

СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, СОЗДАНЫХ ПРИ СОВМЕСТНОМ ДЕЙСТВИИ КОРОТКОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И ИОНООБМЕННОЙ ДИФФУЗИИ

Описаны возможности фотокристаллизационного диффузионного метода, модифицированного использованием низкотемпературного ионного обмена, для создания поверхностных слоев, обогащенных ионами серебра. Показано, что введение серебра из равновесных расплавов, содержащих 0,0002–0,01 мол.% $AgNO_3$, с последующими экспонированием в поле коротковолнового излучения и термообработкой способствует формированию закристаллизованных слоев заданной толщины и конфигурации. Введение ионов серебра из равновесных расплавов, содержащих до 10 мол.% $AgNO_3$, приводит к созданию слоев, содержащих высокую концентрацию коллоидов металла. Изучены электрические свойства полученного композиционного материала, обнаружено, что он обладает электретными свойствами.

С появлением фотокристаллизационного диффузионного метода [1], использующего изменение мольного объема в процессе ионного обмена в сочетании с воздействием коротковолнового излучения, становится возможным разработка микролинз, микролинзовых растров, а также элементов интегральных оптических схем в едином технологическом процессе, что не представлялось возможным ранее [2, 3].

Суть метода заключается в следующем [1, 4]. Пластину из фоточувствительного стекла подвергают экспонированию в поле коротковолнового излучения через фотошаблон. Фотошаблон представляет собой подложку из кварцевого стекла, на которую нанесен непрозрачный рисунок. Затем пластину подвергают тепловой обработке, во время которой происходит кристаллизация проэкспонированных областей стекла. После кристаллизации пластину полируют и

подвергают ионообменной обработке при температуре, выше температуры стеклования в расплавах солей, содержащих ионы большего или меньшего радиуса, чем изначально присутствующие в стекле. В результате этого за счет изменения мольного объема стекла и вследствие того, что диффузия сквозь кристаллический слой не идет, незакристаллизованные области стекла выдавливаются над поверхностью или прогибаются внутрь объема стекла, образуя выпуклые или вогнутые микролинзы. Кроме того, разработанная методика в сочетании с высокотемпературным ионным обменом может быть использована для создания волноводов оптических интегральных схем. В этом случае она выполняет вспомогательную функцию по предварительному нанесению противодиффузионных масок на поверхность стекла.

В последнем случае недостатком данного способа является невозможность получения кристаллического слоя заданной конфигурации и глубины, так как фоточувствительные добавки, в частности, ионы серебра, введенные при синтезе в качестве будущих зародышеобразователей, однородно распределенные по всему объему, не могут обеспечить резкую внутреннюю границу кристаллического слоя со стороны объема. Кроме того, активирующее излучение сильно поглощается в приповерхностных областях и, следовательно, плотность получающихся кристаллических слоев не одинакова и спадает от поверхности в глубь образца. В то же время возможность введения больших концентраций фоточувствительных добавок ограничена, с одной стороны, низкой растворимостью серебра в расплаве в процессе синтеза, с другой стороны, значительным расходом дорогостоящего материала.

Целью настоящей работы является изучение возможностей метода ионообменной диффузии из расплавов солей, содержащих серебро, для создания ионообменных слоев на поверхности щелочноалюмосиликатных стекол, пригодных для использования в качестве кристаллических противодиффузионных масок заданной конфигурации и глубины, а также фотоситаллов, содержащих высокие концентрации коллоидов металла.

Методика

В основе использованной методики лежит ФКД — метод, разработанный в работах [1,4]. Объектами исследования являлись стекла литиевоалюмосиликатной системы, отличающиеся щелочным составом, содержание остальных компонентов было одинаковым и соответствовало (мол.%): SiO_2 — 71,72; R_2O — 24,36; Al_2O_3 — 2,98; ZnO — 0,79; CeO_2 — 0,03; Sb_2O_3 — 0,06. Щелочной состав R_2O стекла 1 составлял (мол.%): Li_2O — 19,82; Na_2O — 1,07; K_2O — 3,47; стекла 2 — Li_2O — 12,18; Na_2O — 12,18. Согласно данным работ [1,5], добавление при синтезе 0,05 мол.% Ag способствует кристаллизации стекла 1 в результате воздействия коротковолнового излучения и термообработки. В то же время стекло 2, содержащее такое же количество серебра, остается прозрачным в результате указанных воздействий. Как показали данные рентгенофазового анализа, а также согласно данным работы [6], основными фазами, которые выпадают при гетерогенной кристаллизации фоточувствительных стекол, являются метасиликат лития и дисиликат лития. По-видимому, недостаток оксида лития в

стекле состава 2 предотвращает кристаллизацию стекла. Исходные стекла синтезировались в кварцевых тиглях в печи с силитовыми нагревателями при температуре 1550 °С в нейтральных условиях.

