металлов в область отрицательного объемного заряда, но и структурными изменениями в стекле, связанными с разрушением сетки стекла энергичными электронами.

### Введение

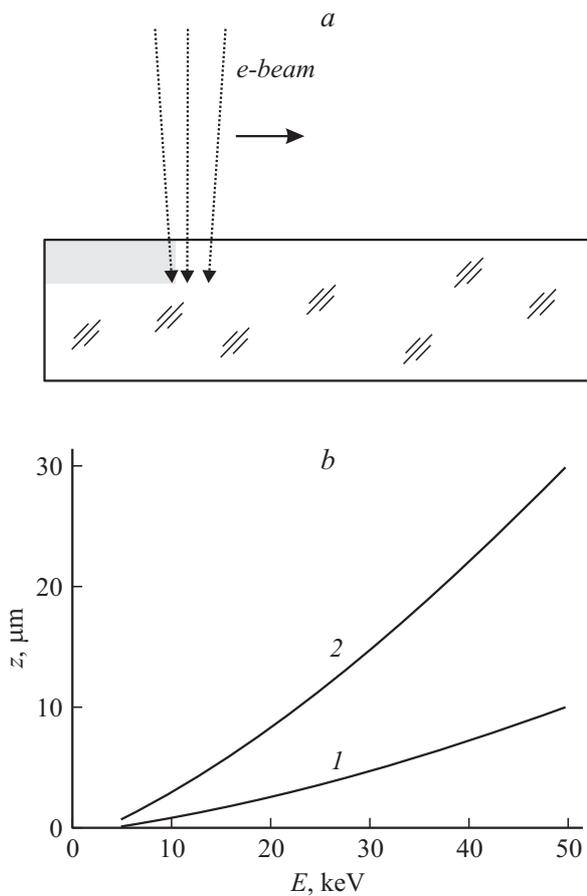
Силикатные стекла с ионами щелочных металлов являются перспективным материалом для устройств интегральной оптики [1,2]. Они технологичны и обладают высокими оптическими и механическими характеристиками. Существует ряд методов формирования градиентных оптических волноводов в стеклах. К ним относятся термодиффузия, метод ионного обмена, метод ионной имплантации и запись волноводов лазерным лучом [1–4]. Все эти методы основаны на локальном изменении состава, структуры или внутренних механических напряжений в стекле, приводящих к локальному увеличению показателя преломления. В работах [5–7] показано, что при облучении пучком электронов натриево-силикатных стекол, содержащих ионы серебра или меди, в приповерхностном слое стекла возникает отрицательный объемный заряд, приводящий к полевой миграции подвижных положительных ионов металла ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ) из объема стекла к его поверхности. Такое перераспределение ионов металла должно приводить к увеличению показателя преломления стекла в приповерхностном слое, т. е. к формированию оптического волновода. В работе [8] показано, что отрицательный объемный заряд, возникающий в стекле при облучении электронами, приводит к вытягиванию ионов  $\text{K}^+$  из объема стекла к его поверхности. В работе [9] была продемонстрирована возможность создания планарных волноводов при воздействии электронного луча на поверхность силикатных стекол, содержащих ионы натрия. В настоящей работе эксперименты проводились при низкой энергии электронов ( $E = 10 \text{ keV}$ ) и малой дозе облучения ( $Q \leq 2.5 \text{ мС/см}^2$ ). Последующая термообработка стекла для таких условий облучения приводит к термической диффузии ионов натрия из области волновода, увеличению его толщины и изменению модового состава.

При облучении энергичными электронами стекол, кроме формирования объемного заряда, приводящего к полевой миграции подвижных ионов, может происходить и целый ряд других процессов. К ним относятся многократная ионизация ионов и разрыв химических связей энергичными электронами, индуцированная кристаллизация, образование дефектов, восстановление положительных ионов термализованными электронами, локальный нагрев приповерхностных слоев стекла и др. Так, в работе [10] при облучении электронами германатных стекол наблюдалось появление в стекле нанокристаллов германия. В работе [11] показано, что облучение электронами галлиево-силикатных стекол приводит к возникновению кристаллической фазы в виде оксида галлия. В работе [12] методами численного моделирования показано, что при облучении электронами диэлектрика и при наличии в нем носителей положительного заряда с подвижностью, отличающейся от подвижности электронов, объемный заряд распределяется в стекле не монотонно, а в виде слоев. Экспериментально это было подтверждено в работе [6]. Все указанные процессы могут оказывать влияние на химический состав и структуру стекла в облученной зоне, а также на свойства волновода.

