

ФОРМИРОВАНИЕ ПРОФИЛЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ В РАССЕИВАЮЩИХ ПЛОСКИХ ГРАДИЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ ИЗ ГЕРМАНАТНОГО СТЕКЛА

© 2005 г. А. К. Яхкин, доктор хим. наук; А. В. Поляков

ВНЦ “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

Изложены результаты лабораторных исследований и промышленных варок многокомпонентного германатного стекла, содержащего оксид натрия. Ионным обменом пластин из промышленного стекла в эвтектической смеси хлорида и сульфата лития получены плоские рассеивающие градиентные элементы с параболическим распределением показателя преломления. Выведена формула распределения. Сформулированы представления о механизме формирования профиля показателя преломления.

Коды OCIS: 160.4670, 160.4760.

Поступила в редакцию 05.03.2005.

1. Введение

Изучение обширной патентной и журнальной литературы по ионообменному (ИО) синтезу оптических градиентных элементов (ГЭ) из стекол позволяет выделить некоторые эмпирические факты, существенные для проблемы, рассматриваемой в настоящей работе:

1. При синтезе ГЭ ионообменной обработкой размягченного стекла в расплавах смесей солей наибольшая скорость процесса наблюдается при взаимном обмене ионов щелочных металлов или ионов Ti^{4+} и ионов щелочных металлов.

2. Распределение показателя преломления (ПП) в зависимости от координаты, в направлении которой происходит ионный обмен, не является строго параболическим. В лучших случаях близкое к параболическому распределение показателя преломления распространяется на 60–70% градиентной зоны, на границах которой наблюдаются отклонения в сторону уменьшения значений перепадов ПП (так называемые “хвосты”).

3. Приближение к параболическому распределению ПП наиболее эффективно осуществляется введением в состав исходного стекла оксида металла, ионы которого содержатся в солевом расплаве, или проведением дополнительной термообработки в отсутствие солевого расплава (так называемый “сухой отжиг”).

4. Ряд оксидов-стеклообразователей по влиянию на возрастание перепада ПП (Δn) градиентных элементов из исходных стекол, содержащих одинаковое мольное количество оксидов обменивающихся элементов: $\text{P}_2\text{O}_5 < \text{SiO}_2 < \text{B}_2\text{O}_3 < \text{GeO}_2 < \text{TeO}_2$. Аналогичный ряд оксидов-модификаторов, определяющий возрастание Δn : $\text{Cs}_2\text{O} < \text{Rb}_2\text{O} < \text{K}_2\text{O} < \text{Na}_2\text{O} < \text{Li}_2\text{O} < \text{Ti}_2\text{O}$.

Высокие значения перепадов ПП эффективны для создания облегченных малогабаритных градиентных объективов. Кажется, что максимально высокие значения Δn можно было бы получить при ионном обмене $\text{Ti}_{\text{ст}}^{4+} \leftrightarrow \text{Cs}_{\text{соль}}^{+}$ в теллуридном стекле.

Однако нами было показано, что размягченные щелочно-теллуридные стекла реагируют с расплавами солей щелочных металлов и их использование для ИО синтеза невозможно. При специально подобранных материалах для сохранения формы ГЭ удастся получить из указанных стекол только ГЭ аксиально-го типа (с перепадом ПП, изменяющимся в направлении диффузионного потока) [1, 2].

Для создания деталей оптических систем, направляющих излучение полупроводниковых лазеров, возникла задача получить ГЭ – аналог рассеивающей цилиндрической линзы. Распределение ПП в таком ГЭ является одномерным. Значение перепада ПП должно быть достаточно высоким – до 0,03 при ширине градиентной зоны около 5 мм. Требуется форма распределения, близкая к параболической, причем периферийные слои должны иметь больший ПП, чем глубинные. Решение этой задачи оказалось возможным при использовании германатных стекол в качестве исходных для ИО синтеза.

До настоящей работы нами исследовались стекла на германатной основе, содержащие, кроме GeO_2 , другие стеклообразователи: SiO_2 и B_2O_3 [3–7]. Эти стекла характеризуются низкой кристаллизационной способностью и устойчивы к воздействию солевых расплавов, однако реализуемые перепады ПП невелики: значения Δn при близком к параболическому распределению ПП составляют величину порядка 0,015.