С целью введения серебра в приповерхностные слои проводилась ионообменная обработка полированных образцов в расплавах смеси нитратов натрия и лития, содержащих 0,0002–10 мол.% AgNO_3 как при температуре 350 °С, то есть ниже T_g (для стекла 1 $T_g = 440$ °С, для стекла 2 $T_g = 430$ °С), так и при температуре выше T_g — 450 °С. Высокотемпературный ионный обмен проводился в расплаве KNO_3 при температуре 535 °С. После обработки образцы охлаждали на воздухе. Распределение показателя преломления измеряли методом интерферометрии поперечного среза с помощью микроинтерферометра Маха—Цендера (длина волны $\lambda = 0,6328$ мкм).

Образцы с созданными таким образом поверхностными слоями затем подвергали экспонированию в поле коротковолнового излучения через фотошаблон. В качестве источников коротковолнового излучения использовались ртутная лампа (ПРК-4), а также лазер, работающий на азоте, с длиной волны излучения 337 нм (ЛГИ-21). Лазерный источник оказался наиболее эффективным. Его достоинствами являются большая глубина проникновения излучения в глубь образца по сравнению с ртутной лампой, а также возможность управления плотностью пучка излучения за счет применения коллиматора.

Термообработку проводили в муфельной печи, для чего ионообменные и проэкспонированные образцы помещали при комнатной температуре в печь и нагревали по отработанному в работе [1] режиму, выдерживая при температуре $T = 600$ °С в течение одного часа. Предполагалось, что это приведет к кристаллизации проэкспонированных областей. При этом неэкспонированные области должны оставаться прозрачными.

Исследование электрических свойств проводилось на образцах стекла состава 1, подвергнутых ионообменной, фото- и термообработке. Все образцы имели размеры $15 \times 15 \times 1$ мм³. Измерения проводили в вакууме при давлении $\sim 10^{-2}$ мм. рт. ст. На образцы наносили аквадаговые электроды. Ток через образцы измеряли с помощью измерителя малых токов ИМТ-0,5.

Экспериментальные результаты и их обсуждение*

Создание поверхностных закристаллизованных слоев с помощью ионообменной обработки в расплавах с низкой концентрацией серебра

С целью создания повышенной концентрации серебра в поверхностном слое был использован метод ионообменной диффузии: серебро вводилось в исследуемое стекло из расплавов солей щелочных металлов при температуре ниже T_g ($T = 350$ °С). Так как наряду с диффузией ионов серебра обязательно присутствует и диффузия других щелочных ионов, находящихся в расплаве, то представлялось необходимым подобрать такой состав расплава солей, который

* Авторы выражают благодарность Н. Т. Сударю за обсуждение результатов.

бы не маскировал диффузию ионов серебра, то есть расплав, диффузионная обработка в котором не приводит к заметному изменению показателя преломления. Такой расплав был назван равновесным [7]. Введение в такой расплав фоточувствительной добавки, например AgNO_3 , приводит к тому, что равновесный перепад показателя преломления становится отличным от нуля. Тогда наблюдаемое изменение показателя преломления может быть однозначно связано с диффузией ионов серебра. Составы расплавов для указанных стекол, отвечающие указанным выше требованиям, были найдены из зависимостей достигаемого в исследованных стеклах перепада показателя преломления от соотношения щелочных катионов в расплавах после ионообменной обработки в них в течение одного часа. (Это подтверждается данными рис. 1, приведенными также в работе [8].) Можно считать, что для стекла 1 равновесным является расплав 10 LiNO_3 90 NaNO_3 ; для стекла 2 — 2 LiNO_3 98 NaNO_3 . С целью создания поверхностных слоев, обогащенных ионами серебра, образцы стекол составов 1 и 2 погружали в соответствующие равновесные расплавы, содержащие серебро в количестве 0,0002 — 0,3 мол.%, и проводили ионный обмен в течение четырех часов. Выбор нижней концентрационной границы (по серебру) определяется требуемой толщиной и проницаемостью диффузионного слоя. Содержание серебра, соответствующее верхней границе концентрационного интервала, может оказывать влияние на характер ионообменной диффузии при проведении последующих высокотемпературных ионообменных обработок стекла с созданной противодиффузионной маской.