Целями настоящей работы было определение основных физико-химических процессов, происходящих в стекле при облучении электронами с энергией 50 keV и дозе электронного облучения  $Q = 25\text{--}50 \text{ мС/см}^2$ , а также изучение влияния этих процессов на характеристики волноводов.

### Методика эксперимента

Образцы представляли собой пластины с полированными поверхностями и торцами из оптического стекла К8, имеющего следующий состав:



**Рис. 1.** *a* — схема записи волновода электронным лучом, *b* — расчетные зависимости глубины залегания области максимальных энергетических потерь электронов (1) и максимальной глубины проникновения электронов (2) от первичной энергии электронов.

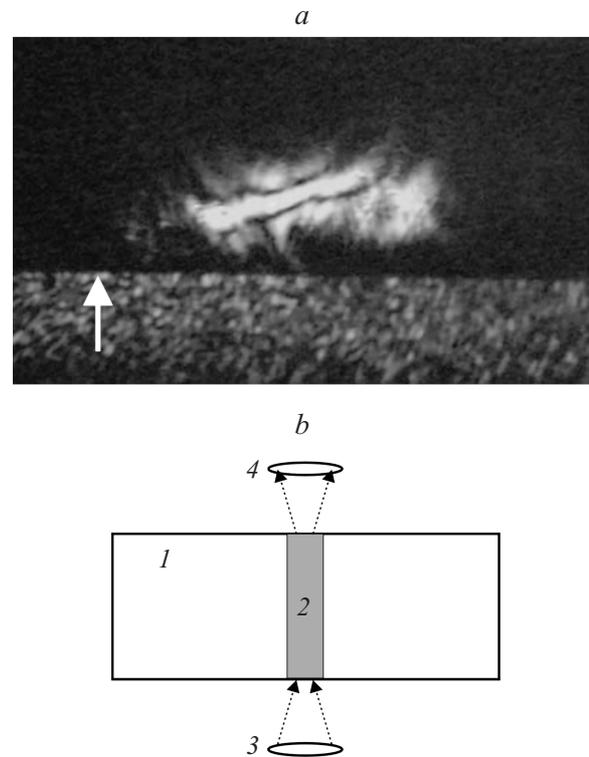
$\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaO--K}_2\text{O--Na}_2\text{O}$  с малой добавкой  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Оксид мышьяка является восстановителем и служит для обесцвечивания стекла.

Волновод записывался путем перемещения электронного луча вдоль поверхности стеклянной пластины (рис. 1, *a*) с выходом на ее торцы. Диаметр электронного луча был равен 1 мм. Облучение электронами проводилось на сильноточном сканирующем электронном микроскопе JEVD-2 с энергией электронов  $E = 50 \text{ keV}$ . Выбор энергии электронов определяется тем, что при данной энергии появляется возможность сформировать многомодовый волновод благодаря большой глубине проникновения электронов в стекло. На рис. 1, *b* показаны расчетные зависимости глубины залегания области максимальных энергетических потерь электронов от первичной энергии электронов. Расчет проводился по методике, описанной в [13] для состава стекла, указанного выше. Плотность электронного тока в пучке составляла  $j = 30\text{--}50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , доза электронного облучения составляла  $Q = 25\text{--}50 \text{ mC}/\text{cm}^2$ . Продолжи-

тельность облучения составляла 10–40 min. Облучение проводилось при комнатной температуре. Однако необходимо отметить, что, согласно нашим расчетам, при облучении образца электронами с энергией 20–50 keV при плотности электронного тока  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  приповерхностный слой стекла нагревается до 170–250°C. Для удаления поверхностного заряда, возникающего на стекле в процессе облучения электронами, образцы покрывались слоем Al толщиной 50–100 nm, который после облучения удалялся химическим травлением в водном растворе KOH. Термообработка образцов после электронного облучения проводилась на воздухе при температуре  $t = 350\text{--}500^\circ\text{C}$  в муфельных печах (Nabertherm) с программным управлением.

