

**Н.В. Никоноров, Е.М. Сгибнев, А.И. Сидоров,  
С.К. Евстропьев**

**ИОННЫЙ ОБМЕН В ЩЕЛОЧЕСОДЕРЖАЩИХ  
СТЕКЛАХ: ТЕХНОЛОГИИ, МЕХАНИЗМЫ,  
ПРИМЕНЕНИЯ**

**ЧАСТЬ I**

**СЕРЕБРЯНЫЕ, МЕДНЫЕ И ТАЛЛИЕВЫЕ  
КАТИОНЫ**



**Санкт-Петербург  
2020**

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ**

**УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

**Н.В. Никоноров, Е.М. Сгибнев, А.И. Сидоров,  
С.К. Евстропьев**

**ИОННЫЙ ОБМЕН В ЩЕЛОЧЕСОДЕРЖАЩИХ  
СТЕКЛАХ: ТЕХНОЛОГИИ, МЕХАНИЗМЫ,  
ПРИМЕНЕНИЯ**

**ЧАСТЬ I**

**СЕРЕБРЯНЫЕ, МЕДНЫЕ И ТАЛЛИЕВЫЕ  
КАТИОНЫ**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО  
по направлению подготовки 12.04.03 «Фотоника и оптоинформатика» в  
качестве учебного пособия для реализации основных профессиональных  
образовательных программ высшего образования магистратуры



**Санкт-Петербург**

**2020**

**Никоноров Н.В., Сгибнев Е.М., Сидоров А.И., Евстропьев С.К.** Ионный обмен в щелочесодержащих стеклах: технологии, механизмы, применения. Часть 1. Серебряные, медные и таллиевые катионы. Учебное пособие. – СПб: Университет ИТМО, 2020. – 103 с.

**Рецензент:** Колобкова Елена Вячеславовна, доктор химических наук, профессор, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет).

Ионообменная обработка стекла на сегодняшний день крайне актуальна и востребована оптической и стекольной промышленностью, поскольку позволяет получать чрезвычайно широкий ассортимент ионообменных структур разного функционального назначения (оптика, фотоника, энергетика, сенсорика, телекоммуникации, дисплеи и т. д.). В связи с этим важной задачей является подготовка кадров высшей квалификации по направлению современных ионообменных технологий. Настоящее учебное пособие является ответом на поставленные задачи. В нем рассмотрены физико-химические основы ионного обмена, продемонстрированы возможности модификации структуры стекла, приведены физико-химические свойства ионообменных слоев, а также примеры использования ионообменных слоев для прикладных задач оптики, фотоники, сенсорики и т. д.

Рекомендовано федеральным учебно-методическим объединением в системе высшего образования по укрупненной группе специальностей и направлений подготовки 12.00.00 «Фотоника, приборостроение, оптические и биотехнические системы и технологии» в качестве учебного пособия для реализации образовательных программ высшего образования магистратуры по направлению 12.04.03 «Фотоника и оптоинформатика». Протокол № 1 от «05» ноября 2020 г.



**Университет ИТМО** – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2020

© Н.В. Никоноров, Е.М. Сгибнев, А.И. Сидоров, С.К. Евстропьев, 2020

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Введение</b> .....	6
Литература к введению.....	10
<b>1 Физико-химические основы ионообменной диффузии в стекле.</b>	
<b>Техника ионного обмена</b> .....	15
Литература к главе 1 .....	23
Контрольные вопросы по главе 1 .....	23
<b>2 Ионообменная диффузия серебра в щелочесодержащем стекле</b> .....	25
2.1 Техника серебряного ионного обмена .....	25
2.2 Свойства серебряных ионообменных слоев.....	26
2.3 Серебряные оптические волноводы и граданы: свойства и применения.....	32
2.4 Люминесцентные молекулярные кластеры серебра в ионообменных слоях стекла: свойства и применения .....	37
2.5 Плазмонные наночастицы серебра в ионообменных слоях стекла: свойства и применения .....	49
2.6 Влияние электронного облучения на ионный обмен серебра в стекле .....	54
Литература к главе 2 .....	58
Контрольные вопросы по главе 2 .....	60
<b>3 Ионообменная диффузия меди в щелочесодержащих стеклах</b> .....	61
3.1 Основные сведения об ИО с медью в стеклах .....	61
3.2 Основные механизмы ионного обмена с медью в силикатном стекле, содержащем щелочные и щелочноземельные металлы .....	63
3.3 Окружение меди в силикатном стекле после ионного обмена.....	67
3.4 Восстановительные процессы в силикатном стекле при ионном обмене с медью .....	69
3.5 Окисление, диспропорционирование ионов и распад кластеров меди в стекле в процессе ионного обмена и последующих термообработок .....	73
3.6 Влияние состава ионообменной ванны на физико-химические свойства меди в стекле.....	74
3.7 Профили концентрации ионов меди в силикатных стеклах со щелочными и щелочноземельными металлами после ионного обмена с медью .....	76
3.8 Поглощение щелочносиликатных стекол после ионного обмена с медью... ..	82
3.9 Люминесценция силикатных стекол с медью, введенной методом ионного обмена.....	87
3.10 Формирование металлических и биметаллических наночастиц в стеклах методом ИО.....	90
3.11 Практическое применение силикатных стекол с медью, полученных методом ионного обмена.....	93
Литература к главе 3 .....	95
Контрольные вопросы по главе 3 .....	96
<b>4 Ионообменная диффузия таллия в щелочесодержащих стеклах</b> .....	97
4.1 Техника таллиевого ионного обмена .....	97
4.2 Свойства таллиевых ионообменных слоев и волноводов.....	97
4.3 Таллиевые оптические волноводы и граданы: свойства и применения.....	99

Литература к главе 4 .....	101
Контрольные вопросы по главе 4 .....	102
<b>Заключение</b> .....	103

## **Перечень условных обозначений и сокращений**

ИО – ионный обмен

НИО – низкотемпературный ионный обмен

ТО – термообработка

НЧ – наночастица

МК – молекулярный кластер

ПУРР - поверхностно-усиленное рамановское рассеяние

ЭПР - электронный парамагнитный резонанс

SIMS – спектроскопия вторичных ионов

EMX - electron microprobe X-ray analysis

XANES - рентгеновская спектроскопия ближнего края

D – коэффициент диффузии

Z – координационное число

Tg – температура стеклования

$\lambda$  – длина волны

n – показатель преломления

## Введение

На протяжении нескольких десятилетий ионный обмен в стекле широко используется для упрочнения и декорирования стеклоизделий [1-4], а также для изготовления различных оптических элементов микрооптики, градиентной, интегральной и волоконной оптики [5-12]. Принцип этого метода заключается в замене одновалентных катионов, содержащихся в матрице стекла  $A^+$ <sub>стекло</sub>, на одновалентные катионы из внешнего источника (например, солевого расплава  $B^+$ <sub>расплав соли</sub>, химически осажденной пленки, газовой или жидкостной фазы и т. д.). Скорость ионообменного процесса зависит от размеров и подвижностей участвующих в обмене ионов, температуры, химического состава стекла и других параметров. Следует отметить, что число таких катионов ограничено, и к ним можно отнести:  $Ag^+$ ,  $Au^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ . Замена одновалентных катионов стекла на катионы из расплава соли ( $A^+$ <sub>стекло</sub>  $\leftrightarrow$   $B^+$ <sub>расплав соли</sub>) приводит к модификации структуры стекла, а также его химических, механических, термических, диэлектрических, эмиссионных, оптических и спектрально-люминесцентных характеристик [13]. В частности, ионообменная обработка приводит к существенному увеличению механической прочности стекла, его поверхностной микротвердости, абразивостойкости, термостойкости, оптической прочности и т. д.

Инженерное использование процесса ионообменной диффузии в стекле началось в 1960-х годах, когда замена ионов натрия в стекле на ионы большего радиуса, например, калия ( $Na^+$ <sub>стекло</sub>  $\leftrightarrow$   $K^+$ <sub>расплав соли</sub>) применялась для повышения механической прочности стекла за счет сжимающих напряжений [1-3]. Раньше этот процесс использовался для повышения механической прочности посуды, стеклотары и оконного стекла. Сегодня процесс ионообменного упрочнения используется для повышения механической прочности сверхтонких (50 - 200 мкм) стекол (например, Corning Gorilla Glass, Asahi Glass Dragontrail, и Schott AS 87) для дисплеев мобильных телефонов и планшетов, а также создания сверхгибких экранов и «рулонной оптики» (рисунок 1).



Рисунок 1 – Примеры сверхтонких и сверхпрочных стекол разных производителей (а) и примеры рулонных и гибких дисплеев (б)

В 1972 году был получен первый планарный оптический волновод на основе ионного обмена  $\text{Na}^+_{\text{стекло}} \leftrightarrow \text{Tl}^+_{\text{расплав соли}}$  [14]. После этого началось интенсивное использование технологии ионного обмена для формирования оптических волноводов в стекле (поверхностных [15, 16], заглубленных [17, 18], канальных [19]), а также дифракционных элементов [20, 21], микролинз [22], разветвителей светового сигнала [23, 24], градиентов [9], фотоуправляемых планарных волноводных структур [25], селекторов волноводных мод [26], планарных волноводных усилителей [27] и др. В основном при изготовлении таких структур используется ионный обмен  $\text{Na}^+_{\text{стекло}} \leftrightarrow \text{Ag}^+_{\text{расплав соли}}$ , являющийся нетоксичным и обеспечивающий достаточно высокое изменение показателя преломления ( $\Delta n \sim 0.08$ ) и низкие оптические потери (менее 0.01 дБ/см). Также для создания волноводных структур широкое распространение в интегральной оптике получил обмен  $\text{Na}^+_{\text{стекло}} \leftrightarrow \text{K}^+_{\text{расплав соли}}$ . В этой технологии большие сжимающие диффузионные напряжения ( $\sigma \sim 1$  ГПа), возникающие при обмене ионов разного радиуса, приводят за счет эффекта фотоупругости к увеличению показателя преломления ( $\Delta n \sim 0.005$ ) и формированию градиентных оптических волноводов [28-41].

Помимо оптических волноводов, ионообменная технология (например,  $\text{Na}^+_{\text{стекло}} \leftrightarrow \text{Ag}^+_{\text{расплав соли}}$  или  $\text{Na}^+_{\text{стекло}} \leftrightarrow \text{Cu}^+_{\text{расплав соли}}$ ) позволяет получать люминесцентные волноводы [42 - 48], где ионы, диффундирующие в стекло, формируют люминесцентные кластеры (серебряные, золотые, медные, и т.д.). На рисунке 2 показан торец люминесцентного планарного волновода на силикатном стекле (а), полученного ионным обменом  $\text{Na}^+_{\text{стекло}} \leftrightarrow \text{Ag}^+_{\text{расплав соли}}$ , а также торец люминесцентного оптического волокна (б) для разных времен ионного обмена.

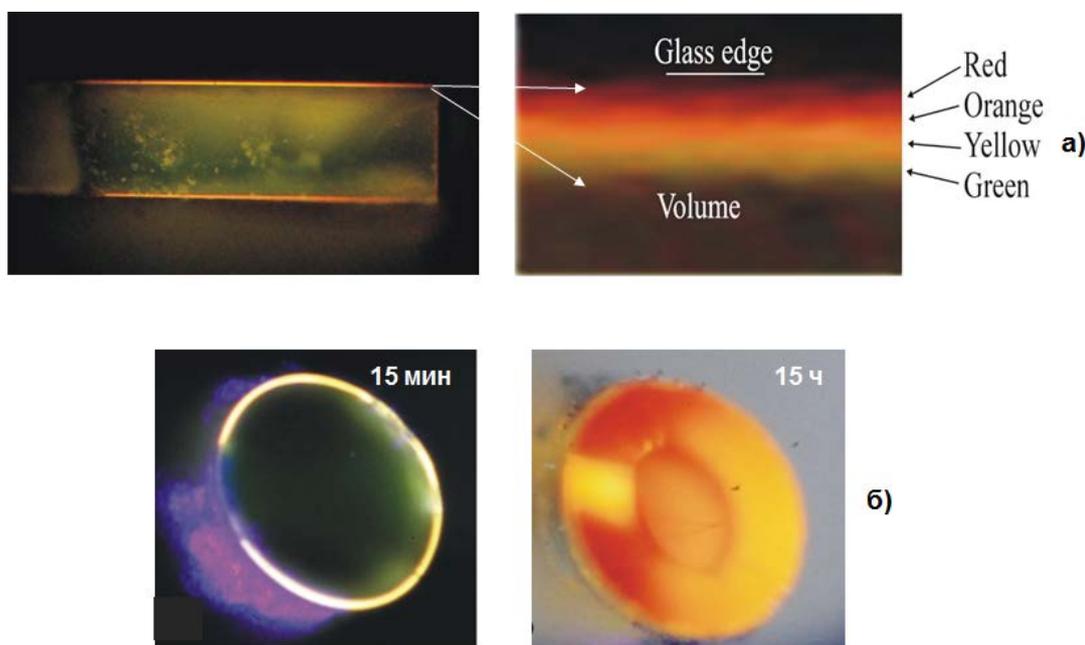


Рисунок 2 – Торцы люминесцентных волноводов после ионного обмена  $\text{Na}^+_{\text{стекло}} \leftrightarrow \text{Ag}^+_{\text{расплав соли}}$ : а) планарного (время обмена 15 мин); б) волоконного (время обмена 15 мин и 15 часов). Длина волны возбуждения 405 нм

Люминесцентные волноводы (планарные, волоконные), полученные ионным обменом, могут быть использованы для создания на их основе люминесцентных датчиков температуры, а также для конвертеров УФ излучения в видимый диапазон, которые используются для повышения эффективности солнечных батарей.

Ионным обменом с применением технологий восстановления можно формировать металлические наночастицы серебра, золота, меди и т.д. на поверхности стекла, и таким способом получать плазмонные волноводы [42, 49 - 53]. Такие волноводы обладают поверхностным плазмонным резонансом и могут быть использованы для создания разнообразных датчиков, лабораторий на чипе и т.д. [54].

Рисунок 3 обобщает технологию получения на стеклянной подложке серебряных оптических, люминесцентных и плазмонных волноводов методом ионного обмена  $\text{Na}^+_{\text{стекло}} \leftrightarrow \text{Ag}^+_{\text{расплав соли}}$ .

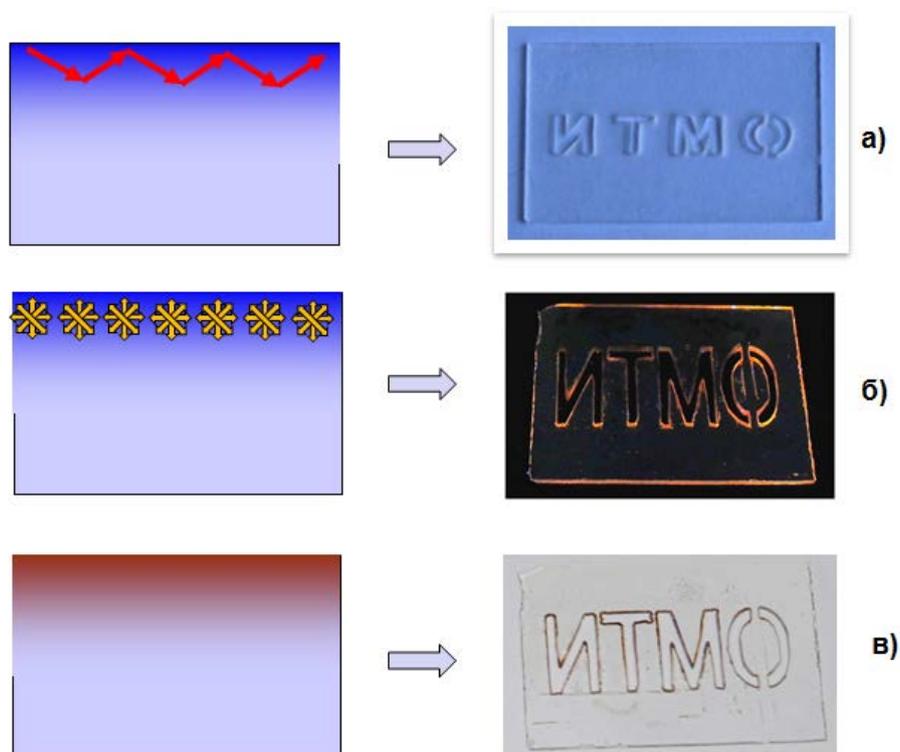


Рисунок 3 – Ионный обмен  $\text{Na}^+_{\text{стекло}} \leftrightarrow \text{Ag}^+_{\text{расплав соли}}$  позволяет получать следующие типы волноводных структур: оптические (а); люминесцентные (б); плазмонные (в)

На фотографиях представлено стекло с вытравленной аббревиатурой ИТМО. Внутренняя вытравленная часть стекла подвергалась ионному обмену (а)  $\text{Na}^+_{\text{стекло}} \leftrightarrow \text{Ag}^+_{\text{расплав соли}}$  и последующей термической обработке (б) и (в). В результате получался оптический планарный волновод (а) с распределением ионов серебра  $\text{Ag}^+$  по глубине, люминесцентный волновод (б) с распределением

серебряных молекулярных кластеров  $Ag_{2-4}$  по глубине и плазмонный волновод (в) с распределением серебряных наночастиц  $Ag^n$ .

Таким образом, ионообменная обработка стекла на сегодняшний день крайне актуальна и востребована оптической и стекольной промышленностью, поскольку позволяет получать чрезвычайно широкий ассортимент ионообменных структур разного функционального назначения (оптика, фотоника, энергетика, сенсорика, телекоммуникации, дисплеи и т. д.). В связи с этим важной задачей является подготовка кадров высшей квалификации по направлению современных ионообменных технологий. Настоящее учебное пособие является ответом на поставленные задачи. В пособии рассмотрены физико-химические основы ионного обмена и техника его проведения, продемонстрированы возможности модификации структуры стекла, приведены физико-химические свойства ионообменных слоев, а также примеры использования ионообменных слоев для прикладных задач оптики, фотоники, сенсорики и т.д. Пособие разделено на две части.

В первой части описывается обмен щелочных ионов из стекла на серебряные, медные и таллиевые ионы из внешнего источника в стекло. В этой части описываются физико-химические основы ионообменной диффузии в стекле и техника ионного обмена. Приводится пример ионообменной диффузии серебра в стекло, особое внимание уделяется оптическим и спектральным свойствам серебряных ионообменных слоев. Описываются примеры создания молекулярных кластеров серебра в ионообменных слоях и серебряных наночастиц. Демонстрируются примеры применения серебряного ионного обмена для создания оптических волноводных, люминесцентных и плазмонных структур. Описывается влияние электронного облучения на ионный обмен серебра в стекле. Особое внимание уделяется ионному обмену меди в силикатных стеклах. Описывается техника медного ионного обмена. Исследуются оптические, спектральные и люминесцентные свойства медных ионообменных слоев. Приводятся примеры формирования медных металлических и биметаллических наночастиц типа «серебряное ядро - медная оболочка» и «медное ядро – серебряная оболочка» в стеклах методом ионного обмена. Описывается техника таллиевого ионного обмена. Рассматриваются оптические свойства таллиевых ионообменных слоев и примеры их применения.

Во второй части учебного пособия описывается обмен щелочных ионов (натрий) из стекла на другие щелочные ионы (литий, калий, рубидий, цезий) из внешнего источника в стекло. Описывается техника высокотемпературного и низкотемпературного ионного обмена щелочных катионов в стекле. Изучается механизм формирования показателя преломления при низкотемпературном ионном обмене щелочных ионов, включающий изменение поляризуемости ионов в ионообменных слоях и возникновение сжимающих напряжений. Приводятся примеры формирования градиентных оптических элементов (градианов) и волноводных структур методом ионного обмена. Приводятся примеры упрочнения стеклоизделий и оптических элементов из стекла методом низкотемпературного ионного обмена.

Настоящее учебное пособие предназначено для использования в учебном процессе при подготовке магистров Университета ИТМО, обучающихся по направлению подготовки 12.04.03 «Фотоника и оптоинформатика».

### Литература к введению

- 1 Kistler, S.S. Stresses in glass produced by nonuniform exchange of monovalent ions / S.S Kistler // Journal of the American Ceramic Society. – 1962. – Vol. 45. – P. 59–68.
- 2 Механическая прочность щелочно-силикатных стекол после ионного обмена / А. Бурграаф // Прочность стекла; под ред. В.А. Степанова. – М.: Мир. – 1969. – С. 238-339.
- 3 Бутаев, А.М. Прочность стекла. Ионообменное упрочнение / А.М. Бутаев. – Махачкала, 1967. – 226 с.
- 4 Никоноров, Н.В. Оптическое материаловедение: основы прочности оптического стекла: учебное пособие – курс лекций / Н.В Никоноров, С.К. Евстропьев. – СПб: Университет ИТМО, 2010 – 95 с.
- 5 Findakly, T. Glass waveguides by ion exchange: a review / T. Findakly // Optical Engineering. – 1985. – Vol. 24. – P. 244-250.
- 6 Ramaswamy, R.V. Ion-exchange glass waveguides: a review / R.V. Ramaswamy, R. Srivastava // Journal of Lightwave Technology. – 1988. – Vol. 6. – No. 36. – P. 984-1002.
- 7 Никоноров, Н.В. Стекла для ионного обмена в интегральной оптике: современное состояние и тенденции дальнейшего развития (обзор) / Н.В. Никоноров, Г.Т. Петровский // Физика и химия стекла. – 1999. – Т. 25. – № 1. – С. 21-69.
- 8 Никоноров, Н.В. Оптические планарные волноводы на основе стеклообразных материалов и фотофизические явления в них: дис. ... д-р физ.-мат. наук: 01.04.05 / Никоноров Николай Валентинович. – СПб., 1996. – 577 с.
- 9 Таганцев, Д.К. Физико-химические основы разработки стеклообразных материалов и элементов для фотоники: дис. ... д-р хим. наук / Д.К. Таганцев. – СПб., 2010. – 430 с.
- 10 Журихина, В.В. Оптические наноматериалы и структуры на основе ионообменных стекол: дис. ... д-р физ.-мат. наук / В.В. Журихина. – СПб., 2015. – 279 с.
- 11 Honkanen, S. Recent advances in ion exchanged glass waveguides and devices / S. Honkanen, B.R. West, S. Yliniemi, P. Madasamy, M. Morrell, J. Auxier, A. Schülzgen, N. Peyghambarian, J. Carriere, J. Frantz, R. Kostuk // Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B. – 2006. – Vol. 47. – No. 2. – P. 110-120.
- 12 Najafi, S.I. Introduction to glass integrated optics / S.I. Najafi. - Norwood: Artech House Inc., 1992. – P. 1-170.

- 13 Никоноров, Н.В. Влияние ионообменной обработки на физико-химические свойства поверхности стекол и волноводов / Н.В. Никоноров // Физика и химия стекла. – 1999. – Т. 25. – № 3. – С.271-308.
- 14 Izawa, T. Optical waveguide formed by electrically induced migration of ions in glass plates / T. Izawa, H. Nagahome // Applied Physics Letters. – 1972. – Vol. 21. – No. 12. – P. 584 – 586.
- 15 Steward, G. Planar optical waveguides formed by silver-ion migration / G. Steward, C.A. Millar, P.J.R. Laybourn, C.D.W. Wilkinson, R.M. De La Rue // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1977. –Vol. QE-13. – P. 192-200.
- 16 Giallorenzi, T.G. Optical waveguides formed by thermal migration of ions in glass / T.G. Giallorenzi, E.J. West, R. Kirk, R. Ginther, R.A. Andrews // Applied Optics. – 1973. – Vol. 12. – P. 1240–1245.
- 17 Chartier, G. Graded-index surface or buried waveguides by ion-exchange in glass / G. Chartier, P. Collier, A. Guez, P. Jaussand, Y. Won // Applied Optics. – 1980. – Vol.19. – No. 7. – P. 1092-1095.
- 18 Madasamy, P. Buried ion-exchanged glass waveguides: burial depth dependence on the waveguide width. / P. Madasamy, B.R. West, M.M. Morrell, D.F. Geraghty, S. Honkanen, N. Peyghambarian // Optics Letters. – 2003. – Vol. 28. –P. 1132–1134.
- 19 Ayras, P. Birefringence control for ion-exchanged channel glass waveguides / P. Ayras, G.N. Conti, S. Honkanen, N. Peyghambarian // Applied Optics. – 1998. – Vol. 37. – No. 36. – P. 8400-8405.
- 20 Pun, E.Y.B. Fabrication of periodic waveguides by ion-exchange / E.Y.B. Pun, A. Yi-Yan // Applied Physics Letters. – 1981. – Vol. 38. – No. 9. – P. 673-674.
- 21 Журихина, В.В. Диффузионные фазовые дифракционные решетки / В.В. Журихина // Оптика и спектроскопия. – 2000. – Т. 89. – № 6. – С. 1000-1004.
- 22 Bähr, J. Realization and optimization of planar refracting microlenses by Ag-Na ion exchange techniques / J. Bähr, K.H. Brenner // Applied Optics. – 1996. – Vol. 35. – No. 25. – P.5102-5016.
- 23 Gordova, M.R. A prototype of hybrid diffractive/graded-index splitter for fiber optics / M.R. Gordova, J. Liñares, A.A. Lipovskii, V.V Zhurihina, D.K. Tagantsev, B.V. Tatarintsev, J. Turunen // Optical Engineering. – 2001. –Vol. 40. – No. 8. – P. 1507-1512.
- 24 Honkanen, S. Waveguide coupler for potassium- and silver-ion-exchanged waveguides in glass / S. Honkanen, P. Pöyhönen, A. Tervonen, S.I. Najafi // Applied Optics. – 1993. – Vol. 32. – P. 2109-2111.
- 25 Петровский, Г.Т. Фотоуправляемые планарные волноводы на основе фотохромного стекла. / Г.Т. Петровский, К.А. Агафонова, А.В. Мишин, Н.В. Никоноров // Квантовая электроника. – 1981. – Т. 8. – № 10. – С. 2266-2268.
- 26 Глебов, Л.Б. Модовые селекторы на основе поглощающих масок, автоматически согласованных с полем моды в диффузионных фотохромных

- волноводах / Л.Б. Глебов, Н.В. Никоноров, Г.Т. Петровский // Оптика и спектроскопия. – 1986. – Т. 60. – № 3. – С. 617- 621.
- 27 Бабукова, М.В. Исследование диффузионных волноводов на неодимовых силикатных стеклах / М.В. Бабукова, В.А. Беренберг, Л.Б. Глебов, Н.В. Никоноров, Г.Т. Петровский, В.С. Терпугов // Квантовая электроника. – 1985. – Т. 12. – № 9. – С. 1973-1975.
- 28 Глебов, Л.Б. Влияние напряжений на показатель преломления градиентных слоев стекла, полученных методом ионообменной диффузии / Л.Б. Глебов, Н.В. Никоноров, Г.Т. Петровский, М.Н. Филиппова // Физика и химия стекла. – 1983. – Т. 9. – № 6. – С. 683-688.
- 29 Бабукова, М.В. Создание и исследование фотоуправляемых планарных волноводов на основе фотохромных стекол / М.В. Бабукова, Л.Б. Глебов, Н.В. Никоноров, Г.Т. Петровский, В.А. Цехомский // Физика и химия стекла. – 1986. – Т. 12. – № 4. – С. 434-438.
- 30 Бабукова, М.В. Влияние толщины подложки на формирование показателя преломления стекла при низкотемпературном ионном обмене / М.В. Бабукова, Л.Б. Глебов, И.С. Морозова, Н.В. Никоноров, Г.Т. Петровский // Физика и химия стекла. – 1987. – Т. 13. – № 1. – С. 60-66.
- 31 Глебов, Л.Б. Новый класс стекол для интегральной оптики / Л.Б. Глебов, С.К. Евстропьев, Н.В. Никоноров, Г.Т. Петровский, О.С. Щавелев // Доклады Академии Наук СССР. – 1988. – Т. 298. – № 2. – С. 418-421.
- 32 Глебов, Л.Б. Двойное лучепреломление в планарных волноводах, полученных ионообменным способом на цирконосиликатных стеклах / Л.Б. Глебов, С.К. Евстропьев, Е.Г. Настай, Н.В. Никоноров, Г.Т. Петровский О.С. Щавелев // Физика и химия стекла. – 1989. – Т. 15. – № 2. – С. 261-264.
- 33 Глебов, Л.Б. Планарные оптические волноводы, образованные ионообменной диффузией цезия / Л.Б. Глебов, С.К. Евстропьев, Н.В. Никоноров, Г.Т. Петровский // Журнал технической физики. – 1989. – Т. 59. – № 6. – С. 72-75.
- 34 Глебов, Л.Б. Планарные оптические волноводы на цирконо-силикатных стеклах, полученные диффузией калия / Л.Б. Глебов, С.К. Евстропьев, Н.В. Никоноров, Г.Т. Петровский // Оптико-механическая промышленность. – 1990. – № 1. – С. 41-43.
- 35 Глебов, Л.Б. Влияние диффузионных напряжений на свойства ионообменных слоев щелочноцирконосилкатных стекол / Л.Б. Глебов, С.Н. Державин, С.К. Евстропьев, Н.В. Никоноров, Г.Т. Петровский, О.С. Щавелев // Физика и химия стекла. – 1991. – Т. 17. – № 2. – С. 93-298
- 36 Глебов, Л.Б. Формирование планарных волноводов на основе силикатных стекол низкотемпературным ионным обменом / Л.Б. Глебов, А.А. Жилин, Е.Г. Настай, Н.В. Никоноров, Г.Т. Петровский // Физика и химия стекла. – 1991. – Т. 17. – № 3. – С. 457-463.
- 37 Жилин, А.А. Новые возможности оптических ситаллов для интегральной оптики / А.А. Жилин, Е.Г. Настай, Н.В. Никоноров, Г.Т. Петровский, Т.И. Чуваева // Физика и химия стекла. – 1991. – Т. 17. – № 6. – С. 936-941.

- 38 Докучаев, В.Г. Механизм формирования профиля показателя преломления стекла при низкотемпературном ионном обмене  $Li^+_{ст} = K^+_{распл.}$  / В.Г. Докучаев, Е.Г. Настай, Н.В. Никоноров // Физика и химия стекла. – 1992. – Т. 18. – № 3. – С. 124-133.
- 39 Палагин, Д.А. Планарные оптические волноводы на основе лазерного алюмосиликофосфатного стекла, полученные ионным обменом / Д.А. Палагин, О.С. Щавелев, О.А. Головина, Н.В. Никоноров // Физика и химия стекла. – 1993. – Т. 19. – № 1. – С. 82-90.
- 40 Колобкова, Е.В. Планарные оптические волноводы, полученные ионным обменом, на основе ниобиевофосфатного стекла / Е.В. Колобкова, М.Б. Захватава, Н.В. Никоноров // Физика и химия стекла. – 1993. – Т. 19. – № 1. – С.101-108.
- 41 Журавель, М.А. Планарные ионообменные волноводы на основе галловольфрамфосфатных стекол / М.А. Журавель, Е.В. Колобкова, Н.В. Никоноров // Физика и химия стекла. – 1994. – Т. 20. – № 5. – С. 603-609.
- 42 Сгибнев Е. Оптические и спектральные свойства серебряных ионообменных слоев в фото-термо-рефрактивных стеклах: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.05: защищена 14.12.2017 / Сгибнев Евгений. – СПб., 2017. – 174 с.
- 43 Дёмичев, И.А. Особенности люминесценции силикатных стекол с серебром, введенным методом ионного обмена / И.А. Дёмичев, А.И. Игнатъев, Н.В. Никоноров, Е.М. Сгибнев, А.И. Сидоров, Т.А. Хрущева, Т.А. Шахвердов // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т. 116. – № 4. – С. 631-637.
- 44 Sgibnev, Y.M. Luminescence of silver clusters in ion-exchanged cerium-doped photo-thermo-refractive glasses / Y.M. Sgibnev, N.V. Nikonorov, A.I. Ignatiev // Journal of Luminescence. – 2016. – Vol. 176. – P. 292-297.
- 45 Абдршин, А.Н. Влияние серебряного ионного обмена на формирование и люминесцентные свойства молекулярных кластеров и квантовых точек сульфида свинца во фторфосфатных стеклах / А.Н. Абдршин, Ж.О. Липатова, Е.В. Колобкова, Е.М. Сгибнев, Н.В. Никоноров // Оптика и спектроскопия. – 2016. – Т. 121. – № 6. – С. 889-893.
- 46 Sgibnev, Y. High efficient luminescence of silver clusters in ion-exchanged antimony-doped photo-thermo-refractive glasses: Influence of antimony content and heat treatment parameters / Y. Sgibnev, N.V. Nikonorov, A.I. Ignatiev // Journal of Luminescence. – 2017. – Vol. 188. – P. 172-179.
- 47 Сгибнев, Е. Спектрально-люминесцентные свойства молекулярных кластеров и наночастиц серебра, сформированных методом ионного обмена в фото-термо-рефрактивных стеклах с сурьмой / Е. Сгибнев, Н.В. Никоноров, А.И. Игнатъев // Оптика и спектроскопия. – 2017. – Т. 122. – № 1. – С. 146-152.
- 48 Sgibnev, Y. Photo-thermo-refractive glasses doped with silver molecular clusters as luminescence down-shifting material for photovoltaic applications / Y. Sgibnev, E. Cattaruzza, V. Dubrovin, V. Vasilev, N. Nikonorov // Advanced Science News: Particle & Particle Systems Characterization. – 2018. – 1800141 (1-6).

- 49 Демичев И.А. Оптические свойства ионообменных силикатных стекол с серебром и медью: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.05 / Демичев Иван Алексеевич. СПб., 2015. – 230 с.
- 50 Copper ion exchange in silicate glasses: a review / I. Demichev, N. Nikonorov, A. Sidorov // Ion Exchange: Theory and Application; edited by Spencer N., Thornton J. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2017. – Ch. 8. – P. 251-311.
- 51 Silver nanoparticles in silicate glasses: synthesis, modification and destruction / N.V. Nikonorov, A.I. Sidorov // Metal Nanoparticles. Properties, Synthesis and Applications; edited by Ye. Saylor and V. Irby. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2018. – Ch. 2. – P. 61-124.
- 52 Сидоров, А.И. Материалы и технологии интегральной оптики: учебное пособие / А.И. Сидоров, Н.В. Никоноров. – СПб: Университет ИТМО, 2009. – 108 с.
- 53 Никоноров, Н.В. Нанофотоника и наноплазмоника: учебное пособие / Н.В. Никоноров, А.И. Сидоров. – СПб: Университет ИТМО, 2014. – 107 с.
- 54 Сидоров, А.И. Сенсорная фотоника: учебное пособие / А.И. Сидоров. – СПб: Университет ИТМО, 2019. – 97 с.

## 1 Физико-химические основы ионообменной диффузии в стекле. Техника ионного обмена

Ионообменная реакция между источником ионов и стеклом представляет собой обратимую химическую реакцию, которую в общем виде можно записать следующим образом:



где  $A^{+}$  и  $B^{+}$  - обменивающиеся ионы, индексы “и” и “с” обозначают источник ионов и стекло соответственно. В ходе реакции ионы  $A^{+}$  из внешнего источника замещают ионы  $B^{+}$  в стекле. Однако данный вид записи процесса ионного обмена является чисто феноменологическим и не объясняет природы процесса. Прежде чем подробно рассматривать процесс ионного обмена, стоит кратко остановиться на структуре стекла. В качестве примера будут рассмотрены силикатные стёкла, которые представляют собой наиболее широко используемый в промышленности класс стеклообразных материалов. Кроме того, как будет показано далее, стёкла на основе диоксида кремния интенсивно применяются для модификации их свойств методом ионного обмена. Структурной единицей кварцевого стекла (стекло, в составе которого присутствует только  $SiO_2$ ) является кремний-кислородный тетраэдр (рисунок 1.1). Маленький ион кремния располагается в центре тетраэдра, в вершинах которого находятся ионы кислорода. Между собой тетраэдры связываются вершинами, т.е. каждый ион кислорода “принадлежит” двум тетраэдрам.

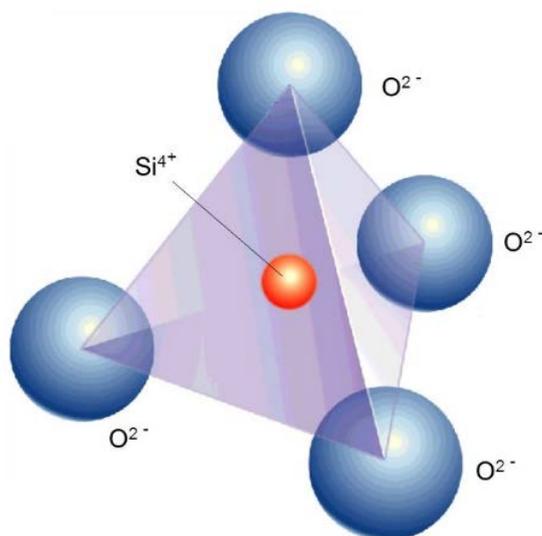


Рисунок 1.1 – Схематичное изображение кремний-кислородного тетраэдра

Однако синтез и формовка кварцевого стекла представляют собой трудоёмкую задачу, так как этот материал характеризуется высокой температурой размягчения. Для снижения рабочего диапазона температур в состав стекла вводят щелочные элементы. Введение щелочных катионов,

встраивающихся в сетку стекла, приводит к разрыву связей Si-O. В структуре щелочно-силикатных стёкол различают мостиковые, т.е. связанные с двумя тетраэдрами, и немостиковые атомы кислорода, которые связаны с одним тетраэдром и щелочным катионом для компенсации заряда (рисунок 1.2а). С другой стороны, добавление только щелочных металлов в состав силикатного стекла приводит не только к снижению рабочего диапазона температур, но и ухудшению химической устойчивости стёкол. Введение щелочноземельных металлов способствует связыванию структуры стекла, так как каждый ион щелочноземельного металла, например, ионов кальция, для компенсации заряда образует связи сразу с двумя немостиковыми атомами кислорода (рисунок 1.2б). Натрий-кальциево-силикатная система является основой большинства технических стёкол, что и определяет наибольшую распространённость данного класса стёкол в мире. Ещё один важный класс стёкол на основе кремния – алюмосиликатные стёкла. Ионы алюминия так же, как и ионы кремния, образуют с кислородом тетраэдры. Однако заряд ионов алюминия равен  $3+$ , а кремния –  $4+$ , поэтому для компенсации заряда к алюминий-кислородным тетраэдрам присоединяется ион щелочного металла. Подробно структурные особенности и свойства различных стёкол рассмотрены, например, в [1.1, 1.2].