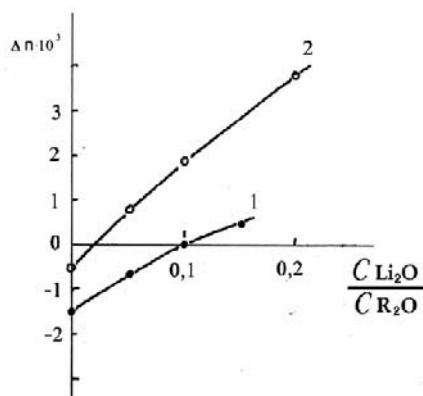


Рис. 1. Зависимости перепада показателя преломления для стекол составов 1 (кривая 1); 2 (кривая 2) от соотношения щелочных ионов в расплавах солей. $T = 350^\circ\text{C}$, длительность — 1 час

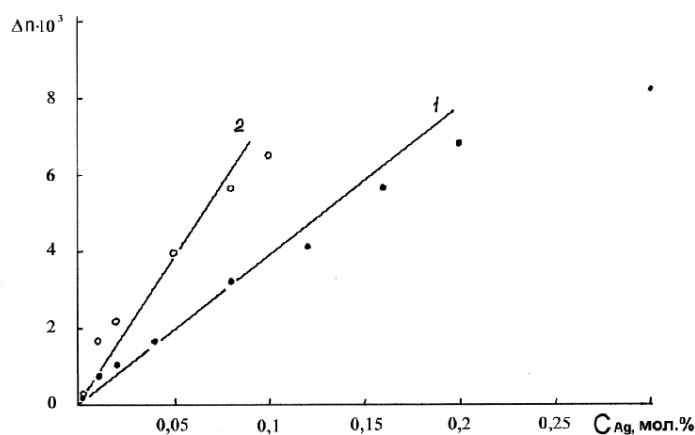


Рис. 2. Зависимости перепада показателя преломления для стекол составов 1 (кривая 1) и 2 (кривая 2) от концентрации AgNO_3 в соответствующих равновесных расплавах. Температура обработки — 350°C , длительность обработки — 4 часа

Представляло интерес оценить влияние величины концентрации серебра в равновесном расплаве на изменение показателя преломления при проведении низкотемпературной ионообменной диффузии. Показанная на рис. 2 зависи-

мость максимального изменения показателя преломления (перепада показателя преломления) от концентрации серебра в равновесном расплаве для стекол обоих составов близка к линейной преимущественно в области малых концентраций.

Оценка эффективного коэффициента диффузии серебра проводилась по известной формуле $D \sim l^2/4t$. Исходя из предположения о соответствии профиля изменения показателя преломления концентрационному профилю, глубину диффузии оценивали с помощью интерферометрии поперечного среза. (Интерферометр Маха—Цендера, толщина срезов 0,20–0,35 мм.) Для стекла состава 1 проведенная оценка дает величину коэффициента диффузии $\sim 3 \cdot 10^{-10}$ см²/с, для стекла состава 2: $\sim 6 \cdot 10^{-10}$ см²/с. Более высокое значение эффективного коэффициента диффузии серебра для стекла состава 2 объясняется, по-видимому, более высокой концентрацией Na₂O в стекле.

Если предположить, что изменение показателя преломления следует за изменением концентрации вошедшего серебра, в результате обмена $\text{Ag}^+_{\text{расплав}} \leftrightarrow \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+_{\text{стекло}}$, то можно провести оценки величины концентрации серебра в ионообменном слое. С этой целью для образца стекла состава 1, подвергнутого ионообменной обработке в равновесном расплаве, содержащем 0,3 мол.% AgNO₃, при T=350 °C в течение четырех часов, определяли количество вошедшего серебра с использованием метода послойного стравливания в плавиковой кислоте, оказалось, что содержание серебра в слое толщиной 45,5 мкм (то есть на глубине диффузии) составило примерно 1,51 масс. %.

После обработки в равновесных расплавах образцы состава 1 экспонировали в поле ультрафиолетового излучения через фотошаблон и отжигали при температуре 600 °C в течение одного часа, что приводило к созданию закристаллизованных в соответствии с геометрией фотошаблона поверхностных слоев для всех значений концентраций серебра в расплаве (минимальная концентрация $\sim 0,00005$ мол. %). Участки поверхности, защищенные непрозрачным рисунком фотомаски при экспонировании, оставались прозрачными. Следует отметить, что поверхностные слои образца состава 2 после фото- и термообработки оставались прозрачными, приобретая цвет.