### Обсуждение экспериментальных результатов

На рис. 2, *a* показана фотография торца стекла с волноводными модами. Возбуждающее излучение полупроводникового лазера KLM-650-5 с длиной волны 650 nm вводилось в противоположный конец волновода (рис. 2, *b*). Из рисунка видно, что в волноводе сформировались, по крайней мере, две моды с индекса-

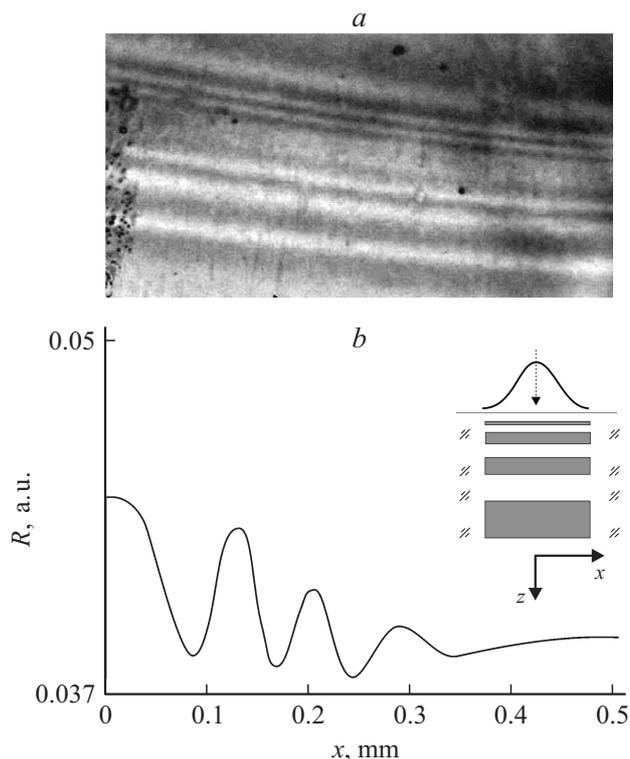


**Рис. 2.** *a* — фотография торца стеклянной пластины с волноводными модами ( $E = 50 \text{ keV}$ ,  $Q = 50 \text{ mC}/\text{cm}^2$ ). Стрелка указывает на край пластины; *b* — оптическая схема измерений. 1 — стеклянная пластина, 2 — волновод, записанный электронным лучом, 3 — линза, фокусирующая излучение лазера на торец волновода, 4 — объектив микроскопа.

ми 0 и 1. Искажение формы волноводных мод вызвано тем, что поперечное распределение плотности тока в электронном пучке имело несимметричную колоколообразную форму. Область распространения волноводных мод расположена на глубине примерно  $15\ \mu\text{m}$  от поверхности стекла. По этой причине оказалось невозможным возбуждение волноводных мод классическим призмным методом [14]. В то же время при записи волновода электронным лучом с энергией электронов  $10\ \text{keV}$  призмным методом удалось возбудить как вытекающие, так и направляемые моды с индексом 0 [9]. Область распространения волноводных мод имеет толщину  $60\text{--}70\ \mu\text{m}$  (перпендикулярно поверхности стекла), что значительно превышает максимальную глубину проникновения электронов с энергией  $50\ \text{keV}$  (рис. 1, *b*). Причиной этого является то, что в процессе облучения электронами в область объемного отрицательного заряда из глубины стекла движутся подвижные положительные ионы щелочных металлов. При этом они не все достигают области объемного заряда, а располагаются под ней, тем самым увеличивая толщину волновода. Кроме того, повышенная концентрация положительных ионов создает область объемного положительного заряда. Это приводит к вытягиванию электронов из области отрицательного заряда, тем самым увеличивая глубину проникновения электронов. Ширина области распространения волноводных мод (параллельно поверхности стекла) составляет примерно  $240\ \mu\text{m}$ , что значительно меньше ширины полосы облученной зоны, которая составляет  $1\ \text{mm}$ . Это вызвано тем, что в градиентных волноводах направляемые моды концентрируются в области с максимальным показателем преломления [15], которая в нашем случае совпадает с центром электронного пучка, где плотность электронного тока максимальна.