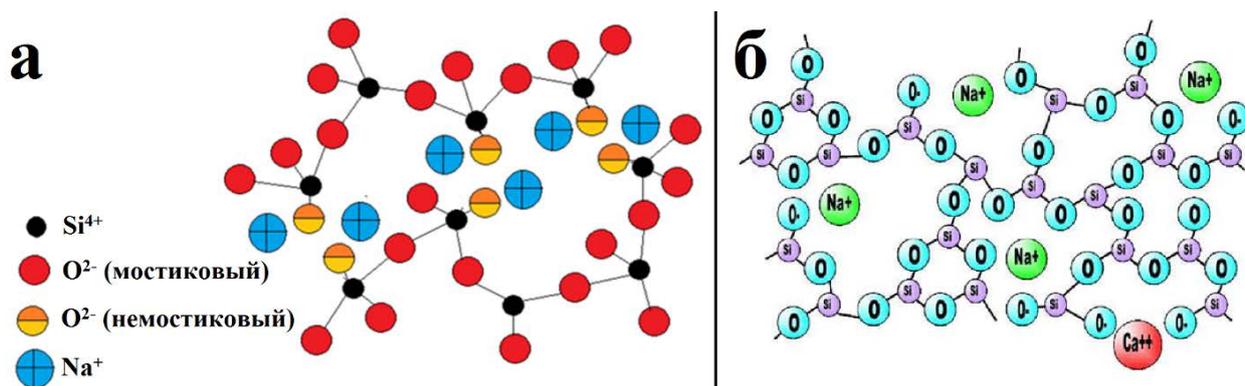


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение структуры натриево-силикатного (а) и натрий-кальциево-силикатного стекла (б)

Ионы щелочных и щелочноземельных металлов в силикатных стёклах за счёт меньшей энергии связи характеризуются относительно высокой подвижностью. Так как размер щелочных катионов существенно меньше, чем щелочноземельных, наибольшей подвижностью в стекле обладают именно ионы щелочных металлов. Этот факт и обеспечивает протекание реакции ионного обмена, когда атомы щелочных металлов диффундируют по стеклу, в то время как структура стекла полностью сохраняется. Ключевую роль при этом играет температура ионного обмена и её величина относительно температуры стеклования. Разделим условно процесс ионного обмена при температурах существенно ниже температуры стеклования ( $T_{ио} \ll T_g$ ) и при температурах близких или выше температуры стеклования ( $T_{ио} \approx T_g$ ). В последнем случае, за

счёт уменьшения вязкости и времён релаксации, структура стекла (длины и углы связи) изменяется в процессе ионного обмена и достигается равновесная структура, соответствующая той, которая получается при традиционном высокотемпературном синтезе стекла. Однако в случае низкотемпературного ионного обмена ( $T_{ио} \ll T_g$ ) времена релаксации структуры существенно превышают времена ионного обмена, в результате чего происходит изменение химического состава стекла, в то время как его структура “заморожена”. Таким образом, стёкла, полученные низкотемпературным ионным обменом, являются неравновесными в том смысле, что их структура не соответствует фактическому химическому составу, и не могут быть синтезированы другими методами.

Как уже отмечалось, в качестве ионов-диффузантов вследствие высокой подвижности зачастую используются ионы щелочных металлов. Кроме этого, высокими коэффициентами диффузии также характеризуются катионы одновалентных переходных металлов:  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Tl^+$ . В научной литературе можно встретить несколько работ по ионному обмену двухвалентных ( $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) и даже трехвалентных катионов ( $Er^{3+}$ ) [1.3-1.5]. Однако до настоящего времени какого-либо практического развития эти работы не получили.

По использованию источника диффузии ионный обмен можно разделить на два типа: из расплава и из пленки/пасты. При этом именно ионный обмен из расплава получил широкое распространение. Расплав представляет собой соль (или смесь солей) иона-диффузанта, нагретую выше температуры плавления. Для проведения низкотемпературного ионного обмена температура расплава должна быть ниже температуры стеклования, именно это требование определяет применимость той или иной соли для ионного обмена (таблица 1). Среди различных солей щелочных и переходных металлов нитраты отличаются относительно низкими температурами плавления, что и обеспечивает их широкое использование.

Таблица 1 – Температуры плавления некоторых солей щелочных и переходных металлов

Ион	Нитрат	Хлорид	Сульфат
$Li^+$	253	610	859
$Na^+$	307	801	884
$K^+$	335	770	1074
$Rb^+$	313	718	1066
$Cs^+$	414	645	1019
$Ag^+$	210	455	660
$Tl^+$	206	431	632

При проведении ионного обмена определенные требования предъявляются и к стеклам. В первую очередь, стекло должно содержать подвижные ионы, способные к обмену. Кроме того, стекло должно иметь высокую химическую устойчивость к расплавам солей, так как расплавы нитратов и других солей

являются агрессивной средой и могут приводить к ухудшению качества поверхности или даже полному растворению стекла.

Рассмотрим теперь процессы ионного обмена и диффузии с математической точки зрения. Процесс ионного обмена можно представить в виде двух потоков: поток ионов из расплава в стекло и поток ионов из стекла в расплав (рисунок 1.3).

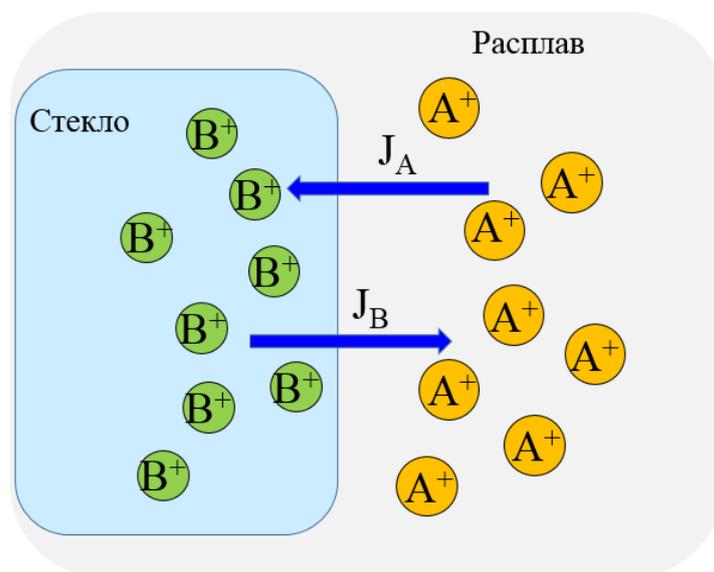


Рисунок 1.3 – Схематическое изображение процесса ионного обмена при контакте стекла с расплавом

Поток ионов описывается выражением:

$$J_A = C_A \cdot v_A \quad (1.2)$$

В данном уравнении  $C_A$  – молярная концентрация,  $v_A$  – скорость дрейфа ионов А, которая выражается, в свою очередь, следующим образом:

$$v_A = -\frac{b_A}{N_A} \cdot \frac{\partial \mu_A}{\partial x}, \quad (1.3)$$

где  $b$  и  $\mu$  – подвижность и электрохимический потенциал ионов А соответственно,  $N_A$  – число Авогадро. Подставляя выражение (1.3) в (1.2) для потока ионов А, получаем:

$$J_A = -C_A \cdot \frac{b_A}{N_A} \cdot \frac{\partial \mu_A}{\partial x}. \quad (1.4)$$

Уравнение (1.4) показывает, что поток зависит от градиента электрохимического потенциала, который и является движущей силой ионного обмена.

Уравнение (1.4) может быть упрощено при введении коэффициента самодиффузии:

$$D_A = b_A \cdot k \cdot T = b_A \cdot \frac{R}{N_A} \cdot T, \quad (1.5)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана, которая связана известным соотношением с универсальной газовой постоянной и числом Авогадро,  $T$  – абсолютная температура. Тогда уравнение (1.4) принимает вид:

$$J_A = -\frac{C_A \cdot D_A}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \mu_A}{\partial x}. \quad (1.6)$$

Электрохимический потенциал выражается через химическую активность  $a$ , которая является функцией молярной концентрации:

$$\mu_A(C_A) = \mu_0 + R \cdot T \cdot \ln a(C_A) + Z \cdot F \cdot \varphi, \quad (1.7)$$

где  $\mu_0$  – константа,  $Z$  – заряд иона в единицах элементарного заряда,  $F$  – постоянная Фарадея ( $F=9.65 \times 10^4$  Кл/моль) и  $\varphi$  – электрический потенциал, связанный с напряженностью электрического поля соотношением:

$$E = \frac{\partial \varphi}{\partial x}. \quad (1.8)$$

Отметим, что даже при отсутствии внешнего электрического поля в процессе ионного обмена разница в подвижности обменивающихся катионов приводит к локальному нарушению электронейтральности, в результате чего возникает электрическое поле. Используя выражения (1.6) и (1.7), для потока ионов А получим:

$$J_A = -D_A \cdot \left[ \frac{\partial C_A}{\partial x} \cdot \frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln C_A} + C_A \cdot \frac{Z \cdot F \cdot E}{R \cdot T} \right]. \quad (1.9)$$

Последнее выражение называется уравнением Нернста-Планка. При обмене щелочных моновалентных ионов ( $Z=1$ ) и допущении, что  $\frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln C_A} \approx 1$ , а такое допущение правомерно во многих случаях, выражение для потока упрощается:

$$J_i = -D_i \cdot \left[ \frac{\partial C_i}{\partial x} + C_i \cdot \frac{F \cdot E}{R \cdot T} \right]. \quad (1.10)$$

Для свободного термического ионного обмена справедливо условие эквимольности потоков

$$\sum_i J_i = 0. \quad (1.11)$$

Кроме того, при рассмотрении ионного обмена удобнее пользоваться не абсолютными значениями молярной концентрации, а нормированными относительными величинами:

$$c_a = \frac{C_A}{C_A + C_B}; c_b = \frac{C_B}{C_A + C_B}; c_a + c_b = 1. \quad (1.12)$$

Тогда для двухкомпонентного ионного обмена можно записать:

$$J_A = -D_A \cdot \left[ \frac{\partial c_a}{\partial x} + c_a \cdot \frac{F \cdot E}{R \cdot T} \right]; J_B = -D_B \cdot \left[ \frac{\partial c_b}{\partial x} + c_b \cdot \frac{F \cdot E}{R \cdot T} \right]; J_A + J_B = 0. \quad (1.13)$$

Система уравнений 1.13 путём простых математических преобразований с учётом выражения (1.12) может быть приведена к виду:

$$J_A = -D_{AB} \cdot \frac{\partial c_a}{\partial x}, \quad (1.14)$$

где  $D_{AB}$  – коэффициент взаимодиффузии:

$$D_{AB} = \frac{D_A \cdot D_B}{D_A \cdot c_a + D_B \cdot c_b} = \frac{D_A}{1 - \alpha \cdot c_a}; \alpha = 1 - \frac{D_A}{D_B}. \quad (1.15)$$

Далее, используя уравнение непрерывности

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = - \frac{\partial J_A}{\partial x}, \quad (1.16)$$

мы приходим к нелинейному уравнению диффузии

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{D_A}{1 - \alpha \cdot c_a} \cdot \frac{\partial c_a}{\partial x} \right]. \quad (1.17)$$

При условии постоянства коэффициентов диффузии  $D_A$  и  $D_B$ , а следовательно и  $\alpha$ , уравнение диффузии может быть представлено в виде:

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = \frac{D_A}{1 - \alpha \cdot c_a} \left[ \frac{\partial^2 c_a}{\partial x^2} + \frac{\alpha}{1 - \alpha \cdot c_a} \left( \frac{\partial c_a}{\partial x} \right)^2 \right]. \quad (1.18)$$

Дальнейшее упрощение уравнения диффузии при ионном обмене возможно в случае независимости коэффициента взаимодиффузии от концентрации, то есть когда коэффициенты диффузии обменивающихся ионов,  $D_A$  и  $D_B$ , практически равны (и  $\alpha \approx 0$ ). При таких условиях уравнение (1.18)

принимает линейный вид и сводится ко второму закону Фика для одномерного случая:

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = D_{AB} \cdot \frac{\partial^2 c_a}{\partial x^2}. \quad (1.19)$$

При приложении внешнего электрического поля в уравнении (1.19) появляется дополнительный член:

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = D_{AB} \cdot \frac{\partial^2 c_a}{\partial x^2} - \mu_e \cdot E \cdot \frac{\partial c_a}{\partial x}, \quad (1.20)$$

где  $\mu_e$  – подвижность диффундирующих ионов под действием внешнего электрического поля, которая может быть рассчитана по следующей формуле:

$$\mu_e = \frac{eD_{AB}}{kT}. \quad (1.21)$$

Таким образом, коэффициент взаимодиффузии при некоторых условиях может не зависеть от концентрации. Отметим, что здесь и далее рассматривается изотермический ионный обмен, т.е. при постоянной температуре. На практике неизотермический ионный обмен практически не используется вследствие существенного усложнения математического описания ионообменных процессов. В случае неизотермического процесса необходимо учитывать, что коэффициент взаимодиффузии является и функцией температуры, зависимость от которой описывается уравнением Аррениуса:

$$D_{AB}(T) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T}\right). \quad (1.22)$$

В уравнении (1.22)  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_a$  – энергия активации (величина потенциального барьера, который необходимо преодолеть для перемещения иона в материале). Логарифмированием уравнения (1.22) можно свести рассматриваемое выражение к линейной функции вида:

$$\ln D_{AB} \left( \frac{1}{T} \right) = \ln D_0 - \frac{E_a}{k \cdot T}. \quad (1.23)$$

Экспериментально значения  $D_0$  и  $E_a$  находят из графической зависимости  $\ln D_{AB}(1/T)$ . Для натриево-кальциево-силикатного стекла энергия активации составляет величину порядка 70-100 кДж/моль [1.6, 1.7].

Уравнение (1.19) описывает концентрацию диффундирующих в стекло ионов А в любой момент времени и на любой глубине. Для аналитического решения этого уравнения необходимо знать начальные и граничные условия эксперимента.

Рассмотрим наиболее распространенный случай: диффузия ионов А из бесконечного источника в полубесконечную среду с нулевой начальной концентрацией и постоянной концентрацией на поверхности. Наиболее часто эти условия выполняются для  $\text{Na}^+\text{-Ag}^+$  ионного обмена, когда исходная концентрация серебра в стекле равна нулю, а равновесная концентрация ионов серебра на границе раздела расплав-стекло достигается очень быстро за счет высоких скоростей диффузии ионов серебра. Источник ионов можно считать бесконечным, если за время ионного обмена концентрацию ионов в нём можно считать постоянной. Тогда начальные и граничные условия будут выглядеть следующим образом:

$$c_a(x, 0) = 0; c_a(0, t) = c_s. \quad (1.24)$$

Отметим, что для каждой конкретной пары “стекло-расплав” значение  $c_s$  (концентрация диффундирующих ионов на поверхности стекла) является постоянной величиной, которая определяется константой равновесия ионного обмена. При заданных условиях уравнение диффузии (1.19) имеет аналитическое решение

$$c_a(x, t) = c_s \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{AB} \cdot t}}\right), \quad (1.25)$$

где  $\operatorname{erfc}(y)$  – дополнительная функция ошибок, определяемая, в свою очередь, через функцию ошибок  $\operatorname{erf}(y)$ :

$$\operatorname{erfc}(y) = 1 - \operatorname{erf}(y) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-t^2) dt. \quad (1.26)$$

А при приложении внешнего электрического поля

$$c_a(x, t) = \frac{c_s}{2} \left[ \operatorname{erfc}\left(\frac{x - \mu_e \cdot E \cdot t}{2\sqrt{D_{AB} \cdot t}}\right) + \exp\left(\frac{\mu_e \cdot E \cdot x}{D_{AB}}\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x + \mu_e \cdot E \cdot t}{2\sqrt{D_{AB} \cdot t}}\right) \right]. \quad (1.27)$$

При больших напряжениях электрического поля вторым членом уравнения (1.27) можно пренебречь, термическая диффузия практически не оказывает влияния на профиль показателя преломления. Получаемый в результате концентрационный профиль, как будет показано в главе 2, приобретает ступенчатый вид.

Если стекло изначально содержит некоторое количество диффундирующих ионов, то начальные и граничные условия, а также решение уравнения диффузии при отсутствии внешнего электрического поля примут вид:

$$c_a(x, 0) = c_0; c_a(0, t) = c_s; \frac{c_a(x, t) - c_s}{c_0 - c_s} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{AB} \cdot t}}\right). \quad (1.28)$$

Нетрудно заметить, что при  $c_0=0$  уравнение (1.28) сводится к уравнению (1.25).

В случае диффузии из конечного источника ионов (например, металлической тонкой плёнки серебра) в полубесконечную среду с нулевой начальной концентрацией начальные и граничные условия, а также решение уравнения диффузии выглядят следующим образом:

$$c_a(x, 0) = 0; c_a(0, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}}; c_a(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D \cdot t}\right), \quad (1.29)$$

где  $Q$  – количество ионов на единицу площади плёнки. Дополнительно варианты решения уравнения диффузии, в том числе для нелинейного случая, можно найти в [1.8].

## Литература к главе 1

- 1.1 Немилов, С.В. Оптическое материаловедение. Оптические стекла: учеб. пособие / С.В. Немилов. – СПб.: СПбГУ ИТМО. – 2011.
- 1.2 Вильчинская, С.С. Оптические материалы и технологии: учеб. Пособие / С.С. Вильчинская, В.М. Лисицын. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2011.
- 1.3 Zheng, X.H. Planar optical waveguides formed by erbium ion exchange in glass / X.H. Zheng, R.J. Mears // Applied physics letters. – 1993. – Vol. 62. – No. 8. – P. 793-795.
- 1.4 Cattaruzza, E. Field-assisted ion diffusion in dielectric matrices: Er<sup>3+</sup> in silicate glass / E. Cattaruzza, F. Gonella, G. Peruzzo, A. Quaranta, C. Sada, E. Trave // Materials Science and Engineering: B. – 2008. – Vol. 146. – No. 1-3. – P. 163-166.
- 1.5 Spirkova, J. Optical waveguides fabricated by transition element ions exchange in some commercial and special optical glasses / J. Spirkova, P. Tresnakova-Nebolova, M. Mika // Optical materials. – 2004. – Vol. 25. – No. 2. – P. 101-107.
- 1.6 Johnson, J.R. Diffusion of ions in some simple glasses / J.R. Johnson, R.H. Bristow, H.H. Blau // Journal of the American Ceramic Society. – 1951. – Vol. 34. – No. 6. – P. 165-172.
- 1.7 Ion Exchange in Glass - The Changes of Glass Refraction / R. Rogoziński // Ion Exchange Technologies. – London: IntechOpen, 2012. – Ch. 7. – P. 155-190
- 1.8 Евстропьев, К.К. Диффузионные процессы в стекле / К.К. Евстропьев //Л.: Стройиздат. – 1970. – 166 с.

## Контрольные вопросы по главе 1

1. В чём различие между мостиковыми и немостиковыми атомами кислорода в силикатном стекле?
2. Какова структурная роль алюминия в щелочно-алюмосиликатном стекле?

3. В чём отличие низкотемпературного и высокотемпературного ионного обмена?
4. Являются ли стёкла, полученные низкотемпературным ионным обменом, равновесными с термодинамической точки зрения? Почему?
5. Какие соли чаще всего используются для ионного обмена из расплава? Почему?
6. Какие ионы чаще всего используются для ионного обмена в стёклах? Почему?
7. Какие требования предъявляются к стёклам для ионного обмена?
8. Что является движущей силой процесса ионного обмена в стекле?
9. Напишите формулу коэффициента взаимодиффузии.
10. В каком случае уравнение ионообменной диффузии сводится ко второму закону Фика?
11. Почему неизотермический ионный обмен не имеет широкого практического применения?

## 2 Ионообменная диффузия серебра в щелочесодержащем стекле

Как уже отмечалось ранее, технология ионного обмена в стёклах использовалась ещё в средние века в декоративных целях. Так, формирование наночастиц серебра приводит к окрашиванию стекла в жёлтый цвет, что обусловлено поглощением серебряных наночастиц в видимой области спектра. Ещё одним немаловажным фактором использования технологии ионного обмена для внедрения серебра в стекло является низкая растворимость ионов серебра в стёклах на основе силикатной матрицы, наиболее широко используемой в настоящее время. Низкотемпературный ионный обмен позволяет на 2-3 порядка увеличить концентрацию ионного серебра в приповерхностных слоях силикатного стекла по сравнению с концентрацией, достигаемой при синтезе. Наиболее часто используется  $\text{Na}^+$ - $\text{Ag}^+$  ионный обмен, что обусловлено следующими факторами: низкой стоимостью солей натрия, которые входят в состав шихты стекла, высокой подвижностью ионов натрия в стекле по сравнению с более крупными ионами калия, рубидия и цезия, а также близостью ионных радиусов серебра и натрия.

### 2.1 Техника серебряного ионного обмена

Для внедрения ионов серебра в стекло методом ионного обмена чаще всего используется нитрат серебра ( $\text{AgNO}_3$ ), который обладает относительно низкой температурой плавления. Кроме того, возможно использование смесей нитрата серебра с другими солями, например, нитратом натрия, при этом вторая соль выбирается в соответствии с составом стекла, чтобы избежать трёхкомпонентного ионного обмена. Использование смеси солей нитратов вызвано не только соображениями экономии (как мы увидим далее, использование расплава  $10\text{AgNO}_3/90\text{NaNO}_3$  приводит к такому же приросту показателя преломления, как и использование чистого нитрата серебра), но и необходимостью снижения температуры ионного обмена. Так, например, температура плавления нитрата серебра составляет  $210^\circ\text{C}$ . Однако даже столь низкое значение температуры плавления может оказаться высоким для проведения ионного обмена некоторых легкоплавких фосфатных или боратных стекол. Для снижения температуры ионного обмена используются эвтектические составы, при которых достигается минимально возможная для данной смеси солей температура плавления. На рисунке 2.1.1. представлена диаграмма состояния системы  $\text{LiNO}_3$ - $\text{AgNO}_3$ , позволяющая снизить температуру ионного обмена до  $170^\circ\text{C}$ . Фазовые диаграммы различных солей можно найти в [2.1, 2.2].

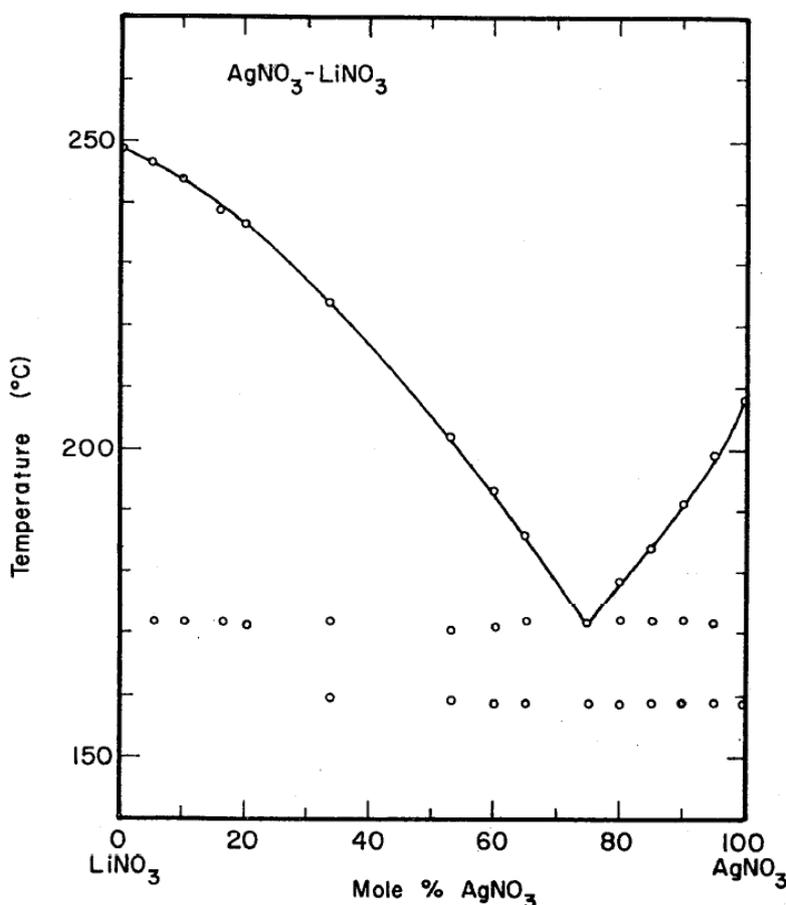


Рисунок 2.1.1 – Фазовая диаграмма системы  $\text{AgNO}_3\text{-LiNO}_3$

Для получения равномерного распределения профиля ионов серебра по всей площади стеклянной подложки (или по всей длине волновода) необходимо тщательно очистить поверхность образца, так как наличие пыли или следов органических веществ оказывает влияние на диффузионные процессы. Для очистки поверхности стеклянных подложек чаще всего используют очистку спиртами в ультразвуковой ванне.

Так как стёкла характеризуются низкой теплопроводностью, перед погружением стекла в расплав необходимо его прогреть до температур, близких к температуре расплава. Этот этап позволяет предотвратить разрушение образца в результате теплового удара при погружении стекла в расплав. После прогрева образец можно погружать в расплав непосредственно для проведения ионного обмена.

## 2.2 Свойства серебряных ионообменных слоев

Первые исследования изменения показателя преломления стекла в результате проведения низкотемпературного  $\text{Na}^+\text{-Ag}^+$  ИО были выполнены в 1972 г. японскими учеными Т. Izawa и Н. Nakagome, которые изучили как свободный термический, так и электростимулированный процесс для

формирования оптических волноводов. В связи с активным развитием интегральной оптики в этот период ионообменная технология получения оптических волноводов привлекла внимание исследователей по всему миру.

На сегодняшний день механизмы изменения показателя преломления стекла при ионообменной обработке подробно изучены. В общем случае изменение ПП стекла при низкотемпературном ИО определяется действием трех факторов: изменением химического состава стекла, действием макро- и микронапряжений. Ионы серебра и натрия имеют близкие ионные радиусы, равные 0,95 и 1,05 Å соответственно, что зачастую позволяет пренебречь изменением ПП за счет макро- и микронапряжений. Таким образом, основной вклад в прирост ПП при  $\text{Na}^+$ - $\text{Ag}^+$  НИО вносит изменение состава стекла.

Вследствие различия поляризуемостей обменивающихся катионов происходит изменение удельной рефракции стекла. Изменение ПП в этом случае описывается уравнением Лоренц-Лорентца:

$$\Delta n = \frac{4\pi}{3} \times \frac{(n^2+2)^2}{6n} - N_d(\alpha_d - \alpha_e), \quad (2.2.1)$$

где  $n$  – исходный ПП стеклянной подложки,  $N_d$  – объемная концентрация иона-диффузанта,  $\alpha_d$  и  $\alpha_e$  – поляризуемости иона-диффузанта и эффузанта, соответственно.

Как следует из уравнения (2.2.1), прирост ПП стекла линейно связан с концентрацией иона-диффузанта. Таким образом, концентрационный профиль распределения ионов серебра в ионообменном слое и профиль показателя преломления совпадают.

Ещё одной особенностью серебряных волноводов, связанной с отсутствием механических напряжений, является линейная связь толщины диффузионного слоя ( $d$ ) и квадратного корня из длительности ИО (рисунок 2.2.1):

$$d = \sqrt{(D \times t)}, \quad (2.2.2)$$

где  $D$  – коэффициент взаимодиффузии,  $t$  – время ионного обмена. Такая зависимость является следствием отсутствия напряжений и, соответственно, линейности уравнения диффузии.

Профиль концентрации ионов серебра, а следовательно, и профиль ПП стеклянной подложки, подвергнутой  $\text{Na}^+$ - $\text{Ag}^+$  НИО, определяется следующими факторами: температура и длительность ионного обмена, концентрация ионов серебра в расплаве, напряженность внешнего электрического поля. При этом стоит отметить, что серебро имеет высокие коэффициенты диффузии в стеклах и способно заменить ионы натрия в поверхностном слое практически полностью. Так, например, около 90% ионов натрия на поверхности натрий-кальциевосиликатного стекла замещаются ионами серебра в результате 30 минут обработки образца в расплаве  $4\text{AgNO}_3/96\text{NaNO}_3$  (% мол.) при температуре  $320^\circ\text{C}$

[2.3]. Таким образом, зачастую увеличение времени ионного обмена при фиксированных значениях концентрации ионов серебра в расплаве и температуре ионного обмена приводит лишь к росту глубины волноводного слоя, а прирост ПП при этом остаётся практически неизменным (рисунок 2.2.2).

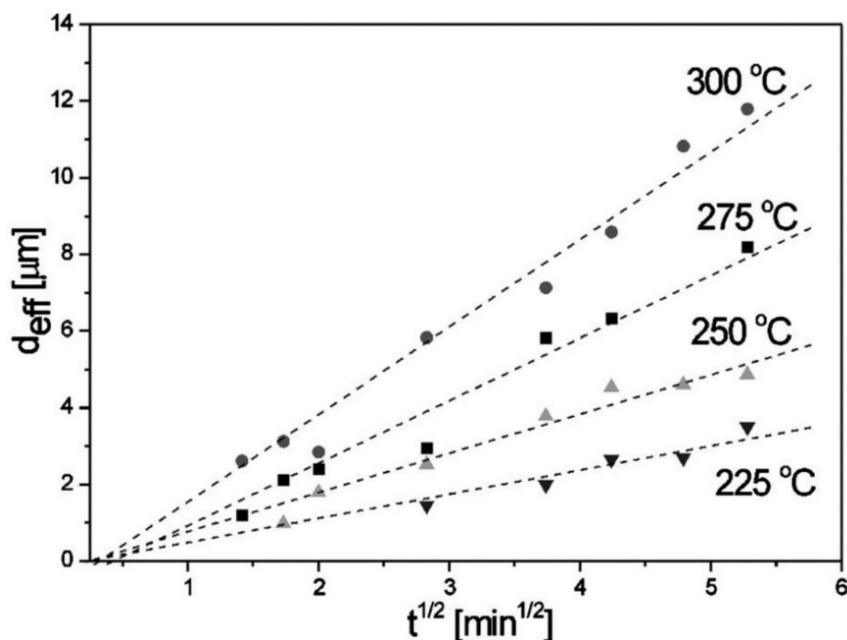


Рисунок 2.2.1 – Зависимость толщины ионообменного слоя от времени ИО при различных температурах

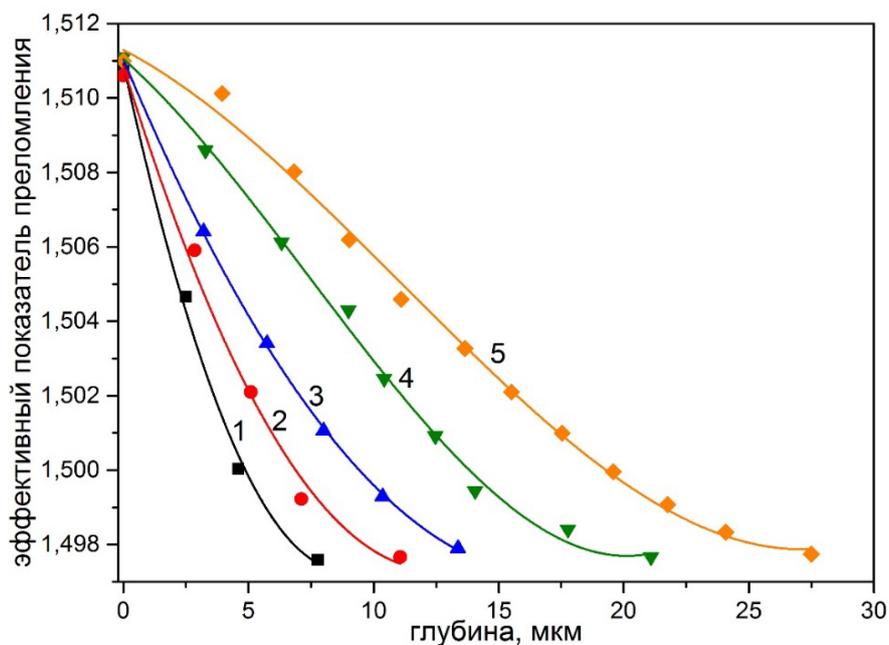


Рисунок 2.2.2 – Профили показателя преломления волноводов для ТЕ поляризации, сформированных методом  $\text{Na}^+$ - $\text{Ag}^+$  ИО ( $0.1\text{AgNO}_3/99.9\text{NaNO}_3$ ,  $T_{\text{ИО}}=320\text{ }^\circ\text{C}$ ) в натрий-алюмосиликатном стекле. Время ИО составляет 15 мин (1), 30 мин (2), 1 ч (3), 2 ч (4) и 3 ч (5)

Отметим, что аналогичная ситуация наблюдается при изменении температуры ионного обмена. При повышении температуры обработки увеличивается коэффициент диффузии ионов серебра, который определяет скорость протекания ионного обмена. Последнее, в свою очередь, приводит к изгибу концентрационного профиля ионов серебра за счет “насыщения” поверхностных слоёв стекла серебром (рисунок 2.2.3).

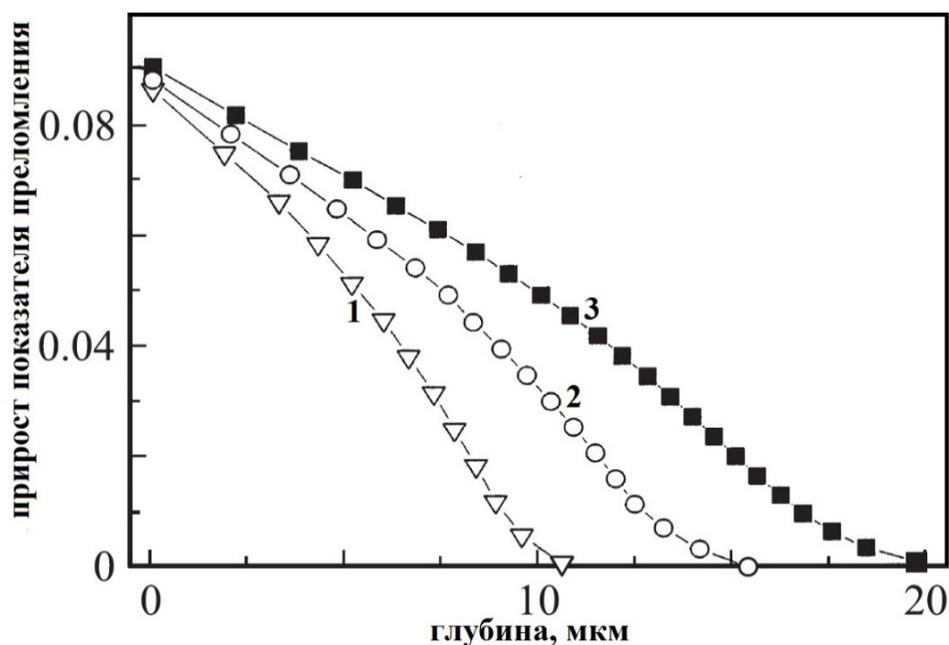


Рисунок 2.2.3 – Профили показателя преломления волноводов, сформированных методом Na<sup>+</sup>-Ag<sup>+</sup> ИО (5AgNO<sub>3</sub>/95NaNO<sub>3</sub>, t<sub>ИО</sub>=40 минут) в силикатном стекле. Температура ИО составляет 326 °C (1), 349 °C (2) и 376 °C (3) [2.4]

Изменение концентрации ионов серебра в расплаве изменяет равновесную концентрацию на границе раздела расплав-стекло, что ведет к изменению концентрации ионов серебра в поверхностных слоях стекла. Однако зависимость прироста ПП от концентрации серебра в расплаве в общем случае носит нелинейный характер. На рисунке 2.2.4. представлена типичная зависимость прироста показателя преломления натрий-кальциевосиликатного стекла от концентрации AgNO<sub>3</sub> в расплаве. При такой зависимости не представляется возможным точно контролировать изменение ПП, поэтому немецкой стекольной компанией Schott было разработано специальное стекло для Na<sup>+</sup>-Ag<sup>+</sup> НИО, в котором прирост ПП плавно меняется с увеличением концентрации серебра в расплаве (рисунок 2.2.5).

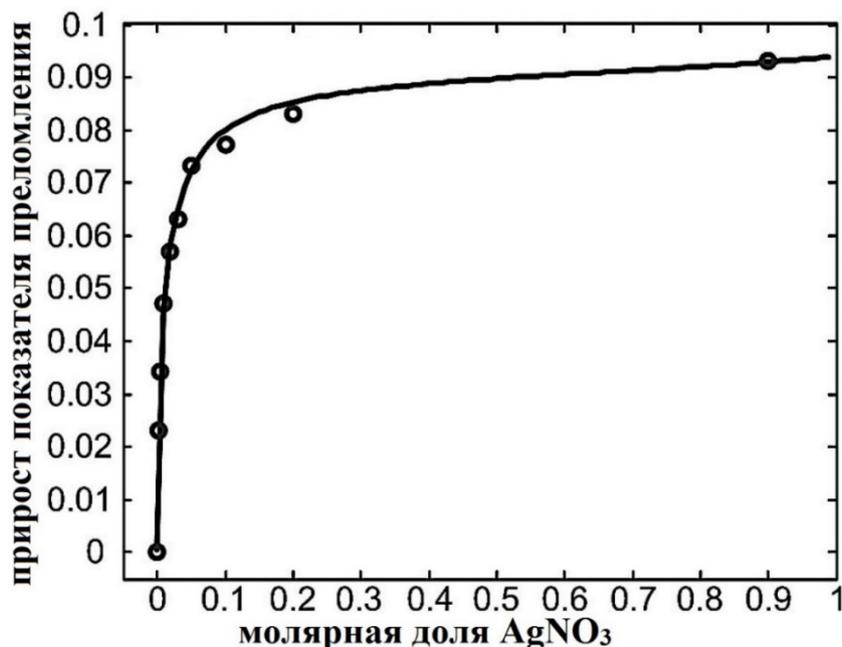


Рисунок 2.2.4 – Зависимость прироста показателя преломления натрий-кальциевосиликатного стекла от молярной доли AgNO<sub>3</sub> в расплаве AgNO<sub>3</sub>/NaNO<sub>3</sub>. Температура и время ионного обмена 320 °С и 9 ч соответственно

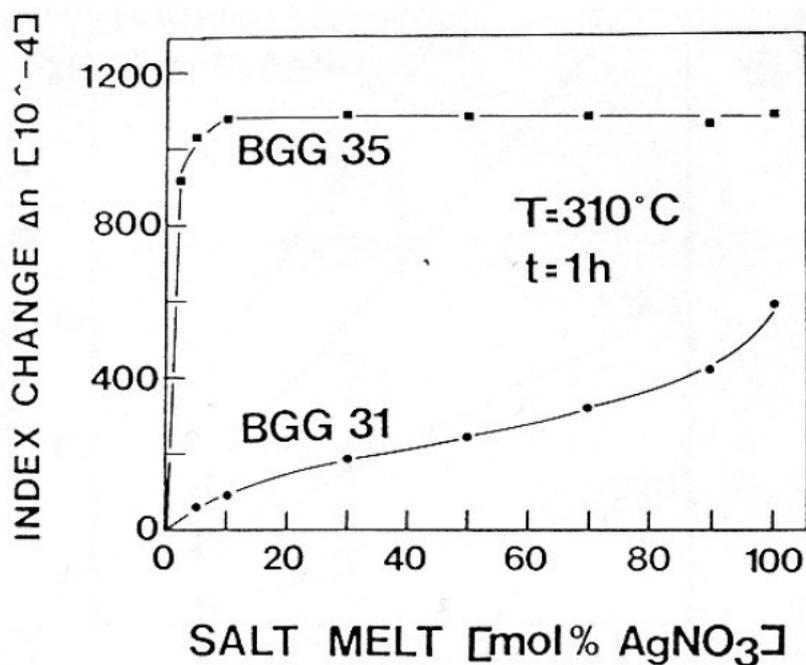


Рисунок 2.2.5 – Зависимость прироста показателя преломления от молярной доли AgNO<sub>3</sub> в расплаве AgNO<sub>3</sub>/NaNO<sub>3</sub> в специальном стекле BGG31 и типичный ход кривой для стекла BGG35 (Schott, Германия) [2.5]

Электростимулированный ионный обмен чаще всего используется для увеличения глубины волноводного слоя и формирования заглубленных

волноводов. Наглядно влияние напряженности внешнего электрического поля на профили ПП показано на рисунке 2.2.6. Из представленных профилей следует, что увеличение напряженности внешнего электрического поля ведет к увеличению толщины волновода. Кроме того, профиль приобретает вид, более близкий к ступенчатому, по сравнению с профилем ПП, получаемым в результате термического ИО. Последнее наблюдается при больших значениях прикладываемого электрического поля, когда термическая диффузия не оказывает существенного влияния на концентрационный профиль.