Нами был разработан состав германатного стекла, содержащего в качестве стеклообразователя только GeO_2 : Li_2O 19,97; GeO_2 63,72; La_2O_3 4,37; Nb_2O_5 4,03; ZrO_2 4,43; TiO_2 3,48 (в ед. мол. %). Другое стекло имеет аналогичный состав, но вместо оксида лития

* Получено положительное решение о выдаче патента РФ на заявку № 5028611 от 27.12.1991. Петровский Г.Т., Полянский М.Н., Полякова А.В., Молев В.А., Яхкин А.К. Стекло.

содержит 19,97 мол.% оксида натрия.* Оптические и физико-химические свойства разработанных стекол, а также данные по влиянию эквимолекулярного замещения оксида лития оксидом натрия в безградиентных стеклах, сваренных из шихты, на изменение плотности, коэффициента термического расширения, температуры и вязкости в интервале размягчения опубликованы ранее [8]. Кристаллизационная способность стекол вполне удовлетворительна для проведения промышленных варок.

Настоящая работа посвящена исследованию формирования профиля ПП в высокоапертурном рассеивающем ГЭ из германатного стекла.

2. Методика работы

Варка стекол проводилась в лабораторных условиях в электропечи сопротивления с платиновым нагревателем при 1350–1450 °С в платиновом тигле с размешиванием расплава платиновой мешалкой. Компоненты вводились в шихту преимущественно в виде оксидов, за исключением оксидов щелочных металлов, вводившихся в виде карбонатов. Исходные реактивы имели квалификацию “осч”, кроме Na_2CO_3 (“хч”). Отливки стекол отжигались в муфельной печи от температуры T_g в течение 10 ч со скоростью охлаждения 10 град/ч, а затем остывали инерционно.

Промышленные варки германатного стекла с оксидом натрия проводились в ОАО ЛЗОС (Ленинградский завод оптического стекла). Стекла варились в трехлитровом платиновом тигле с донным патрубком в индукционной печи. Все исходные реактивы имели квалификацию “осч”. Перед варкой шихта механически перемешивалась в течение 40 мин. Патрубок тигля наплавлялся боем стекла того же состава. Засыпка шихты, рассчитанной на товарный вес стекла, равный 8 кг, проводилась в течение 1 ч в разогретый до 1300 °С тигель, после чего температура тигля повышалась до 1350 °С. При этой температуре расплав выдерживался в течение 30 мин для удаления пузырей и размешивался платиновой мешалкой в течение 1 ч при скорости вращения 40 об/мин. После удаления мешалки расплав выдерживался при 1350 °С еще 30 мин, а затем температура инерционно снижалась до 850 °С и расплав отливался в графитовую форму через донный патрубок. Первая порция стекломассы, содержащая стекло “пробки”, и последняя, содержащая приповерхностные слои, удалялись. Отливки подверга-

лись грубому отжигу, а после него – тонкому отжигу по режиму № 1 и были беспузырными и бессви́льными в двух направлениях по категории 1к.* Образцы для ионного обмена и измерения основных нормируемых параметров стекла изготавливались на ЛЗОС.

3. Результаты экспериментов

3.1. Оптические и термические свойства

В табл. 1 приведены результаты измерения оптических постоянных с помощью односекундного гониометра ГС-1, в табл. 2 содержатся результаты измерения спектрального коэффициента пропускания образца с толщиной 10,27 мм (без поправки на отражение), в табл. 3 – значения линейных коэффициентов термического расширения для восьми интервалов температур от 20 до 420 °С (нижняя температура интервала размягчения стекла $T_g = 570$ °С). Десятичный показатель ослабления, рассчитанный из данных спектрального коэффициента пропускания, $\mu_a = 0,11$.

Таблица 1. Оптические постоянные многокомпонентного натриевогерманатного стекла

n_r	1,75059 ₃	n_d	1,76114 ₀	$n_{F'}$	1,777902 ₆
n_c	1,75433 ₀	n_e	1,76666 ₂	n_g	1,79125 ₂
$n_{c'}$	1,75539 ₆	n_F	1,77762 ₅	n_h	1,80305 ₀
$n_{F'} - n_{c'} = 0,0263, v_e = 32,44$					

Таблица 2. Спектральный коэффициент пропускания образца

λ , нм	τ_λ	λ , нм	τ_λ	λ , нм	τ_λ
1000	86,5	620	86,5	440	75,0
950	85,5	600	83,8	420	66,0
900	85,5	580	84,0	400	51,5
850	85,5	560	84,0	390	42,5
800	85,0	540	83,5	380	33,0
750	85,0	520	83,0	370	23,0
700	85,0	500	82,5	360	14,0
650	83,7	480	81,5	350	6,0
640	83,0	460	79,0	340	2,0

Таблица 3. Линейный коэффициент термического расширения

Δt , °С	$\alpha \times 10^7$, K ⁻¹	Δt , °С	$\alpha \times 10^7$, K ⁻¹
20–100	92	20–280	99
20–120	92	20–300	100
20–180	96	20–400	103
20–200	97	20–420	103

* Описание стандартизованных характеристик показателей качества оптического стекла приведено в справочнике “Физико-химические основы производства оптического стекла” / Под ред. Демкиной Л.И. Л.: Наука, 1976. 456 с.

