

## ДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛЯРИЗАЦИИ СТЕКОЛ

© 2016 г. А. Н. Каменский, студент; М. Ю. Липовская, канд. физ.-мат. наук

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург

E-mail: lipovskaia@mail.ru

Проведено исследование дифракции света на периодической структуре, сформированной в стекле при термической поляризации с помощью анодного электрода с периодической (0,8 мкм) рельефной структурой на поверхности. На основе измерений эффективности дифракции в зависимости от времени термического отжига изготовленного образца получена оценка коэффициента диффузии иона гидрония, участвующего в процессе поляризации стекла. Продемонстрирована стабилизация структуры при больших временах отжига, что, вероятно, связано с фазовым распадом поляризованного стекла.

*Ключевые слова:* стекла, термическая поляризация, диффузия, гидроний, дифракционные измерения.

Коды OCIS: 050.1950, 160.2750

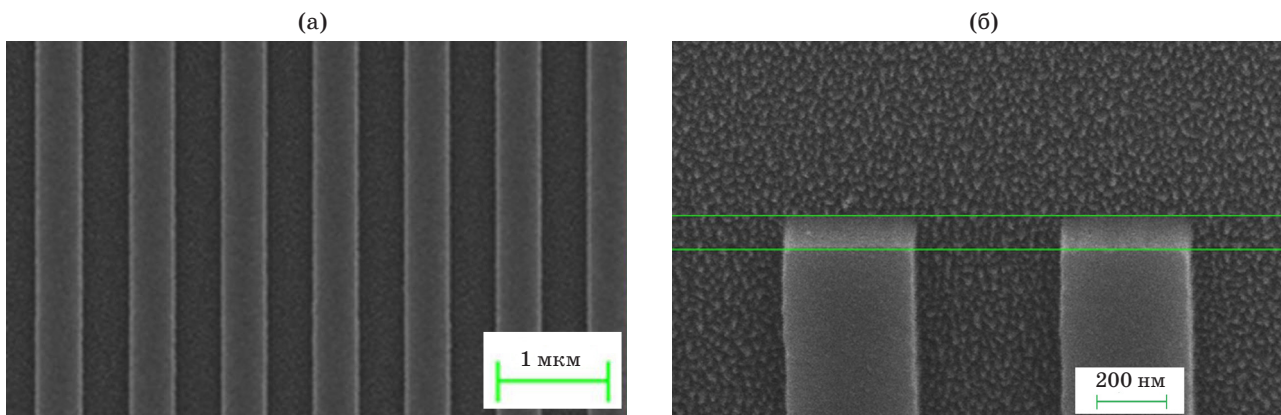
*Поступила в редакцию 11.02.2016*

Приложение постоянного электрического поля к стеклам, нагретым до температуры, достаточной для активации ионной проводимости (термополевая обработка), приводит к формированию в подповерхностном слое стекла объемного заряда и связанного с ним постоянного электрического поля. После охлаждения стекла без снятия с него напряжения электрическое поле остается “замороженным” в стекле, так как движение ионов – переносчиков заряда, ограничено их малой подвижностью и стекло оказывается поляризованным. Наличие “замороженного поля” исключает центральную симметрию исходно изотропного стекла, приводя к появлению в поляризованных стеклах электрооптического эффекта Погкельса и других не свойственных изотропным средам эффектов [1]. Наличие линейного электрооптического эффекта позволяет использовать поляризованные стекла, в том числе в волоконной геометрии, в датчиках электрического поля и электрооптических модуляторах.

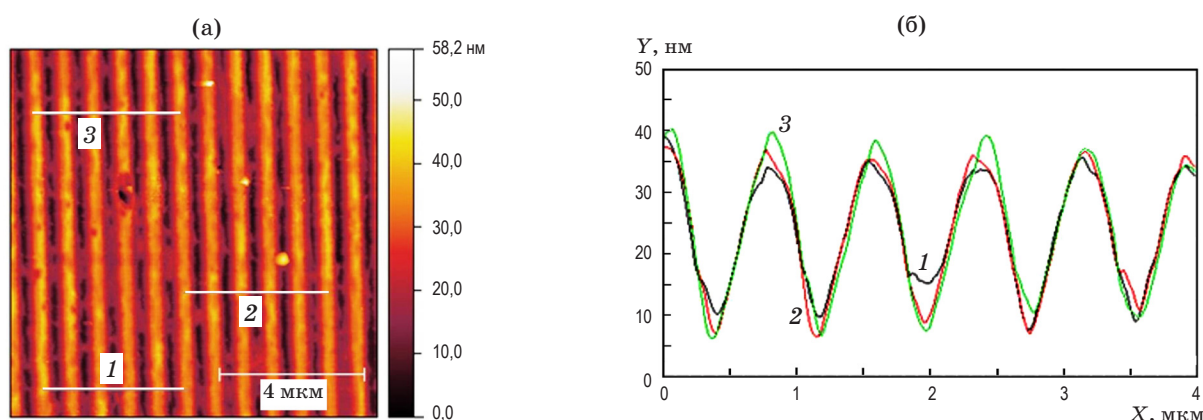
Процессы, протекающие при поляризации многокомпонентных стекол, еще недостаточно изучены, однако в поляризованной области стекла обнаружена значительная концентрация водорода, появляющегося при разложении на анодном электроде атмосферных водяных паров и проникающего в стекло в процессе поляризации. Предполагается [2], что ионы водо-