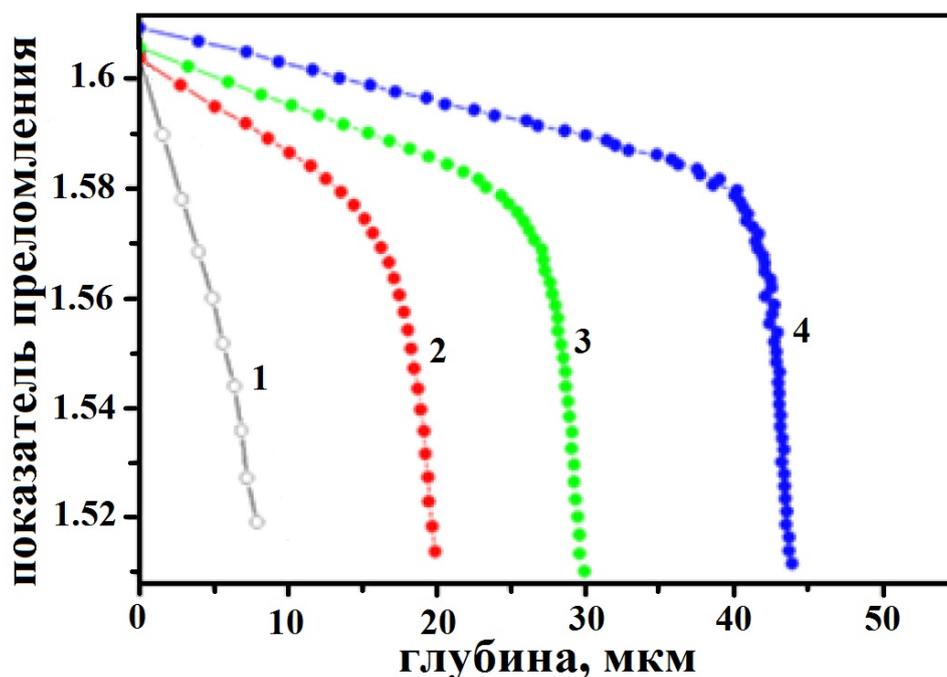


Рисунок 2.2.6 – Профили показателя преломления, сформированные в результате электростимулированного ионного обмена в течение 1 ч при температуре 300 °С в расплаве  $\text{AgNO}_3$ . Напряженность внешнего электрического поля  $E$  равна 0 В/мм (1), 18.2 В/мм (2), 27.3 В/мм (3), 46.2 В/мм (4) [2.6]

Таким образом, концентрационный профиль ионов серебра, получаемый в результате обмена ионов натрия и серебра, определяется множеством факторов: состав стекла и солевой ванны, температура и время ионного обмена, внешнее электрическое поле. При этом зачастую за счет высокой подвижности ионов серебра химическое равновесие на границе расплав/стекло достигается за короткие времена, и дальнейший ионный обмен не способствует увеличению показателя преломления, а приводит лишь к росту толщины диффузионного слоя. Электростимулированный ионный обмен, в свою очередь, позволяет получить концентрационный профиль, близкий к ступенчатому.

## 2.3 Серебряные оптические волноводы и граданы: свойства и применения

В предыдущем разделе были рассмотрены механизмы изменения ПП и влияние различных параметров ИО на концентрационные профили, получаемые в результате замены  $\text{Na}^+\text{-Ag}^+$ . В данном разделе будут рассмотрены свойства оптических волноводов и граданов, сформированные при таком ионном обмене, а также их применения в оптике и фотонике.

Как отмечалось в разделе 2.2, основным механизмом модификации ПП является изменение состава стекла, а именно изменение удельной рефракции. Одним из основных преимуществ оптических волноводов, полученных методом  $\text{Na}^+\text{-Ag}^+$  ИО, является высокий перепад показателя преломления. Вследствие большой разницы в поляризуемости ионов натрия ( $0,41 \text{ \AA}^3$ ) и серебра ( $2,4 \text{ \AA}^3$ ) удаётся повысить показатель преломления на величину до 0,1. Ещё больше увеличить показатель преломления методом ионного обмена возможно лишь при использовании  $\text{Na}^+\text{-Tl}^+$  обмена. Однако ввиду высокой токсичности таллия и его солей использование такой технологии запрещено во многих странах. Отсутствие механических напряжений, которые возникают при обмене значительно отличающихся по размеру ионов, приводит к изотропному изменению показателя преломления. Таким образом, профили показателя преломления волноводов, формируемых методом  $\text{Na}^+\text{-Ag}^+$  ИО, не зависят от поляризации излучения (т.е. совпадают для ТЕ и ТМ поляризаций).

Ранее были рассмотрены лишь планарные волноводы, в которых излучение не ограничено в плоскости волновода. На практике чаще используются не планарные, а каналные (или полосковые) волноводы. На рисунке 2.3.1. показаны отличия планарной и полосковой волноводных структур и различные варианты исполнения последней.

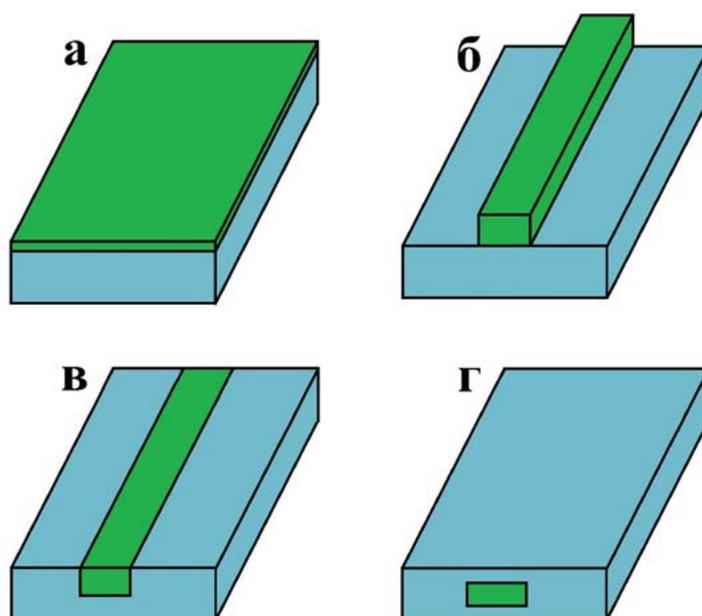


Рисунок 2.3.1 – Схематичное изображение планарного (а), канального приподнятого (б), канального погруженного (в) и канального заглубленного (г) волноводов

Полосковые волноводы реализуются при использовании масок необходимой конфигурации в процессе ионного обмена. Наиболее часто в качестве масок при серебряном ИО используются пленки алюминия или титана, блокирующие процесс ионного обмена. Частным случаем канального волновода является заглубленный волновод. Такие волноводы получают в результате двухстадийного процесса: ионного обмена  $\text{Na}^+\text{-Ag}^+$  (может использоваться как термический, так и электростимулированный) и обратного термического ионного обмена  $\text{Ag}^+\text{-Na}^+$ . В результате описанного процесса максимум показателя преломления находится не на поверхности стеклянной подложки, а на некоторой глубине под поверхностью. Ход лучей в градиентном заглубленном волноводе, а также пример профиля ПП представлены на рис. 2.3.2а и б соответственно.

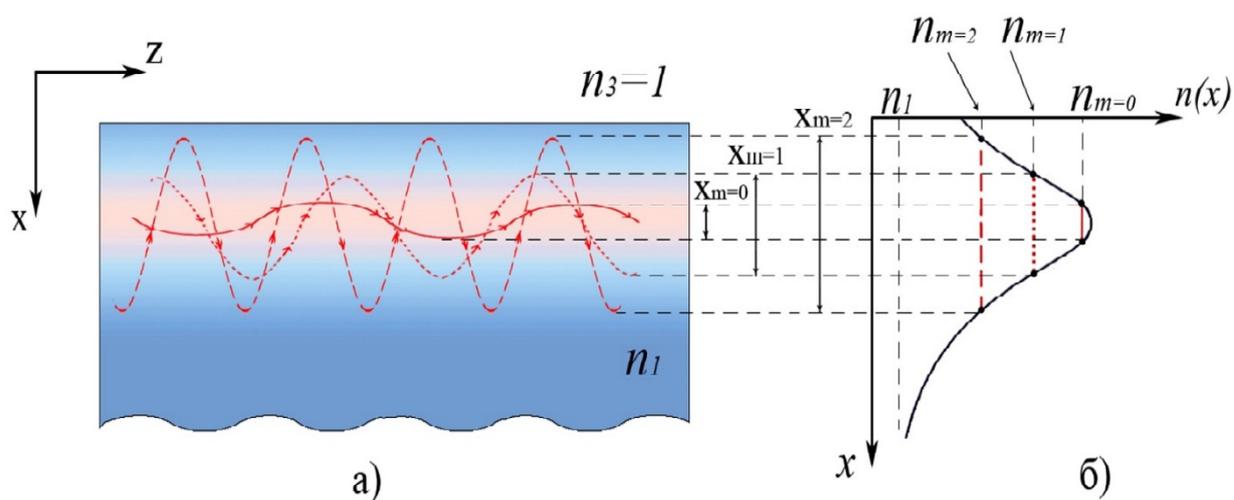
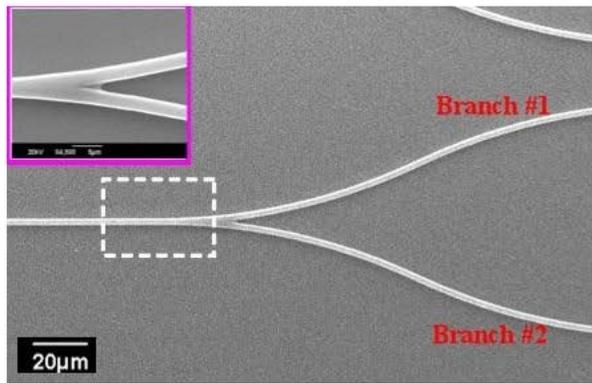


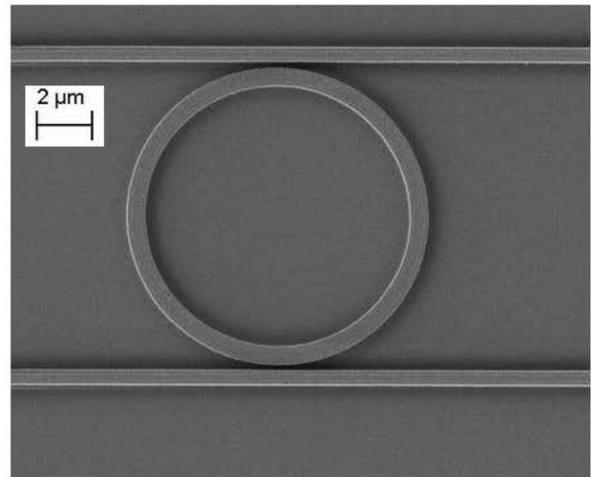
Рисунок 2.3.2 – Распространение волноводных мод заглубленного градиентного волновода в геометрическом приближении (а) и соответствующий профиль показателя преломления (б) [2.7]

Основным преимуществом заглубленных волноводов по сравнению с полосковыми и планарными волноводами, сформированными на поверхности стеклянных подложек, являются низкие потери. Это обусловлено наличием поверхностного трещиноватого слоя в стекле (толщиной порядка 10-15 мкм), рассеяние в котором приводит к потерям в волноводе. В случае заглубленного волновода излучение распространяется под поверхностью стекла и, соответственно, не затрагивает трещиноватый слой.

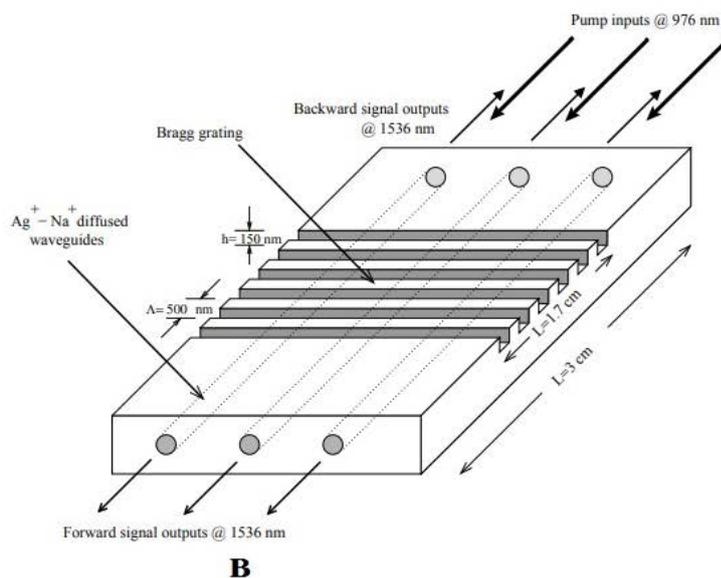
Канальные волноводы являются неотъемлемой частью множества интегрально-оптических устройств: делителей, мультиплексоров и демультиплексоров, резонаторов, интерферометров и так далее [2.8-2.12]. Несколько примеров устройств на основе ионообменных канальных волноводов представлены на рисунке 2.3.3.



**a**



**б**



**в**

Рисунок 2.3.3 – Примеры устройств на основе  $\text{Na}^+\text{-Ag}^+$  оптических волноводов: Y или 1x2 делитель (а), кольцевой резонатор (б), лазер с распределённым брэгговским отражателем (в) [2.9]

Ионообменные оптические волноводы находят сегодня широкое применение при решении различных задач оптики и фотоники: для соединения различных устройств на единой подложке, а также для задач мультиплексирования и демultipлексирования излучения при передаче информации по оптическим каналам.

Таким образом, оптические волноводы, получаемые в результате  $\text{Na}^+\text{-Ag}^+$  ИО, демонстрируют высокие значения прироста показателя преломления при достаточно коротких временах ионного обмена. К недостаткам серебряных волноводов можно отнести низкую термическую стабильность волноводов. В силу своей природы ионы серебра склонны к термическому восстановлению до атомарного состояния. Атомы серебра способны объединяться в молекулярные

кластеры и наночастицы, которые имеют широкие полосы поглощения и существенно повышают оптические потери волновода. Однако трудно представить формирование наночастиц в неорганических стёклах при температурах ниже 200 °С, что достаточно для большинства применений.

Ещё одной важной областью применения  $\text{Na}^+\text{-Ag}^+$  ИО является изготовление элементов градиентной оптики. Одним из базовых элементов градиентной оптики является градиентная линза (градан). Преимуществом граданов перед традиционными линзами является отсутствие необходимости формирования сферических поверхностей, так как изменение направления распространения луча обеспечивается градиентом показателя преломления. Основными характеристиками градана, определяющими его функциональные возможности, являются числовая апертура и перепад показателя преломления. Градан представляет собой цилиндр с радиальным распределением показателя преломления:

$$n(r) = n_0^2(1 - g^2 \cdot r^2), \quad (2.3.1)$$

где  $n$  – показатель преломления,  $n_0$  – показатель преломления на оси цилиндра,  $r$  – приведенный радиус стержня,  $g$  – константа градана, которая определяется в свою очередь соотношением:

$$g = \frac{\sqrt{2 \cdot \Delta n / n_0}}{R}, \quad (2.3.2)$$

$R$  – радиус цилиндра,  $\Delta n$  – перепад показателя преломления в точках на оси цилиндра и его боковой поверхности. При увеличении показателя преломления от оси цилиндра к периферии траектории всех лучей в таком цилиндре близки к синусоидальным с длиной периодичности

$$\Omega = \frac{2 \cdot \pi}{g}. \quad (2.3.3)$$

Ход лучей в градане с распределением показателя преломления, удовлетворяющим уравнению (2.3.1), представлен на рисунке 2.3.4. Отметим, что аналогичный цилиндр с длиной  $\Omega/4$  будет иметь фокус непосредственно на торцевой поверхности.

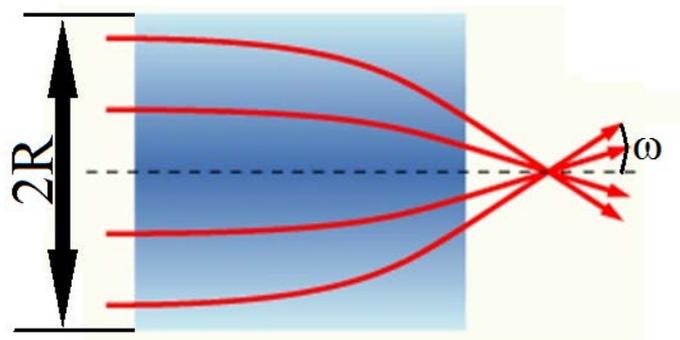


Рисунок 2.3.4 – Ход лучей в градане

Основной характеристикой градана, определяющей его применимость в конкретной задаче оптики, является числовая апертура (ЧА), которая связана с градиентной константой  $\omega$ :

$$ЧА = \sin \omega = n_0 \cdot g \cdot R = \sqrt[2]{2 \cdot n_0 \cdot \Delta n} \quad (2.3.4)$$

Из последнего выражения следует, что для получения высокой ЧА необходимо обеспечить большой контраст показателя преломления.

Единственным промышленным методом получения граданов на основе стекла является ионный обмен, что объясняется простотой и гибкостью технологии. При этом высокий перепад показателя преломления ( $\geq 0,09$ ) и, соответственно, числовая апертура может быть получена лишь при использовании следующих пар обменивающихся катионов:  $Ag^+(\text{стекло}) \leftrightarrow Na^+(\text{расплав})$  и  $Tl^+(\text{стекло}) \leftrightarrow K^+(\text{расплав})$ . Таллий является высокотоксичным элементом, использование которого в производстве сопряжено с соответствующими угрозами здоровью работников и загрязнения окружающей среды. В свою очередь, синтез прозрачных силикатных стёкол с содержанием серебра более 1 мол%  $Ag_2O$  невозможен вследствие низкой растворимости ионного серебра в силикатной матрице (в процессе синтеза серебро восстанавливается до атомарного состояния и формирует наночастицы, характеризующиеся интенсивным поглощением в видимой области спектра). Решением указанной проблемы является использование двухстадийного ионного обмена: «ионной набивки» и обратного ионного обмена. На первом этапе производят полное замещение ионов натрия в силикатном стекле серебром методом  $Na^+ - Ag^+$  НИО, а затем проводят обратный  $Ag^+ - Na^+$  обмен для получения требуемого распределения показателя преломления. Помимо колоссальной трудоёмкости процесса (этап «ионной набивки» может занимать до нескольких месяцев), данный подход не позволяет получать граданы с числовой апертурой более 0,5. Последнее служит объяснением практического использования таллиевых граданов до настоящего времени.

Альтернативой методике двухстадийного ионного обмена служит использование стёкол на основе фосфатной матрицы, которые позволяют вводить 20-30 мол% оксида серебра. В этом случае для получения градана

необходимо лишь провести обмен  $\text{Ag}^+-\text{Na}^+$ . Однако попытки использования фосфатных стёкол с серебром для создания элементов градиентной оптики не увенчались успехом ввиду их низкой химической устойчивости к расплавам солей щелочных металлов. Несмотря на некоторые успехи в этом направлении в последнее время [2.13], на сегодняшний день фосфатные стёкла так и не получили практического распространения в градиентной оптике.

Отметим, что в настоящее время граданы используются для фокусировки и коллимации излучения для высокоэффективного ввода/вывода излучения в волокно, для интеграции волокна с планарными элементами, получения изображения в флуоресцентной микроскопии и эндоскопии, а также для профилирования пучка.

## 2.4 Люминесцентные молекулярные кластеры серебра в ионообменных слоях стекла: свойства и применения

Оптические свойства металлов, как и других материалов, в значительной мере зависят от зонной структуры материала (рисунок 2.4.1).

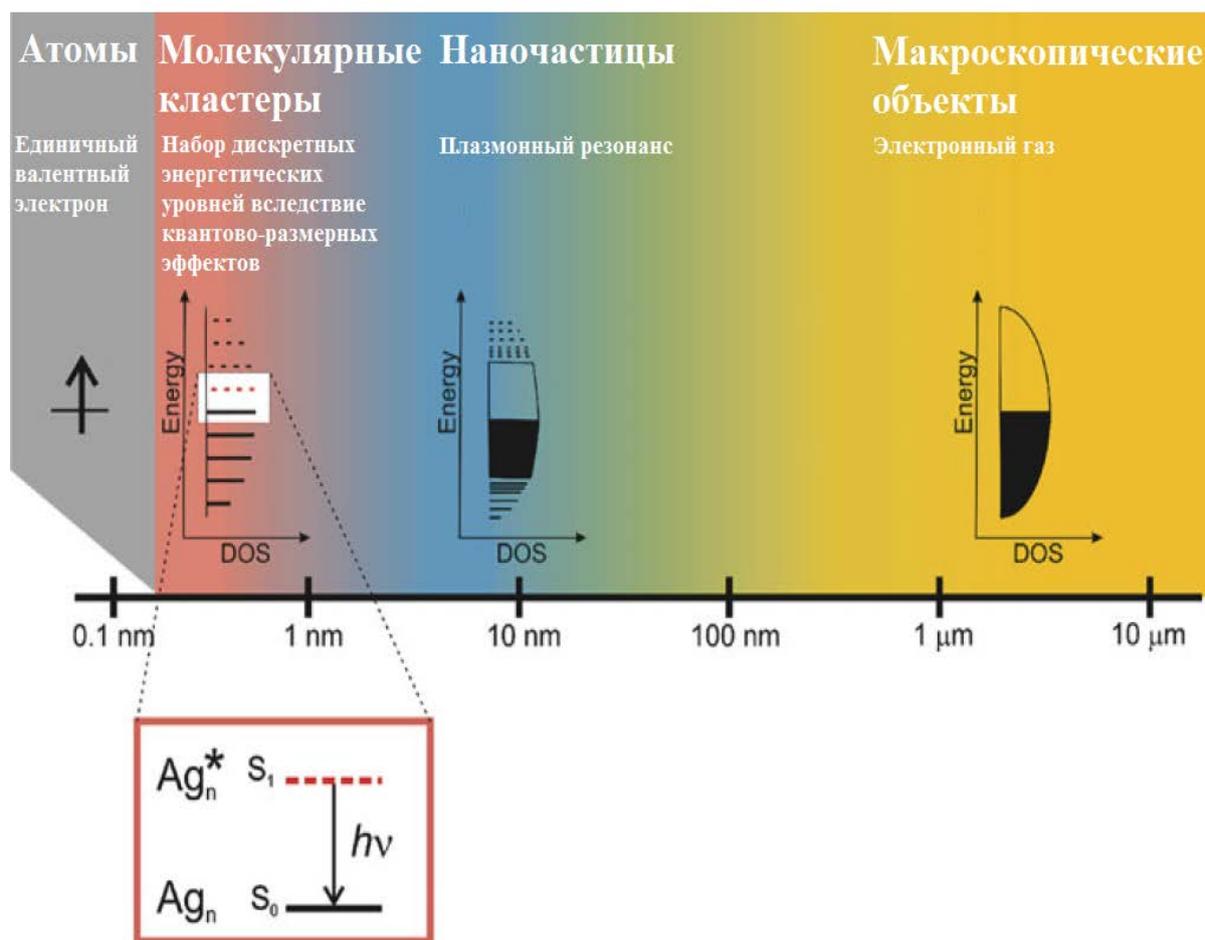
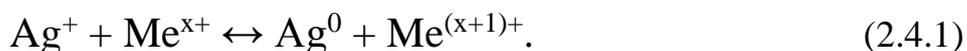


Рисунок 2.4.1 – Влияние размера металлических частиц на их оптические свойства [2.14]

Металлы в их макроскопическом состоянии известны как хорошие проводники и характеризуются высоким коэффициентом отражения. Такие свойства металлов обусловлены отсутствием запрещенной зоны и свободным перемещением электронов в зоне проводимости. С другой стороны, наночастицы металлов известны с давних времен и использовались ещё в средние века для окрашивания стекол в декоративных целях. Поглощение света металлическими наночастицами обусловлено явлением плазмонного резонанса, речь о котором пойдет в следующем параграфе. Сравнительно недавно, с 70-х годов XX века, известны также металлические молекулярные кластеры, которые по своим свойствам существенно отличаются как от макрообъектов, так и от металлических наночастиц. Со структурной точки зрения молекулярные кластеры представляют собой частицы, состоящие из малого числа атомов. Молекулярные кластеры характеризуются набором локализованных энергетических уровней, подобно молекуле, поэтому и называются молекулярными. Особенно стоит отметить, что молекулярные кластеры не обладают свойством плазмонного резонанса и, соответственно, представляют собой промежуточное состояние между изолированными атомами и плазмонными наночастицами. Переходы электронов в молекулярных кластерах проявляются в поглощении и люминесценции, последнее и обуславливает огромный интерес научного сообщества к ним. Люминесцентные свойства молекулярных кластеров активно изучаются в различных жидких средах, полимерных матрицах, цеолитах и стёклах. Однако именно стекло представляет собой одну из наиболее перспективных матриц с точки зрения его прозрачности, высокой химической и термической устойчивости, что позволяет стабилизировать молекулярные кластеры.

В связи с активным изучением спектрально-люминесцентных свойств молекулярных кластеров серебра, стабилизированных в матрице стекла, использование технологии ионного обмена в научно-исследовательских целях возросло. Ионный обмен за счет высокой концентрации ионов серебра и затем, соответственно, кластеров открывает перспективы создания люминесцентных материалов. Одной из главных проблем формирования молекулярных кластеров в стекле, как и в других матрицах, является их стабилизация и предотвращение их агрегации в наночастицы. В отсутствие матрицы молекулярные кластеры серебра объединяются, что позволяет им уменьшить свободную энергию и перейти в термодинамически более стабильное состояние. Известно, что ионы серебра легко восстанавливаются до атомарного состояния, что и приводит к формированию молекулярных кластеров и/или наночастиц. Для восстановления ионов серебра в стекле необходимо наличие поливалентных элементов в низшем валентном состоянии. Тогда в ионообменном слое непосредственно в процессе ионного обмена или при последующей термообработке возможно протекание окислительно-восстановительной реакции:



Известно, что направление протекания окислительно-восстановительных реакций определяется их потенциалом. Окислительно-восстановительный потенциал реакции, в свою очередь, зависит от концентрации, и в случае ионного обмена, когда концентрация ионов серебра может на 2 порядка превышать равновесную концентрацию, достигаемую при синтезе стекла, равновесие окислительно-восстановительной реакции смещается в сторону формирования нейтральных атомов серебра. Таким образом, даже если при стандартных условиях (в водном растворе при концентрациях 1 моль/л и температуре 25 °С) окислительно-восстановительная реакция протекает с окислением серебра, в ионообменных слоях стекла за счет существенной разницы в концентрациях серебра и восстановителя возможно протекание реакции в обратную сторону. Из вышесказанного следует, что важную роль в процессе восстановления ионов серебра играет концентрация восстановителя. На рисунке 2.4.2 приведены спектры поглощения и люминесценции натриево-алюмосиликатного стекла, активированного сурьмой в различной концентрации и подвергнутого  $\text{Na}^+$ - $\text{Ag}^+$  ионному обмену с последующей термообработкой.

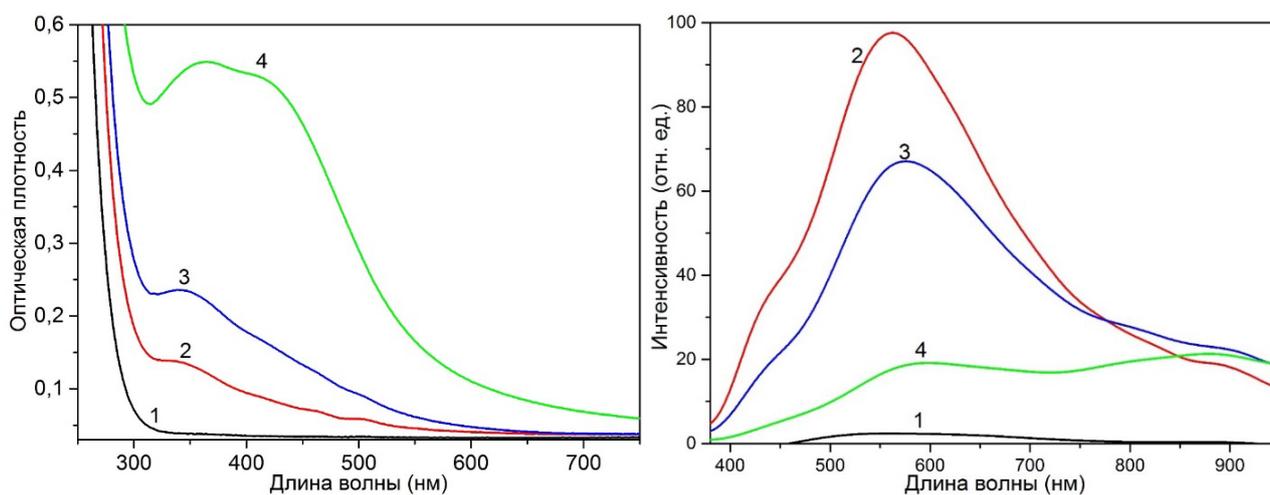


Рисунок 2.4.2 – Спектры поглощения (слева) и люминесценции (справа),  $\lambda_{\text{в}}=360$  нм, натриево-алюмосиликатного стекла после  $\text{Na}^+$ - $\text{Ag}^+$  ИО и термообработки при 500 °С в течение 3 часов. Концентрация  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  в стёклах составляла 0 (1), 0,002 (2), 0,004 (3) и 0,01 (4) мол%

Из спектров поглощения следует, что при отсутствии сурьмы в составе стекла, т.е. электронов для восстановления ионов серебра, при термообработке не возникает полос поглощения в УФ и видимом спектре. В таком стекле ионы серебра остаются в ионном виде и при термообработке диффундируют вглубь стекла, что обусловлено градиентом концентрации. В стёклах, активированных сурьмой, в спектрах поглощения наблюдаются полосы поглощения с максимумами в области 350 и 420 нм. Первый пик является огибающей полос поглощения различных кластеров, формируемых в ионообменном слое. Полоса в синей части спектра соответствует плазмонному резонансу наночастиц серебра. С ростом концентрации наблюдается не только увеличение амплитуды поглощения, но и изменение соотношения полос кластеров и наночастиц. В то

же время в спектрах люминесценции наблюдается уменьшение интенсивности свечения кластеров, обусловленное поглощением наночастиц. Отметим, что стекло без сурьмы не обладает люминесценцией. Таким образом, варьируя концентрацию поливалентных ионов в стекле, способных отдавать свои электроны серебру, можно менять соотношение молекулярных кластеров и наночастиц, образующихся в ионообменных слоях стекла при последующей термообработке.

Очевидно, что сами параметры термообработки, определяющие скорость восстановления ионов серебра и коэффициенты его диффузии, также влияют на спектрально-люминесцентные свойства стекла с молекулярными кластерами серебра. Параметры термообработки, как правило, включают в себя только время и температуру. Спектры поглощения и люминесценции натриево-алюмосиликатного стекла, активированного 0,004 мол%  $Sb_2O_3$  и термообработанного при различных температурах после серебряного ионного обмена, представлены на рисунке 2.4.3. В результате  $Na^+ - Ag^+$  ионного обмена и термообработки при температурах 250-300°C дополнительного поглощения по сравнению с образцом без термообработки не наблюдается. Возможно, формирование очень слабых полос поглощения в области 350-400 нм нивелируется сдвигом края УФ поглощения в коротковолновую область. Дополнительные полосы поглощения, соответствующие различным наноструктурам серебра, становятся заметны только при температурах в диапазоне 350-500°C. При увеличении температуры термообработки с 350 до 450°C наблюдается увеличение амплитуды поглощения в области до 600 нм, а также формирование полосы поглощения с максимумом на 335 нм. Формирование металлических НЧ серебра, характерной особенностью которых является плазмонная полоса поглощения с максимумом на 410-420 нм, наблюдается только после ТО при температуре 500°C, т.е. выше температуры стеклования.

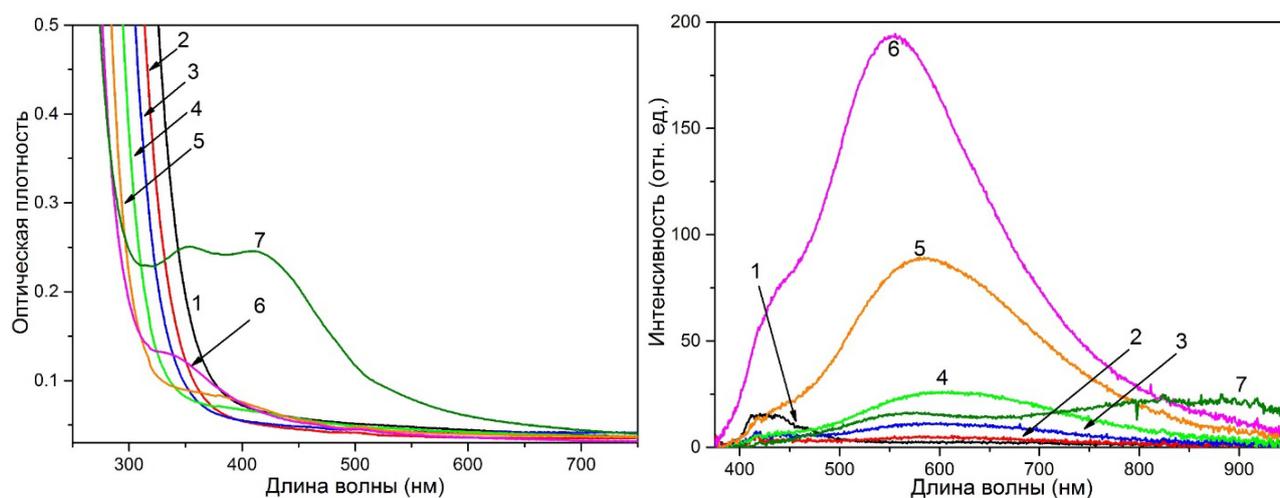


Рисунок 2.4.3 – Спектры поглощения (слева) и люминесценции (справа),  $\lambda_{в} = 360$  нм, натриево-алюмосиликатного стекла, содержащего 0,004 мол%  $Sb_2O_3$ , после  $Na^+ - Ag^+$  ИО (1) и термообработки в течение 15 часов (2-7). Температура термообработки составляла 250 (2), 300 (3), 350 (4), 400 (5), 450 (6) и 500 (7) °C

Спектры люминесценции образцов того же стекла наглядно демонстрируют существенную зависимость формы и интенсивности люминесценции от температуры термообработки. Форма спектров люминесценции стекол, обработанных при температурах 250-350 °С, остается неизменной, что свидетельствует лишь об увеличении концентрации МК серебра, при этом соотношение различных люминесцентных центров не изменяется. Максимум излучения МК находится в области 620 нм. При дальнейшем увеличении температуры до 400 и 450 °С наблюдается значительный рост интенсивности свечения, а также смещение максимума излучения в коротковолновую область. Изменение положения максимума излучения, по-видимому, связано с изменением соотношения различных молекулярных кластеров. Таким образом, при низких температурах (250-350 °С) преимущественно формируются кластеры, максимум излучения которых лежит в области 620 нм. Повышение температуры термообработки до 400-450 °С вызывает увеличение интенсивности свечения и коротковолновый сдвиг максимума люминесценции. Рассматриваемые изменения люминесцентных свойств являются результатом постепенного перехода одних молекулярных кластеров в другие путём присоединения атомов серебра. В результате происходит перераспределение полос люминесценции в спектрах, что и приводит к смещению максимума. Рост интенсивности люминесценции, который наблюдается с ростом температуры в диапазоне 250-450 °С, является следствием как увеличения общего количества кластеров в ионообменных слоях стекла, так и изменения соотношения различных кластеров. Наглядно изменение люминесцентных свойств стекла, обработанного при различных температурах, показано на рисунке 2.4.4.



Рисунок 2.4.4 – Фото образцов натриево-алюмосиликатного стекла, содержащего 0,004 мол%  $Sb_2O_3$ , после  $Na^+-Ag^+$  ИО и термообработки в течение 15 часов при температурах 250-500 °С (увеличивается слева направо)

Поглощение люминесценции молекулярных кластеров серебра в видимой части спектра металлическими наночастицами, сформированными в результате термообработки при температуре 500 °С, приводит к тому, что в спектре излучения остается только красная и ИК составляющие. ИК люминесценция, по-

видимому, соответствует большим МК  $Ag_n$  ( $n > 4$ ), которые остаются в стекле после длительной обработки при температурах выше температуры стеклования.

Помимо состава стекла и параметров термообработки, на люминесцентные свойства стёкол с молекулярными кластерами серебра оказывают влияние и условия ионного обмена, среди которых концентрация серебра в расплаве, температура и длительность обмена. Как было показано ранее, варьирование концентрации серебра в расплаве в широких пределах не приводит к изменению концентрации серебра на поверхности стекла. Рост температуры ионного обмена свыше  $350^\circ\text{C}$  приведет к одновременному протеканию процессов ионного обмена и формирования кластеров, что затруднило бы интерпретацию наблюдаемых явлений. Рассмотрим зависимость спектрально-люминесцентных свойств стёкол с кластерами серебра от длительности ионного обмена (рисунок 2.4.5).

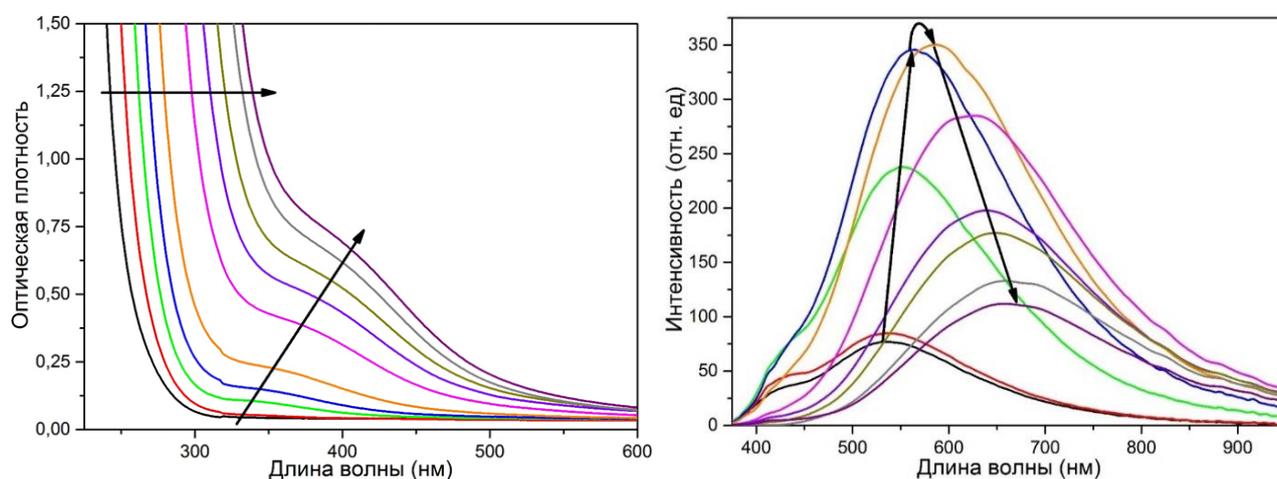


Рисунок 2.4.5 – Спектры поглощения (слева) и люминесценции (справа),  $\lambda_{\text{в}}=360$  нм, натриево-алюмосиликатного стекла, содержащего 0,002 мол%  $Sb_2O_3$ , после  $Na^+-Ag^+$  ИО и термообработки при  $450^\circ\text{C}$  в течение 15 часов. Время ионного обмена варьировалось в диапазоне от 1 минуты до 21 часа. Увеличение длительности ИО показано стрелками

В спектрах поглощения образцов с ростом длительности ионного обмена наблюдается смещение края УФ поглощения в длинноволновую область спектра и рост амплитуды поглощения кластеров. Первое обусловлено поглощением ионного серебра, концентрация которого с ростом времени ионообменной обработки также возрастает. При этом же возрастает и интегральная концентрация молекулярных кластеров серебра в стекле, так как увеличивается толщина слоя, обогащенного серебром. Это и приводит к росту амплитуды поглощения в видимой части спектра. Длительность ионного обмена оказывает влияние и на люминесцентные характеристики образцов. При увеличении длительности ионного обмена максимум излучения молекулярных кластеров серебра смещается в длинноволновую сторону спектра. Так, например, максимум люминесценции наблюдается на длинах волн 530 и 665 нм, для образцов, обработанных в течение 1 минуты и 21 часа соответственно.