Представляло интерес уточнить эффект, оказываемый термообработкой, на параметры профиля показателя преломления. Образец, подвергнутый ионообменной обработке в равновесном расплаве, содержащем 0,16 мол.% AgNO₃, и последующему экспонированию в поле излучения азотного лазера в течение одного часа, выдерживался при фиксированной температуре в течение 1 часа, после чего измеряли перепад показателя преломления (Δn) и эффективную глубину диффузии ($l_{\text{эфф}}$). На рис. 3 представлены зависимости указанных параметров от температуры обработки. Из рис. 3 видно, что с увеличением температуры выдержки эффективная глубина диффузии растет и величина перепада показателя преломления уменьшается. Увеличение глубины диффузионного слоя связано, очевидно, с диффузией ионов серебра в глубь образца. Уменьшение перепада показателя преломления с увеличением температуры обработки, по-видимому, также связано с диффузией серебра в глубь образца, хотя нельзя отвергать возможность испарения его с поверхности, о чем свидетельствуют данные работы [9].

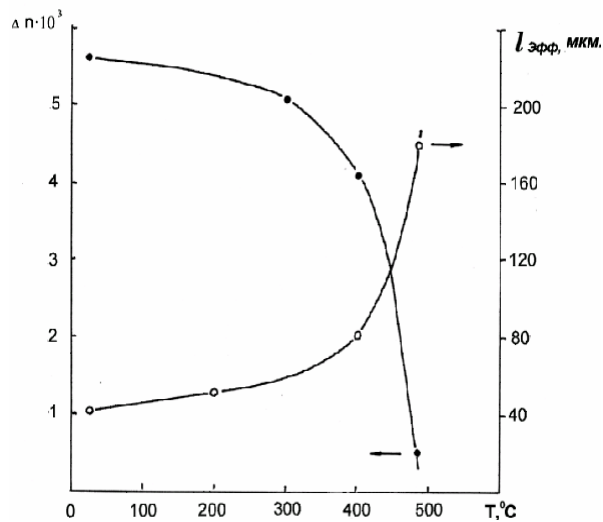


Рис. 3. Зависимости перепада показателя преломления и эффективной глубины диффузии в стекле 1 после ионообменной обработки в равновесном расплаве, содержащем 16 мол.% AgNO_3 , в течение 4 часов, от температуры обработки. Длительность экспонирования излучением лазера ЛГИ-21 — 1 час. Длительность выдержки при каждой температуре — 1 час. Метод интерферометрии поперечного среза. Интерферометр Маха—Цендера. Толщина срезов — 0,3–0,4 мм

ных металлов с большой силой поля, в частности ионами Ca^{2+} [10]. В связи с этим можно ожидать, что выделение смешанного оксида серебра на поверхности образца также может привести к блокировке диффузии ионов K^+ . По-видимому, та же причина может служить объяснением отклонения зависимости перепада показателя преломления от концентрации серебра в равновесном расплаве от линейной зависимости при значительных концентрациях серебра (см. рис. 2). С целью изучения возможности проведения последующих стадий ионного обмена при температуре, выше T_g , в данное стекло через прозрачные незакристаллизованные участки представлялось необходимым понизить концентрацию серебра в расплаве и, следовательно, в поверхностном слое, в связи с чем были выбраны два режима двухстадийной обработки, указанные в табл. 1.

Для проведения обработок по указанным режимам было изготовлено по два образца, один из которых подвергался ионному обмену в равновесном расплаве, термообработке и высокотемпературному ионному обмену. Регистрируемое распределение показателя преломления должно было отражать профиль показателя преломления под поверхностью, не защищенной кристаллическим слоем (образцы 2, 4). Другой образец являлся образцом сравнения: он обрабатывался только на второй стадии высокотемпературного ионного обмена (образцы 1, 3). Распределение показателя преломления в этом случае представляло собой ожидаемое в отсутствие первой стадии ионного обмена.

Поскольку представляло интерес дальнейшее использование объема стеклянной подложки для получения волноводных структур с помощью высокотемпературного ионного обмена, необходимо было изучить влияние сформированных на стадии низкотемпературного ионного обмена ионообменных слоев на характер ионообменных процессов при проведении второй стадии при температуре, выше T_g . Предварительные эксперименты показали, что в том случае, если образец предварительно был обработан в равновесном расплаве, содержащем 0,16 мол.% AgNO_3 , последующая обработка в расплаве KNO_3 в течение восьми часов при температуре 500 °C не приводила к заметному изменению полученного на первой стадии показателя преломления. В то же время хорошо известно, что возникает блокировка диффузии ионов щелочных металлов катионами двухвалент-

**Режимы обработок образцов стекла состава 1 для изучения роли серебра
в формировании профиля показателя преломления
при двухстадийном ионном обмене**