рода дрейфуют в стеклах в виде иона гидрония,  $H_3O^+$ , подвижность и коэффициент диффузии которого ожидаются на три порядка ниже, чем у содержащихся в стеклах ионов натрия. Однако до настоящего времени эксперименты по исследованию диффузии гидрония не проводились.

В настоящей работе предложена и реализована методика исследования поляризованных стекол, основанная на дифракции лазерного излучения на формируемой в стекле фазовой дифракционной решетке. При поляризации стекла был использован анодный электрод, представляющий собой стеклографитовую пластину с набором параллельных канавок периодом 800 и глубиной 400 нм, изготовленный с помощью электронной литографии и реактивного ионного травления, электронно-микроскопические изображения которого представлены на рис. 1. В результате поляризации, которая проводилась при напряжении 500 В и температурах 200, 250 и 275 °С, области стекла под канавками оказывались менее поляризованными, чем между канавками в соответствии с распределением электрического поля. Таким образом, в области стекла, находящиеся между канавками, проникает большее количество водорода. Поскольку водород вытесняет щелочные элементы [3], отличие поляризуемостей вытесняемых и входящих ионов приводит к изменению по-



**Рис. 1.** Полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа при различных увеличениях (а, б) изображения стеклографитового электрода, имеющего периодическую структуру с периодом 800 нм, сформированную на поверхности стеклографитовой пластины.



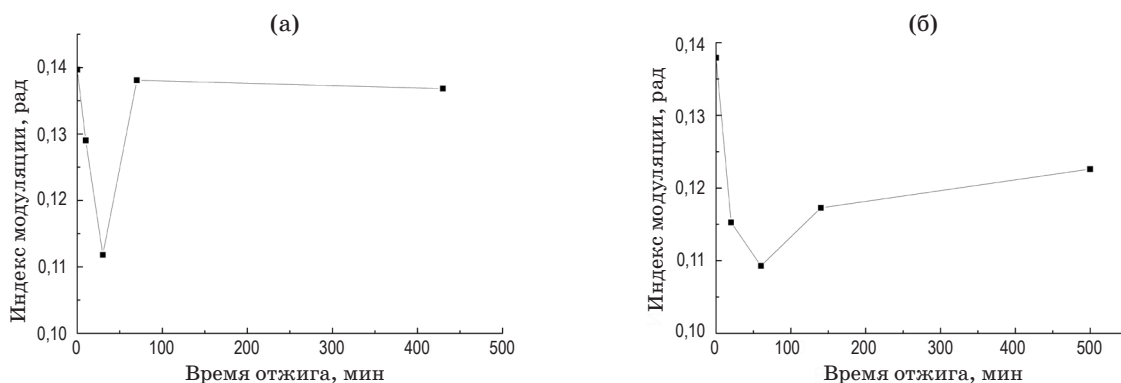
**Рис. 2.** Полученное с помощью атомно-силового микроскопа изображение поверхности стекла, поляризованного с использованием периодического электрода периодом 800 нм (а), и результаты измерений профиля поверхности на ее участках, обозначенных цифрами 1, 2 и 3 (б).