Изменения в спектрах люминесценции обусловлены двумя факторами. Во-первых, к красному смещению максимума излучения должен приводить рост поглощения в области длин волн до 600 нм. Однако в более длинноволновой части спектра разница в поглощении для всех образцов становится несущественной. Таким образом, смещение максимума излучения в красную сторону при увеличении времени ионного обмена обусловлено также изменениями люминесцентных свойств самих МК серебра, а именно изменением соотношения различных кластеров. Наглядно изменение пропускания и цвета люминесценции молекулярных кластеров серебра при варьировании длительности ионного обмена показано на рисунке 2.4.6. Видно, что цвет образцов изменяется от прозрачного и бледно-желтого до насыщенного жёлтого, а цвет люминесценции при этом изменяется от холодного белого к теплему, а затем к желтому и оранжевому.

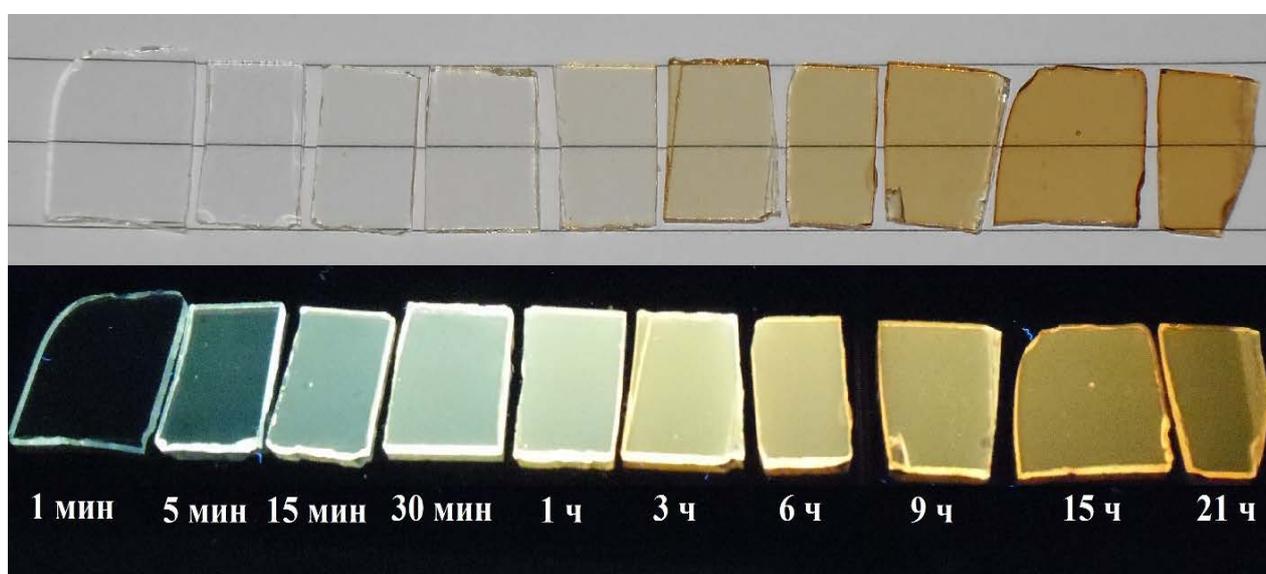


Рисунок 2.4.6 – Фотография образцов натриево-алюмосиликатного стекла, содержащего 0,002 мол%  $Sb_2O_3$ , после  $Na^+-Ag^+$  ИО и термообработки при 450 °С в течение 15 часов при дневном свете (сверху) и под УФ лампой (снизу)

Люминесценция кластеров серебра в стёклах может быть использована для решения актуальных задач фотоники. Одним из возможных применений является создание спектрального конвертера излучения на основе стёкол с кластерами серебра. Используемые в настоящее время солнечные батареи характеризуются низким спектральным откликом в области ниже 450 нм. Теоретические расчеты показывают, что преобразование УФ излучения в видимую или ИК область спектра (даун-конверсия) способно увеличить эффективность солнечных батарей на 8%. В качестве люминесцентных центров в стёклах для даун-конверсии солнечного излучения были предложены редкоземельные ионы, полупроводниковые квантовые точки и МК серебра [2.15-2.17]. Люминесценция кластеров серебра возбуждается в широком спектральном диапазоне, что позволяет использовать большую часть УФ излучения для его преобразования и является неоспоримым преимуществом по сравнению с

конвертерами на основе редкоземельных ионов. В качестве примера на рисунке 2.4.7а представлена зависимость внешнего квантового выхода солнечной батареи на основе арсенида галлия и спектры люминесценции силикатного стекла с МК серебра при различном возбуждении в УФ диапазоне. Представленные данные наглядно демонстрируют, что УФ излучение, которое вовсе не используется для преобразования в электричество, может эффективно переводиться в диапазон, где арсенид галлия работает с внешним квантовым выходом 0,9. На рисунке 2.4.7б представлена зависимость квантового выхода люминесценции от длины волны возбуждения для натриево-алюмосиликатного стекла с МК серебра. В широком диапазоне длин волн МК серебра, стабилизированные в стекле, характеризуются квантовым выходом люминесценции свыше 35% и достигающим 60-65% в области 325-375 нм.

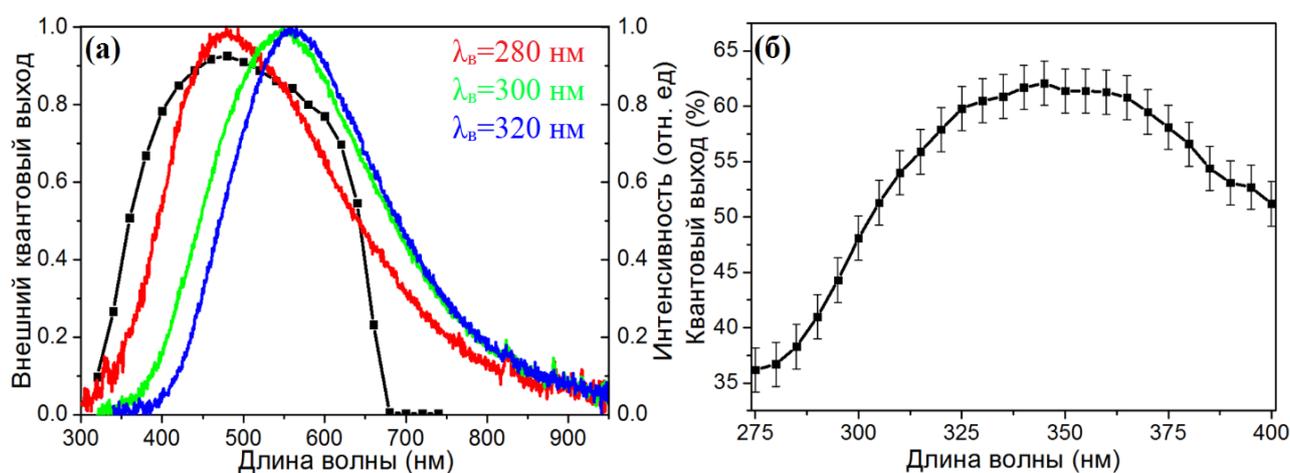


Рисунок 2.4.7 – Зависимость внешнего квантового выхода солнечной батареи на основе GaAs и спектры люминесценции ФТР стекла с МК серебра (а). Зависимость квантового выхода люминесценции молекулярных кластеров серебра, сформированных в ионообменных слоях натриево-алюмосиликатного стекла, от длины волны возбуждения (б)

Широкие полосы излучения серебряных молекулярных кластеров, а также возможность управления положением максимума излучения могут быть использованы также при разработке белых светодиодов. Интенсивность возбуждающего УФ светодиода необходимо подбирать таким образом, чтобы всё излучение поглощалось в стекле. Ниже, на рисунке 2.4.8, представлена цветовая диаграмма CIE1931, на которой отмечены координаты цветности для образцов натриево-алюмосиликатного стекла, активированного  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , после  $\text{Na}^+ - \text{Ag}^+$  ионного обмена различной длительности и термообработки. Изменение длительности НИО позволяет гибко настраивать такой важный параметр светодиода, как цветовая температура.

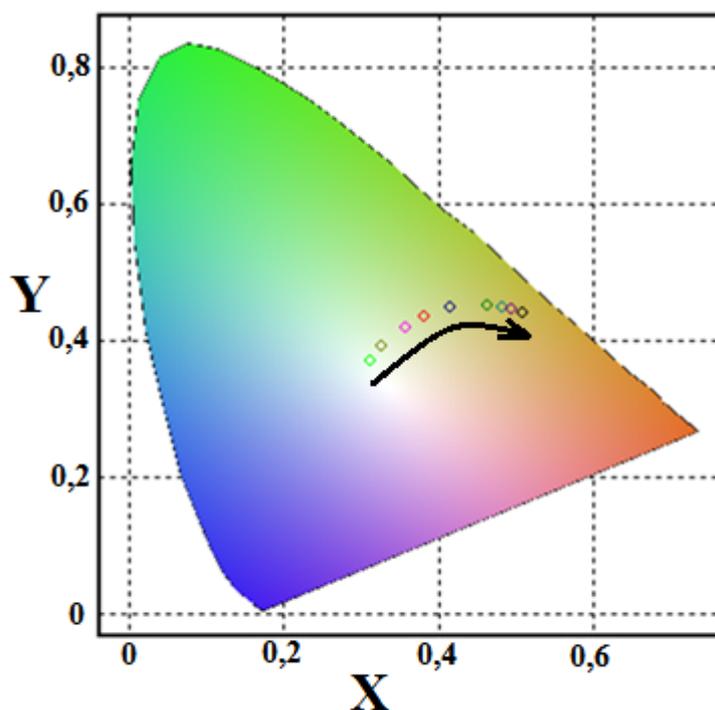


Рисунок 2.4.8 – Цветовая диаграмма CIE1931 образцов натриево-алюмосиликатного стекла, активированного  $\text{Sb}_2\text{O}_3=0,002\%$  мол, после  $\text{Na}^+-\text{Ag}^+$  ионного обмена и термообработки. Стрелкой показано увеличение длительности ИО: 5 мин, 15 мин, 30 мин, 1ч, 3ч, 6ч, 9ч, 15ч, 21ч

Помимо использования МКС в стёклах непосредственно в качестве люминесцентных центров, в последнее время активно исследуется взаимодействие с другими центрами, например редкоземельными ионами (РЗИ). Стекла, легированные РЗИ, широко используются в качестве активных сред лазерных систем, усилителей и люминесцентных материалов уже более пятидесяти лет. Для примера стоит отметить, что впервые генерация лазерного излучения на стекле была продемонстрирована при использовании стекла с неодимом в качестве активной среды [2.18]. Спектральные свойства РЗИ в основном обусловлены запрещёнными в свободном состоянии интраконфигурационными  $4f$  переходами (в конденсированном состоянии вещества запрет частично снимается под действием электрического поля лигандов). Так как оптические переходы происходят во внутренней  $4f$  оболочке ионов, экранированной внешними  $d$  и  $s$  электронами, спектры РЗИ слабо зависят от матрицы. Кроме того, РЗИ характеризуются слабым сечением поглощения, узкими полосами поглощения и люминесценции, а также длительными временами жизни люминесценции. Указанные особенности РЗИ также обусловлены запрещёнными  $f-f$  переходами. Именно длительные времена жизни люминесценции и малая полуширина линий предопределили использование РЗИ в лазерной технике и других люминесцентных устройствах. С другой стороны, узкие и слабые полосы поглощения РЗИ существенно снижают эффективность многих устройств и усложняют накачку активных элементов. Для увеличения эффективности возбуждения РЗИ может использоваться процесс переноса

энергии. Для переноса энергии необходимо обеспечить малое расстояние между донором и акцептором, порядка единиц нанометров, и соответствие энергий между возбуждёнными уровнями донора и акцептора (рисунок 2.4.9).



Рисунок 2.4.9 – Схематическое изображение процесса переноса энергии от донора к акцептору

На сегодняшний день экспериментально доказано, что МК серебра в стёклах могут служить донорами энергии для таких РЗИ, как  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  [2.19-2.24].

В качестве примера модификации люминесцентных свойств стекла на рисунке 2.4.10 представлены спектры люминесценции и фотографии стёкол, активированные различной концентрацией европия. Из спектров следует, что при введении европия в стекло наблюдается снижение интенсивности люминесценции МК серебра с одновременным усилением излучения ионов европия. Важно отметить, что интенсивность свечения МК серебра происходит во всём спектральном диапазоне. Такой характер изменения спектров указывает на перенос энергии, а не реабсорбцию. Последняя включает в себя излучение МК серебра фотона, который затем поглощается ионом  $\text{Eu}^{3+}$  с последующим переизлучением, в случае же переноса энергии МК серебра не излучает сам. Однако, так как МК серебра методом  $\text{Na}^+\text{-Ag}^+$  НИО формируются только в тонком поверхностном слое, а ионы европия распределены по всему объёму стекла, то полностью исключить явление реабсорбции не представляется возможным. Так, для стекла, активированного 0,5 мол.%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , в области полос поглощения европия (например, на 464 нм) в спектрах люминесценции наблюдаются небольшие «провалы». Увеличение концентрации европия в

стекле приводит к уменьшению среднего расстояния МКС-Eu<sup>3+</sup> и, соответственно, к росту эффективности переноса энергии.

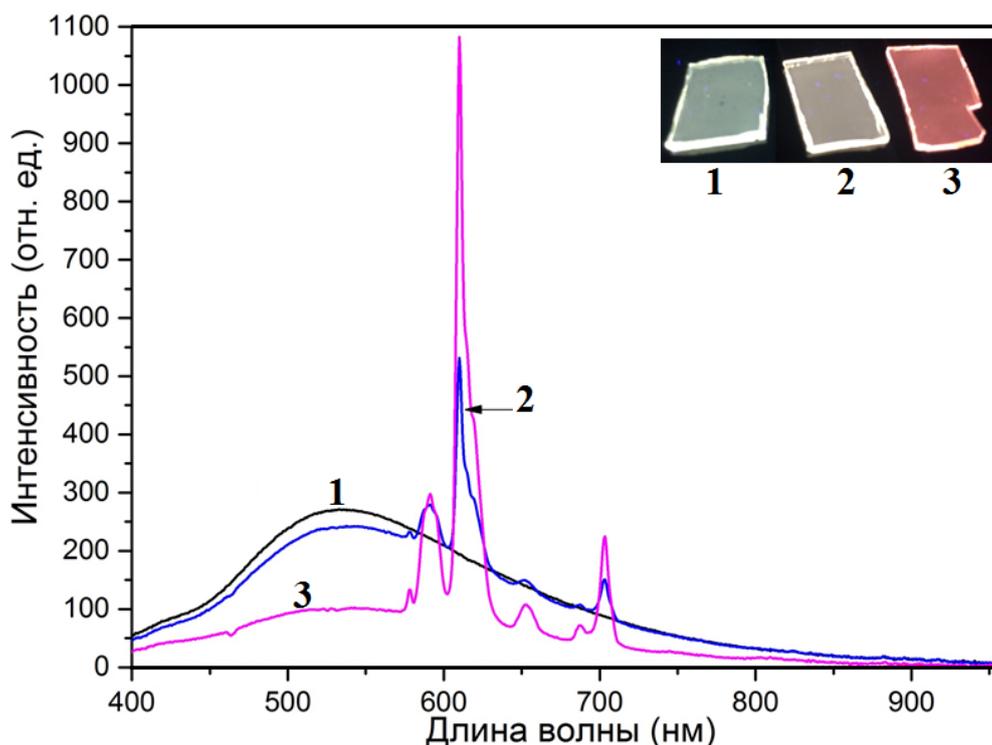


Рисунок 2.4.10 – Спектры люминесценции стёкол с МКС, сформированными методом Na<sup>+</sup>-Ag<sup>+</sup> НИО в натриево-алюмосиликатном стекле при возбуждении на 350 нм: 1 – стекло без европия, 2 – стекло с 0,1 мол.% Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 – стекло с 0,5 мол.% Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вставка: фото образцов под возбуждением УФ лампы с центральной длиной волны 365 нм

Эффективность переноса энергии рассчитывается по формуле:

$$\eta = 1 - \frac{Q_{Ag-Eu}}{Q_{Ag}} = 1 - \frac{\tau_{Ag-Eu}}{\tau_{Ag}}, \quad (2.4.1)$$

где  $Q$  – величина квантового выхода МК в стекле без европия ( $Q_{Ag}$ ) и с европием ( $Q_{Ag-Eu}$ ),  $\tau$  – время жизни люминесценции МКС в тех же стёклах. Для силикатных стёкол, активированных европием, эффективность переноса энергии от МК серебра, сформированных методом ионного обмена, достигает 30-40%. При этом технология ионного обмена позволяет получить высокую концентрацию МК в тонком слое силикатного стекла, что способствует увеличению эффективности процесса переноса. Варьирование концентрации РЗИ, в свою очередь, открывает возможности «настраивания» координат цветности и цветовой температуры люминофоров, созданных на основе стёкол с МК серебра и РЗИ. Кроме того, так как МК серебра характеризуются широкими полосами поглощения, открывается возможность возбуждать РЗИ в широком спектральном диапазоне. Так, например, на рисунке 2.4.11 показаны спектры люминесценции исходного

натриево-алюмосиликатного стекла и после формирования в нём МК серебра методом  $\text{Na}^+\text{-Ag}^+$  на различных длинах волн.

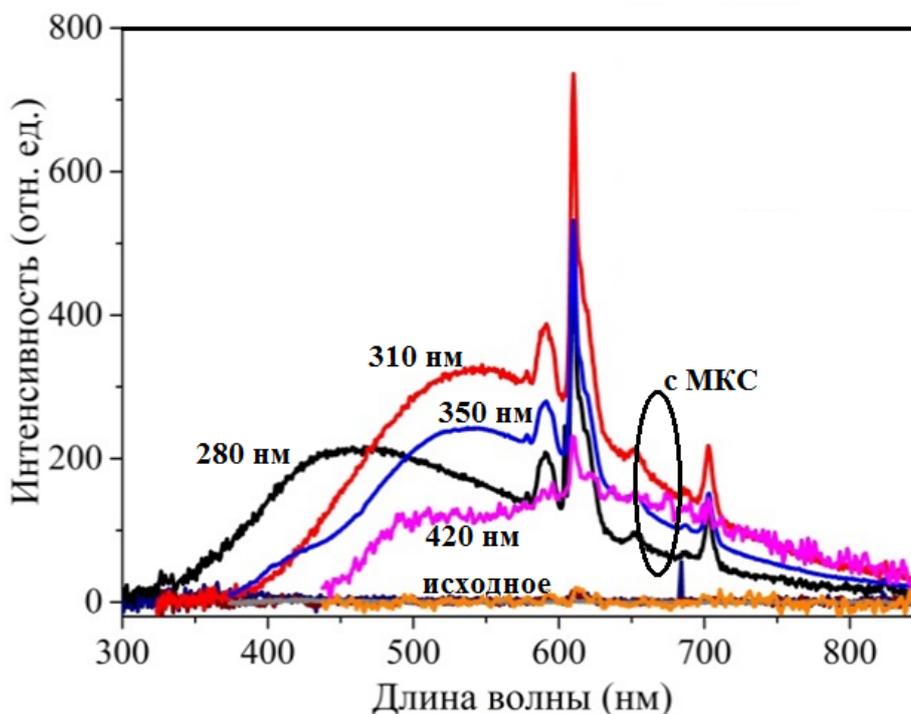


Рисунок 2.4.11 – Спектры люминесценции исходного натриево-алюмосиликатного стекла, активированного 0,5мол.%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , и после формирования МКС методом  $\text{Na}^+\text{-Ag}^+$  НИО при возбуждении на различных длинах волн

Спектры наглядно демонстрируют, что после создания МК излучение европия наблюдается на длинах волн, не соответствующих поглощению ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Отметим, что в данном случае ионы европия возбуждались во всём спектральном диапазоне поглощения МК, то есть на длинах волн 280-420 нм. Для применений в качестве спектральных конвертеров излучения для солнечных батарей использование стёкол, содержащих МК серебра и РЗИ, позволяет конвертировать УФ излучение преимущественно в узкий спектральный диапазон, который зависит от типа РЗИ. Последнее позволяет выбрать активатор, излучение которого будет точно соответствовать максимуму спектрального отклика конкретной солнечной батареи.

Таким образом, технология  $\text{Na}^+\text{-Ag}^+$  НИО позволяет получать в стекле люминесцентные МК серебра, характеризующиеся чрезвычайно широким спектром излучения. При этом концентрация восстановителя в составе стекла, параметры самого ионного обмена и последующей термообработки оказывают существенное влияние на спектрально-люминесцентные свойства стекол с МК. Кроме того, МК серебра в стёклах могут быть использованы в качестве донора для переноса энергии на РЗИ с целью расширения спектрального диапазона и увеличения эффективности их возбуждения. Стёкла с МК серебра, в том числе активированные РЗИ, могут быть использованы для модификации солнечного

спектра в солнечных батареях, разработки люминесцентных волноводов и сенсоров, создания белых светодиодов, а также в качестве среды для записи и хранения информации.

## 2.5 Плазмонные наночастицы серебра в ионообменных слоях стекла: свойства и применения

Металлические плазмонные наночастицы активно исследуются на протяжении последних десятилетий вследствие их уникальных оптических свойств. Потенциальные применения наночастиц металлов включают биосенсорику, поверхностно-усиленное рамановское рассеяние (ПУРР), солнечную энергетику, насыщающиеся поглотители, фотокатализ и др. При этом ПУРР является одним из наиболее перспективных приложений плазмонных частиц в практическом плане. Явление ПУРР было обнаружено в 1974 г.: сигнал комбинационного рассеяния молекул пиридина, адсорбированных на поверхности шероховатого серебряного электрода, многократно усиливался по сравнению с нанесением на другие поверхности. Несмотря на то, что явление ПУРР известно уже более 40 лет, его механизмы точно не выяснены. Однако это не помешало превратить ПУРР в мощный инструмент исследования, где интенсивность полос комбинационного рассеяния может быть усилена на 10-14 порядков. Столь высокая чувствительность данного метода позволяет детектировать наличие даже одиночной молекулы аналита.

Одним из возможных объяснений явления ПУРР является локальное усиление электромагнитного поля вблизи наночастиц и между ними. Эффект усиления поля очень чувствителен к расстоянию до наночастицы и размеру частиц. Влияние данных параметров на коэффициент усиления комбинационного рассеяния представлен на рисунке 2.5.1.

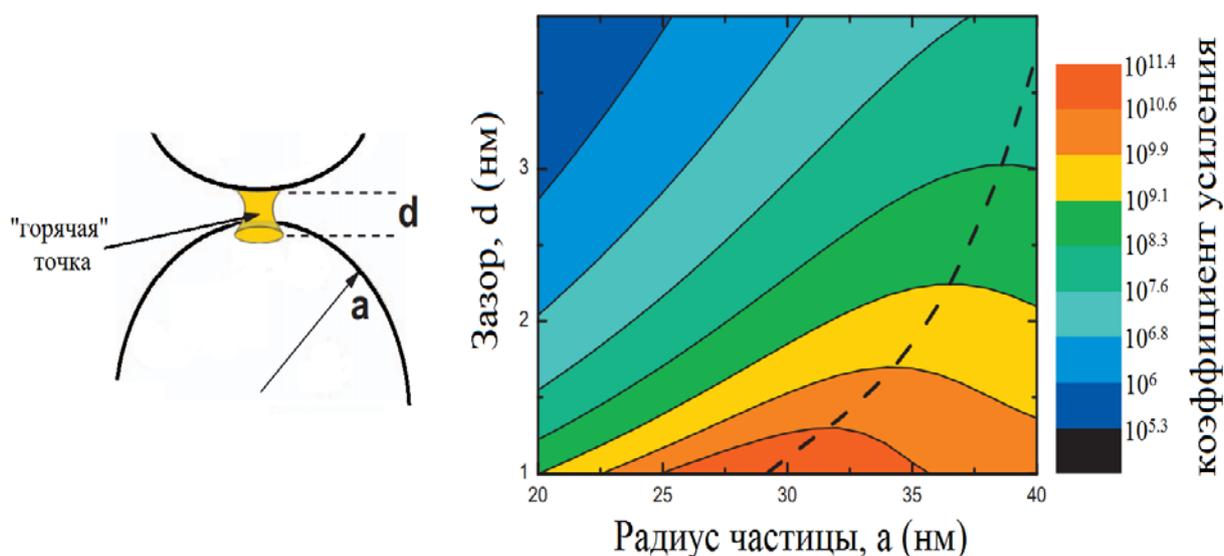


Рисунок 2.5.1 – Расчетные зависимости коэффициента усиления комбинационного рассеяния от радиуса и расстояния между серебряными частицами

Подложки для ПУРР могут быть получены различными методами, включая термическое, химическое и плазменное осаждение. В настоящее время было показано, что в качестве подложек для ПУРР также могут быть использованы ионообменные стёкла с наноостровковой плёнкой серебра на поверхности. Первым этапом получения таких плёнок является  $\text{Na}^+$ - $\text{Ag}^+$  ионный обмен, способствующий внедрению большого количества ионов серебра в силикатную матрицу. Далее получение островковой плёнки может идти различными методами. Первый включает в себя традиционную термическую обработку стекла для формирования в ионообменном слое наночастиц серебра. Для получения эффекта ПУРР необходимо “вывести” сформированные наночастицы на поверхность стекла. Для этого используется химическое травление стекла. Схематично такой метод получения подложек для ПУРР и фотографии образцов представлены на рисунках 2.5.2 и 2.5.3. Основным преимуществом данного метода является простота: метод не требует сложного оборудования, при этом возможно массовое производство, так как процессы ионного обмена, термической обработки и химического травления стекла легко реализуются в промышленных масштабах.

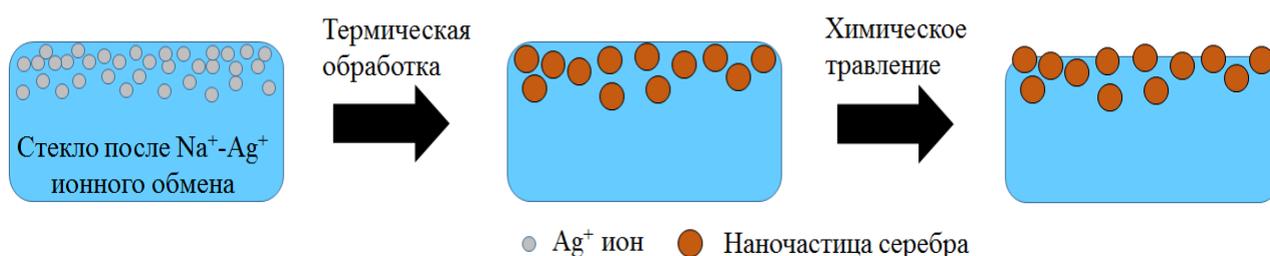


Рисунок 2.5.2 – Схематическое изображение получения наноостровковой плёнки серебра методом химического травления

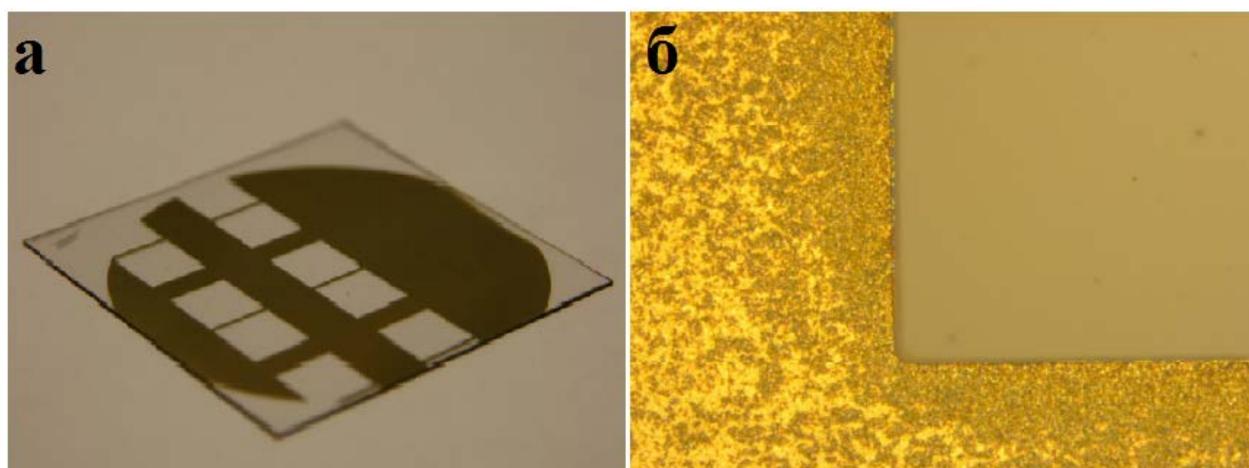


Рисунок 2.5.3 – Фотография образца силикатного стекла после  $\text{Na}^+$ - $\text{Ag}^+$  ионного обмена через маску и термообработки (а), изображение фрагмента структуры, полученное с помощью оптического микроскопа (б)

Важную роль при ПУРР играет распределение наночастиц, которое и определяет наличие “горячих” точек. Так как рост наночастиц серебра происходит в градиентном слое, то распределение наночастиц также неоднородно. Таким образом, для получения максимального усиления сигнала комбинационного рассеяния необходимо оптимизировать толщину стравленного слоя. На рисунке 2.5.4 представлены зависимости спектров комбинационного рассеяния молекул родамина 6Ж, адсорбированные на поверхности стекла с наночастицами серебра.

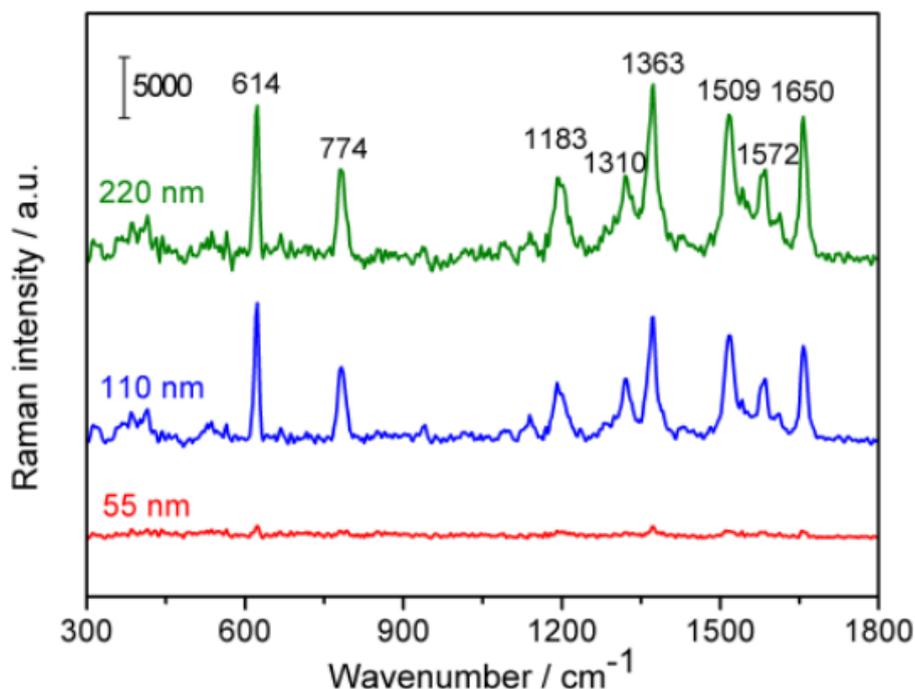


Рисунок 2.5.4 – Зависимости спектров комбинационного рассеяния молекул родамина 6Ж, адсорбированные на поверхности силикатного стекла с наночастицами серебра, сформированными методом ионного обмена, после удаления стекла толщиной 55, 110 и 220 нм [2.25]

Формирование наночастиц серебра на поверхности ионообменных стёкол возможно также при термической обработке в жесткой восстановительной атмосфере, например, атмосфере водорода или парах воды (рисунок 2.5.5). Восстанавливающиеся на поверхности стекла и в трещиноватом слое атомы серебра диффундируют по поверхности и образуют nanoостровковую плёнку серебра. Жесткие восстановительные условия обеспечивают быстрое формирование необходимого количества атомарного серебра, а использование относительно низких температур в диапазоне 100-250 °С позволяет практически полностью подавить формирование наночастиц в объеме стекла. Пример спектров поглощения силикатного стекла с nanoостровковыми плёнками серебра приведен на рис. 2.5.6.

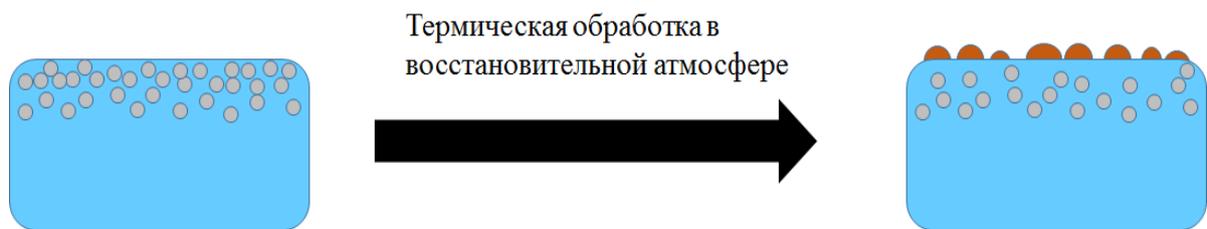


Рисунок 2.5.5 – Схематическое изображение получения nanoостровковой плёнки серебра при обработке в восстановительной атмосфере

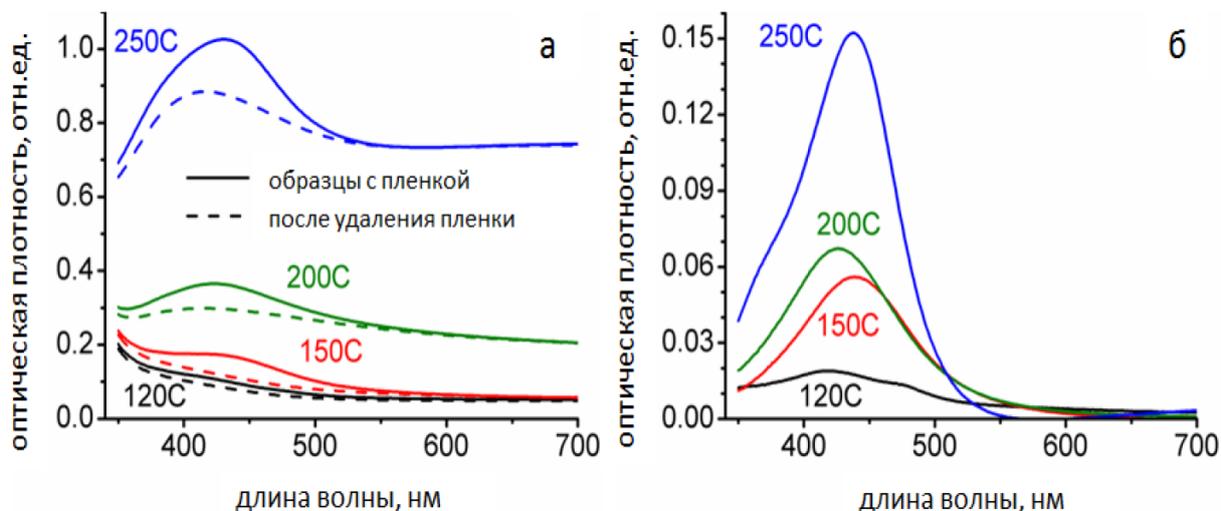


Рисунок 2.5.6 – Спектры оптического поглощения образцов силикатного стекла, термообработанных в водороде в течение 10 мин. при температурах 120 °С, 150 °С, 200 °С и 250°С. (а): спектры, измеренные до (сплошные линии) и после (пунктир) удаления nanoостровков; (б): дифференциальные спектры, соответствующие поглощению nanoостровковой пленки [2.26]

Достоинствами формирования nanoостровковых плёнок серебра на поверхности стёкол при использовании восстановительной атмосферы является возможность многократного удаления/формирования плёнок, что открывает перспективы многоцветных сенсоров на основе таких подложек. Однако использование специальной атмосферы усложняет технологический процесс получения функциональных плёнок серебра и требует сложного оборудования.

Сверхчистые натриево-алюмосиликатные силикатные стёкла, разработанные в Университете ИТМО, также могут быть использованы для формирования nanoостровковых плёнок серебра. Особенностью этих стёкол является низкая концентрация примесей. В этом случае даже при термической обработке при температурах выше температуры стеклования формирования наночастиц серебра в ионообменных слоях стекла не происходит. Однако часть ионов серебра на поверхности этих стёкол взаимодействует с парами воды, содержащимися в воздухе, и восстанавливается:



Оксид серебра легко разлагается при повышенных температурах, что приводит к образованию атомарного серебра:

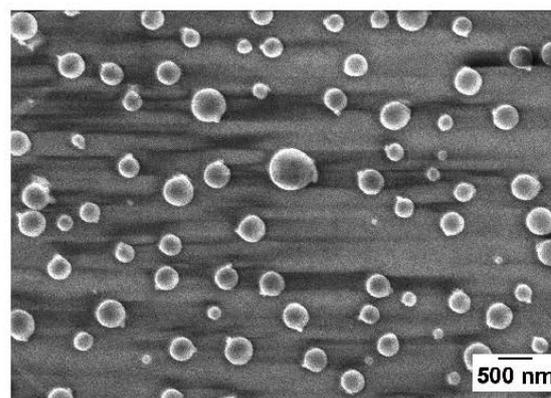


Дальнейшая миграция атомов серебра по поверхности стекла, как и в случае обработки в восстановительной атмосфере, приводит к формированию nanoостровковых плёнок серебра, обладающих эффектом ПУРР. Таким образом, использование данного типа стёкол позволяет существенно упростить технологию получения функциональных плёнок серебра. При этом сохраняются основные преимущества, так как подобные стёкла также могут быть использованы для многократного (минимум до 10 раз) формирования плёнок серебра. Варьирование параметров термообработки позволяет изменять распределение частиц по размерам, что отражается в оптических свойствах nanoостровковых плёнок (рисунок 2.5.7). При этом, так как стекло прозрачно в диапазоне длин волн 300-2500 нм, всё поглощение в видимой области обусловлено наличием плёнки.