3.2. Ионнообменное взаимодействие стекла с расплавом смеси солей

Из блоков натриевого варианта стекла промышленных варок были изготовлены плоскопараллельные пластины размером 90×90×5,5 мм, предназначенные для изготовления ГЭ. Обе большие плоскости пластин полировались на смоле.

Ионный обмен проводился в шахтной печи сопротивления с регулируемой температурой. Общее термостатирование за время эксперимента составляло ± 1 °С. В качестве солевой ванны использовалась эвтектическая смесь LiCl и Li₂SO₄ (обе соли квалификации “осч”) с температурой плавления 478 °С, в которую погружались исходные пластины на платиновых подвесках. После окончания ионного обмена образцы извлекались из солевой ванны, переносились в муфельную печь, разогретую до T_g исходного стекла, и инерционно отжигались. Перед дальнейшими исследованиями образцы отмывались этанолом от остатков соли на поверхностях.

С помощью электронного микроскопа JXA-5A по методике [6] были определены концентрационные профили обменивающихся ионов в полученных образцах. Запись проводилась в режиме как дискретного (для образцов с большими градиентными зонами), так и непрерывного сканирования при скоростях 50–100 мкм/мин. Для устранения статического заряда с поверхности образца на нее наносился слой углерода толщиной 300–500 Å.

Серия экспериментов по ионному обмену стекла лабораторных варок в интервале размягчения от 540 до 620 °С показала, что предельно высокая температура, при которой сохраняется качество исходной по-

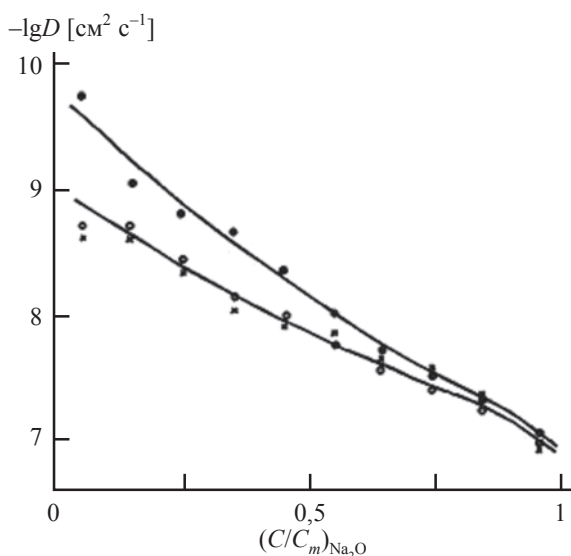


Рис. 1. Зависимости коэффициентов взаимодиффузии ионов лития и натрия в многокомпонентном натриевогерманантном стекле от приведенной мольной концентрации Na₂O и ионном обмене в смеси LiCl и Li₂SO₄ при 570 °С (пояснения в тексте).

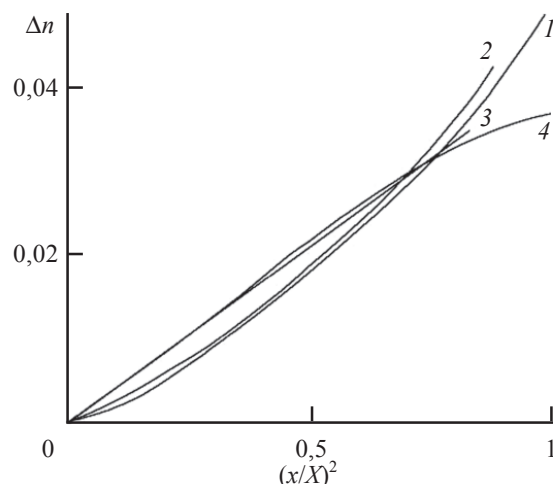


Рис. 2. Распределение перепада показателя преломления в градиентных образцах после ионного обмена в течение 30 ч (1) и его изменение после отжига вне расплава соли за один (2), два (3) и четыре (4) часа.