казателя преломления и, соответственно, формированию фазовой дифракционной решетки. Также при поляризации на поверхности стекла формируется рельефная дифракционная решетка высотой в несколько десятков нанометров, что связано с релаксацией объема стекла при изменении состава (см. рис. 2). В ходе работы были измерены эффективности дифракции проходящего и отраженного излучения гелий-неонового лазера в первом порядке (порядка 0,1%) на этих комбинированных решетках, что позволило выделить индекс фазовой модуляции, связанной только с изменением показателя преломления, т.е. объемный вклад в дифракцию. Термообработка такой структуры должна приводить к “заплыванию” решетки за счет диффузии гидрония и релаксации рельефа и, соответственно, к падению эффективности дифракции. Изготовленные структуры были отожжены

в воздушной атмосфере при тех же температурах, при которых проводилась поляризация – 200, 250 и 275 °С. Анализ зависимости индекса фазовой модуляции, связанного с “объемным” эффектом, показал, что на начальном этапе он уменьшается при увеличении длительности отжига (рис. 3). Обработка этих данных в соответствии с предсказанной зависимостью индекса фазовой модуляции  $\varphi$  от времени  $t$  [4]

$$\varphi(t) / \varphi(0) \sim \exp(-K^2 Dt),$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $K = 2\pi/\Lambda$ ,  $\Lambda$  – период дифракционной решетки, позволила оценить коэффициент диффузии гидрония, который составил  $9 \times 10^{-6}$  мкм<sup>2</sup>/с при температуре 275 °С. Полученное значение более, чем на 3 порядка превышает характерные значения коэффициентов диффузии натрия и серебра при тех же температурах [3, 5], что качественно соответствует



**Рис. 3.** Индексы фазовой модуляции, определяемые изменением показателя преломления в объеме стекла, в зависимости от времени дополнительного отжига при температурах 275 (а) и 200 °С (б).

оценкам, приведенным в работах [3, 6] и, в отличие от этих оценок, получено на основании прямых измерений. В результате измерений коэффициента диффузии гидрония в структурах, отожженных при температуре 200 °С, получено значение  $5 \times 10^{-6}$  мкм<sup>2</sup>/с. Существенно, что ввиду малого коэффициента диффузии использование решетки именно субмикронного периода сделало измерения возможными. Сравнение значений коэффициентов диффузии при 275 и 200 °С, которые отличаются лишь вдвое, свидетельствует о высокой энергии активации диффузии гидрония, существенно превышающей энергию активации диффузии ионов серебра [5].

При увеличении времени отжига наблюдалось увеличение в проходящем свете общей дифракционной эффективности с последующим ее выходом на постоянный уровень (рис. 3), в то время как высота измеренного рельефа поверхности оставалась практически неизменной. Поскольку

в отсутствие поляризующего электрического поля приток каких-либо веществ из атмосферы отсутствует, единственной причиной могут быть структурные изменения, происходящие в стекле при термообработке. Возможно, это связано с эффектом фазового распада поляризованных стекол, зарегистрированным авторами работы [7], которыми были обнаружены формирование колонноподобной структуры вблизи анодной поверхности стекла и потеря рентгеноаморфности этой области при вторичной термообработке. После распада образующаяся двухфазная система остается стабильной и эффективность дифракции не изменяется.

Таким образом, получена оценка коэффициента диффузии гидрония при температурах 275 и 200 °С, и при этих температурах продемонстрирована стабилизация поляризованных стекол при длительностях дополнительной термообработки свыше двух часов.

\* \* \* \* \*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kazansky P.G., Russell P.St. J., Dong L., Pannell C.N. Pockels effect in thermally poled silica optical fibres // *Electron. Lett.* 1995. V. 31. № 1. P. 62–63.
2. Doremus R.H. Mechanism of electrical polarization of silica glass // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87. № 23. P. 232904.
3. Lepienski C.M., Giacometti J.A., Leal Ferreira G.F. Electric field distribution and near-surface modifications in soda-lime glass submitted to a dc potential // *J. Non-Crystalline Solids.* 1993. V. 159. P. 204–212.
4. Lipovskii A.A., Arvidsson G. Application of gradient index gratings to evaluation of diffusion parameters for waveguide fabrication // *J. Opt. Commun.* 1987. V. 8. № 1. P. 12–17.
5. Журихина В.В., Петров М.И., Соколов К.С., Шустова О.В. Ионнообменные характеристики натриево-кальциево-силикатного стекла: определение по модовым спектрам // *ЖТФ.* 2010. Т. 80. № 10. С. 58–63.
6. Doremus R.H., Babinec A., D'Angelo K., Doody M., Lanford W.A., Burman C. Electrolysis of soda-lime silicate glass in water // *J. Am. Ceram. Soc.* 1984. V. 67. № 7. P. 476–479.
7. An H., Fleming S. Second-order optical nonlinearity and accompanying near-surface structural modifications in thermally poled soda-lime silicate glasses // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2006. V. 23. № 11. P. 2303–2309.