Номер образца	1-я стадия ионного обмена, T=350 °C		Термообработка, T=600 °C	2-я стадия ионного обмена, T=535 °C	
	Содержание AgNO ₃ , мол. %	Длительность, ч	Длительность, ч	Расплав	Длительность, ч
1	—	—	1	KNO ₃	8
2	0,002	4	1	KNO ₃	8
3	—	—	1	KNO ₃	12
4	0,01	4	1	KNO ₃	12

На рис. 4 показано распределение показателя преломления в образцах состава 1, обработанных в соответствии с режимами, указанными в табл. 1. Кривые 1 и 2 отражают ожидаемое распределение показателя преломления, получаемое при проведении только стадии высокотемпературного обмена в расплаве KNO₃. Сравнение распределений показателей преломления двух образцов каждой пары, объединенных прохождением одной и той же второй стадии ионного обмена, соответственно кривых 1 и 2, а также 3 и 4, позволяет сделать следующие выводы. Из рис. 4 видно, что присутствие серебра в приповерхностном слое (кривые 2 и 4) не предотвращает диффузию щелочных ионов в глубь стекла, а лишь снижает глубину диффузии и величину перепада показателя преломления у поверхности. Можно ожидать, что на 1-й стадии ионообменной обработки имеет место обмен $Ag^+_{\text{расплав}} \leftrightarrow Li^+, Na^+, K^+_{\text{стекло}}$, $Na^+_{\text{расплав}} \leftrightarrow Li^+_{\text{стекло}}$, последующая термообработка способствует процессу диффузии ионов серебра и натрия в глубь образца, увеличивая глубину диффузионного слоя.

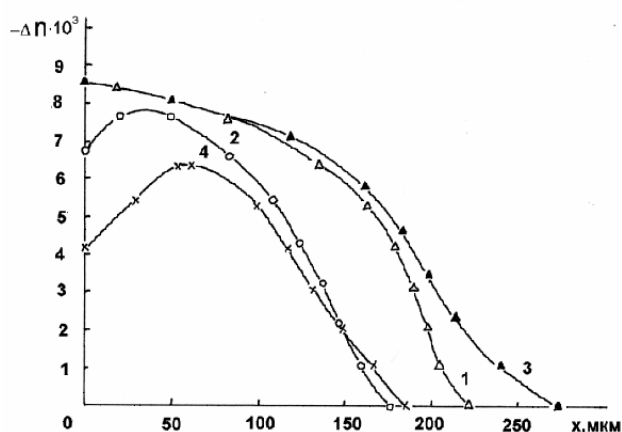


Рис. 4. Распределение показателя преломления в образцах стекла состава 1, обработанных согласно режимам табл. 1. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1. Метод интерферометрии поперечного среза. Интерферометр Маха—Цендера. Толщина срезов — 0,5–0,6 мм

На 2-й стадии ионообменной обработки, по-видимому, протекает не только ионный обмен $K^+_{\text{расплав}} \leftrightarrow Na^+, Li^+_{\text{стекло}}$, но и обмен $K^+_{\text{расплав}} \leftrightarrow Ag^+_{\text{стекло}}$, что и приводит к заглаблению профиля показателя преломления (рис. 4). Следовательно, содержание серебра в равновесном расплаве может значительным образом влиять на ожидаемый характер распределения показателя преломления. В целом поверхностные закристаллизованные слои заданной конфигурации могут быть использованы в качестве фотомаски для объема стеклянной подложки.

В связи с тем, что поверхностные закристаллизованные слои не имеют четкой внутренней границы со стороны объема в связи с диффузией серебра во время термообработки (см. рис. 3), представлялось необходимым исследовать возможность создания тонких слоев заданной толщины. Это было реализовано в работе [5] — на основе стекла состава 2 путем использования вместо одной стадии низкотемпературного ионного обмена (стадия I), двух стадий ионного обмена (Ia и Ib) в расплавах Ia — $30\text{LiNO}_3\text{70NaNO}_3$, Ib — $2\text{LiNO}_3\text{98NaNO}_3\text{0,1AgNO}_3$. Обработка проводилась при температуре $360\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 60–90 минут. Цель проведения стадии ионного обмена Ia состояла во введении в приповерхностный слой ионов лития, недостаток которых, по видимому, являлся упомянутой выше причиной неспособности данного стекла к фотокристаллизации в результате фото- и термообработок. Выбор состава расплава был обусловлен данными рис. 1, которые позволяют ожидать протекание преимущественно ионного обмена типа $\text{Li}^+_{\text{расплав}} \leftrightarrow \text{Na}^+_{\text{стекло}}$. Толщина данного диффузионного слоя контролировалась временем обработки в расплаве. На стадии ионного обмена Ib образец помещался в расплав, являющийся равновесным по отношению к исходному составу и содержащий серебро. Предполагая, что процесс взаимодиффузии $\text{Ag}^+_{\text{расплав}} \leftrightarrow \text{Na}^+_{\text{стекло}}$ является доминирующим, проводили обработку на данной стадии, варьируя длительность. При выборе длительности обработки на второй стадии руководствовались необходимостью достичь величины глубины диффузии, превышающей таковую на стадии Ia.