Таким образом, при облучении электронным пучком силикатного стекла, содержащего ионы щелочных металлов, в приповерхностном слое стекла формируется область с повышенным показателем преломления, обладающая волноводными свойствами. Одним из механизмов, приводящих к формированию оптического волновода при электронном облучении, является полевая миграция положительных ионов щелочных металлов из объема стекла в область отрицательного объемного заряда. Локальное увеличение концентрации ионов щелочных металлов приводит к возникновению волновода [1,2]. Так как ионы  $\text{Na}^+$  имеют в силикатных стеклах существенно более высокую подвижность, чем ионы  $\text{K}^+$ , можно считать, что основной вклад в описанный процесс вносят ионы натрия.

Как было показано в работах [6,9,12], при облучении электронами положительно заряженные ионы распределяются по глубине не монотонно, а слоями. Причем толщина слоев увеличивается по мере удаления от поверхности. В результате этого волновод представляет собой сложную структуру, состоящую из чередующихся слоев с высоким и низким показателями преломления. Это не позволяет применить к моделированию свойств такого



**Рис. 3.** *a* — фотография поверхности волновода в отраженном свете ( $E = 50\ \text{keV}$ ,  $Q = 50\ \text{mC/cm}^2$ ), *b* — расчетная зависимость коэффициента отражения от координаты в поперечном сечении волновода ( $x = 0$  соответствует центру волновода). На вставке — поперечный профиль показателя преломления волновода и его структура перпендикулярно поверхности стекла.

волновода известные методы приближенного расчета градиентных волноводов: метод Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна (метод фазовых интегралов), метод теории возмущений, вариационный метод и другие [16].

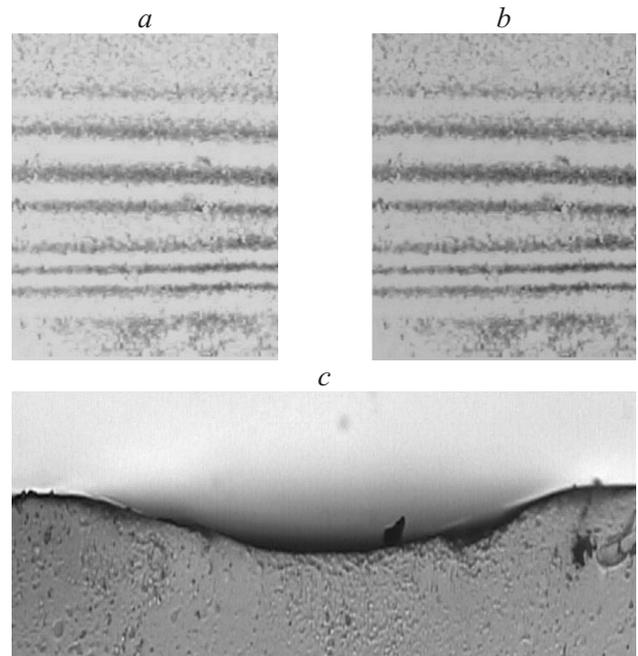
Однако, как показали наши эксперименты, при больших энергиях и дозах облучения в области волновода возникает интерференционная картина, которую можно наблюдать в отраженном свете (рис. 3, *a*). Из рисунка видно, что в области волновода расположены 7 интерференционных полос. Асимметрия интерференционных полос на приведенной фотографии связана с асимметрией плотности тока в поперечном сечении электронного пучка. Подобная интерференционная картина возникает в том случае, когда в поперечном сечении области с повышенным показателем преломления имеется градиент показателя преломления. Анализ такой интерференционной картины дает возможность оценить изменение показателя преломления в волноводной структуре и толщину этой структуры.