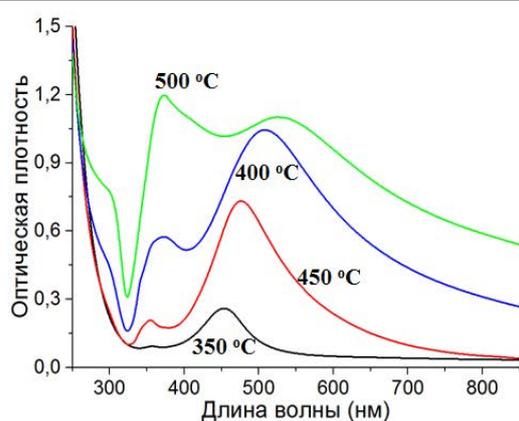
**а**



**б**



**в**



**г**

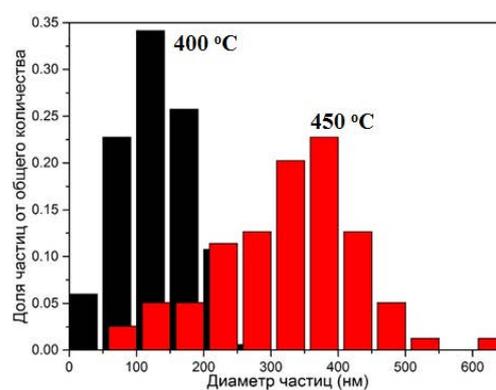


Рисунок 2.5.7 – а - Фотография образца натриево-алюмосиликатного стекла с частично удалённой nanoостровковой плёнкой серебра; б – изображение плёнки серебра, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа; в – влияние температуры термообработки на спектры поглощения островковой плёнки серебра, время обработки 15 минут; г – распределение частиц по размерам в плёнке, полученных при температурах 400 и 450 °C

Таким образом, технология серебряного ионного обмена в стёклах может успешно использоваться для создания сенсоров на основе явления ПУРР для детектирования чрезвычайно малых концентраций различных биологических и химических аналитов, включая вирусы, бактерии, наркотические, горючие и взрывчатые вещества. Сегодня такие сенсоры становятся неотъемлемой частью систем безопасности на различных объектах инфраструктуры. При этом технология ионного обмена позволяет гибко “подстраивать” свойства nanoостровковых плёнок серебра для достижения максимального коэффициента усиления сигнала комбинационного рассеяния и открывает перспективы разработки подложек для многократного использования.

## **2.6 Влияние электронного облучения на ионный обмен серебра в стекле**

Электронный луч является мощным инструментом, позволяющим модифицировать поверхность и приповерхностные слои стекол. Основным достоинством электронно-лучевой обработки материалов является то, что электронный луч можно сфокусировать в пятно диаметром менее 10 нм. Это позволяет производить обработку материалов локально, в наноразмерных масштабах. Основными процессами, происходящими при облучении стекол быстрыми электронами, являются следующие:

1. Нагрев приповерхностных слоев стекла электронами.
2. Разрыв химических связей сетки стекла быстрыми электронами. Образование новых структурных дефектов сетки стекла.
3. Восстановление положительных ионов компонентов стекла термализованными (потерявшими энергию) электронами. Захват термализованных электронов структурными дефектами сетки стекла.
4. Формирование термализованными электронами под поверхностью стекла области отрицательного объемного заряда.
5. Полевая миграция подвижных положительных ионов металлов в область отрицательного объемного заряда и их восстановление термализованными электронами.

Все эффекты, описанные выше, оказывают существенное влияние на процессы, происходящие в серебряносодержащих силикатных стеклах при облучении электронами. Варьируя параметры электронного луча: энергию электронов, плотность электронного тока, дозу облучения и диаметр электронного луча, можно управлять процессами, происходящими в стекле при электронном облучении, и оказывать влияние на состояние и пространственную локализацию серебра в стекле.

На рисунке 2.6.1 показаны фотография образца натриевосиликатного стекла и его люминесценции после электронного облучения, ИО серебра и ТО при  $T = 500^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч [2.27]. Энергия электронов при облучении была равна 35 кэВ. Из рисунка видно, что облученные участки изменили цвет (приобрели желтую окраску), причем участок с максимальной дозой облучения окрашен

только по периметру. Люминесценция стекла, характерная после ИО серебра, в облученных участках уменьшилась или исчезла.

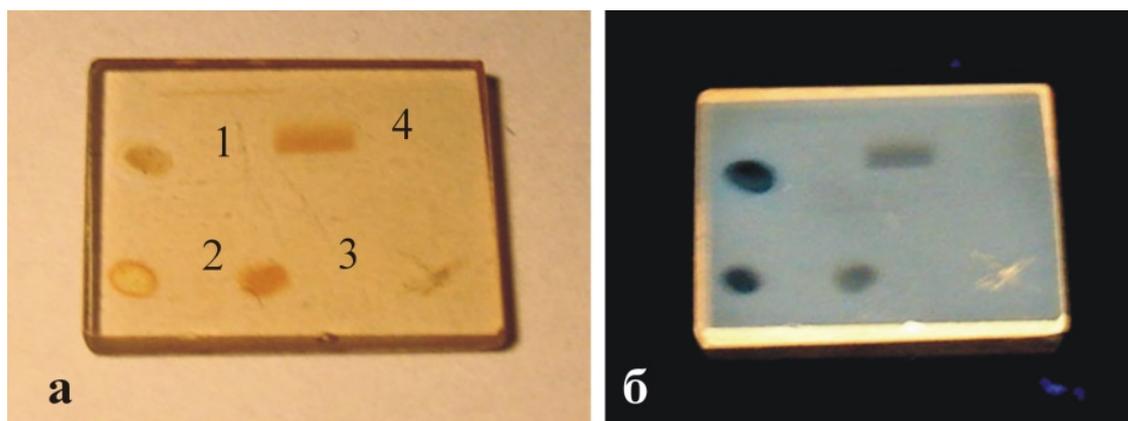


Рисунок 2.6.1 – Фотография образца натриевосиликатного стекла (а) и его люминесценции (б) после электронного облучения, ИО серебра и ТО при  $T = 500^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч. Цифрами отмечены облученные участки.  $E = 35$  кэВ.  
1 -  $Q = 50$  мКл/см<sup>2</sup> and  $j = 60$  мкА/см<sup>2</sup>, 2 -  $Q = 600$  мКл/см<sup>2</sup> and  $j = 200$  мкА/см<sup>2</sup>,  
3 -  $Q = 50$  мКл/см<sup>2</sup> and  $j = 40$  мкА/см<sup>2</sup>, 4 -  $Q = 50$  мКл/см<sup>2</sup> and  $j = 40$  мкА/см<sup>2</sup>

На рисунке 2.6.2 показаны фотографии облученных участков 2 и 3 после ИО и ТО при  $T = 580^{\circ}\text{C}$  (выше температуры стеклования) в течение 1 ч. Термообработка привела к образованию НЧ серебра во всем ионообменном слое. Однако в облученной зоне 3 концентрация НЧ серебра оказалась выше, чем на необлученных участках стекла, а в облученной зоне 2 концентрация оказалась ниже, за исключением периметра этого участка. Это же подтверждают спектры оптической плотности, показанные на рисунке 2.6.3.

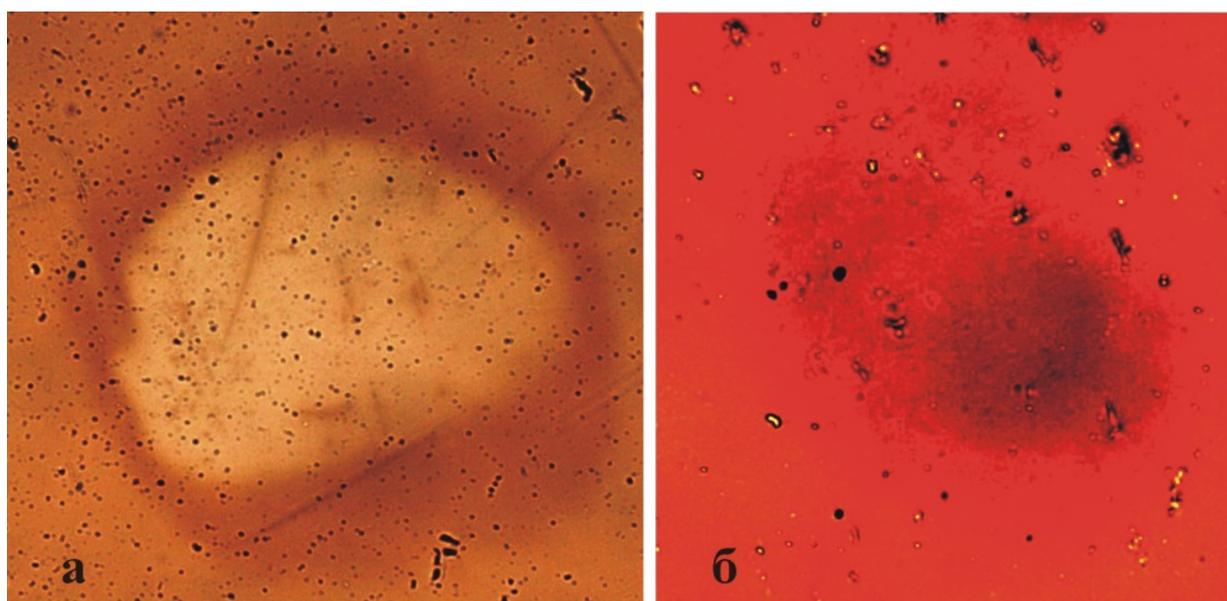


Рисунок 2.6.2 – Фотографии облученных участков 2 (а) и 3 (б), показанных на рисунке 2.6.1, после ИО и ТО при  $T = 580^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч

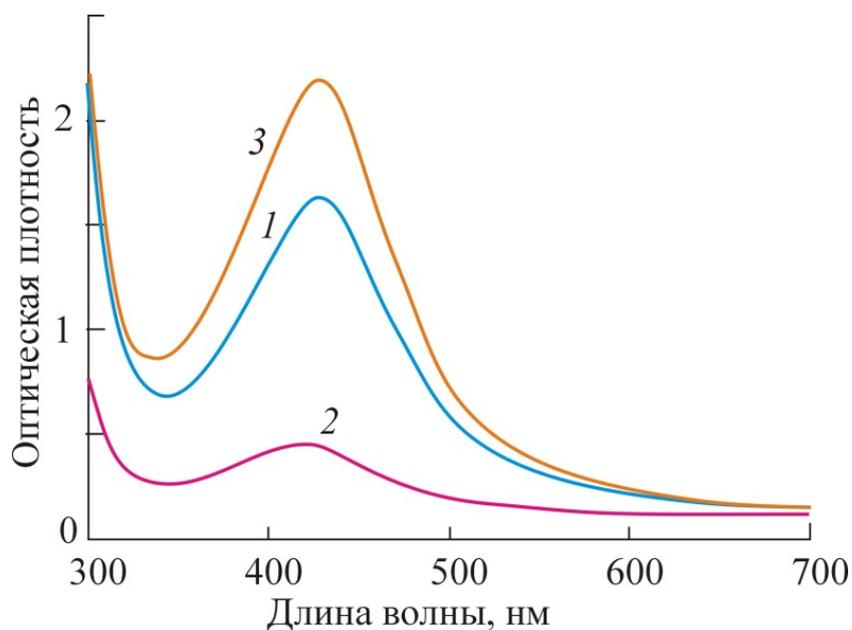


Рисунок 2.6.3 – Спектры оптической плотности облученных участков 1 (1), 2 (2) и 3 (3), показанных на рисунке 2.6.1, после ИО и ТО при  $T = 580\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч

Расчет показал, что электроны с энергией 35 кэВ проникают в стекло на глубину до 9 мкм, а область максимальных энергетических потерь электронов приходится на глубину 6 мкм. Эта глубина соответствует области формирования отрицательного объемного заряда в стекле.

На рисунке 2.6.4 показаны схемы движения электронов и подвижных ионов металла в стекле при электронном облучении и последующей термообработке после ионного обмена.

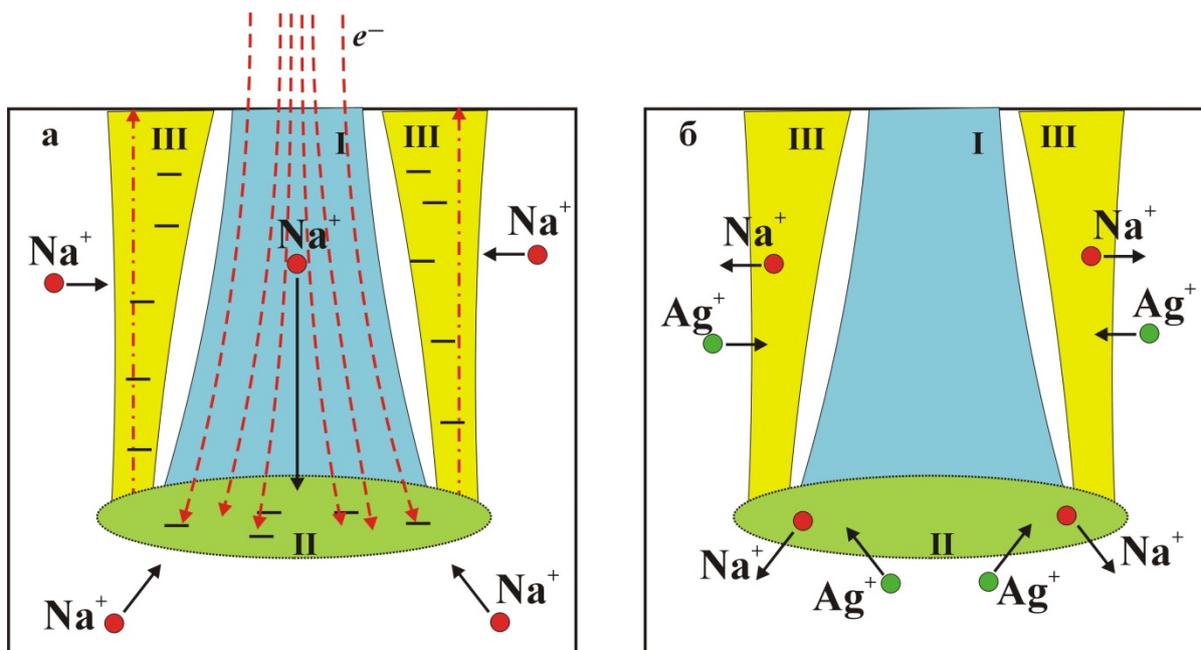


Рисунок 2.6.4 – Схема процессов, происходящих при электронном облучении (а), и последующего ИО (б)

Область (I) отрицательно заряжена и содержит быстрые электроны, которые проникают в стекло и разрушают химические связи сетки стекла. Область (II) содержит медленные термализованные электроны. В ней формируется максимальный отрицательный объемный заряд. Необходимо отметить, что данная область изображена на рисунке упрощенно. В действительности она состоит из заряженных слоев, расположенных параллельно поверхности стекла. Сток электронов из области (II) на поверхность стекла происходит в области (III). Так как область (I) отрицательно заряжена, то область (III) имеет форму полого цилиндра. Формирование в стекле трех отрицательно заряженных областей приводит к полевой миграции в них подвижных положительных ионов  $\text{Na}^+$ . Так как заряд в области (II) максимален, то миграция ионов натрия в эту область происходит не только из объема стекла, но и от его поверхности. Уменьшение концентрации ионов натрия вблизи поверхности стекла снижает эффективность последующего ионного обмена или блокирует его. В результате концентрация серебра в облученных электронами зонах после ионного обмена меньше, чем на необлученных участках стекла. Это объясняет уменьшение или исчезновение люминесценции в облученных зонах. Несмотря на то, что концентрация серебра в зонах с относительно низкой дозой облучения мала, плазмонная полоса поглощения наночастиц серебра в данных зонах выше, чем на необлученных участках стекла. Наличие слабой плазмонной полосы поглощения в зоне 2 (рис. 2.6.1,а) вызвано вкладом наночастиц из кольцевой области, окружающей облученную зону. В то же время при термообработке при  $T = 580\text{ }^\circ\text{C}$  в зоне 2 формируется металлическая пленка серебра, что указывает на очень высокую концентрацию серебра в данной зоне.

Это противоречие может быть объяснено следующим образом. При термообработке после ионного обмена происходит термическая диффузия ионов  $\text{Ag}^+$  из ионообменного слоя в области (II) и (III). Это происходит согласно первому закону Фика, который связывает поток ионов (атомов) с градиентом их концентрации. В областях (II) и (III) ионы  $\text{Ag}^+$  замещают ионы  $\text{Na}^+$ , которые мигрируют в объем стекла. Данный процесс аналогичен «классическому» ионному обмену из расплава солей. Так как концентрация ионов  $\text{Na}^+$  в областях (II) и (III) высока, то высокая концентрация ионов серебра может накапливаться в этих областях в процессе термообработки. Ионы серебра в процессе диффузии могут захватывать электроны с заряженных дефектов сетки стекла и превращаться в нейтральные атомы серебра. Атомы серебра могут формировать наночастицы, а при их высокой концентрации – и металлическую пленку.

Таким образом, облучение электронами натриево-силикатного стекла приводит к пространственному перераспределению ионов  $\text{Na}^+$  в стекле. Образование в стекле областей отрицательного объемного заряда вызывает полевую миграцию ионов натрия от поверхности и их объема стекла. Это снижает эффективность ионного обмена  $\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$  или даже блокирует его. Данные эффекты могут быть использованы для локального управления ионным обменом при изготовлении интегрально-оптических устройств и для электронно-лучевой записи информации.

## Литература к главе 2

- 2.1 Janz, G.J. Molten salts: volume 3 nitrates, nitrites, and mixtures: electrical conductance, density, viscosity, and surface tension data / G.J. Janz, et al. // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1972. – Vol. 1. – No. 3. – P. 581-746.
- 2.2 Janz, G.J. Molten salts: Volume 4, part 2, chlorides and mixtures – electrical conductance, density, viscosity, and surface tension data / Janz G. J. et al. // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1975. – Vol. 4. – No. 4. – P. 871-1178.
- 2.3 Borsella, E. Spectroscopic investigation of silver in soda-lime glass / E. Borsella, F. Gonella, P. Mazzoldi, A. Quaranta, G. Battaglin, R. Polloni // *Chemical Physics Letters*. – 1998. – Vol. 284. – No. 5-6. – P. 429-434.
- 2.4 Журихина, В. В. Ионообменные характеристики натриево-кальциево-силикатного стекла: определение по моновым спектрам / В.В. Журихина, М.И. Петров, К.С. Соколов, О.В. Шустова // *Журнал технической физики*. – 2010. – Т. 80. – №. 10. – С. 58-63.
- 2.5 Fabricius, N. BGG 31: a new glass for multimode waveguide fabrication / N. Fabricius, H. Oeste, H-J. Guttmann, H. Quast, L. Ross // *Proceedings of EFOC/LAN*. – 1988. – Vol. 88. – P. 59-62.
- 2.6 Producing the gradient changes in glass refraction by the ion exchange method. Selected aspects / Rogoziński R. // *Ion Exchange—Studies and Applications; Kilislioglu, A., Ed.* – Rijeka, Croatia: InTech. – 2015. – P. 105-138.
- 2.7 Никоноров, Н.В. Волноводная фотоника: учеб. пособие, курс лекций / Н.В. Никоноров, С.М. Шандаров. – СПб: СПбГУ ИТМО. – 2008 г. – 143 с.
- 2.8 Veasey, D. L. Yb/Er-codoped and Yb-doped waveguide lasers in phosphate glass / D.L. Veasey, D.S. Funk, Ph.M. Peters, N.A. Sanford, G.E. Obarski, N. Fontaine, M. Young, A.P. Peskin, W.-Ch. Liu, S.N. Houde-Walter, J.S. Hayden // *Journal of non-crystalline solids*. – 2000. – Vol. 263-264. – P. 369-381.
- 2.9 Blaize, S. Multiwavelengths DFB waveguide laser arrays in Yb-Er codoped phosphate glass substrate / S. Blaize, L. Bastard, C. Cassagnètes, J.E. Broquin // *IEEE Photonics Technology Letters*. – 2003. – Vol. 15. – No. 4. – P. 516-518.
- 2.10 Walker, R.G. Integrated optical ring resonators made by silver ion-exchange in glass / R.G. Walker, C.D.W. Wilkinson // *Applied optics*. – 1983. – Vol. 22. – No. 7. – P. 1029-1035.
- 2.11 Bucci, D. Realization of a 980-nm/1550-nm pump-signal (de) multiplexer made by ion-exchange on glass using a segmented asymmetric y-junction / D. Bucci, J. Grelin, E. Ghibaudo, J.-E. Broquin // *IEEE Photonics Technology Letters*. – 2007. – Vol. 19. – No. 9. – P. 698-700.
- 2.12 Hua, P. Integrated optical dual Mach–Zehnder interferometer sensor / P. Hua, B.J. Luff, G.R. Quigley, J.S. Wilkinson, K. Kawaguchi // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2002. – Vol. 87. – No. 2. – P. 250-257.

- 2.13 Tagantsev, D.K. Phosphate glasses for GRIN structures by ion exchange / D.K. Tagantsev, A.A. Lipovskii, P.C. Schultz, B.V. Tatarintsev // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2008. – Vol. 354. – No. 12-13. – P. 1142-1145.
- 2.14 Díez, I. Fluorescent silver nanoclusters / I. Díez, R.H.A. Ras // *Nanoscale*. – 2011. – Vol. 3. – No. 5. – P. 1963-1970.
- 2.15 Lian, H. Rare earth ions doped phosphors for improving efficiencies of solar cells / H. Lian, Zh. Hou, M. Shang, D. Geng, Y. Zhang, J. Lin // *Energy*. – 2013. – Vol. 57. – P. 270-283.
- 2.16 Klampaftis, E. Enhancing the performance of solar cells via luminescent down-shifting of the incident spectrum: A review / E. Klampaftis D. Ross, K.R. Mc Intosh, B.S. Richards // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2009. – Vol. 93. – No. 8. – P. 1182-1194.
- 2.17 Huang, X. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters / X. Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – Vol. 42. – No. 1. – P. 173-201.
- 2.18 Snitzer, E. Optical maser action of Nd<sup>3+</sup> in a barium crown glass / E. Snitzer // *Physical Review Letters*. – 1961. – Vol. 7. – No. 12. – P. 444.
- 2.19 Jiménez, J. A. In situ isothermal monitoring of the enhancement and quenching of Sm<sup>3+</sup> photoluminescence in Ag co-doped glass / J.A. Jiménez, M. Sendova // *Solid State Communications*. – 2012. – Vol. 152. – No. 18. – P. 1786-1790.
- 2.20 Ma, R. Enhancing NIR emission of Yb<sup>3+</sup> by silver nanoclusters in oxyfluoride glass / R. Ma, J. Qian, Sh. Cui, X. Qiao, F. Wang, X. Fan // *Journal of Luminescence*. – 2014. – Vol. 152. – P. 222-225.
- 2.21 Li, L. Investigation of the interaction between different types of Ag species and europium ions in Ag<sup>+</sup>-Na<sup>+</sup> ion-exchange glass / L. Li, Y. Yang, D. Zhou, Zh. Yang, X. Xu, J. Qiu // *Optical Materials Express*. – 2013. – Vol. 3. – No. 6. – P. 806-812.
- 2.22 Li, L. The influence of Ag species on spectroscopic features of Tb<sup>3+</sup>-activated sodium–aluminosilicate glasses via Ag<sup>+</sup>-Na<sup>+</sup> ion exchange / L. Li, Y. Yang, D. Zhou, X. Xu, J. Qiu // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2014. – Vol. 385. – P. 95-99.
- 2.23 Mattarelli, M. Mechanisms of Ag to Er energy transfer in silicate glasses: a photoluminescence study / M. Mattarelli, M. Montagna, K. Vishnubhatla, A. Chiasera, M. Ferrari, G. C. Righini // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 75. – No. 12. – P. 125102.
- 2.24 Zhao, J. Preparation of ultra-small molecule-like Ag nano-clusters in silicate glass based on ion-exchange process: energy transfer investigation from molecule-like Ag nano-clusters to Eu<sup>3+</sup> ions / J. Zhao, Zh. Yang, Ch. Yu, J. Qiu, Zh. Song // *Chemical Engineering Journal*. – 2018. – Vol. 341. – P. 175-186.
- 2.25 Chen, Y. Ag nanoparticles embedded in glass by two-step ion exchange and their SERS application / Y. Chen, L. Karvonen, A. Säynätjoki, Ch. Ye, A. Tervonen, S. Honkanen // *Optical Materials Express*. – 2011. – Vol. 1. – No. 2. – P. 164-172.

- 2.26 Журихина, В.В. Оптические наноматериалы и структуры на основе ионообменных стекол: дис...д-ра физ.-мат. наук: 01.04.04 / Журихина Валентина Владимировна. – 2015. – 279 с.
- 2.27 2.20. Sidorov, A.I. The effect of electron beam irradiation on silver-sodium ion exchange in silicate glasses / A.I. Sidorov, M.A. Prosnikov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2016. – Vol. 372. – P. 44-49.

## Контрольные вопросы по главе 2

1. Возможно ли снизить температуру ионного обмена  $\text{Li}^+\text{-Ag}^+$  ниже температуры плавления  $\text{AgNO}_3$ ?
2. Что такое эвтектика?
3. Зачем при проведении ионного обмена стёкла прогревают перед погружением в солевой расплав?
4. Запишите уравнение для расчёта изменения показателя преломления стекла после ионного обмена без учёта влияния макро- и микронапряжений. Как оно называется?
5. Какие параметры  $\text{Na}^+\text{-Ag}^+$  ионного обмена оказывают влияние на прирост показателя преломления на поверхности стекла?
6. Нарисуйте примерный ход зависимости прироста показателя преломления на поверхности стекла от концентрации  $\text{AgNO}_3$  в расплаве для натриево-кальциевосиликатного стекла при  $\text{Na}^+\text{-Ag}^+$  ионном обмене.
7. Как получить ступенчатый профиль ионов серебра в стекле методом  $\text{Na}^+\text{-Ag}^+$  ионного обмена?
8. Почему потери в заглубленном волноводе меньше по сравнению с другими типами волноводов?
9. Что такое градан? Назовите области их практического применения.
10. Назовите отличительные свойства серебра в виде ионов, молекулярных кластеров и наночастиц.
11. Какими преимуществами обладают стёкла по сравнению с другими средами для использования в качестве матрицы для синтеза и исследования молекулярных кластеров серебра?
12. Назовите области возможного практического применения стёкол с молекулярными кластерами серебра. В чём их преимущество по сравнению с традиционными материалами?
13. Как с помощью техники  $\text{Na}^+\text{-Ag}^+$  ионного обмена можно получить наночастицы серебра на поверхности стекла?

### 3 Ионообменная диффузия меди в щелочесодержащих стеклах

Особое место среди ионов металлов, которые используются в ионном обмене, занимают ионы меди. В отличие от ионов других металлов, например, серебра или золота, ионы меди в стекле могут находиться в виде  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , которые обладают существенно различными свойствами. Так, они обладают различными поляризуемостями и по-разному влияют на показатель преломления стекла. Подвижность ионов  $\text{Cu}^+$  в щелочно-силикатных стеклах существенно выше подвижности ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Квантовый выход люминесценции  $\text{Cu}^+$  в стекле может достигать 80% при комнатной температуре, а  $\text{Cu}^{2+}$  не обладают люминесценцией в видимой области спектра. Поэтому изучение влияния условий ИО на валентное состояние и пространственное распределение ионов меди в приповерхностных слоях стекол важно не только с научной точки зрения, но и представляет практический интерес.

Следует отметить, что работ по ионному обмену меди, по сравнению с серебром и калием, не так много, а информация об обзорах, посвященных только ионному обмену меди, отсутствует. В данной главе приводится обзор и анализ работ, посвященных технике, технологии и механизмам ионного обмена меди в стекло, а также вопросам практического применения этой технологии для задач фотоники и плазмоники.

#### 3.1 Основные сведения об ИО с медью в стеклах

Ионы меди (I) и (II) могут находиться в стекле в различном соотношении в зависимости от метода ввода меди в стекло и состава матрицы. Равновесие между валентными формами меди устанавливается за счет наличия в стекле дефектов, способных удерживать электроны:



В стекле существенное влияние на значение константы равновесия данной реакции оказывают окружающие медь лиганды и их координация. Согласно данным EXAFS-спектроскопии, ион  $\text{Cu}^+$  преимущественно формирует в оксидном стекле две короткие ковалентные связи Cu-O и предположительно четыре длинных ионных связи. Для достижения электронейтральности стекла  $\text{Cu}^+$  располагается вблизи одного, а  $\text{Cu}^{2+}$  – вблизи двух немостиковых кислородов. В силикатной матрице ионы меди (II), как правило, находятся в октаэдрическом окружении атомов кислорода. Причем октаэдр  $[\text{Cu}^{2+}\text{O}_6]$  обычно претерпевает удлинение двух связей, расположенных по оси z, приобретая геометрию квадратной бипирамиды с четырьмя лигандами, расположенными на равном расстоянии в экваториальной плоскости, и двумя более удаленными в аксиальных позициях.

Важной характеристикой, определяющей оптические свойства ионов меди, является их поляризуемость. Известно, что наибольшую поляризуемость имеет

одновалентная медь ( $0,79-0,97 \text{ \AA}^3$ ), вдвое меньшую – двухвалентная медь ( $0,44 \text{ \AA}^3$ ). В натриево-силикатном стекле ионы меди, как правило, заменяют ионы натрия, обладающие поляризуемостью  $0,14-0,21 \text{ \AA}^3$ . Таким образом, ИО с медью может способствовать росту показателя преломления приповерхностной области стекла, что было показано в ряде работ.

При использовании метода ионного обмена для внедрения ионов меди в стекло определяющим фактором является их подвижность. Разница коэффициентов диффузии ионов одновалентной ( $D_{\text{Cu}^+} = 5 \cdot 10^{-11} - 2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ ) и двухвалентной ( $D_{\text{Cu}^{2+}} = 8 \cdot 10^{-13} - 5 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ ) меди объясняется бóльшим зарядом последней. Коэффициент диффузии ионов натрия в силикатном стекле значительно выше:  $D_{\text{Na}^+} = 10^{-9} - 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Наличие одного неспаренного электрона у иона  $\text{Cu}^{2+}$  способствует его парамагнитным свойствам. Поэтому определение двухвалентной меди и изучение его окружения в стекле производится с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Профиль концентрации одновалентной меди находится как разница общего профиля меди в стекле и известного распределения двухвалентной меди. Для прямого определения профиля меди в стекле могут быть использованы, например, методы спектроскопии вторичных ионов, методы химического анализа и оптической спектроскопии и др.

Для получения медьсодержащих стекол, помимо ИО, могут быть использованы следующие методы: синтез из шихты, золь-гель технология, метод ионной имплантации, метод протравного окрашивания, метод термодиффузии из пленки.

ИО – обратимая реакция обмена ионами между твердым веществом и расплавом или раствором. Механизм ИО в стекле основан на свойственной стеклу ионной проводимости. Стимулирование диффузии может происходить нагревом (термодиффузия) или приложением электрического напряжения (электродиффузия). Примесные ионы вводятся через поверхность стекла, а их распространение в стекле имеет диффузионную природу, поэтому волноводы находятся вблизи поверхности и имеют градиентный профиль показателя преломления.

При получении стекол с металлами подгруппы меди путем синтеза из шихты концентрация примесных металлов ограничена растворимостью. Так, при концентрациях  $\text{Ag}_2\text{O}$  в шихте порядка  $0,2 \text{ мол. \%}$  и более может происходить спонтанное восстановление ионов  $\text{Ag}^+$  до металлического серебра. В процессе ИО удастся получить концентрацию ионов металла в стекле, превышающую предел растворимости, ограниченную практически только концентрацией заменяемых ионов стекла.

Еще одной особенностью ИО является формирование на поверхности стекла тонкого слоя с измененными свойствами, распределенными по градиентному профилю от поверхности вглубь стекла. Точный контроль однородности и концентрации примесных металлов в тонком слое важен, например, для стекол, активированных редкоземельными ионами, используемых

в качестве лазерных сред. Присутствие в близком окружении редкоземельных ионов переходных металлов в таких стеклах приводит к значительному усилению их люминесцентных свойств. Управление параметрами ИО позволяет изменять расстояния между редкоземельными ионами и ионами переходных металлов в стекле.

### 3.2 Основные механизмы ионного обмена с медью в силикатном стекле, содержащем щелочные и щелочноземельные металлы

Элементарную ячейку сетки силикатного стекла составляет тетраэдр с катионом  $\text{Si}^{4+}$  в вершине и тремя анионами  $\text{O}^{2-}$  в основании. Добавление натрия в кварцевое стекло приводит к разрушению мостиковой связи между двумя соседними тетраэдрами, объединенными кислородной вершиной. На месте разрыва возникает два немостиковых кислорода, вблизи каждого из которых располагается катион  $\text{Na}^+$  (рисунок 3.1).

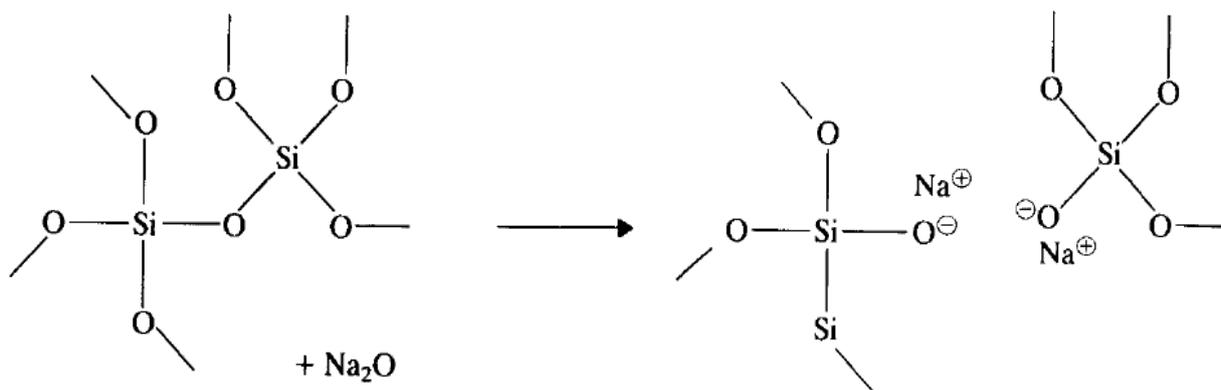


Рисунок 3.1 – Схема образования немостиковых связей кислорода и процесса деполимеризации кремнекислородного каркаса

Положение ионов натрия в сетке стекла зависит не только от положения в ней немостикового кислорода, но и от его окружения. Эти фрагменты стекла вместе с захваченными ионами модификатора являются полярными элементами и могут флуктуировать при нагреве внутри определенной структурной ячейки. При этом могут происходить «перескоки» ионов натрия между вакансиями (рисунок 3.2). Схожим образом при ИО натрий и медь перемещаются по стеклу скачкообразно, во взаимно противоположных направлениях – из расплава в стекло и наоборот. Описанный механизм является базовым механизмом ионной проводимости в стекле.

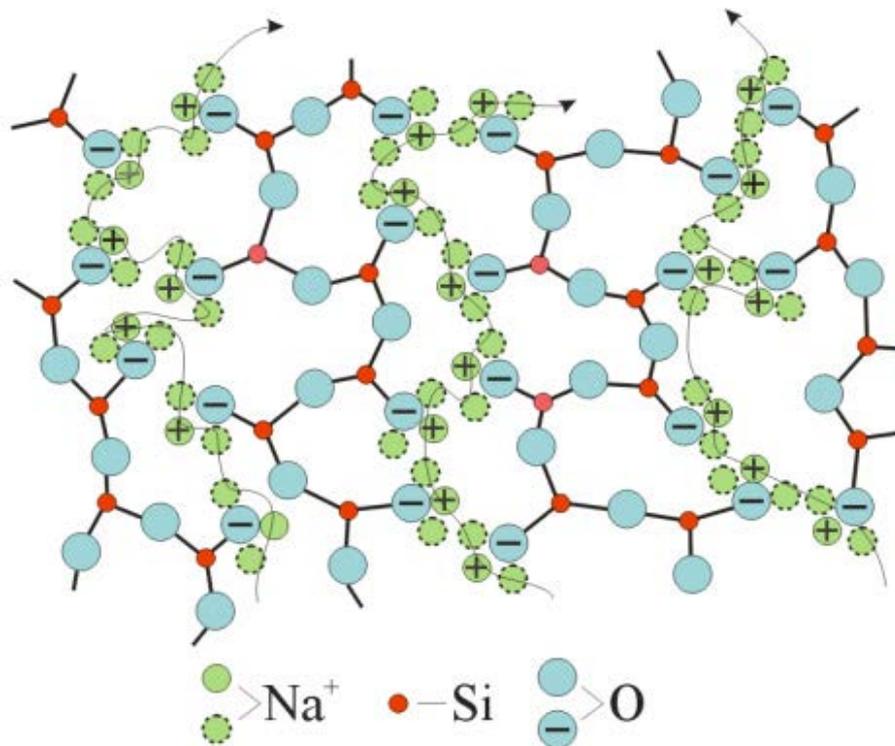


Рисунок 3.2 – Двухмерный фрагмент структуры стекла с обозначенной предпочтительной траекторией диффузии иона (пунктир)

Расчет ИО с медью принимает во внимание экспериментальный факт, что, по крайней мере, в течение малого времени на поверхности стекла сохраняется неизменным соотношение концентраций  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ . Следовательно, диффузионные профили ионов  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  формируются главным образом за счет процессов миграции внутри стекла. Если принять поверхностную концентрацию ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  постоянной в процессе ИО и рассматривать солевой расплав как бесконечный источник меди, то изменение профилей концентрации будет определяться следующими уравнениями:

$$\frac{\partial c_{\text{Cu}^{2+}}}{\partial t} = - \frac{\partial J_{\text{Cu}^{2+}}}{\partial x}, \quad (3.2.1)$$

$$\frac{\partial c_{\text{Cu}^+}}{\partial t} = - \frac{\partial J_{\text{Cu}^+}}{\partial x}, \quad (3.2.2)$$

где  $J$  – ионный поток,  $c$  – концентрация.

Профили концентрации ионов меди после ИО сильно зависят от коэффициентов самодиффузии противоионов, которые могут изменяться довольно существенно:  $D_{\text{Na}^+} = 10^{-9} - 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $D_{\text{Cu}^+} = 5 \cdot 10^{-11} - 2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $D_{\text{Cu}^{2+}} = 8 \cdot 10^{-13} - 5 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ . Вследствие низкой подвижности ионы  $\text{Cu}^{2+}$  находятся вблизи поверхности, тогда как профиль концентрации одновалентной меди заглублен.

Необходимым условием ИО является сохранение электронейтральности стекла. Это условие может быть выражено как  $nX^+ \leftrightarrow Y^{n+}$ , где  $X$  и  $Y$  –

противоионы. Содержание в стекле способных к обмену противоионов называется обменной емкостью. Она определяется плотностью заряда каркаса и не зависит от природы противоиона. Однако характер ИО зависит от зарядности и размеров противоионов. В процессе ИО, как будет показано ниже, медь может заменять в стекле как щелочные ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), так и щелочноземельные ионы ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ).

До сих пор существуют противоречивые сведения относительно того, в какой валентной форме происходит ИО меди с натрием в расплаве сульфатов. В работе [3.1] авторы придают главную роль в ионном обмене моновалентной меди и говорят об ИО  $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^+$ . В последующем исследовании расплава авторами доказано присутствие в расплаве ионов  $\text{Cu}^+$ . Соотношение концентраций  $[\text{Cu}^+]/([\text{Cu}^+] + [\text{Cu}^{2+}])$  в расплаве  $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$  составляет 0,0068 в атмосфере азота и 0,0058 на воздухе при температуре  $550^\circ\text{C}$ . Общее количество меди, образовавшейся в образце в результате диффузии, пропорционально концентрации  $\text{Cu}^+$  в расплаве. Это утверждение было проверено экспериментально: при постепенном добавлении  $\text{CuCl}$  в расплав  $\text{CuSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$  рост концентрации  $\text{Cu}^+$  приводил к увеличению скорости ИО  $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$ . Таким образом, было показано, что расплав  $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$  может являться источником не только двухвалентной, но и моновалентной меди. Эффект ускорения ИО при наличии в расплаве двухвалентной меди объясняется с точки зрения описанной теории тем, что двухвалентная медь заменяет два иона натрия:  $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Na}^+$ . Такая замена обусловлена необходимостью соблюдения электронейтральности стекла. Помимо этого, наличие двухвалентной меди в стекле в ряде случаев связано с окислением моновалентной меди.