верхности, равна 570 °С.* Эта температура ионного обмена была выбрана для исследования формирования требуемого профиля ПП. На рис. 1 представлены зависимости десятичных логарифмов коэффициентов взаимодиффузии (D) лития и натрия, рассчитанные по общепринятому способу (см., например, [9]), от приведенной мольной концентрации Na₂O. Точками изображены результаты, полученные на образце лабораторной варки при ионном обмене в течение 25 ч, кружками и крестиками — на образцах производственных варок за времена 6 и 4 ч соответственно. Зависимости, полученные на стеклах производственных варок, совпадают в пределах погрешности определения $D_{Li,Na}$, а для лабораторного образца по мере приближения к поверхности зависимость все сильнее отклоняется в сторону более низких значений D . Однако максимальное отклонение в приповерхностном слое, которое можно объяснить более значительными изменениями состояния поверхности за 25 ч обмена по сравнению с 4 и 6 ч для образцов промышленных варок, составляет полпорядка величины, т. е. находится в пределах точности определения коэффициента взаимодиффузии. Характер зависимости — уменьшение D с увеличением концентрации Na₂O — имеет полностью прогнозируемый вид в соответствии с подвижностью обменивающихся ионов.

Из данных по ИО кинетике было оценено время обработки стекла в расплаве смеси солей при 570 °С для получения распределения ПП, близкого к параболическому, при ширине диффузионной зоны 5,5 мм.

На рис. 2 представлено пространственное распределение перепада ПП, зарегистрированное с помощью интерферометра Маха–Цендера, после обработки заготовки стекла в солевой ванне в тече-

* Измерения выполнялись В.Я. Алаевым.

ние 30 ч (кривая 1). Полученная зависимость Δn от $(x/X)^2$, где X – протяженность градиентной зоны, отклоняется от линейной, т. е. распределение ПП не является параболическим. После проведения отжига вне расплава в течение 2 ч распределение ПП становится близким к параболическому (кривая 3). Отклонения от параболической зависимости не превышают 2%, полный перепад ПП составляет 0,0382 и описывается многочленом с четными степенями x в левой половине ГЭ

$$\Delta n(x) = 1,756154 + 0,003655x^2 - 0,002403x^4 + 0,00093x^6 - 0,000152x^8 \quad (1)$$

$$\text{и} \quad \Delta n(x) = 1,756245 + 0,002985x^2 - 0,00330x^4 + 0,001361x^6 - 0,000237x^8 \quad (2)$$

– в правой половине. Асимметрия распределения ПП находится в пределах 2%.

4. Обсуждение результатов

На рис. 3 представлено схематическое изображение формирования распределения перепада ПП в плоских рассеивающих ГЭ. Распределение 1 относится к периоду времени, когда процесс обмена ионов не достиг центральной плоскости, распределение 2 – к моменту ее достижения, распределение 3 – к периоду, когда в центральной плоскости накапливается избыточная концентрация ионов лития, диффундирующих в стекло из солевой ванны, по сравнению с той концентрацией, которая была достигнута при формировании распределения 2.

Исходя из анализа интерферограмм тонких срезов, полученных за различные времена ионного обмена в направлении, перпендикулярном к направлению диффузии, были выбраны точки срезов, которые соответствуют значениям Δn , изменяющимся от 0 до 0,035 через каждые промежутки в 0,005 при временах обмена 4, 6, 16, 20 и 30 ч. На рис. 4* изображено продвижение фронта равных значений Δn , отсчитываемых от поверхности образца и указанных на каждой из полученных прямых. Верхняя прямая построена по результатам определения ожидаемых значений Δn в случае, если бы ионный обмен за соответствующий период прошел полностью. Она рассчитана из измерений ПП стекол серии замещения оксида лития оксидом натрия в стеклах, сваренных из шихты [8]. Тангенс угла наклона полученных прямых определяет скорость продвижения dx/dt фронта различных значений перепадов ПП. Эта криволинейная зависимость представлена на рис. 5. В области низких значений перепадов (штриховой участок кривой, изображающий приповерхностные слои) скорость продвижения фронта велика, в центральной части градиентной зоны она

* На рис. 4 и 5 изображены зависимости для одной из половин ГЭ.