Моделирование проводилось по формулам Френеля для длины волны излучения  $550\ \text{nm}$  и гауссова профиля показателя преломления в поперечном сечении волновода. Была рассмотрена многослойная структура, показанная на вставке в рис. 3, *b* и состоящая из чере-

дующихся слоев с высоким и низким показателями преломления. Анализ проводился путем подбора толщины слоев и их показателей преломления, обеспечивающих возникновение интерференционной картины в отраженном свете, состоящей из 7 полос. Анализ показал, что параметры тонких слоев, расположенных близко к поверхности, практически не влияют на характеристики интерференции. Основной вклад в интерференционную картину вносит наиболее толстый слой, расположенный на максимальной глубине. Расчет показал, что заданные начальные условия могут быть обеспечены в том случае, если толщина этого слоя составляет  $40\text{--}80\ \mu\text{m}$ , а изменение показателя преломления в центральной части слоя лежит в пределах  $\Delta n = 0.04\text{--}0.01$ . Результаты расчета показаны на рис. 3, *b*. Такое изменение показателя преломления является чрезвычайно большим. Известно [1,2,16], что при формировании волноводов в стеклах методом ионного обмена увеличение показателя преломления в волноводном слое составляет  $10^{-3}\text{--}10^{-4}$ . Вклад в увеличение показателя преломления могут вносить механические напряжения в стекле, возникающие при перераспределении ионов щелочных металлов. Для проверки этого был проведен цикл термообработок стекол с волноводными структурами, сформированными электронным лучом.

Ионы натрия и калия в силикатных стеклах обладают высокой подвижностью. Это позволяет формировать в стекле волноводы методом ионного обмена при относительно низких температурах ( $300\text{--}350^\circ\text{C}$ ) и за время  $10\text{--}15\ \text{min}$  формировать волноводные структуры толщиной в десятки микрометров. Термообработка стекла с волноводом, сформированным электронным лучом, должна была привести к термической диффузии ионов натрия и калия из волноводного слоя в объем стекла, уменьшению за счет этого механических напряжений и, в конечном счете, к изменению интерференционной картины. Однако термообработки при  $t = 350, 400, 450^\circ\text{C}$  в течение 1 h, а также при  $t = 500^\circ\text{C}$  в течение 1 и 3 h практически не повлияли на распределение интерференционных полос (рис. 4, *a, b*). Не произошло изменений и в картине распределения мод в волноводном слое (рис. 2, *a*). Это позволяет сделать вывод, что при высоких дозах и энергиях облучения в облученной зоне стекла происходят необратимые изменения не только химического состава, но и структуры стекла. Это и является причиной столь существенного изменения показателя преломления в облученной зоне.

Структура силикатных стекол представляет собой трехмерную сетку, образованную в нашем случае ионами Si, O и B с прочными ковалентными связями (см., например, [17]). Ионы щелочных металлов расположены либо в ячейках этой сетки, либо в области дефектов. Они не имеют прочной химической связи, что и обеспечивает им высокую подвижность в стекле. При облучении стекла электронами с высокой энергией и дозой в облученной зоне происходит разрыв химических связей



**Рис. 4.** Фотографии интерференционной картины в области волновода до (*a*) и после (*b*) термообработки при  $t = 500^\circ\text{C}$  в течение 3 h, *c* — фотография торца стекла в области волновода после травления в плавиковой кислоте ( $E = 50\ \text{keV}$ ,  $Q = 25\ \text{mC/cm}^2$ ).

сетки стекла. При этом ионы щелочных металлов могут вступать в реакцию с элементами, формирующими сетку, с образованием смешанных силикатов и боратов натрия и калия. В результате этого ионы щелочных металлов оказываются химически связанными и не могут перемещаться по стеклу при повышенной температуре. Восстановление сетки стекла в этом случае возможно лишь в расплаве стекла при температуре, близкой к температуре его синтеза ( $t = 1400\text{--}1500^\circ\text{C}$ ).