С другой стороны, двухвалентная медь в силикатных стеклах активно диффундирует в стекло по вакансиям двухвалентных щелочноземельных ионов:  $\text{R}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ , где  $\text{R}$  – щелочноземельный окисел. В отсутствие щелочноземельных окислов в стекле ИО происходит по схеме  $\text{R}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^+$ .

Скорость ионообменной диффузии в случае  $\text{R}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$  на порядки меньше, чем при  $\text{R}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^+$ . Это обусловило локализацию  $\text{Cu}^{2+}$  в тонком приповерхностном слое стекла. Кроме того, чем ближе радиус щелочноземельного иона к радиусу двухвалентной меди, тем больше глубина ее проникновения. Среди щелочноземельных ионов наиболее близкими к двухвалентной меди ( $R(\text{Cu}^{2+}) = 0,71\text{-}0,73 \text{ \AA}$ ) ионными радиусами обладают  $\text{Zn}^{2+}$  ( $0,74\text{-}0,83 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Mg}^{2+}$  ( $0,72\text{-}0,78 \text{ \AA}$ ).

Отмечается прямо пропорциональная зависимость общей скорости диффузии меди при ИО от концентрации щелочноземельного окисла в матрице. Ионообменная диффузия меди во флоат-стекле затрагивает и ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , поскольку было отмечено уменьшение концентрации кальция вблизи поверхности стекла.

В полищелочных силикатных стеклах может наблюдаться конкуренция между ионами  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  при ИО с медью. Устранить конкуренцию можно при выборе допанта с ионным радиусом, близким к ионному радиусу калия ( $1,38 \text{ \AA}$ ) или натрия ( $1,02 \text{ \AA}$ ).

Из-за большого заряда глубина проникновения двухвалентной меди в стекло, как правило, не превышает 2 мкм. Одновалентная медь при ИО может проникать на глубину более 15 мкм. Глубина проникновения и скорость диффузии зависят от состава стекла и солевого расплава. Так, в стеклах с алюминием ИО протекает быстрее – медь проникает на глубину до 500 мкм. В натриевокалиевосиликатных стеклах, как в расплаве  $\text{CuCl}$ , так и  $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ , область стекла, содержащая медь, ограничена приповерхностным слоем толщиной порядка 10 мкм. Меньшая глубина проникновения одновалентной меди в стекло, содержащее щелочноземельные элементы, по сравнению с натрийалюмосиликатными стеклами связана, по-видимому, с тем, что одновалентная медь не может диффундировать по вакансиям щелочноземельных ионов. Это утверждение находится в соответствии с данными, приведенными в [3.2], где показано, что диффузия щелочных ионов падает при введении в стекло окислов щелочноземельных элементов. В то же время диффузия двухвалентной меди затруднена без наличия щелочноземельных элементов. Таким образом, медь в различных валентных состояниях преимущественно движется в стекле по вакансиям однозарядных или двухзарядных ионов соответственно. Увеличение концентрации щелочноземельных окислов (предпочтительно  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mg}$ ) в стекле приводит к росту концентрации диффундировавшей в стекло меди и к увеличению интенсивности люминесценции ионообменного слоя.

Известно, что условия варки стеклянной матрицы также влияют на процесс последующего ИО с медью. При окислительных условиях варки (например, когда натрий вводится в виде азотнокислой соли) в стекле остается сверхстехиометрический кислород, который препятствует восстановлению диффундирующей меди. В такие стекла при ИО медь входит преимущественно в двухвалентном виде, стекла имеют желто-зеленую окраску. Если натрий вводится в виде карбоната (нейтральные условия варки), то наблюдается наличие в стекле всех валентных форм меди. В случае варки в восстановительных условиях в стекле наблюдается недостаток кислорода (кислородные вакансии), приводящий к восстановлению основной массы двухвалентной меди, вошедшей в стекло до атомарного состояния. Известно также, что история синтеза стекла оказывает влияние на окружение двухвалентной меди в стекле. Причем окружение меди в стекле, синтезируемом методом плавки в тигле, начинает формироваться еще в расплаве стекла. Замена силикатных стекол боратными или фосфатными существенно снижает коэффициент диффузии меди в стекло.

Значение коэффициента диффузии ионов в стекле, как правило, зависит от величины ионного радиуса и от напряженности поля катиона. Этот принцип выполняется, например, для коэффициентов диффузии щелочных ионов:  $D(\text{K}^+) < D(\text{Rb}^+) < D(\text{Cs}^+)$ . Однако металлы подгруппы меди являются исключением. Так, несмотря на то, что ионный радиус меди меньше, чем у серебра (0,77 и 1,15 Å, соответственно), коэффициент диффузии у серебра больше  $D(\text{Ag}^+) > D(\text{Cu}^+)$ . Причина этого – в сильной связи меди с кислородом. Энергия диссоциации связи  $\text{Cu-O}$  составляет 345 кДж/моль, в то время как в случае  $\text{Ag-O}$  – всего около 210 кДж/моль. По сравнению с другими поливалентными ионами коэффициенты

диффузии ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в щелочно-силикатное стекло велики, а энергии активации диффузии меди, наоборот, малы.

### 3.3 Окружение меди в силикатном стекле после ионного обмена

Метод ввода меди в стекло влияет на ее физико-химические, оптические и другие свойства в стекле. При синтезе компоненты шихты находятся в расплавленном состоянии, и концентрацию меди, находящуюся в стекле после варки, можно считать равновесной. В процессе низкотемпературного ИО (НИО) (т.е. при температуре  $T < T_g$ ) ионы меди занимают вакансии натрия без изменения сетки стекла, что ведет к нарушению термодинамического равновесия. При температурах ИО ниже температуры стеклования матрицы  $T_g$ , не происходит существенного изменения окружения натриевых вакансий, в частности, не изменяется координационное число. Ограничение структурных изменений в матрице и в окружении примесных ионов меди при НИО выступает в роли барьера, изолирующего нижележащие ионы натрия и препятствующего дальнейшему ИО. Также барьером, ограничивающим протекание ИО с медью в стекле, является насыщение приповерхностного слоя ионами двухвалентной меди.

Хорошо известно, что примеси переходных металлов в силикатном стекле ведут себя как модификаторы и заполняют свободные узлы кремнеземных тетраэдров. Для переходных ионов с электронной конфигурацией  $d^9$  и  $d^{10}$  в большинстве случаев характерно октаэдрическое окружение в силикатной матрице (рисунок 3.3 слева), обусловленное эффектом Яна-Теллера. Кроме того, известно, что для ионов меди (I) и (II) отношения радиусов к радиусу иона кислорода равны, соответственно, 0,686 и 0,657, для натрия – 0,679, что соответствует октаэдрическому окружению меди (натрия) кислородом. Подобно редкоземельным элементам, ионы одновалентной меди в стекле могут иметь кубическое окружение с координационным числом, равным восьми (рисунок 3.3, справа). Наличие у меди кубического окружения в силикатном стекле было подтверждено рентгеновской спектроскопией ближнего края в работе [3.3] и, как будет показано ниже, люминесцентной спектроскопией.

Октаэдрическое окружение меди в стекле, как правило, имеет тетрагональное искажение благодаря удлинению двух кислородных связей. Величина тетрагонального искажения существенно влияет на величину расщепления энергетических уровней и, по-видимому, обуславливает широкую полосу поглощения двухвалентной меди. В случае значительного удаления двух кислородных ионов от меди наблюдается предельный случай октаэдра – квадратное окружение.

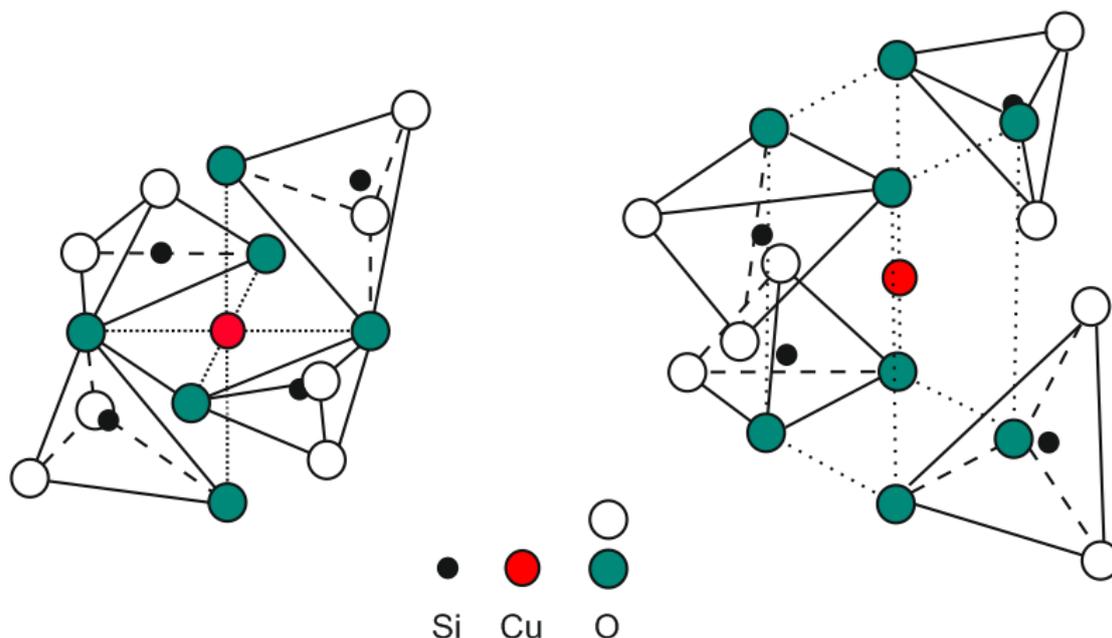


Рисунок 3.3 – Варианты окружения меди в силикатном стекле: октаэдрическое (слева) и кубическое (справа)

Как упоминалось выше, в процессе ИО ионы  $\text{Cu}^+$  занимают место натрия вблизи немостикового кислорода. Главным образом, на этом факте основана теория об октаэдрическом окружении одновалентной меди в стекле. Однако с помощью метода рентгеновской спектроскопии было показано, что связи  $\text{Cu-O}$  в стекле значительно короче, чем связи  $\text{Na-O}$ , и близки к длинам связей в оксидах меди ( $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Поэтому в стекле после ИО с медью можно наблюдать изменение локального окружения вакансий натрия после помещения в них ионов меди, что приводит к концентрационно-зависимым структурным изменениям стекла. Сравнение методов имплантации и ИО также показало различие в окружении. Кроме того, метод мёссбауэровской спектроскопии показал, что при вводе меди имплантацией координация и длины связей  $\text{Cu-O}$  в силикатном стекле зависят от имплантируемой дозы.

Октаэдрическое окружение двухвалентной меди подтверждено ЭПР-исследованиями. В натриево-кальциево-силикатных стеклах ионы  $\text{Cu}^{2+}$  имеют окружение, совпадающее с окружением в кварцевых стеклах. Однако в боросиликатном стекле (K8) после ИО с медью было обнаружено, по крайней мере, два неэквивалентных окружения двухвалентной меди. При сравнении окружения двухвалентной меди в оксидных стеклах различных матриц было показано, что изотропный терм сверхтонкого взаимодействия двухвалентной меди остается неизменным для большинства оксидных стекол, в то же время гамильтониан спина сильно зависит от состава стекла.

Еще одним фактором существования меди в стекле в нескольких окружениях является то, что двухвалентная медь может появляться в стекле как в результате ИО  $\text{R}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$  или  $2\text{R}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ , так и при окислении одновалентной меди уже в стекле. Поэтому двухвалентная медь может иметь не только свойственное одновалентной меди, но и отличное от него собственное

окружение, образованное в результате прямого ИО. В этом случае, как правило, вблизи ионов  $\text{Cu}^{2+}$  находятся сразу два немостиковых кислорода. Было также обнаружено, что гамма-облучение силикатного стекла с медью может приводить к образованию новых парамагнитных центров, похожих на ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , однако с сильно отличающимся термом сверхтонкого взаимодействия. Эти центры образуются из иона  $\text{Cu}^+$  при захвате им дырки.

На основе описанной модели окружения меди в стекле объясняется ряд свойств стекол с медью. Так, например, коротковолновый сдвиг полосы поглощения двухвалентной меди в стекле при увеличении температуры ИО объясняется изменением величины тетрагонального искажения октаэдрического окружения двухвалентной меди в стекле. Обусловленные окружением матрицы свойства ионов меди изменяются в случае повышения концентрации меди в стекле, поскольку взаимодействие ионов меди между собой усиливается. Такое взаимодействие описывается по модели димеров  $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ . Появление ионных димеров меди обосновано с точки зрения метода молекулярных орбиталей: малое притягивающее взаимодействие появляется в результате смешивания 4s и 4p орбиталей с 3d орбиталями. Взаимодействие электронных оболочек смежных ионов меди приводит к расщеплению электронных состояний d-уровня меди за счет взаимного отталкивания связывающих электронных пар. Вследствие этого ионные димеры меди имеют отличные от мономеров спектральные свойства. Образование ионных димеров  $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  в стекле после ИО обусловлено тем, что ИО позволяет получать высокие концентрации меди в стекле, превышающие предел растворимости. На основе EXAFS-спектроскопии было подтверждено образование димеров  $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  в фосфатном стекле с медью.

Для исследования окружения меди в стекле может использоваться метод рамановского рассеяния. Помимо определения связей ионов и атомов меди в стекле и размеров кристаллической фазы, рамановское рассеяние потенциально способно определить наличие в стекле МК меди. Впервые существование МК меди в стекле было показано оптическими методами в [3.4, 3.5], однако их окружение в стекле пока неизвестно.

### **3.4 Восстановительные процессы в силикатном стекле при ионном обмене с медью**

Следует отметить, что, помимо параметров ионообменной диффузии, на профили концентрации ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в стекле после ИО влияют окислительно-восстановительные реакции с участием меди.

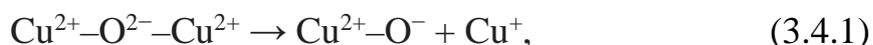
Кислород выступает донором отрицательного заряда для катионов стекла, что справедливо и для меди. Количество отданных кислородом электронов зависит, с одной стороны, от оптической оснóвности стекла, а с другой стороны – от степени окисления меди в стекле. В случае, если металл имеет две степени окисления, система стекла с высокой оптической оснóвностью, как правило, «предпочитает» состояние примесного металла с бóльшей степенью окисления. Этот механизм обнаружен у многих металлов, однако не выполняется для меди.

Кроме того, равновесное отношение концентраций  $[Cu^+]/[Cu^{2+}]$  в стекле отличается от рассчитанного на основе контроля оптической оснóвности. Это означает, что обычные законы термодинамического равновесия не определяют структурные модификации в системе стекло-медь после ИО. Таким образом, соотношение концентраций  $[Cu^+]/[Cu^{2+}]$  в стекле сложным образом зависит от способа её введения в стекло, температурных, временных и химических факторов. При вводе меди в стекло методом ИО важную роль в управлении окислительно-восстановительными реакциями играют температура и длительность ИО, а также концентрации ионов меди в расплаве, наличие двухвалентных и одновалентных ионов в стекле.

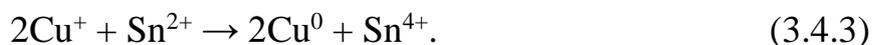
Процессы восстановления в стекле могут приводить к усилению люминесценции (в случае  $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$ ) или к образованию молекулярных кластеров (МК) и наночастиц (НЧ) меди (в случае  $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+ \rightarrow Cu^0$ ). Агрегация атомарной меди связана с ее низкой растворимостью в стекле. В процессе ИО из расплава сульфатов при температурах  $T_g < T < 590^\circ C$  в силикатных матрицах чаще всего не происходит образования НЧ. При этом формирование НЧ меди в стекле после ИО может происходить при последующей ТО в атмосфере водорода. Ниже будет показано, что во флоат-стекле НЧ могут формироваться уже при ИО.

При использовании расплава двухвалентной меди, как было отмечено выше, медь вводится в стекло преимущественно в двухвалентной форме и затем, частично восстанавливаясь, диффундирует в одновалентном виде. Восстановление меди в стекле до одновалентной происходит благодаря наличию восстановителей и структурной сетки стекла с однозарядными вакансиями щелочных ионов. Оставшаяся в стекле двухвалентная медь находится вблизи несвязанных электронных пар немостикового кислорода. При этом длина связи Cu-O оказывается такой же, как и в  $Cu_2O$ , но это не означает реального восстановления  $Cu^{2+}$  до  $Cu^+$ , что подтверждается отсутствием люминесценции в сине-зеленой области после ИО  $Cu^{2+} \leftrightarrow 2Na^+$ .

Реакции восстановления меди в стекле можно описать в виде:



Разберем основные физико-химические факторы восстановления меди в стекле. Во-первых, при варке в стекло, как правило, добавляют восстановители, улучшающие оптические свойства стекла, например, As, Sb, Se, Fe. Поверхность флоат-стекла, содержит ионы  $Sn^{2+}$ , также работающие как восстановитель для примесных ионов меди:

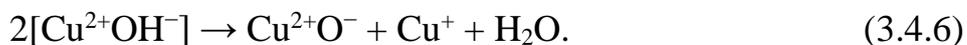


Рассмотрим влияние восстановителей на процесс формирования и роста нейтральных МК меди. МК, формируемые в жидких растворах в тиольной оболочке, подчиняются прямой зависимости размера от концентрации восстановителя. Наименьший МК меди, способный образовать закрытую геометрическую оболочку, содержит 13 атомов. Дальнейшее восстановление способствует формированию МК с закрытыми геометрическими оболочками (икосаэдров или кубоктаэдров).

Олово во флоат-стекле, обладая высокой восстановительной способностью по отношению к меди, приводит к образованию НЧ меди уже при ИО. При определенных условиях в щелочносиликатном стекле при ИО также могут формироваться НЧ меди. Однако, если в процессе ИО в стекле преобладают окислительные процессы и образуется большое количество двухвалентной меди, то для формирования НЧ при термообработке необходима восстановительная атмосфера. Температура ТО влияет на размер НЧ нелинейно. Так, в натриевокальциевосиликатном стекле максимальный размер НЧ достигается вблизи температуры стеклования стекла. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается снижение интенсивности плазмонного пика поглощения.

Помимо введения восстановителей в стекло, можно использовать восстанавливающую атмосферу. При обработке силикатных стекол, содержащих ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ , в атмосфере водорода медь восстанавливается, часть ее выходит на поверхность с образованием пленки оксидов меди.

Кроме того, восстановительным фактором является наличие групп ОН и молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , задержанных в трещиноватой поверхности стекла после полировки. Вблизи поверхности, таким образом, будут происходить реакции следующего вида:



На рисунке 3.4 представлен механизм восстановления меди при ТО с участием гидроксид-ионов в пористом силикатном стекле. Появлению гидроксид-ионов в стекле способствовал ввод меди через поры в виде меди (II) хлорида дигидрата ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

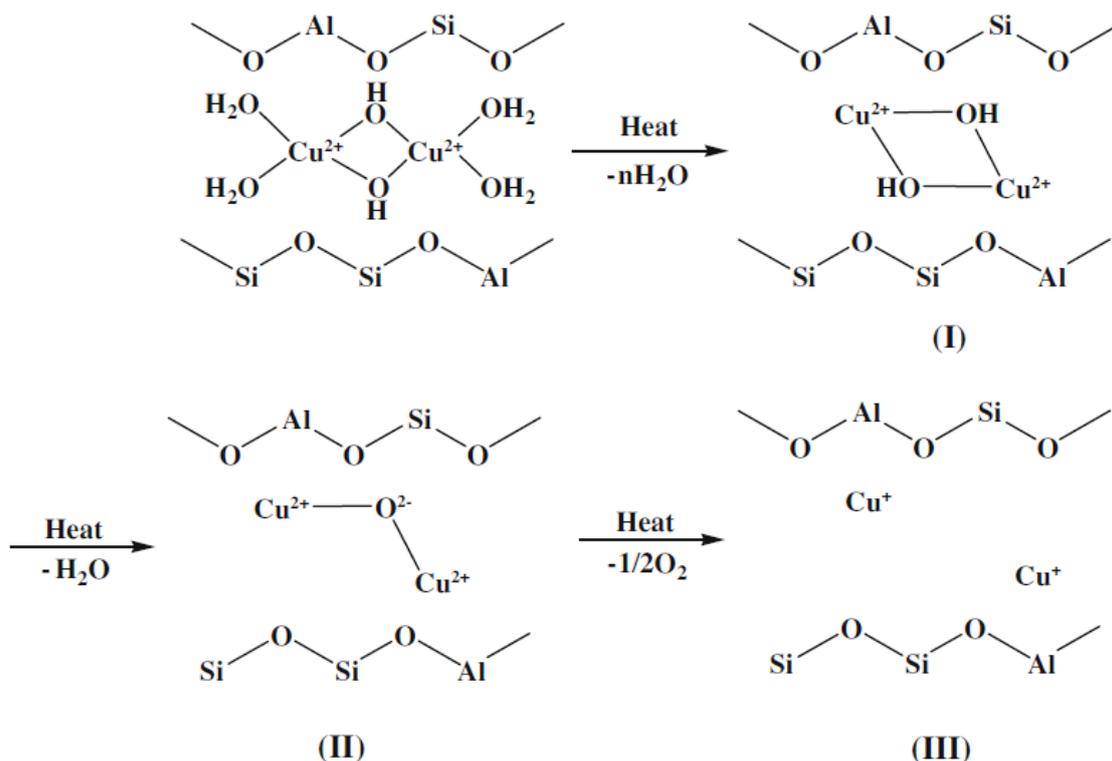


Рисунок 3.4 – Восстановление двухвалентной меди до одновалентной в силикатном стекле посредством гидроксид-ионов при нагревании

Наконец, восстановление меди происходит при захвате ею электронов с дефектов сетки стекла. Реакции формирования в силикатном стекле таких дефектов, как дырочные центры в немостиговом кислороде (NBOHC) и E'-центры, выглядят следующим образом:



Подобные дефекты могут возникать при облучении силикатных стекол рентгеновским, гамма-, альфа- или лазерным излучением. Существует также механизм восстановления, основанный на индуцировании в стекле электронно-дырочных пар УФ-излучением. В частности, восстановление двухвалентной меди в промышленном силикатном флоат-стекле после ИО может происходить по схеме  $\text{M}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 1e$  до металлической  $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}^0$  после облучения УФ-излучением, рентгеном и последующей термообработки. При облучении силикатного стекла системы  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3$  с добавками  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{SnO}$  УФ-излучением с длиной волны 365 нм и плотностью потока 70 мВт/см<sup>2</sup> происходит восстановление части ионов меди до нейтрального состояния. Однако большинство таких дефектов сетки стекла исчезает практически полностью при ТО с температурой ниже  $T_g$ . Описанный механизм восстановления можно представить и по-другому: ионы  $\text{Cu}^+$  могут выступать ловушками дырок, окисляясь до  $\text{Cu}^{2+}$  и ловушками электронов, восстанавливаясь до  $\text{Cu}^0$ .

Появление двухвалентной меди в стекле можно также отнести к реакции диспропорционирования  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^0$ . В литературе не приводится прямого доказательства формирования атомарной меди в образце в процессе ИО. Однако известно, что при последующей ТО образцов выше  $T_g$  в стекле могут формироваться медные НЧ, вызывающие окрашивание стекла в рубиновый цвет, что требует наличия в стекле атомарной меди.

Введение меди и серебра в один образец позволяет создавать условия для образования биметаллических комплексов в процессе совместного восстановления меди и серебра. При температуре выше температуры стеклования матрицы в стекле могут формироваться сферические биметаллические НЧ со структурой ядро-оболочка. Причем порядок ионных обменов с серебром и медью определяет структуру частицы. Так, если первичный ИО производился из расплава с серебром, то оно формирует ядро частицы, а последующий ИО с медью – медную оболочку, и наоборот, изменение порядка ИО приводит к образованию НЧ с ядром из меди и серебряной оболочкой. При этом спектр поглощения включает три и пять плазмонных полос соответственно. Подробнее данные эффекты рассмотрены ниже.

### **3.5 Окисление, диспропорционирование ионов и распад кластеров меди в стекле в процессе ионного обмена и последующих термообработок**

Окисление меди в стекле может происходить как в процессе ИО при  $T \gg T_g$ , так и при последующей ТО. При нагревании в воздушной атмосфере стекла с медью на поверхности образца растет концентрация двухвалентной меди, при этом в том же слое уменьшается концентрация натрия. На основе профилей концентрации можно сделать вывод, что натрий вытесняется из образца в результате окисления меди  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$  для соблюдения электронейтральности стекла.

Процесс окисления меди в стекле происходит по формулам:

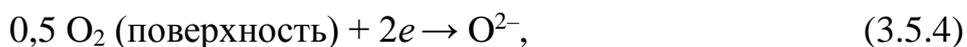


Окислительно-восстановительные реакции меди, происходящие при ИО малой длительности, практически не влияют на профили концентрации ионов меди, а профиль концентрации меди в образце определяется, главным образом, ее диффузионными свойствами.

Следует различать окислительно-восстановительные процессы на поверхности и внутри стекла. Окислительно-восстановительные процессы на поверхности идут до тех пор, пока не установятся равновесные концентрации валентных состояний меди в расплаве и в стекле. Согласно спектроскопии ближнего края рентгеновского поглощения, для достижения равновесия в расплаве сульфатов, как правило, требуется несколько минут. После этого

окислительно-восстановительные процессы происходят уже только в объеме стекла и имеют более низкую скорость.

Медь, находящаяся в трещиноватом слое вблизи поверхности, подвержена влиянию кислорода, находящегося в воздухе и в расплаве:



Что касается заглубленной части профиля концентрации, то здесь медь способна окисляться до двухвалентного состояния после ТО. Например, для алюмо-силикатных стекол достаточно температуры ТО в 500°C.

При ИО в щелочно-алюмосиликатном стекле из расплава CuCl при температуре 550°C в атмосфере азота в стекле образуется, главным образом, одновалентная медь, тогда как при ИО в воздушной атмосфере соотношение  $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]$  превышает единицу.

Как и однозначное понимание диффузионного процесса при ИО с медью, контроль валентного состава меди в стекле является сложной задачей. Управление температурой и длительностью ИО позволяет задавать толщину приповерхностного слоя, содержащего ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , и глубину проникновения ионов  $\text{Cu}^+$ . На соотношение концентраций  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  в стекле, полученном при варке в тигле, влияют температура, длительность отжига и состав стекла.

### **3.6 Влияние состава ионообменной ванны на физико-химические свойства меди в стекле**

Для ИО с медью натриевосиликатного стекла успешно используются расплавы следующих составов:  $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ , CuCl,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl-NaCl}$ ,  $\text{CuCl-ZnCl}_2$ ,  $\text{CuCl-CuI}$ ,  $\text{CuI-ZnCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ .

Щелочной ион второй соли в расплаве выбирается таким же, как и в стекле, для исключения конкурирующего ИО между различными щелочными ионами.  $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$ .

Преимуществом расплавов с хлоридом меди помимо низкой температуры является моновалентность меди. Таким образом, соотношение  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  в стекле после НИО зависит только от положения равновесия окислительно-восстановительных реакций. В диффузионных слоях натриевоборосиликатных стекол после ИО с медью наблюдается спектр ЭПР, схожий с другими стеклами силикатных и боросиликатных матриц. Это означает, что ионы  $\text{Cu}^{2+}$  находятся в окружении, позволяющем формировать типичные для подобных стекол комплексы.

Особенность ИО медь-натрий из расплава сульфатов – малая глубина проникновения меди по сравнению с расплавами на основе хлоридов меди CuCl,

$\text{CuCl}_2$ . Зависимость результатов ИО из расплава сульфата меди и натрия от атмосферы, в которой проводился ИО, имеет следующий вид:

1. При ИО в инертной атмосфере азота концентрация меди на поверхности и глубина её проникновения больше, чем в случае использования воздушной атмосферы.

2. Процентное содержание одновалентной меди в расплаве при ИО в воздушной атмосфере составляет 50-80%, тогда как в атмосфере азота – 80-90%.

От состава солевого расплава, в котором происходит ИО, зависят и люминесцентные свойства стекол. Как видно из рисунка 3.5, в образцах, подвергшихся ИО в расплавах хлоридов (кривые 2, 3), максимум интенсивности люминесценции смещен в коротковолновую область по сравнению с образцами после ИО в расплаве сульфатов (кривая 1).

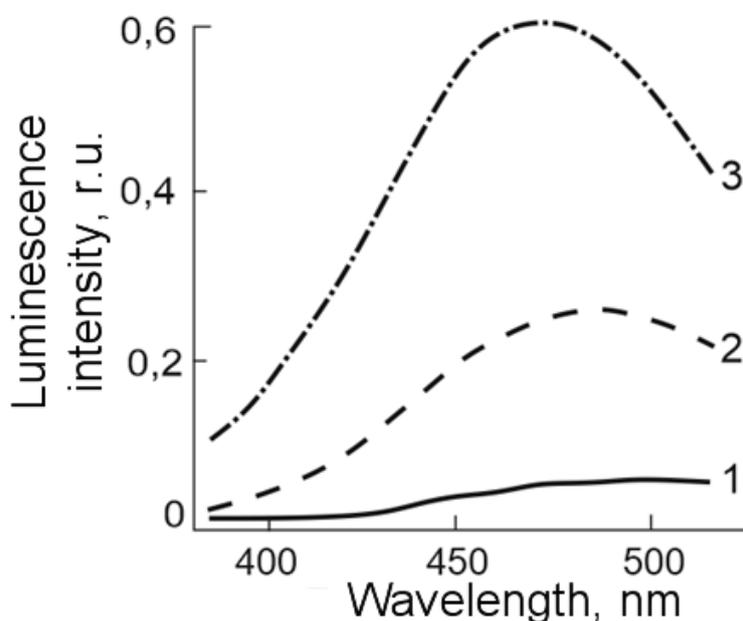


Рисунок 3.5 – Спектры люминесценции образцов soda-lime стекол с медью, полученных методом ИО из расплавов  $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$  (1),  $\text{CuCl}$  (2) и  $\text{CuCl-ZnCl}_2$  (3)

Точка эвтектики солевой системы  $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$  лежит достаточно высоко –  $T = 545^\circ\text{C}$  при соотношении концентраций сульфата меди и натрия 46:55 мол.% соответственно, поэтому расплав сульфатов используется для стекол с достаточно высокой температурой стеклования. Большинство стекол, обладая низкой температурой стеклования, не могут быть использованы для НИО в расплаве сульфатов. Несмотря на это, данный расплав применяется наиболее часто.

Расплав хлорида меди при низкой температуре плавления (около  $430^\circ\text{C}$ ) обладает технологическими недостатками – летучестью, затрудняющей проведение ИО при высокой температуре, и высокой гигроскопичностью, приводящей к окислению одновалентной меди в расплаве до двухвалентной.

В расплаве  $\text{CuCl-ZnCl}_2$  цинк сдерживает окисление одновалентной меди в стекле. Добавление цинка в расплав увеличивает соотношение  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ , поскольку цинк располагается левее в электрохимическом в ряде напряжений металлов и способен восстанавливать медь:



Тем не менее, хлорид цинка является более гигроскопичным, чем хлорид меди, что затрудняет работу с расплавом. Расплав  $\text{CuCl-ZnCl}_2$  позволяет получать стекла с минимальным содержанием двухвалентной меди. Однако низкая температура требует большой длительности ИО из расплавов хлоридов.

Также длительным (как правило, до нескольких дней) является ИО из расплавов йодида меди. Причем увеличение длительности ИО от 1 до 7 дней приводит к росту плотности и показателя преломления стекла, к значительному уменьшению температуры стеклования.

Интересный результат был получен при вторичном ИО стекла с медью в расплаве  $\text{NaNO}_3$ . При температуре ИО  $420^\circ\text{C}$  вместо ожидаемого обеднения образца медью происходит насыщение медью поверхности стекла. Причина данного эффекта – в окислении меди до двухвалентного состояния. При этом часть ионов натрия выходит из стекла в расплав, обеспечивая тем самым электронейтральность стекла.

Существуют и другие ионообменные расплавы меди. Безусловным недостатком ИО в расплаве  $\text{CuSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$  натриево-силикатных стекол является наличие двух конкурирующих ИО  $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$  и  $\text{K}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$ . В случае, если стекло содержит калий, то независимо от типа солевой ванны становится возможным ИО  $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$ , конкурирующий с ИО  $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$ . Кроме моновалентных солей, побочный ИО  $\text{Cu} \leftrightarrow \text{K}$  отмечается также в расплаве  $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ . На рисунке 6 видно, что ИО затрагивает оба щелочных иона. Расплавы хлоридов лишены этого недостатка.

### **3.7 Профили концентрации ионов меди в силикатных стеклах со щелочными и щелочноземельными металлами после ионного обмена с медью**

Ранее уже отмечалось, что профили концентрации меди в стекле после ИО представляют из себя сумму профилей концентрации ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . Экспериментально установлено, что профиль концентрации  $\text{Cu}^+$  заглублен в стекле и в первом приближении соответствует нормальному распределению (см. рисунок 3.6). Заглубленный профиль типичен для стекол после сложного ИО с участием более двух ионов. При увеличении длительности ИО максимум на профиле концентрации смещается вглубь стекла, что вызвано корреляционными эффектами ионных потоков  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , причем  $\text{Cu}^+$  не оказывает влияния на профиль  $\text{Cu}^{2+}$ . Таким образом, коэффициенты диффузии  $D_{\text{Cu}^+}$  и  $D_{\text{Cu}^{2+}}$  определяют профиль концентрации одновалентной меди. В то же время распределение

двухвалентной меди в стекле не зависит от диффузии ионов  $\text{Cu}^+$ . Коэффициент диффузии натрия  $D_{\text{Na}^+}$  не влияет на профили концентрации ионов меди. Известны способы получения заглубленных градиентных волноводов двухстадийным ИО, например, ИО  $\text{K}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$  с последующим ИО  $\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$ .

Как уже было отмечено, главным фактором формирования профилей концентрации меди являются скорости диффузионных потоков ионов меди в стекле.

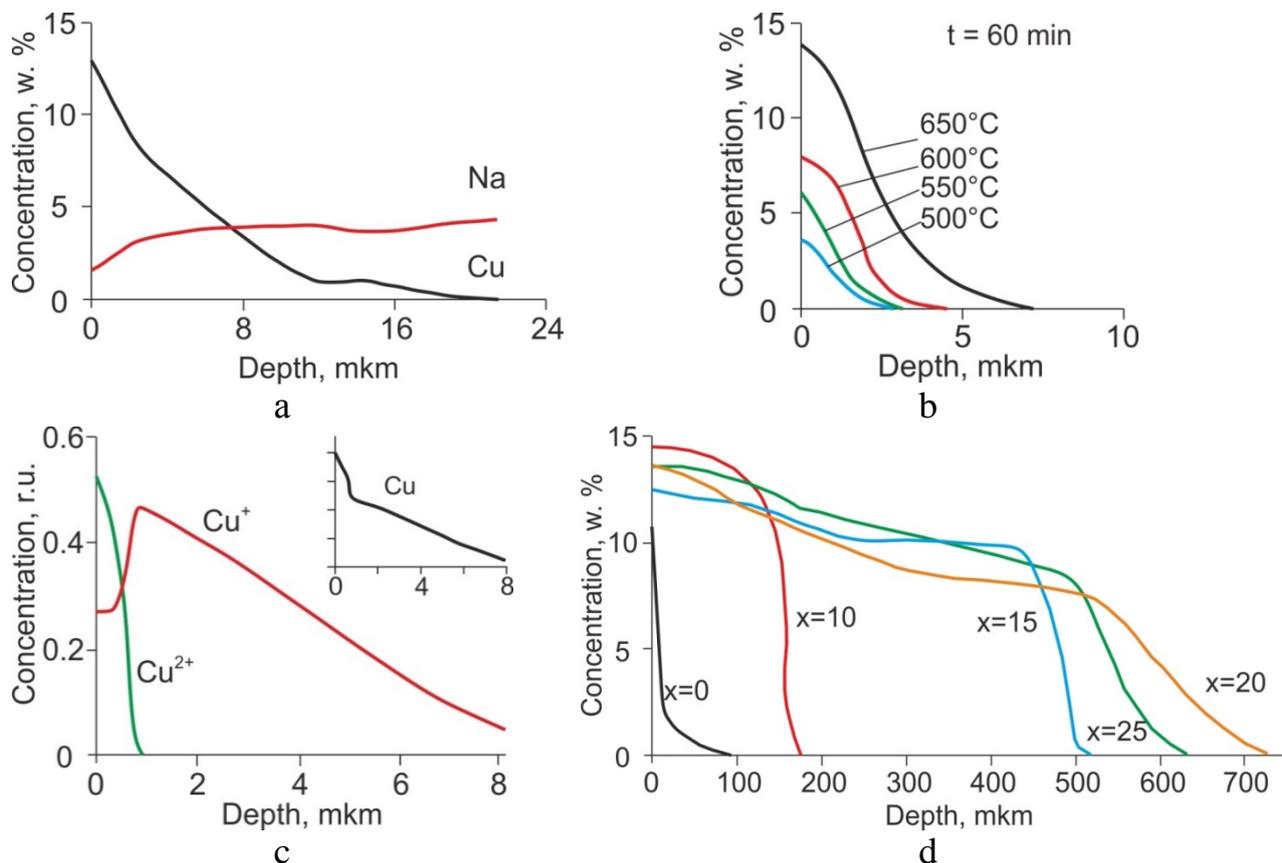


Рисунок 3.6 – Экспериментальные профили концентрации меди в различных стеклянных матрицах, полученные в различных солевых расплавах, при разных температурах и длительностях ИО: (а) – натриевокалиевосиликатное стекло GIL49,  $\text{CuCl}$ ,  $500^\circ\text{C}$ , 40 мин; (б) – натриевокалиевосиликатное стекло,  $\text{CuCl}$ ,  $500\text{-}650^\circ\text{C}$ , 1 час; (с) – натриевокалиевосиликатное стекло,  $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ ,  $545^\circ\text{C}$ , 10 мин; (д) натрийалюмосиликатное стекло,  $\text{CuCl}$ ,  $550^\circ\text{C}$ , 1 час при концентрации оксида алюминия  $x$  от 0 до 20 мол. %

На рисунке 3.6 видно, что профиль показателя преломления имеет две компоненты – поверхностную, обусловленную двухвалентной медью, и заглубленную, соответствующую профилю одновалентной меди. Однако при увеличении температуры первая компонента уменьшается. Как правило, концентрация двухвалентной меди значительно больше в стеклах после ИО из расплава сульфатов.

Форма профиля концентрации меди в стекле зависит от температуры ИО, а также от состава солевой ванны при ИО. В расплаве сульфатов двухвалентная медь активно замещает катионы стекла вблизи поверхности, образуя характерную полосу на профиле концентрации. В стеклах, прошедших ИО в расплаве одновалентной меди, такая полоса практически отсутствует. Алюминий в значительной степени способствует ускорению диффузии меди, рост его концентрации в стекле приводит к существенному увеличению глубины проникновения меди в стекло. В то же время скорость диффузии ионов натрия не влияет на профиль распределения меди в стекле после ИО.

Наличие в стекле двух щелочных ионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) приводит к конкурирующим ИО. При этом профиль концентрации меди изменяется (рисунок 3.7).