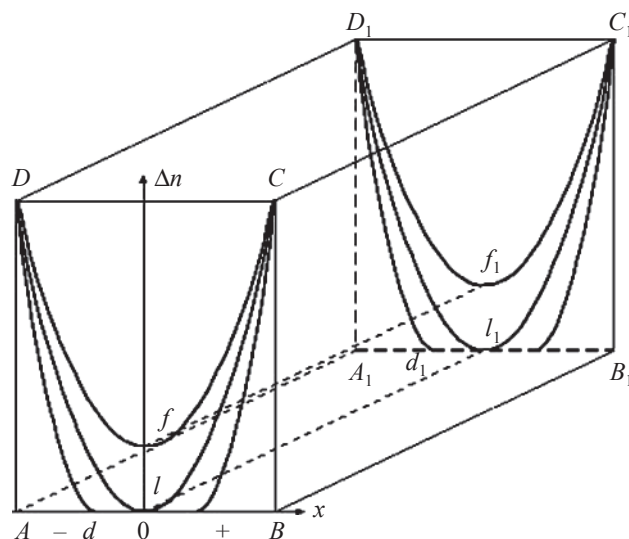


Рис. 3. Схематическое изображение распределения перепада показателя преломления в плоских рассеивающих градиентных элементах.

снижается, а вблизи незатронутого ионным обменом слоя – в области высоких Δn – снова начинает повышаться. Форма зависимости, изображенная на рис. 5 для плоских рассеивающих ГЭ, сходна с распределением перепада ПП в осесимметричных цилиндрических фокусирующих ГЭ из-за наличия в приповерхностном слое отклонений распределения в виде “хвостов”. Происхождение их объяснено в [10]. Результаты настоящей работы подтверждают общую природу отклонений от параболической формы распределений ПП в ГЭ любого вида. Причина их состоит в том, что распределение ПП в ГЭ, полученных ионным обменом, выражается не параболической, а четной функцией, симметричной относительно оси градиента. Эта функция имеет для фокусирующих ГЭ максимум Δn на оси и два локальных минимума в приповерхностных зонах [11]. Для рассеивающих ГЭ на оси располагается минимум, а в приповерхностных зонах – два максимума. Приближение распределения ПП к

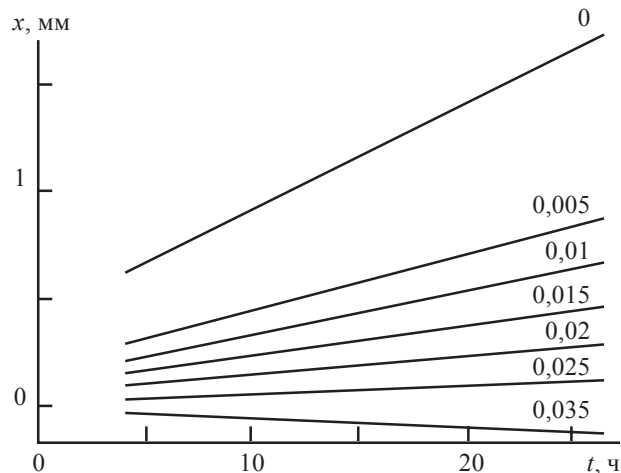


Рис. 4. Линейное продвижение фронта равных перепадов показателя преломления в направлении диффузии.

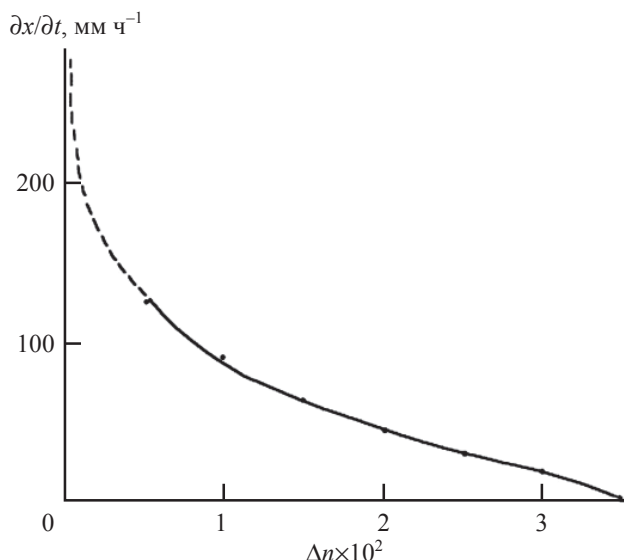


Рис. 5. Скорость продвижения фронта равных значений перепадов показателя преломления.