В случае стекла состава 1 также удалось достичь реализации тонкого поверхностного слоя при двухстадийной обработке в расплавах: Ia — NaNO_3 ; Ib — $10\text{LiNO}_3\text{90NaNO}_3\text{0,1AgNO}_3$. Если предположить, что доминирующим процессом на стадии Ia является обмен $\text{Na}^+_{\text{расплав}} \leftrightarrow \text{Li}^+_{\text{стекло}}$, то приповерхностный слой оказывается обогащенным по сравнению с объемом ионами натрия и не исключено, что он может обладать повышенным по сравнению с объемом значением эффективного коэффициента диффузии серебра. Обработка на стадии Ib обеспечивала введение в уже ионообмененный слой ионов Ag^+ для проведения его последующей фотокристаллизации. После проведения двух описанных выше стадий ионного обмена для стекол 1 и 2 осуществлялось экспонирование в поле УФ излучения и термообработка, что позволило реализовать закристаллизованные слои толщиной 300–500 мкм с резкой внутренней границей.

Таким образом, реализованные в результате предложенных методик поверхностные слои заданной толщины, обеспечивающие хорошие механические свойства поверхности, создают возможность использования объема стеклянной подложки для формирования на ее основе микролинз, волноводов и градиентных элементов методом высокотемпературного ионного обмена.

Электрические свойства композиционных материалов на основе высококонцентрированных фотоситаллов

В связи с уникальной возможностью, которую предоставляет ионный обмен по созданию слоев с высокой локальной концентрацией серебра, представляло интерес создать и исследовать материалы на основе методик, описанных

выше, применительно к стеклу состава 1. В работе [11] были разработаны режимы обработки для стекла состава 1, представленные в табл. 2.

Таблица 2

Условия приготовления образцов для измерения электрических свойств

Номер образца	Параметры ионообменной обработки		Условие экспонирования в поле УФ, t, ч	Температура термообработки, T, °C
	T, °C	t, ч		
1	450	36	—	—
2	350	50	—	—
3	350	50	2 (с двух сторон образца)	450

Высокая концентрация коллоидов серебра достигалась путем проведения длительной ионообменной обработки в расплаве, который, строго говоря, уже нельзя назвать равновесным вследствие высокой концентрации фоточувствительной добавки 9 мол.% LiNO₃ 81 мол.% NaNO₃ 10 мол.% AgNO₃ при температуре как ниже температуры стеклования (T = 350 °C), так и незначительно превышающей T_g (T = 450 °C). Выбор верхней температурной границы (T = 450 °C) был обусловлен тем обстоятельством, что, согласно работе [12], образование коллоидов становится заметным, начиная с температуры 450 °C. Следовательно, можно ожидать формирование коллоидов в образце № 1 без дополнительных обработок, что согласуется с данными работы [13] о формировании металлических «наночастиц», характеризующихся широким распределением по размерам, в силикатных стеклах в результате ионного обмена Ag⁺_{расплав} ↔ Na⁺_{стекло} и последующей термообработки при температуре, близкой к T_g. Для образца, прошедшего низкотемпературный ионный обмен, было осуществлено экспонирование в поле коротковолнового излучения ртутной лампы с последующей термообработкой. Можно было ожидать, что указанная обработка способствует интенсивному формированию коллоидов серебра в концентрации, значительно превышающей первоначальную концентрацию коллоидов, образование которых возможно в процессе длительного ионного обмена [13]. В результате этого в приповерхностных областях всех образцов были сформированы два слоя, отличающиеся цветом (поверхностный — желтый, внутренний — черный) и толщиной. Следует заметить, что общая толщина ситалла (l) во всех образцах подчинялась стандартной зависимости: $l \sim \sqrt{t}$.