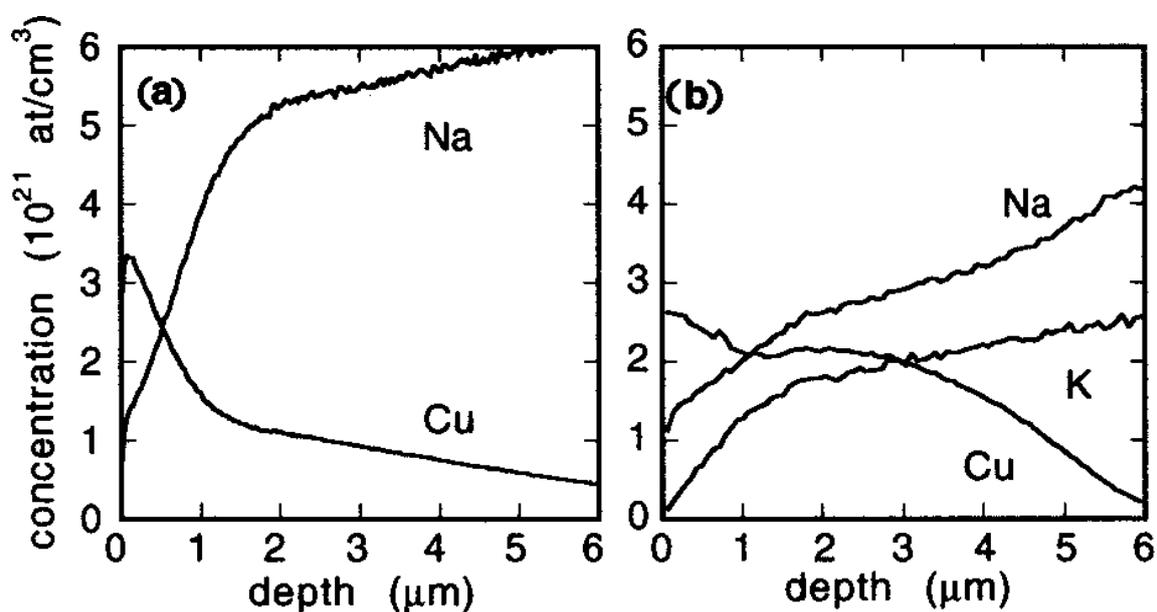


Рисунок 3.7 – Влияние состава матрицы на профили концентрации меди после ИО  $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$  570°C, 5 мин: (a) – натриевокалиевосиликатное стекло; (b) стекло BK7

Концентрация меди в НКС стекле при ИО в расплаве  $\text{CuCl}$  растет с увеличением длительности ИО от 10 до 120 мин (см. рисунок 3.8)

При больших температурах глубина проникновения меди в стекло при медно-натриевом ИО становится сильно зависимой от длительности ИО. Например, уже после 8 минут ИО из расплава  $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$  при температуре 600°C глубина проникновения меди перестает расти с увеличением длительности ИО.

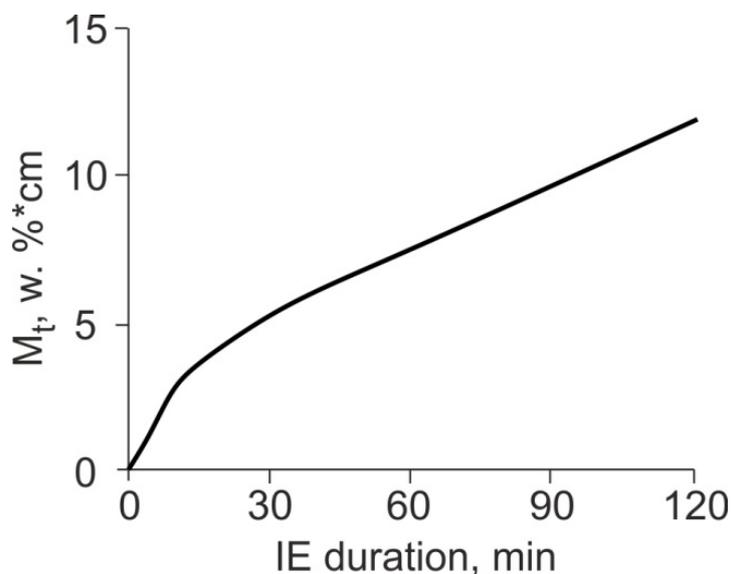


Рисунок 3.8 – Зависимость концентрации меди в стекле состава  $70\text{SiO}_2\text{--}20\text{Na}_2\text{O--}10\text{CaO}$  от длительности ИО (расплав  $\text{CuCl}$ ,  $T = 550^\circ\text{C}$ )

Несмотря на хорошую изученность профилей концентрации меди в стеклах после ИО, до сих пор не было показано, что профили ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  могут быть пространственно разделены. Данный эффект был обнаружен недавно и описан в работе [3.6]. Поэтому сложный профиль концентрации многокомпонентного ИО медь-натрий в силикатных стеклах все еще нуждается в обстоятельном изучении.

Изменение показателя преломления в ионообменном слое стекла после ИО с медью обусловлено несколькими факторами. Во-первых, в процессе ИО при  $T < T_g$  не происходит релаксации структуры стекла, поэтому все диффузионные напряжения остаются и посредством эффекта фотоупругости влияют на профиль показателя преломления образца. Во-вторых, показатель преломления зависит от разности поляризуемостей противоположно заряженных ионов. Еще одной причиной изменения показателя преломления может быть изменение мольного объема стекла. Диффузионные напряжения, возникающие при ИО  $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{R}^{2+}$  и  $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$ , незначительны вследствие сходства радиусов противоположно заряженных ионов и лишь в малой степени влияют на профиль показателя преломления. Также не влияет на него и малое изменение мольного объема стекла. В подобных случаях, когда радиусы противоположно заряженных ионов близки, показатель преломления в большей степени определяется различием поляризуемостей. Как было показано выше, одновалентная медь имеет поляризуемость, более чем вчетверо превосходящую поляризуемость ионов  $\text{Na}^+$  и вдвое – ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , поэтому вносит видимое изменение в показатель преломления ионообменных слоев стекла. Двухвалентная медь также может увеличивать показатель преломления стекла, однако менее значительно. Преимуществом стекол после ИО  $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$  является отсутствие в них двулучепреломления из-за малого различия в диаметрах.

Как было описано выше, для поливалентных металлов коэффициенты диффузии ионов с разным зарядом могут отличаться на порядок. В результате

профиль концентрации таких металлов в стекле после ИО также состоит из двух компонент. Одна, вблизи поверхности, соответствует двухвалентной меди, вторая находится глубже и принадлежит одновалентной меди (см. рисунок 3.7 справа и рисунок 3.6). Как следует из рисунка 3.9 и рисунка 3.10,а, при длительности ИО 5-10 минут рост показателя преломления вблизи поверхности мал. Однако при увеличении длительности вклад двухвалентной меди в профиль показателя преломления становится значительным (рисунок 3.10).

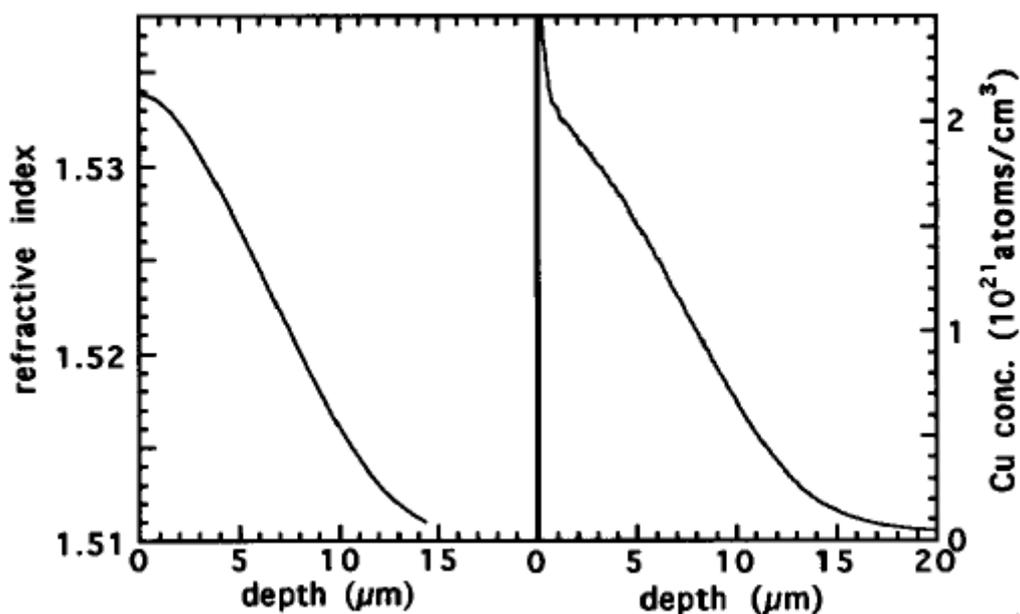


Рисунок 3.9 – Профиль показателя преломления (слева) и концентрации (справа) НКС стекла после ИО в расплаве  $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$  при температуре  $585^\circ\text{C}$  длительностью 5 мин

Сравнение профилей показателя преломления, полученных в стеклах, прошедших ИО в расплавах  $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$  (рисунок 3.10,а) и  $\text{CuCl}$  (рисунок 3.10,б), показывает, что в первом случае наблюдается больший прирост показателя преломления вблизи поверхности. Этот прирост обусловлен двухвалентной медью, внедренной в стекло в результате ионообменной диффузии.

Не подлежит сомнению, что двухвалентная медь накапливается в тонком приповерхностном слое стекла. Именно с этим фактом связано увеличение показателя преломления в приповерхностной области на рисунке 3.9 и рисунке 3.10. Форма профиля показателя преломления на глубине более 2-5 мкм в стеклах определяется, в отсутствие активных окислительных процессов в стекле, одновалентной медью.

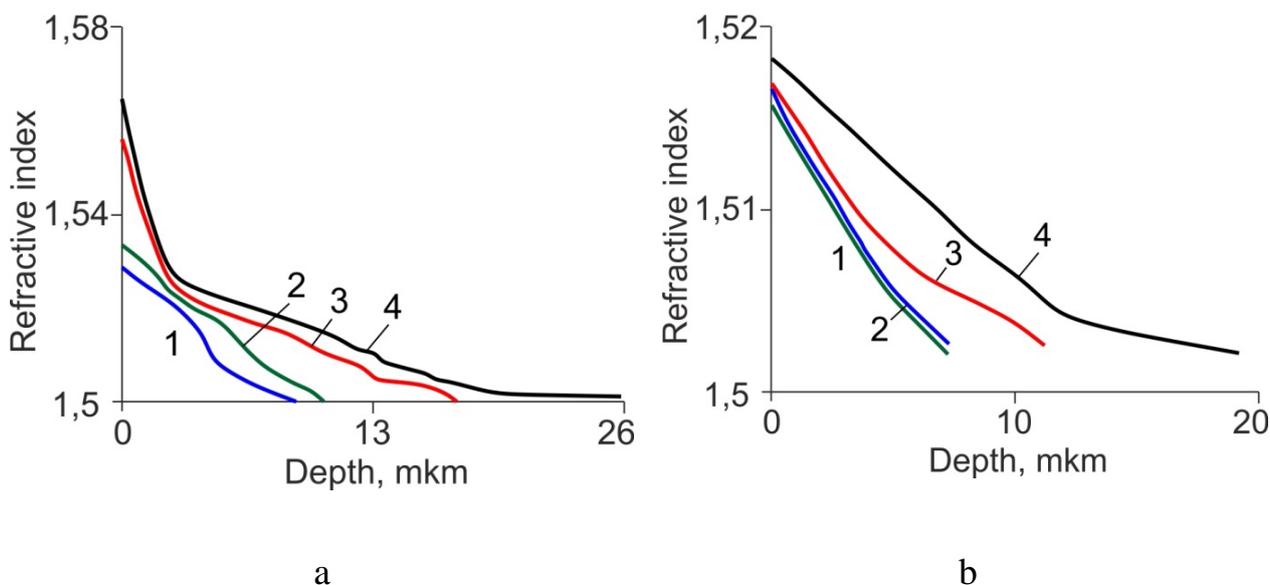


Рисунок 3.10 – Профили показателя преломления натриевокалиевосиликатного стекла GIL49 после ИО из расплавов  $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$  (a) и  $\text{CuCl}$  (b) разной длительности при температурах, соответственно,  $550$  и  $500^\circ\text{C}$ . Длительности ИО указаны на рисунках в минутах

Экспериментально показано [3.6], что при увеличении длительности ИО монотонное распределение показателя преломления в приповерхностном слое стекла сменяется немонотонным (см. рисунок 3.11,а). Рост показателя преломления на глубине 4-8 мкм обусловлен высокой поляризуемостью одновалентной меди по сравнению с натрием. Высокая концентрация малоподвижных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на глубине до 1,5 мкм существенно превосходит исходную концентрацию натрия в этой области. Поэтому, несмотря на неэквивалентность ИО по схеме  $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Na}^+$ , двухвалентная медь, обладая вдвое большей поляризуемостью, чем натрий, способствует росту показателя преломления вблизи поверхности образца. Приповерхностный максимум показателя преломления не обладает волноводными свойствами вследствие своей малой пространственной ширины. При этом заглубленный максимум способен каналировать излучение видимого диапазона. Помимо прочего, заглубленный волновод обладает люминесценцией в видимом диапазоне при возбуждении в ближней ультрафиолетовой области спектра (см. рисунок 3.11,б).

Многокомпонентный ИО с медью, безусловно, менее изучен и требует более тщательного выбора условий эксперимента, чем двухкомпонентный ИО (например,  $\text{Ag-Na}$ ), но, с другой стороны, позволяет одновременно получать немонотонный профиль показателя преломления.

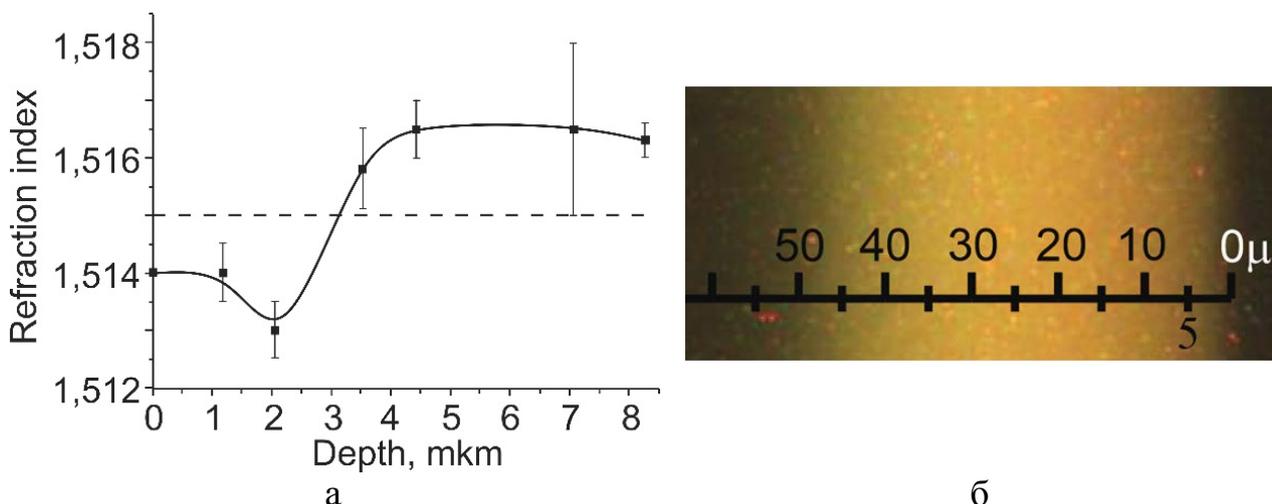


Рисунок 3.11 – Профиль показателя преломления образца стекла К8 после ИО в расплаве  $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$  при  $T=550^\circ\text{C}$ , длительностью 18 ч (а). Показатель преломления матрицы отмечен горизонтальной штриховой линией. Фотография торца люминесцентного волновода на поверхности образца при возбуждении излучением в спектральном диапазоне 320-380 нм (б)

### 3.8 Поглощение щелочносиликатных стекол после ионного обмена с медью

Исходные силикатные стекла – К8 и натриевокальциевосиликатное – имеют коротковолновый край поглощения в области 270 и 300 нм соответственно. В процессе ИО с медью происходит красный сдвиг коротковолнового края поглощения в результате появления в стекле ионов меди (I), имеющих поглощение в диапазоне 250-360 нм. Как отмечалось выше, одновалентная медь может иметь в стекле тетрагонально искаженное – октаэдрическое или кубическое окружение. При этом структура энергетических уровней иона претерпевает ряд изменений (см. рисунок 3.12).

Полосы поглощения одновалентной меди обусловлены переходами  $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s$  и  $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4p$ . Переход  $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s$  в свободном ионе запрещен по четности, однако он частично разрешается в матрице благодаря объединению с четными колебаниями сетки стекла. В возбужденном состоянии в оболочке 3d остается дырка (см. рисунок 3.13), которая ведет себя как один d-электрон и, взаимодействуя с электроном 4s, дает триплетное и синглетное состояние (рисунок 3.12a). В результате разной энергии связи  $e_g$  и  $t_{2g}$ -орбиталей дырки с лигандами уровни энергии дырки в октаэдрическом поле матрицы расщепляются на синглетные ( $^1T_{2g}$ ,  $^1E_g$ ) и триплетные уровни ( $^3T_{2g}$ ,  $^3E_g$ ) (рисунок 3.12,b). Тетрагональное искажение приводит к дополнительному расщеплению уровней  $^1E_g$  и  $^3E_g$  (рисунок 3.12,c). На рисунке 3.13 видно, что величина искажения октаэдра играет важную роль – при большом искажении уровни  $d_{z^2}$  и  $d_{xy}$  меняются местами. В поглощении проявляются только разрешенные по спину электронно-колебательные переходы с основного  $^1A_g$  на один из синглетных уровней  $^1T_{2g}$ ,  $^1E_g'$  или  $^1E_g''$  (рисунок 3.12). Спектральное положение полос

поглощения, приведенное на рисунке 3.12 для кварцевого стекла, характерно также и для более сложных стекол силикатной системы (см. таблицу 3.1).

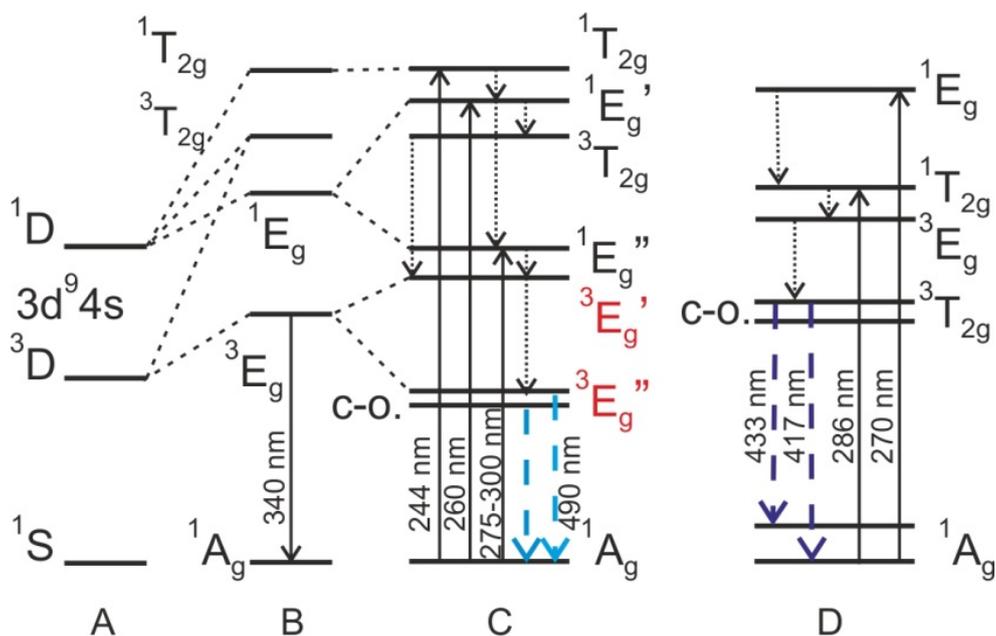


Рисунок 3.12 – Предполагаемая схема электронных переходов в одновалентном ионе меди в свободном виде (a) и в стекле в различных окружениях: октаэдрическом (b), октаэдрическом с тетрагональным искажением (c) и кубическом (d). Дополнительное расщепление уровней, вызванное спин-орбитальным взаимодействием, обозначено «с.о.». На схеме указаны длины волн оптических переходов. Пунктирными и точечными линиями показаны безызлучательные и излучательные переходы соответственно

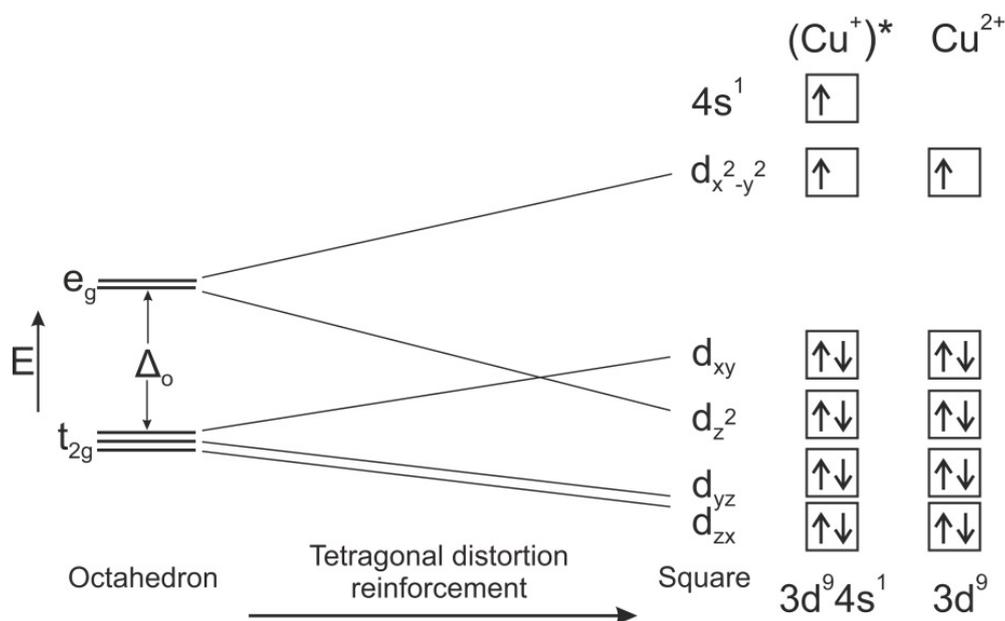


Рисунок 3.13 – Диаграмма энергетических уровней, показывающая расщепление d-орбиталей по мере последовательного искажения октаэдрического окружения. Справа показано заполнение подуровней электронами для возбужденного иона одновалентной меди и иона двухвалентной меди в основном состоянии

Концентрация ионов  $\text{Cu}^+$  и их окружение являются основными факторами, определяющими спектральные свойства одновалентной меди в стекле. По мере увеличения концентрации меди в образце полоса поглощения на длине волны 260 нм смещается в длинноволновую область, интенсивность полосы на 290 нм растет, а интенсивность полосы на 310 нм – падает. Как было показано выше, ионы  $\text{Cu}^+$  могут испытывать взаимное влияние в стекле при их высокой концентрации, выражающееся в расщеплении энергетических уровней. В результате неравномерного распределения ионов  $\text{Cu}^+$  по образцу полосы поглощения одновалентной меди уширяются. За длинноволновый край поглощения одновалентной меди (350-370 нм) ответственны димеры  $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$ . Известно, что ионные димеры также вносят вклад в поглощение в области 280-330 нм. Изменение степени тетрагонального искажения, как видно из рисунка 3.12 и рисунка 3.13, может приводить к смещению полос и появлению новых полос поглощения.

После ИО в расплаве  $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$  часть меди в стекле находится не только в одновалентном, но и в двухвалентном виде. Двухвалентный ион меди в свободной форме имеет электронную конфигурацию  $3d^9$ , основное состояние  $^2D$ . В октаэдрическом поле основному состоянию иона  $\text{Cu}^{2+}$  соответствует уровень  $^2E_g$  (рисунок 3.14).

В результате тетрагонального искажения вместо одного  $d-d$ -перехода следует ожидать три перехода в ионе  $\text{Cu}^{2+}$ , что обуславливает широкую полосу поглощения двухвалентной меди. Следуя дырочному формализму, эти три перехода выглядят так:

$$d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy} , \quad (3.8.1)$$

$$d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{z^2} , \quad (3.8.2)$$

$$d_{x^2-y^2} \rightarrow (d_{xy}, d_{yz}) . \quad (3.8.3)$$

Так же, как в случае одновалентного иона, на спектральные свойства ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в стекле влияют, по крайней мере, два фактора – окружение в матрице и взаимодействие с другими ионами меди в стекле. В октаэдрическом поле энергетический уровень  $^2D$  расщепляется на дублетные трехкратно и двухкратно вырожденные уровни  $^2T_{2g}$  и  $^2E_g$  соответственно (рисунок 3.14). Удлинение двух кислородных связей двухвалентной меди приводит к расщеплению энергетических уровней, изображенному на рисунке 3.14. Таким образом, изменение кристаллического поля лигандов, окружающих ион  $\text{Cu}^{2+}$ , приводит к изменению спектра поглощения этого иона.

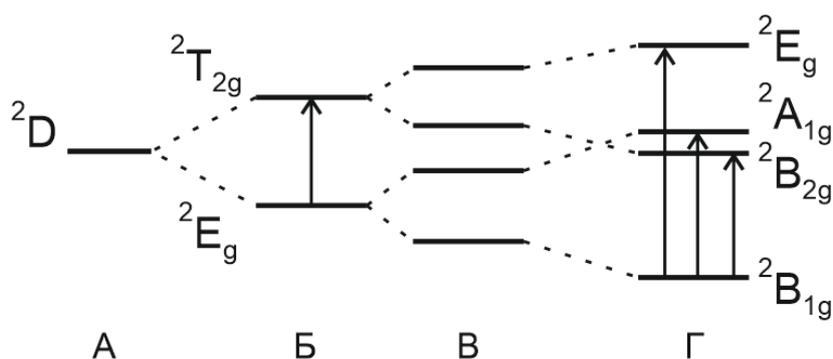


Рисунок 3.14 – Диаграмма энергетических уровней иона  $\text{Cu}^{2+}$  в различных полях лигандов: вне окружения (А), в октаэдрическом поле (Б), в октаэдрическом поле со слабым (В) и сильным (Г) тетрагональным искажением

Широкая полоса поглощения с максимумом в области 750-950 нм обусловлена группой переходов между расщепленными уровнями  ${}^2E_g$  и  ${}^2T_{2g}$ :  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ ,  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ ,  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$  (см. рисунок 3.14).

Взаимодействие ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в стекле также описывается по модели димеров  $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$ . Основными факторами, влияющими на свойства ионных димеров меди в стекле, являются их окружение, заряд и расстояние между ионами. Полосы поглощения димеров двухвалентной меди находятся в области 900 нм (таблица 3.1).

Существование двух неэквивалентных окружений иона  $\text{Cu}^{2+}$  в стекле приводит к зависимости его оптических свойств от метода синтеза стекла и от матрицы. Известно, что в результате ИО с медью ( $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ ,  $584^\circ\text{C}$ , 10 мин) в стекле К8 образуются ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в боратном окружении, не имеющие полос поглощения в видимом диапазоне.

Таблица 3.1 – Экспериментальные полосы поглощения ионов меди в стеклах

$\lambda_{\text{погл}}$ , нм (переход)	Ион
250	$\text{Cu}^+$
244 ( ${}^1A_g \rightarrow {}^1T_{2g}$ *)	$\text{Cu}^+$
260-270 ( ${}^1A_g \rightarrow {}^1E_g$ **)	
280-300 ( ${}^1A_g \rightarrow {}^1T_{2g}$ **)	
255-262 ( ${}^1S_0 \rightarrow {}^3D_1$ )	$\text{Cu}^+$
283-295 ( ${}^1S_0 \rightarrow {}^3D_2$ )	
290-327 ( ${}^1S_0 \rightarrow {}^3D_3$ )	
275 ( $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4p^1$ )	$\text{Cu}^+$
620-660	$\text{Cu}^{2+}$
390-440 ( ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ )	$\text{Cu}^{2+}$
785 ( ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ )	
452 ( ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ )	$\text{Cu}^{2+}$
702 ( ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ )	
765-830 ( ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ )	$\text{Cu}^{2+}$
780-787 ( ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_g$ )	$\text{Cu}^{2+}$
800 ( ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_g$ )	$\text{Cu}^{2+}$

\* – окружение тетрагональной бипирамиды,

\*\* – кубическое окружение.

Ряд полос в УФ и фиолетовой областях спектра относят к переносу заряда между медью и кислородом в стекле (см. таблицу 3.2).

Таблица 3.2 - Полосы поглощения, обусловленные переносом заряда между медью и анионным каркасом стекла

$\lambda_{\text{погл}}$ , нм	Поглощающий центр
240	перенос заряда $O^{2-}-Cu^{2+}$
250	
320-370	перенос заряда O-Cu-O
400-440	перенос заряда Cu-O-Cu
370, 425	перенос заряда O-Cu-O, Cu-O-Cu

Особенности поглощения МК обусловлены квазинепрерывной структурой энергетических уровней и эффектом квантового конфайнмента. Оптические свойства МК металлов подгруппы меди (Ag, Cu, Au) обусловлены, главным образом, переходами внутри *sp*-оболочки и между *sp*- и *d*-оболочками. Как упоминалось выше, взаимодействие атомов в кластере приводит к расщеплению их внешних энергетических уровней.

Согласно оптическим спектрам МК меди  $Cu_n$  ( $n = 2-8$ ) в жидких средах и газах, они имеют поглощение в области 220 – 440 нм. В твердых инертных газах при гелиевых температурах было обнаружено около 100 полос поглощения МК  $Cu_n$  ( $n = 2-9$ ), лежащих в области 230-510 нм. Также обнаружены желтая и красная полосы МК  $Cu_9$ . При комнатной температуре полосы поглощения уширяются и могут приобретать спектральный сдвиг. Состав матрицы также может оказывать существенное влияние на структуру энергетических уровней МК. Более подробно эти и некоторые другие оптические свойства МК меди в стеклах описаны в работе [3.5].

На основе анализа ряда экспериментальных спектров в матрицах твердых инертных газов и анализа электронной структуры МК  $Cu_n$  ( $n = 2, 3, 4$ ), полученных другими методами, полосам поглощения были приведены в соответствие энергетические переходы. Величина расщепления, которая также зависит от размера, состава и строения МК, определяет спектральные свойства МК меди. Причем рост МК сопровождается усложнением структуры спектра поглощения до тех пор, пока не возникает плазменная полоса, свидетельствующая об усилении металлических свойств и достижения частицей нанометрового размера (рисунок 3.15). Однако чаще всего происходит одновременное формирование МК различных размеров, поэтому экспериментальные спектры поглощения, как правило, состоят из наложения полос разных МК. МК являются центрами для формирования НЧ, обладающих, в отличие от МК, плазмонным резонансом. Неоднократно подтверждалось, что плазменная полоса НЧ меди расположена в области 560 нм [3.7, 3.8].

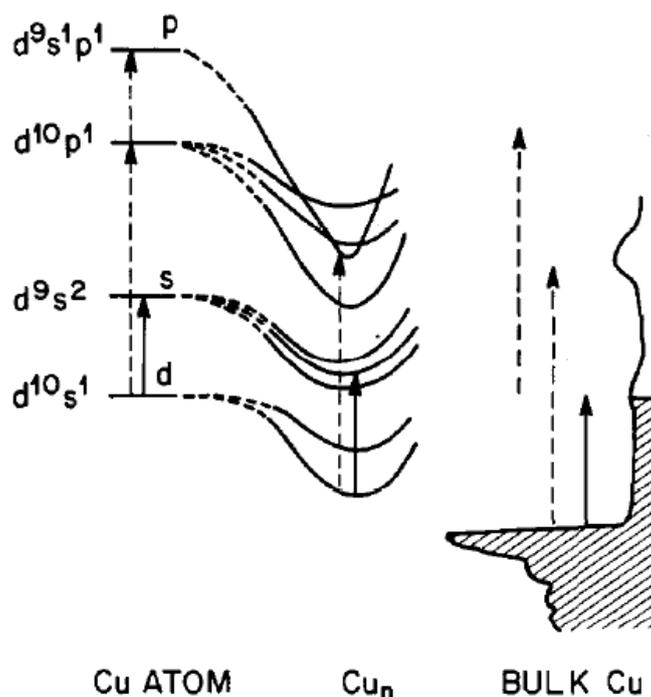


Рисунок 3.15 – Схематичное изображение трансформации структуры энергетических уровней металла при изменении размера от одного атома до МК и до объемного тела

Увеличение длительности и/или температуры ТО приводит к росту среднего размера НЧ и их концентрации, что отражается в длинноволновом сдвиге полосы плазмонного поглощения и росте ее интенсивности. Однако существуют предельные значения температуры и длительности, при которых рост НЧ прекращается. Для силикатных стекол с оловом рост интенсивности плазмонного поглощения наблюдается только при ТО длительностью до 10 ч при 520°C и до 20 ч при 500°C.

Другим источником поглощения в стекле могут быть дефекты. Как правило, небольшая концентрация дефектов присутствует в любом стекле, и она может увеличиваться при облучении УФ-, рентгеновским и гамма-излучениями, а также при облучении частицами. Кроме того, при введении примесей методом ИО внедряемый катион, имея отличный от находящегося в матрице противоиона радиус, заряд, энергию сродства и другие физико-химические свойства, неизбежно вносит изменения в структуру стекла, может оказывать влияние на имеющиеся дефекты или создавать новые – например, L-центры типа  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ , где  $\text{R}=\text{Na}, \text{Na}^+, \text{Cu}, \text{Cu}^+, \text{Ag}, \text{Ag}^+, \text{Au}, \text{Au}_2$  и др.

### 3.9 Люминесценция силикатных стекол с медью, введенной методом ионного обмена

Люминесценция как метод исследования оптических материалов имеет существенное преимущество перед поглощением благодаря его

чувствительности. Это связано с тем, что при определении малых отличий коэффициентов поглощения должны сравниваться интенсивности двух очень мало различающихся световых потоков. В случае же люминесценции измерение интенсивности излученного света осуществляется на «нулевом» уровне. Кроме того, в отличие от поглощения, люминесценция характеризует систему в неравновесном состоянии. Первые исследования люминесценции меди в стеклах были выполнены еще на рубеже 1950-60-х годов. Более поздние работы развили полученные представления относительно стекол с медью изготовленных методом варки и применением ИО.

Среди различных форм меди наиболее выраженными люминесцентными свойствами обладают ионы  $\text{Cu}^+$  и малые МК меди. Как было показано в предыдущем подразделе, расщепление 3d-уровней иона  $\text{Cu}^+$  делает возможным несколько d-d переходов. Из рисунка 3.12 видно, что часть электронных переходов является безызлучательными. В литературе неоднократно упоминается, что одновалентная медь в стекле имеет несколько возможных неэквивалентных окружений. Существование нескольких излучательных переходов обусловило широкий спектральный диапазон люминесценции ионов  $\text{Cu}^+$  в стекле. Люминесценция одновалентной меди обусловлена группой переходов  $3d^94s^1 \rightarrow 3d^{10}$ . Можно выделить, по крайней мере, четыре полосы люминесценции ионов  $\text{Cu}^+$  в стеклах: фиолетовую, голубую, синюю и зеленую.

Фиолетовая полоса люминесценции одновалентной меди с длиной волны 420-440 нм возникает при возбуждении в диапазоне 270-290 нм. Появление близкорасположенных полос 417 и 433 нм может быть связано с электронно-колебательным взаимодействием с сеткой стекла. Действительно, полоса на 417 нм отстоит от полосы с длиной волны 433 нм на  $1000 \text{ см}^{-1}$ , что практически соответствует колебаниям Si-O в сетке стекла ( $1010-1115 \text{ см}^{-1}$ ). На основании измерения кинетики люминесценции было установлено, что возбужденным уровнем излучательного перехода, вызывающего фиолетовую полосу, является триплет. Исследование d-уровней, расщепленных в поле лигандов, показало, что имеет место переход  ${}^3T_{2g} \rightarrow {}^1A_g$ . На данный момент неизвестны работы по исследованию зависимости положения и интенсивности этой полосы от концентрации одновалентной меди, состава матрицы и метода ввода меди в стекло. Однако предполагается, что ионы  $\text{Cu}^+$  в таких стеклах находятся в кубическом окружении.

В фосфатных и боратных стеклах с медью полоса люминесценции в области 460-475 нм наблюдается при возбуждении на длине волны 250 нм. Таким образом, наличие синей полосы люминесценции в стекле с медью вероятно, но недостаточно подтверждено. До сих пор не было предложено возможных механизмов, которые вызывают синюю полосу люминесценции меди. В то же время известно, что в данной области спектра имеют полосы люминесценции МК меди.

Голубая полоса люминесценции (485-500 нм) свойственна большинству стекол с одновалентной медью. Поглощение голубых люминесцентных центров лежит в широком спектральном диапазоне 240-320 нм. Есть основания

утверждать, что голубой люминесценции соответствует переход с нижнего триплетного энергетического уровня  ${}^3E_g''$  (см. рисунок 3.12), образованного расщеплением уровня  ${}^3E_g$  вследствие тетрагонального вытягивания кислородного октаэдра. Изменение величины расщепления уровня  ${}^3E_g$  (см. рисунок 3.13) определяет энергию уровня  ${}^3E_g''$ , вследствие чего происходит сдвиг голубой полосы люминесценции. Кроме того, уровень  ${}^3E_g''$  имеет собственное расщепление, обусловленное спин-орбитальным взаимодействием величиной около  $2,5 \text{ см}^{-1}$ . Зеленую полосу люминесценции (540 нм) относят как к димерам  $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$ , так и отдельному иону  $\text{Cu}^+$  в планарном окружении.

Теория о многообразии окружений одновалентной меди в стеклах, описанная выше, предполагает, что энергии электронных уровней иона  $\text{Cu}^+$  в стекле могут изменяться в некотором диапазоне. В подтверждение этому в образце с одновалентной медью при увеличении длины волны возбуждения наблюдается уширение и/или красный сдвиг полосы люминесценции. При этом время затухания люминесценции растет.

Концентрация меди в образце определяет силы кристаллического поля матрицы в окружении ионов  $\text{Cu}^+$ . Снижение концентрации уменьшает расстояния между ионами в матрице и силы их взаимодействия. В результате 4s-орбитали удаляются от 3d-орбиталей, энергии переходов между ними возрастают, что приводит к коротковолновому сдвигу полосы люминесценции. Кроме того, известно, что при увеличении расстояния между атомами в МК также происходит синий сдвиг люминесценции.

Увеличение концентрации меди в стекле приводит к уменьшению расстояний между ионами  $\text{Cu}^+$ . Описание спектральных свойств таких ионов происходит по модели димеров. Возбуждение и люминесценция димеров  $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  смещены в длинноволновую область относительно ионов  $\text{Cu}^+$ .

Отмечено, что при большой концентрации меди (0,2 мол. %  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) в фосфатном стекле появляется полоса люминесценции на длине волны 580 нм ( $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ нм}$ ,  $T = 20\text{K}$ ). Данное явление связано со значительной делокализацией электронов в ионе  $\text{Cu}^+$ , что подтверждает теорию о принадлежности длинноволновой полосы люминесценции димерам  $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$ . Еще одним фактом в пользу теории димеров является рост интенсивности полосы люминесценции в области 580 нм при увеличении концентрации меди в стекле.