параболической форме осуществляется с помощью дополнительного отжига в отсутствие солевого расплава. Теоретические представления о дополнительном отжиге в настоящее время отсутствуют, но полученные эмпирическим путем распределения (1) и (2) удовлетворяют предъявленным требованиям. В заключение отметим, что существующие способы расчета оптических систем, включающих ГЭ, основаны на определении траекторий лучей в среде с параболическим распределением ПП. Это обстоятельство приводит к сложностям при изготовлении градиентных элементов. В перспективе было бы желательно развить вычислительные методы для градиентных сред с распределениями ПП, отклоняющимися от параболического.

Заключение

Для использования в оптических системах, управляющих излучением полупроводниковых лазеров, разработан способ получения плоской рассеивающей градиентной линзы с параболическим распределением ПП с помощью ионного обмена многокомпонентного германатного стекла, содержащего оксид натрия и сваренного в промышленных условиях. Ионнообменная обработка проводилась в солевом расплаве из эвтектической смеси хлорида и сульфата лития при 570 °С. Получены градиентные линзы со значением перепада ПП, равным 0,0382, и отклонением от параболического распределения в обеих половинах линзы, не превышающим 2%. Исследование скорости продвижения фронта плоскостей с различными значениями перепадов ПП показало, что при ионном обмене размягченного стекла в расплавах смеси солей получают значительные отклонения от параболического распределения, имеющие такое же происхож-

дение, как и при синтезе цилиндрических градиентных линз. Устранение отклонений достигается отжигом в отсутствие солевого расплава.

Авторы выражают глубокую благодарность М.Н. Полянскому за содействие в интерферометрических исследованиях и В.И. Молеву за организацию и проведение промышленных варок стекла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яхкин А.К., Мясникова Е.А., Поляков А.В., Митькин В.М. Изменение показателя преломления при ионообменном взаимодействии расплавов щелочно-вольфраматовеллуритных стекол // Физ. и хим. стекла. 1990. Т. 16. № 1. С. 152–155.
2. Яхкин А.К., Мясникова Е.А., Поляков А.В., Алаев В.Я. Процесс ионного обмена лития и калия между между расплавами щелочно-вольфраматовеллуритных стекол // Физ. и хим. стекла. 1990. Т. 19. № 2. С. 224–227.
3. Яхкин А.К., Козманын А.А. Концентрационная зависимость показателя преломления ионообменных градиентных стекол на германатной основе // Физ. и хим. стекла. 1982. Т. 8. № 5. С. 597–602.
4. Козманын А.А., Яхкин А.К. Общие закономерности формирования профиля показателя преломления градиентных стекол на силикатной и германатной основе и влияние релаксации структуры стекла // Стеклообразное состояние. Труды VII Всесоюзного совещания. Л.: Наука, 1983. С. 122–123.
5. Яхкин А.К., Козманын А.А., Овчаренко Н.В. Релаксационные процессы в градиентных стеклах, полученных ионным обменом // Тр. ГОИ. 1985. Т. 58. В. 192. Кн. 2. С. 173–181.
6. Яхкин А.К., Овчаренко Н.В., Алаев В.Я., Погодаев А.К. Коэффициенты взаимодействия лития и натрия в литиевоалюмогерманатных стеклах // Физ. и хим. стекла. 1979. Т. 5. № 2. С. 202–207.
7. Яхкин А.К., Овчаренко Н.В., Татаринцев Б.В., Козманын А.А., Алаев В.Я. Ионообменное взаимодействие германатного стекла с расплавленными щелочными нитратами и градиенты показателя преломления стекол // Физ. и хим. стекла. 1980. Т. 6. № 6. С. 720–725.
8. Поляков А.В. Оптические и физико-химические свойства щелочно-германатного стекла для ионного обмена // Физ. и хим. стекла. 1990. Т. 16. № 5. С. 491–506.
9. Жабров В.А., Исаков А.И., Шахматкин Б.А., Шапкина Г.А. Процессы многокомпонентной диффузии при взаимодействии натриевоборосиликатных расплавов // Физ. и хим. стекла. 1988. Т. 14. № 4. С. 582–588.
10. Яхкин А.К. Закономерности, определяющие создание градиентных элементов из стекол методом ионного обмена // Физ. и хим. стекла. 2004. Т. 30. № 4. С. 377–390.
11. Яхкин А.К., Могилева Л.М. Развитие теоретических представлений об ионообменном синтезе градиентных фокусирующих линз из стекол // Физ. и хим. стекла. 2005. Т. 31. № 5.