Для измерений электрических свойств использовали образцы такой толщины (1 мм), при которой обеспечивалось проведение ионного обмена насквозь. Для всех образцов, включая исходное стекло, был зафиксирован линейный характер вольт-амперной характеристики. Температурные зависимости удельного сопротивления измеряли при напряженности поля E = 5 · 10³ В/м. Оказалось, что сопротивление образцов велико и составляет при T = 50 °C для исходного стекла 9 · 10⁹ Ом⁻¹ · м⁻¹, для образца № 1 — 1,1 · 10⁸ Ом⁻¹ · м⁻¹. Представляет интерес проанализировать высокотемпературный участок (T > 120 °C) температурной зависимости удельного сопротивления, поскольку вкладом по-

верхностной проводимости при указанных температурах можно пренебречь (см. рис. 5). Из рис. 5 видно, что проводимость носит ярко выраженный термоактивационный характер, при этом образец исходного стекла обладает самым высоким удельным сопротивлением. Обращает на себя внимание сходный характер проводимости образцов исходного стекла и № 2, а также образцов № 1 и № 3. Следует отметить, что первые два из упомянутых образцов, составляющие первую пару, характеризуются меньшей энергией активации, чем образцы второй группы. Можно предположить, что большое значение энергии активации в образцах № 1 и № 3 обусловлено тем, что сформированные в них коллоиды затрудняют проводимость, создавая поле, препятствующее движению ионов.

Установлено, что все двухслойные образцы, приготовленные в соответствии с режимами, представленными в табл. 2, обладают электретыми свойствами, а именно: при подключении их к измерителю тока последний регистрировал протекание тока. При нагревании образцов в закороченном состоянии через внутреннее сопротивление

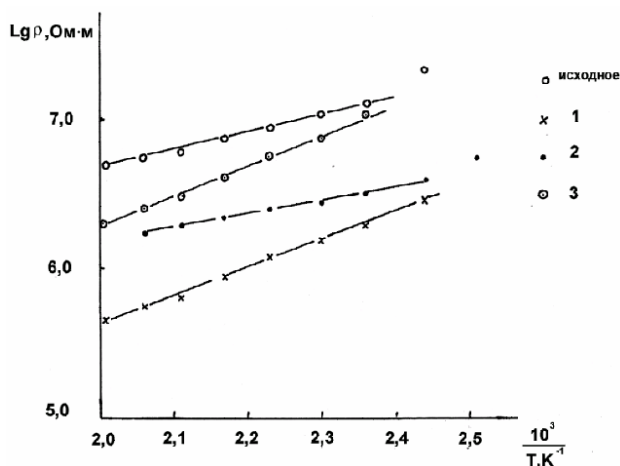


Рис. 5. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов исходного стекла и представленных в табл. 2 в координатах $\lg \rho = f(1/T)$. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2

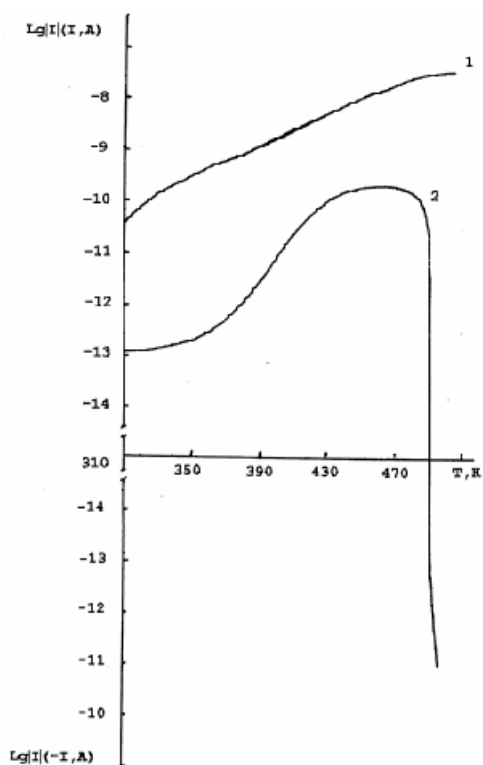


Рис. 6. Температурная зависимость тока через образец № 1 (табл. 2) в закороченном состоянии. Кривые: 1 — необработанный образец № 1, 2 — образец № 1 со сточенными торцами

измерителя тока регистрируемый ток возрастал. Зависимость регистрируемого тока от температуры для образца № 1 показана на рис. 6. Оказалось, что вид зависимости существенно усложняется для образца № 1 после стачивания желтого слоя с его торцов. Во-первых, его сопротивление резко возросло и составило при $T = 50^\circ\text{C}$ $3,9 \cdot 10^{10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, во-вторых, на зависимости, аналогичной показанной на рис. 6, регистрируемый ток менял свою полярность. Необходимо отметить, что в обоих случаях регистрируемый ток оказался нестабильным во времени: так, например, при выдержке образца № 1 при температуре 200°C в

течение двух часов его значение уменьшилось на 60%. Обнаруженное явление требует дальнейшего исследования.