Для проверки данного предположения было проведено химическое травление стекла с волноводом в 3N-водном растворе плавиковой кислоты (HF) в течение 1.5 h. На рис. 4, *b* показана фотография торца стекла после травления. Из рисунка видно, что в результате травления в облученной зоне стекла образовался канал. Глубина канала в центральной части составляет  $19\ \mu\text{m}$ . Следует учитывать, что глубина канала не соответствует толщине волноводной структуры. Это связано с тем, что, во-первых, травлению подвергается не только облученная зона, но и вся поверхность стекла, во-вторых, с тем, что продолжительность травления была выбрана произвольно. Сравнение скоростей травления необлученного и облученного участков стекла позволяет сделать вывод, что в центре облученной зоны скорость травления увеличилась в 2.1 раза. Форма поперечного профиля канала определяется различной скоростью травления в центре канала и на его краях. Причиной этого является колоколообразный поперечный профиль пучка электро-

нов. Уменьшение скорости травления стекла на краях канала указывает на то, что по мере удаления от центра волновода структурные изменения стекла уменьшаются из-за уменьшения плотности электронного тока. Таким образом, существенное увеличение скорости травления стекла в облученной зоне подтверждает сделанный ранее вывод о структурных изменениях в стекле при высокой энергии и дозе электронного облучения.

## Заключение

Экспериментально показано, что при облучении силикатного стекла с ионами щелочных металлов электронами с энергией 50 keV и дозой 25–50 мС/см<sup>2</sup> под поверхностью стекла формируется градиентный многомодовый волновод. Возникновение волновода связано с увеличением показателя преломления стекла в облученной зоне в результате полевой миграции ионов щелочных металлов и структурных изменений, вызванных разрушением сетки стекла энергичными электронами.

Авторы выражают благодарность А.А. Жигалову за участие в экспериментах.

Работа выполнена при поддержке ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 г. (контракт П412 12.05.2010, Минобрнауки РФ) и государственного контракта 16.526.12.6017 Минобрнауки РФ.

## Список литературы

- [1] *Никоноров Н.В., Петровский Г.Т.* // Физ. и хим. стекла. 1999. Т. 25. № 1. С. 21–43.
- [2] *Tervonen A., West B. R., Honkanen S.* // Opt. Engineering. 2011. Vol. 50. P. 071 107.
- [3] *Nolte S., Will M., Burghoff J., Tuennermann A.* // Appl. Phys. A. 2003. Vol. 77. P. 109–111.
- [4] *Cheng G., Mishchik K., Mauclair C., Audouard E., Stoian R.* // Opt. Express. 2009. Vol. 17. N 12. P. 9515–9520.
- [5] *Podsvirov O.A., Ignatiev A.I., Nashchekin A.V., Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Tsekhomskii V.A., Usov O.A., Vostokov A.V.* // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. 2010. Vol. 268. P. 3103–3106.
- [6] *Игнатъев А.И., Нащекин А.В., Неведомский В.М., Подсви́ров О.А., Сидоров А.И., Соловьев А.П., Усов О.А.* // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 5. С. 75–80.
- [7] *Подсви́ров О.А., Сидоров А.И., Цехомский В.А., Восток-ков А.В.* // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 9. С. 1776–1779.
- [8] *Gedeon O., Zemek J., Jurek K.* // J. Non-Cryst. Sol. 2008. Vol. 354. P. 1169.
- [9] *Жигалов А.А., Игнатъев А.И., Никоноров Н.В., Подсви́ров О.А., Сидоров А.И.* // Оптич. журн. 2011. Т. 78. № 10. С. 63–66.
- [10] *Jianga N., Qiu J., Spence J.C.H.* // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86. P. 143 112.
- [11] *Jianga N., Wu B., Qiu J., Spence J.C.H.* // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. P. 161 909.
- [12] *Touzin M., Goeriot D., Guerret-Piécort C., Juvé D., Tréheux D., Fitting H.-J.* // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 99. P. 114 110.
- [13] *Аброян И.А., Андронов А.Н., Тимов А.И.* Физические основы электронной и ионной технологии. М.: Высшая школа, 1984. 320 с.
- [14] *Интегральная оптика / Под ред. Т. Тамира.* М.: Мир, 1978. 344 с.
- [15] *Адамс М.* Введение в теорию оптических волноводов. М.: Мир, 1984. 512 с.
- [16] *Tervonen A., Honkanen S., Leppihalme M.* // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 62. P. 759.
- [17] *Безбородов М.А.* Синтез и строение силикатных стекол. Минск: Наука и техника, 1968. 450 с.