* * *

Итак, в работе продемонстрированы возможности ФКД метода, его прикладного использования в сочетании с низкотемпературной ионообменной диффузией для создания на поверхности и в приповерхностных областях фоточувствительных стекол элементов и устройств интегральной оптики.

Получен новый композиционный материал на основе системы «фотоситалл—коллоид металла», обладающий электрными свойствами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Бочарова Т. В., Ильин В. Д., Каранетян Г. О. Способ изготовления стеклянных микролинзовых растров // Авторское свидетельство № 1446579. 1988. Бюлл. № 47.
2. Findakly T. Glass waveguides by ion exchange: a review // Opt. Engineering. 1985. V. 24. № 2. P. 244–250.
3. Borrelli N. F., Morse D. L., Bellman R. H., Morgan W. L. Photolytic technique for producing microlenses in photosensitive glass // Applied Optics. 1985. V. 24. № 16. P. 2520–2525.
4. Бочарова Т. В., Ильин В. Г., Каранетян Г. О. Новые возможности использования диффузионного изменения мольного объема в оптике // Тезисы докладов VII Всесоюзного симпозиума по оптическим и спектральным свойствам стекол. Ленинград. 16–19 января 1989. Л., 1989. С. 201–202.
5. Бочарова Т. В., Каранетян Г. О. Использование лазерно-ионообменной технологии и поверхностной фотокристаллизации для создания устройств интегральной оптики и оптоэлектроники // Машиностроение и автоматизация производства: Межвузовский сборник. Вып. 14. СПб., 1999. С. 64–68.
6. Бережной А. И. Ситаллы и фотоситаллы. М., 1981.
7. Бочарова Т. В., Каранетян Г. О. Создание диффузионных диэлектрических слоев заданной толщины в фоточувствительных стеклах // Междунар. научно-техн. конференция по физике твердых диэлектриков «Диэлектрики-97» Тезисы докладов 24–27 июня 1997 г. СПб., 1997. С. 203–204.
8. Бочарова Т. В., Каранетян Г. О. Использование совместного действия коротковолнового излучения и ионообменной диффузии для создания новых элементов и устройств на поверхности стекла // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 6. С. 669–679.
9. Шешукова Г. Е., Пермякова Т. В., Моисеев В. В. Ионообменное взаимодействие натриевосиликатных стекол, содержащих полуторные окислы, с расплавами нитратов серебра натрия // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4. № 4. С. 455–459.
10. Лившиц В. Я., Марчук Е. А. Сравнительное исследование изменения показателя преломления при ионообменной взаимодиффузии в щелочносиликатных стеклах, содержащих оксид кальция, стронция, бария и титана // Физика и химия стекла. 1993. Т. 19. № 2. С. 337–342.
11. Бочарова Т. В., Каранетян Г. О., Сударь Н. Т., Тагильцева Н. О. Использование ионного обмена для получения ситаллизованных слоев на основе литиевоалюмосиликатных стекол. Тезисы докладов VIII Всероссийского совещания по высокотемпературной химии силикатов и оксидов. 19–21 ноября 2002 г. СПб., 2002. С. 133.
12. Kreibitz U. Small silver particles in photosensitive glass: Their nucleation and growth // Appl. Phys. 1976. V. 255. P. 255–264.
13. Yang X. C., Dubiel M., Brunsch S., Hofmeister H. X-ray absorption spectroscopy analysis of formation and structure of Ag nanoparticles in soda-lime silicate glass // J. of Non-Crystalline Solids. 2003. V. 328. P. 123–136.

T. Bocharova, G. Karapetyan

**PROPERTIES OF SURFACE LAYERS OF SILICATE GLASSES PRODUCED
BY USING COMBINE EFFECT OF SHORT WAVELENGTH RADIATION
AND ION-EXCHANGE DIFFUSION**

It is shown that photo crystallizing diffusion method in combination with low temperature ion-exchange diffusion yields optoelectronics and integral optics arrays on alkali aluminum silicate glass surface. The introduction of silver ions from equilibrium molten melt containing 0.0002 — 0.01 mol.% AgNO_3 followed by exposure to short wave radiation and heat treatment enables to produce superficial crystallized of given thickness and configuration as a photo mask for high temperature ion-exchange. By using low temperature ion-exchange diffusion from molten salt containing 10 mol.% AgNO_3 a compositional material with special electrical properties is synthesized.