МК меди  $\text{Cu}_n$  ( $n \leq 13$ ) в жидкостях имеют люминесценцию от УФ до синей области, а также в желтой области при возбуждении в спектральных областях 270-310 нм и около 360 нм. В газах также обнаружены полосы в сине-голубой и красной областях. Исследование МК меди в жидкой среде на разных стадиях восстановления показали, что при увеличении размера МК структура полос люминесценции малых кластеров становится менее выраженной и уменьшается интенсивность люминесценции. При увеличении количества атомов в МК до 10 и более интенсивность люминесценции становится слабой, а при дальнейшем увеличении размера – пропадает.

Присутствие в стекле двухвалентной меди может снижать интенсивность люминесценции посредством резонансного переноса энергии между ионами  $\text{Cu}^+$

и  $\text{Cu}^{2+}$ . Такой перенос возможен, поскольку энергия излучательного перехода  $3d^9 4s^1 \rightarrow 3d^{10}$  иона  $\text{Cu}^+$  превышает энергию перехода  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$  иона  $\text{Cu}^{2+}$ . Однако наличие тушения люминесценции в образце К8, в котором ионы  $\text{Cu}^{2+}$  находятся в боратном окружении и не имеют полосы поглощения  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ , свидетельствует о наличии другого механизма тушения. Было обнаружено, что перенос заряда между ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$  сопровождается поглощением в УФ области спектра (230 нм), вблизи которой находится полоса возбуждения одновалентной меди (240 нм), что может приводить к тушению люминесценции.

Метод ввода меди в стекло не влияет напрямую на люминесцентные свойства стекол. Однако метод ИО позволяет не только управлять окислительно-восстановительными процессами в стекле, но и, в отличие от метода плавки в тигле, создавать волноводные, поглощающие или люминесцирующие области в приповерхностных слоях стекла. Ограничение люминесценции меди в стекле может вызываться как окислительными процессами, переводящими люминесцентные центры в ионы двухвалентной меди, так и тушением люминесценции по описанному выше механизму.

Увеличение длительности ИО в расплаве сульфатов ( $570^\circ\text{C}$ , 5-20 мин) в стекле ВК7 способствует усилению интенсивности и уширению спектрального диапазона люминесценции в длинноволновую область за счет увеличения концентрации одновалентной меди в стекле и образованию димеров  $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$ . При этом происходит уширение спектра возбуждения люминесценции в коротковолновую область. Повышение температуры ИО в стекле ВК7 от  $570^\circ\text{C}$  до  $582^\circ\text{C}$  и  $596^\circ\text{C}$  при длительности ИО 20 минут приводит к увеличению интенсивности фиолетовой и зеленой полос люминесценции и снижению интенсивности люминесценции в диапазоне 600-700 нм при возбуждении на длине волны 280 нм. Димеры  $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$ , формирующиеся в стекле после ИО, чувствительны к длительному облучению УФ-излучением. Длинноволновый «хвост» люминесценции исчезает также и при многократном возбуждении в УФ области. Кроме того, электронно-дырочные пары, образующиеся при облучении стекла ртутной лампой, при последующей термообработке способны восстанавливать медь в стекле, способствуя формированию НЧ меди. После ИО в расплаве  $\text{CuCl}-\text{ZnCl}_2$  в НКС стекле GIL49 наиболее интенсивна фиолетовая полоса люминесценции (420 нм) при возбуждении излучением с  $\lambda < 280$  нм. В образцах с большим содержанием двухвалентной меди наблюдается длинноволновый сдвиг и значительное снижение интенсивности люминесценции.

### **3.10 Формирование металлических и биметаллических наночастиц в стеклах методом ИО**

Известно, что металлические НЧ могут использоваться в нанофотонике и наноплазмонике, поскольку обладают высокой оптической нелинейностью и плазмонными свойствами [3.8]. Но их оптическая нелинейность ограничена небольшим спектральным интервалом вблизи полосы плазмонного поглощения.

Длина волны плазмонного резонанса определяется диэлектрической проницаемостью НЧ, ее размером, формой и показателем преломления окружающей среды [3.8, 3.9]. Спектральный сдвиг плазмонной полосы при изменении размеров НЧ составляет не более 100 нм, при изменении состава стеклянной матрицы – не более 50 нм. Это ведет к ограничению нелинейно-оптических, плазмонных и других свойств НЧ по спектру. Поэтому идея НЧ смешанного состава имеет разумные основания.

Рассмотрим подробнее две наиболее обстоятельные попытки получить биметаллические НЧ в щелочно-силикатном стекле методом двухстадийного ИО [3.10, 3.11]. В обеих работах первым проводился ИО с медью, в качестве матрицы использовались промышленные натриево-кальциево-силикатные стекла. В работе [3.11] показано, что двухстадийный ИО  $46,1\text{CuSO}_4:53,9\text{Na}_2\text{SO}_4$  при  $T = 535^\circ\text{C}$  и  $5\text{AgNO}_3:95\text{NaNO}_3$  (мол. %) способствует образованию в стекле МК меди и серебра. При добавлении промежуточной (между ИО с медью и ИО с серебром) ТО ( $T < T_g$ ) в атмосфере водорода наблюдается появление плазмонных полос НЧ меди и серебра. Добавление еще одной ТО ( $T < T_g$ ) после ИО с серебром приводит к небольшому росту интенсивности плазмонной полосы НЧ меди. ИО с медью в расплаве сульфатов с последующей ТО в водороде способствует формированию НЧ меди [3.11]. При замене расплава на  $\text{CuCl}$  ( $T = 500^\circ\text{C}$ ) эффект остается тем же [3.10]. Причем объемная доля НЧ в стекле растёт с увеличением длительности ИО (0,5-3 ч). При последующем ИО с серебром формируются НЧ серебра. НЧ серебра формируются ближе к поверхности, чем НЧ меди. При этом НЧ меди могут образовывать подобие слоистой структуры. Также было определено, что последовательно проведенные ИО с медью в расплаве сульфатов и ИО с серебром не ведут к образованию НЧ меди или серебра в промышленных стеклах в отсутствие ТО.

В работе [3.4] в силикатных стеклах впервые получены наночастицы «ядро-оболочка» серебро-медь и медь-серебро методом последовательного ИО и приведены спектры поглощения таких стекол. После последовательного ввода серебра и меди методом ИО на спектрах оптической плотности появляется плазмонная полоса поглощения сложной формы (кривая 1 на рисунке 3.16). Расчет сечения поглощения в дипольном квазистатическом приближении [3.8] показал, что такая плазмонная полоса возникает у сферических наноструктур «ядро-оболочка» с ядром из серебра и оболочкой из меди. Спектральный сдвиг расчетной полосы по отношению к экспериментальной вызван тем, что серебряное ядро наноструктуры содержит примесь меди. На рисунке 3.17 показаны экспериментальные спектры оптической плотности стекол после последовательного ввода меди и серебра методом ИО (кривые 1 и 2). Разложение спектров на гауссианы показывает, что они состоят из 5 полос поглощения. Расчет показал, что подобный спектр поглощения появляется у наноструктур «ядро-оболочка» с ядром из меди и оболочкой из серебра. Сложный вид плазмонных полос поглощения в первом и втором случаях объясняется дисперсией оптических констант серебра и меди, что приводит к появлению нескольких длин волн, на которых выполняется условие плазмонного резонанса.

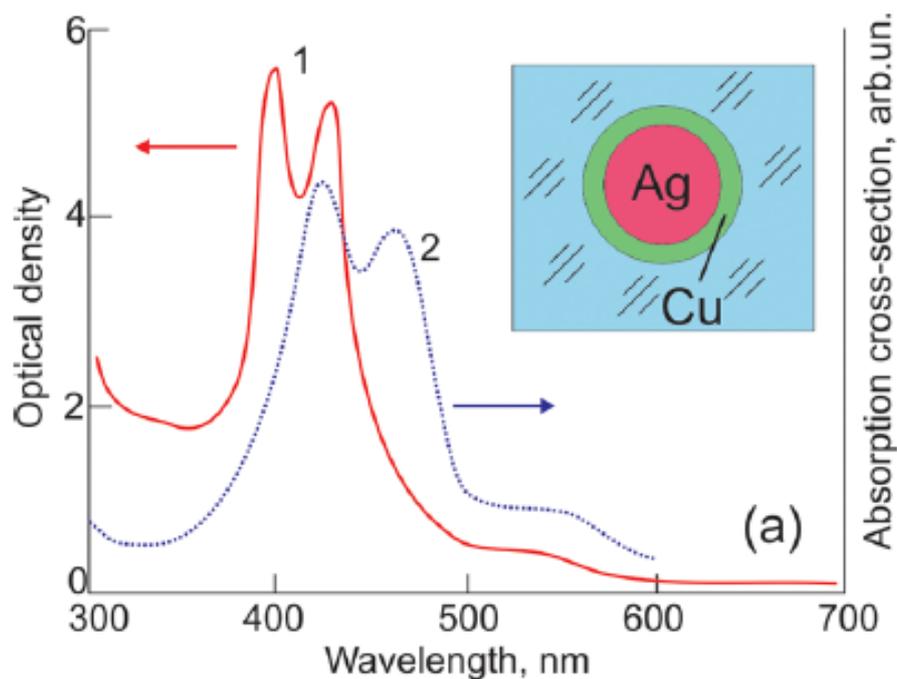


Рисунок 3.16 – 1- экспериментальный спектр оптической плотности силикатного стекла после последовательного ввода серебра и меди методом ИО. 2 - расчетный спектр сечения поглощения наноструктур «ядро-оболочка» с ядром из серебра и оболочкой из меди. На вставке – геометрия наноструктуры

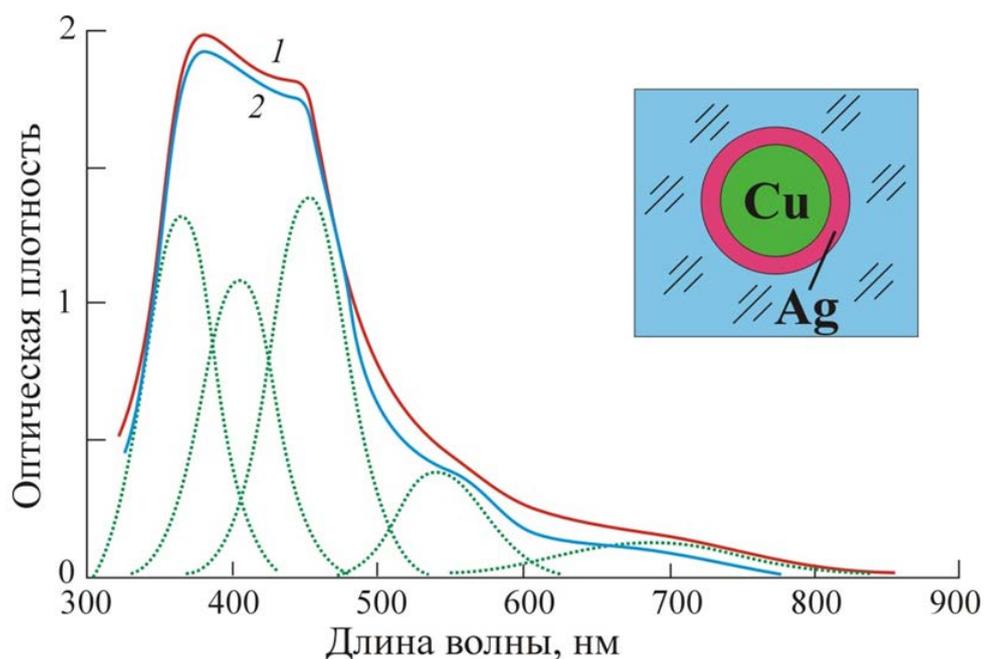


Рисунок 3.17 – 1, 2- экспериментальные спектры оптической плотности силикатного стекла различного состава после последовательного ввода меди и серебра методом ИО. Пунктир – разложение спектра на гауссианы. На вставке – геометрия наноструктуры «ядро-оболочка» с ядром из меди и оболочкой из серебра

Ограниченное проникновение меди (по сравнению с серебром) и низкое значение коэффициента диффузии делает ее привлекательным диффузантом с точки зрения воспроизводимости параметров, термостойкости и стабильности характеристик таких стекол во времени. Поливалентность меди позволяет получать более сложные профили концентрации и показателя преломления, например, два волновода на различной глубине. ИО с медью в силикатных стеклах – сложный физико-химический процесс. Его результат зависит от химического состава стекла и расплава, радиусов противоионов, температуры и длительности, от окружения щелочных ионов в стекле и других факторов, управляя которыми можно создавать стекла с заданными свойствами.

### **3.11 Практическое применение силикатных стекол с медью, полученных методом ионного обмена**

Как было описано в предыдущих разделах, медь в различных химических формах обладает значительно различающимися оптическими свойствами. Поэтому стекла с медью в форме ионов (I) и (II), атомов, МК и/или НЧ имеют широкий спектр применений. Рассмотрим в отдельности применения, обусловленные люминесцентными свойствами, оптическим поглощением, высокой оптической нелинейностью, изменением профиля показателя преломления и другими оптическими свойствами стекол с медью.

Как было показано выше, медь, находясь в стекле в форме ионов  $\text{Cu}^+$  и нейтральных МК  $\text{Cu}_n$ , обладает люминесцентными свойствами практически во всем видимом диапазоне. При этом квантовый выход люминесценции ионов  $\text{Cu}^+$  в стекле может составлять до 80% при комнатной температуре [3.12]. Возбуждение люминесценции в УФ области делает возможным применение таких стекол в УФ-дозиметрах, в даун-конверторах для солнечных элементов, белых светодиодах. Результатом применения стекол с ионами и МК меди в качестве даун-конвертеров в работе [3.13] стало увеличение эффективности фотоэлектрических на 2%.

По сравнению с порошковыми фосфорами прозрачные стекла значительно выигрывают как даун-конвертеры. Они имеют лучшие механические и оптические свойства, изменяемые в широком диапазоне, меньшую стоимость, проще в изготовлении. Кроме того, стекло с ионами  $\text{Cu}^+$  или МК меди/серебра – это единый материал, с одним набором свойств. Изменяя состав матрицы, концентрацию и распределение серебра или меди, вводя сопутствующие присадки (галогениды, восстановители, активаторы), можно добиться требуемых оптических свойств.

Способность к люминесценции стекол с серебром и медью в видимой области спектра при возбуждении излучением УФ-диапазона дает возможность визуализации невидимых УФ-излучений. Необходимость в обнаружении таких излучений существует в медицине. Наиболее опасной для человеческого глаза

считается средний УФ диапазон вблизи 270 нм. Распознать негативное воздействие и предотвратить повреждения можно, используя датчик излучения на длине волны 270 нм. Определение дозы УФ-излучения также требуется при физиотерапии, аутоотрансфузии крови, облучении людей солнечным светом. Применение такой дозиметр может найти и в биотехнологиях (синтез витаминов D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub>), для обеззараживания воды, инструментов и др. Влияние гамма-излучения на оптически- и термостимулированную люминесценцию стекол с ионами Cu<sup>+</sup> позволяет изготавливать на их основе также и радиационные дозиметры [3.14].

НЧ меди имеют характерные плазмонные полосы поглощения, окрашивающие стекло. Изменяя размеры и форму, комбинируя различные металлы в составе НЧ, возможно изменять уширение и интенсивность полосы поглощения стекла. Гибридные наночастицы металлов Au-Ag, Cu-Ag, Cu-Au, Cu-Au-Ag способны спектрально сдвигать плазмонное поглощение стекла практически во всем видимом спектре и менять структуру плазмонных полос. В случае образования НЧ типа «ядро-оболочка» на спектре поглощения появятся две и более полосы поглощения. Таким образом, использование стекол с Ag, Cu, Au позволяет создавать фильтры в видимой области спектра с гибкими спектральными характеристиками.

МК меди имеют поглощение в широком спектральном диапазоне – от ближней УФ до зеленой спектральной области, что может быть использовано в оптических фильтрах. Причем изменение размеров МК при внешнем воздействии будет способствовать и изменению оптических свойств стекол с МК. Присутствие ионов Cu<sup>2+</sup> придает стеклам голубую окраску, а в присутствии МК меди – зеленую. В работе [3.15] рассматриваются стекла с медью, молибденом и ванадием для применения в фильтрах для дорожных светофоров. Кроме того, интенсивность и расположение структурных полос, составляющих спектр поглощения двухвалентной меди, зависят от окружения, и поэтому появляется возможность изучать это окружение.

Волоконная оптика ускорила обмен информацией между пользователями на много порядков. Однако для создания полноценной системы связи, помимо самой среды передачи (волоконно-оптических), необходимы также источники и приемники, активные и пассивные преобразующие устройства, обладающие высоким быстродействием. К таким устройствам относятся оптические переключатели, которые могут быть изготовлены на основе стекол с нелинейно-оптическими свойствами. Оксидные стекла с ионами переходных металлов Cu<sup>2+</sup>, НЧ меди и биметаллические НЧ с медью привлекают к себе интерес исследователей, в том числе благодаря их сильной оптической нелинейности. В системах Au+Ag, Au+Cu при вводе ионов методом имплантации удалось добиться оптической нелинейности  $n_2 \approx 10^{-11} \text{ см}^2/\text{Вт}$  [3.16].

Поскольку обычное оптическое волокно не сохраняет поляризацию, оптические элементы волоконно-оптических схем также не должны быть поляризационно-зависимы. Поэтому в них недопустимо двулучепреломление,

свойственное, например, кристаллам. Метод ИО с медью позволяет создавать волноводы без двулучепреломления.

Увеличение показателя преломления стекла вблизи поверхности после ИО создает в стекле градиентный волновод. Кроме передачи информации, волноводы могут выполнять функции сенсоров, на их основе могут создаваться оптические датчики передвижения, соединители для интерференционной астрономии и волоконной оптики, лазеры с распределенной обратной связью.

### Литература к главе 3

- 3.1 Sakka, S. Incorporation of copper into glass by the Cu-Na ion exchange / S. Sakka, K. Kamiya, K. Kato // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1982. – Vol. 52. – No. 1-3. – P. 77–90.
- 3.2 Evstropiev, K.K. Diffusion processes in glasses / K.K. Evstropiev. – Leningrad: Science, 1970.
- 3.3 D'Acapito, F. The local atomic order and the valence state of Cu in Cu-implanted soda-lime glasses / F. D'Acapito, S. Mobilio, REGNARD J.R., E. Cattaruzza, F. Gonella, P. Mazzoldi // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1998. – Vol. 232-234. – P. 364–369.
- 3.4 Demichev, I.A. Formation of Core–Shell Bimetallic Nanostructures in Alkali Silicate Glasses in the Course of Silver and Copper Ion Exchange and Thermal Treatment / I.A. Demichev, N.V. Nikonorov, A.I. Sidorov // *Journal of Physical Chemistry C* – 2015. – Vol. 119. – No. 33. – P. 19344–19349.
- 3.5 Демичев, И.А. Оптические свойства ионообменных силикатных стекол с серебром и медью: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.05 / Демичев Иван Алексеевич. СПб., 2015. – 230 с.
- 3.6 Demichev, I.A. The Influence of the Conditions of Ion Exchange in CuSO<sub>4</sub>:Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Melt on the Optical Properties of Surface Layers of Silicate Glass / I.A. Demichev, A.I. Sidorov, N.V. Nikonorov // *Optics and Spectroscopy* – 2015. – Vol. 119. – No. 2. – P. 234-237.
- 3.7 Kreibig, U. Optical Properties of Metal Clusters / U. Kreibig, M. Vollmer. – Berlin: Springer-Verlag, 2010.
- 3.8 Климов, В.В. Наноплазмоника / В.В. Климов. М.: Физматлит, 2009. – 486 с.
- 3.9 Сидоров, А.И. Нанофотоника и наноплазмоника: учебное пособие / А.И. Сидоров, Н.В. Никоноров. СПб: Университет ИТМО, 2014. – 108 с.
- 3.10 Yang, X.C. In situ synthesis of Ag – Cu bimetallic nanoparticles in silicate glass by a two-step ion-exchange route / X.C. Yang, L.L. Li, M. Huang, J.F. Zhao, J.W. Hou // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2011. – Vol. 357. – No. 11-13. – P. 2306–2308.
- 3.11 Sokolov, K.S. Studies of copper – silver glass – metal nanocomposites / K.S. Sokolov, V.V. Zhurikhina, D.Y. Kazantsev, A.P. Kovarsky // *Surface and Interface Analysis*. – 2013. – Vol. 45. – No. 1 – P. 366–368.
- 3.12 Fujimoto, Y. Spectroscopic properties and quantum yield of Cu-doped SiO<sub>2</sub> glass / Y. Fujimoto, M. Nakatsuka // *Journal of Luminescence*. – 1997. – Vol. 75.

– P. 213–219.

- 3.13 Cattaruzza, E. Ion exchange doping of solar cell coverglass for sunlight down-shifting / E. Cattaruzza, M. Mardegan, T. Pregnolo, G. Ungaretti, G. Aquilanti, A. Quaranta, G. Battaglin, E. Travea // *Solar Energy Materials & Solar Cells*– 2014. – Vol. 130. – P. 272–280.
- 3.14 Justus, B.L. Optically and thermally stimulated luminescence characteristics of Cu<sup>+</sup>-doped fused quartz / B.L. Justus, C.D. Merritt, A.L. Huston, K.J. Pawlovich // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1999. – Vol. 81, – No. 1. – P. 5-10.
- 3.15 Bogomolova, L.D. Development of green light filters based on high-resistance oxide glasses colored by transition elements / L.D. Bogomolova, V.A. Zhachkin, T.K. Pavlushkina // *Glass and Ceramics* – 2012. – Vol. 69, – No. 1-2. – P. 50-54.
- 3.16 Cattaruzza, E. Fast third-order optical nonlinearities in metal alloy nanocluster composite glass: Negative sign of the nonlinear refractive index / E. Cattaruzza, G. Battaglin, F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, R. Polloni, B.F. Scremin // *Applied Surface Science*. – 2005. – Vol. 247, – No.1-4. – P. 390-395.

### **Контрольные вопросы по главе 3**

1. Каковы практические применения стекол с медью, введенной методом ионного обмена?
2. Какие физико-химические процессы происходят при вводе меди в стекла методом ионного обмена?
3. Каково окружение меди в силикатном стекле после ионного обмена?
4. Каковы составы расплава солей при вводе меди в стекла методом ионного обмена?
5. Как влияет состав ионнообменной ванны на физико-химические свойства меди в стекле?
6. Каковы температурные режимы ионного обмена меди для расплавов разного состава?
7. Какой может быть валентность ионов меди в стекле после ионного обмена?
8. С чем связана люминесценция силикатных стекол с медью, введенной методом ионного обмена?
9. При каких условиях при ионном обмене меди или после него в стекле могут возникать молекулярные кластеры меди или наночастицы меди?

## **4 Ионообменная диффузия таллия в щелочесодержащих стеклах**

### **4.1 Техника таллиевого ионного обмена**

Ионы таллия  $Tl^+$  обладают высоким значением ионной рефракции (+7,66), значительно превосходящим величины ионной рефракции щелочных катионов, традиционно входящих в состав стекол (ионные рефракции ( $Na^+$  (+0,36);  $K^+$  (+2,43) [4.1]. Поэтому ионообменное замещение ионов щелочных металлов ионами таллия значительно увеличивает показатель преломления стекла. Это явление используется при создании планарных диффузионных волноводов на стеклах. Сильное изменение показателя преломления при замене щелочных ионов стекла на ионы таллия определяет возможность ионообменного формирования многомодовых волноводов [4.2], а также заглубленных волноводных структур с низкими потерями света [4.3] и высокоэффективных волноводных разветвителей [4.4].

Одновалентные ионы таллия обладают довольно высокими значениями коэффициентов диффузии в силикатных стеклах [4.5-4.8]. Так, по данным [4.6], коэффициенты диффузии ионов  $Tl^+$  в многокомпонентном силикатном стекле составляли при  $450^\circ C$   $9,86 \cdot 10^{-7} \div 4,34 \cdot 10^{-10}$   $cm^2/s$ . Поэтому для создания в поверхностных слоях стекол волноводных структур может быть использована как электростимулированная диффузия ионов таллия [4.8], так и ионообменная обработка стекла без приложения электрического поля [4.9].

### **4.2 Свойства таллиевых ионообменных слоев и волноводов**

В [4.3] описаны результаты исследований поверхностных слоев стекла В-270 (фирма Schott Desag AG (Germany)), исходно содержащего (масс.%): 68-SiO<sub>2</sub>, 9-Na<sub>2</sub>O, 8-K<sub>2</sub>O, 7-CaO, 2- BaO, 4-ZnO, 1-TiO<sub>2</sub>, и 1-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, подвергнутых ионообменной обработке в расплаве солей таллия и калия. Ионообменная обработка стекол осуществлялась в расплаве, содержащем 10 mol.% TlNO<sub>3</sub> и 90 mol.% KNO<sub>3</sub> при температуре  $480^\circ C$  в течение 8-196 часов. На рисунке 4.1а приведены профили концентрации ионов таллия в поверхностных слоях стекол после ионообменной обработки различной продолжительности. Концентрация таллия на поверхности составляет 6 мол.% и не зависит от продолжительности ионного обмена. Толщина диффузионного слоя достигает 130-140 мкм при продолжительности ионообменной обработки 192 часа. Процесс вхождения в стекло ионов таллия определяется процессами ионообменной диффузии в стекле, о чем свидетельствует линейная зависимость толщины диффузионного слоя от квадратного корня от продолжительности диффузионной обработки (рисунок 4.1,б).

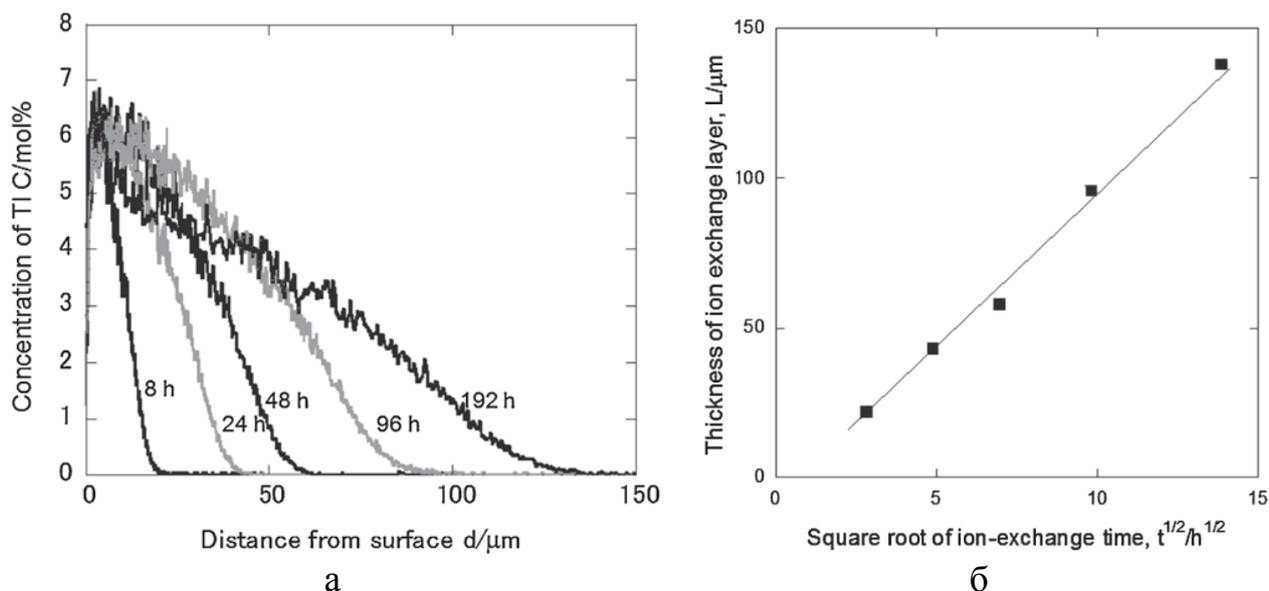


Рисунок 4.1 – а) Профили концентрации ионов таллия в поверхностных слоях стекол после ионообменной обработки различной продолжительности при 480°C (результаты приведены в [4.3]); б) Зависимость толщины диффузионного слоя от квадратного корня от продолжительности ионообменной обработки (результаты приведены в [4.3])

После ионообменной обработки образцы стекол подвергались термообработке при повышенной температуре в атмосфере водорода. Такая обработка приводила к восстановлению ионов таллия до металлического состояния, формированию наночастиц металлического таллия (рисунок 4.2) и окрашиванию поверхностных слоев в коричневый цвет.

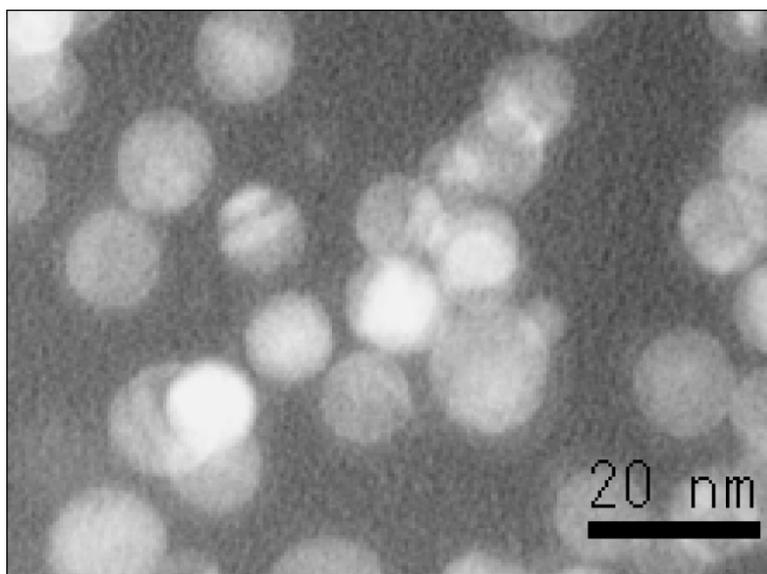


Рисунок 4.2 – Фотография структуры поверхностного слоя стекла, подвергнутого диффузионной обработкой в расплаве солей таллия и калия с последующей термообработкой в атмосфере водорода (результаты приведены в [4.3])

Ионный радиус ионов  $Tl^+$  (1,50 Å) значительно больше ионов  $Na^+$  (0,98 Å). По данным рентгеновской спектроскопии (EXAFS), полученным в [4.10], установлено, что на начальных стадиях ионообменного замещения (продолжительность ионного обмена 1 час) ионов  $Na^+$  ионами  $Tl^+$  в боросиликатном стекле длина химической связи  $Tl-O$  существенно короче, чем аналогичная связь в оксидах таллия или чем типичная связь  $Na-O$  в стекле. В [4.10] это явление было детально исследовано, используя различные составы солевых ванн (мольное соотношение  $[TlNO_3]/[NaNO_3]$  варьировалось от 0,001 до 0,4) и температуры ионного обмена (350÷380°C). Было установлено, что при большой продолжительности ионного обмена (1 неделя) длина химической связи  $Tl-O$  возрасла до значений, характерных для этой связи в кристаллических оксидах таллия. Это явление было объяснено протеканием процесса релаксации структурных микронапряжений, связанных с различием в ионных радиусах обменивающихся ионов и возникающих в начальные периоды ионного обмена в диффузионных слоях стекла.

### **4.3 Таллиевые оптические волноводы и граданы: свойства и применения**

Ионообменная обработка таллий-содержащих стекол в расплавах солей щелочных металлов приводит к понижению показателя в ионообменных слоях стекол. Этот процесс используется для формирования плоских линз с радиальным градиентом показателя преломления [4.8, 4.9, 4.11-4.14].

Для формирования градиентных оптических элементов используются специально разработанные таллий-содержащие стекла. Так, например, в [4.14] описано применение для формирования градиентных оптических элементов специальных стекол, содержащих в масс. %:  $SiO_2$  30÷45;  $Tl_2O$  35÷45;  $ZnO$  10÷15;  $Na_2O$  9÷13;  $B_2O_3$  5÷9;  $As_2O_3$  0,5÷1. Показатель преломления этих стекол составляет  $n_D \sim 1,66$ , а их применение обеспечивает возможность получения градиентных оптических элементов с числовой апертурой 0,6.

На рисунке 4.3 показана схема получения таллиевых градиентных оптических элементов и ход лучей в таких элементах.

На рисунке 4.4 приведена фотография медицинских эндоскопов, разработанных в [4.14] и содержащих градиентные оптические элементы, сформированные ионообменной обработкой стекол.

Необходимо отметить, что соединения таллия очень ядовиты [4.13], и практическое использование ионообменных процессов и стекол, содержащих этот токсичный компонент, сильно ограничено.

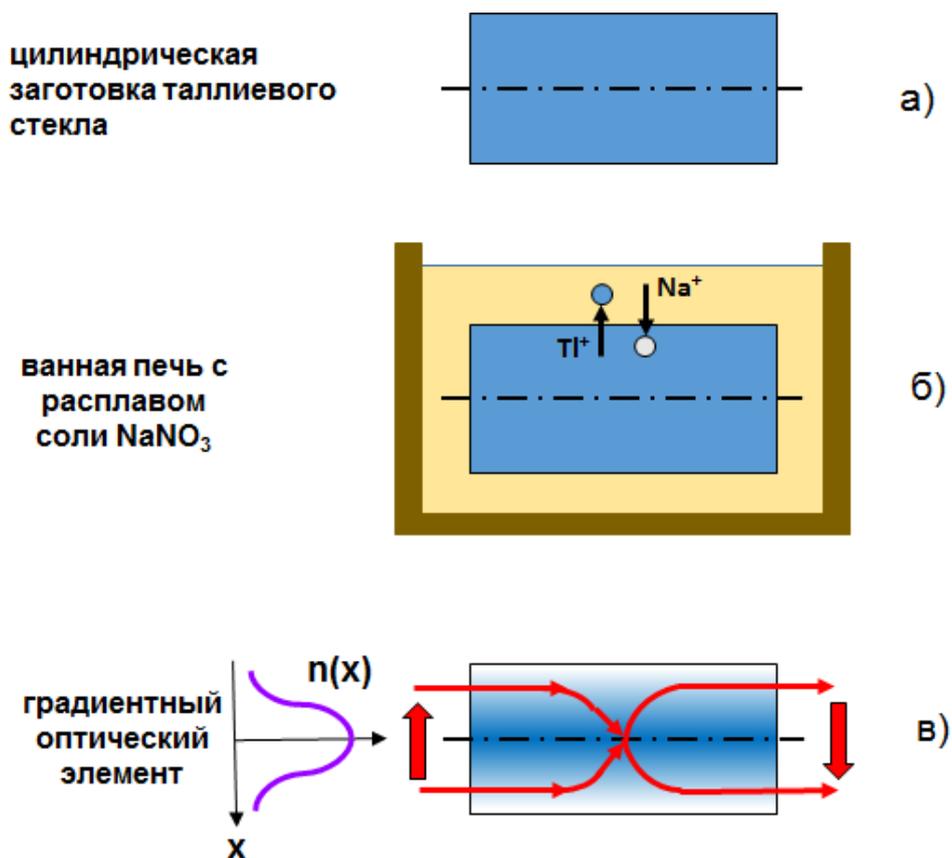


Рисунок 4.3 - Получение таллиевых градиентных оптических элементов для эндоскопов: а) цилиндрическая заготовка из талливого стекла; б) обработка талливого стекла в расплаве соли  $\text{NaNO}_3$  (обмен ионов таллия в стекле на ионы натрия из расплава соли:  $\text{Tl}^+_{\text{стекло}} \leftrightarrow \text{Na}^+_{\text{расплав соли}}$ ); в) оптический элемент с градиентным распределением показателя преломления по сечению цилиндра (радиальный градиент), формирующий изображение



Рисунок 4.4 – Фотография медицинских эндоскопов, разработанных в [4.14] и содержащих градиентные оптические элементы, сформированные ионообменной обработкой стекол

## Литература к главе 4

- 4.1 Бацанов, С.С. Структурная рефрактометрия: учеб. пособие для вузов / С.С. Бацанов. – М.: Высшая школа, 1976. – 304 с.
- 4.2 Beguin, A. Fabrication and performance of low loss optical components made by ion exchange in glass / A. Beguin, T. Dumas, M.J. Hackert, R. Jansen, C. Nissim // *Journal of Lightwave Technology*. – 1988. – Vol. 6. – No. 10. – P. 1483-1487.
- 4.3 Seki, M. Two-step purely thermal ion-exchange technique for single-mode waveguide devices in glass / M. Seki, H. Hashizume, R. Sugawara // *Electronics Letters*. – 1988. – V. 24. – No. 20. – P. 1258-1259.
- 4.4 Pearson, A.D. Preparation of a light focusing glass rod by ion-exchange techniques / A.D. Pearson, W.G. French, E.G. Rawson // *Applied Physics Letters*. – 1969. – V. 15. – No. 2. – P. 76-77.
- 4.5 Евстропьев К.К. Диффузионные процессы в стекле / К.К. Евстропьев. - Л.: Стройиздат, 1970. – 168 с.
- 4.6 Ueda, M. Diffusion of Tl ions into glass treated by molten salt ion exchange and hydrogen reduction / M. Ueda, H. Matsunaga, T. Ohtsuka, T. Yamashita // *Materials Transactions*. – 2012. – Vol.53. – No. 3. – P. 575-577.
- 4.7 Kobayashi, K. Diffusion coefficients of Tl<sup>+</sup> ions in ion-exchanged glass / K. Kobayashi // *Applied Physics Letters*. – 1977. – Vol. 31. – P. 374.
- 4.8 Isawa, T. Optical waveguide formed by electrically induced migration of ions in glass plates / T. Isawa, H. Nakagome, // *Applied Physics Letters*. – 1972. – Vol. 21. – No. 12. – P. 584-586.
- 4.9 Giallorenzi, T.G. Optical waveguides formed by thermal migration of ions in glass / T. G. Giallorenzi, E.J. West, R. Kirk, R. Ginther, R.A. Andrews // *Applied Optics*. – 1973. – Vol. 12. – No. 6. – P. 1240-1245.
- 4.10 Maurizio, C. Tl ion exchange borosilicate glass: Investigation of the Tl site by X-ray absorption spectroscopy / C. Maurizio, F. D’Acapito, E. Ghibaudo, J.- E. Broquin // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2008. – Vol.354. – No. 2. – P. 124-128.
- 4.11 Method for fabrication thallium-doped GRIN lens: USA Patent US-6845634-B2: C03 B 25/00 / H. Tong, Y. Liu, Y. Tan; Assignee Wave Crossing Corp (US); priority 21.06.2001; grant 25.01.2005.
- 4.12 Kitano, I. A light focusing fiber guide prepared by ion-exchange techniques / I. Kitano, K. Koizumi, H. Matsumura, T. Uchida, M. Furukawa // *J. Jpn. Soc. Appl. Phys. Suppl.* – 1970. – Vol. 39. – P. 63-70.
- 4.13 *Advanced Optical Components* / R. Brunner, M. Hagemann, S. Reichel, K. Asakawa, E. Geißler, D. Martin, B. Messrschmidt, K. Ohtaka, E. Soergel, M. Brinkmann, K. Inone // *Springer Handbook of Lasers and Optics*; ed. F. Träger. – London, New York: Springer Dordrecht Heidelberg, 2012. – Part B. – P. 447-541.
- 4.14 Li, Y. Fabrication and applications of GRIN materials / Y. Li, B. Hu, M. Zhang, J. Huo, S. Yao // *Advanced Materials Research*. – 2012. – Vol. 586. – P. 215-220.

#### **Контрольные вопросы по главе 4**

1. Обладают ли ионы таллия достаточно высокой диффузионной подвижностью в стеклах для их применения в ионообменных процессах в стеклах?
2. Какова зависимость толщины диффузионного слоя от продолжительности ионообменной обработки стекла в расплавах, содержащих ионы таллия?
3. Почему диффузия ионов таллия приводит к увеличению показателя преломления стекла?
4. Что может являться причиной окрашивания поверхности стекла в коричневый цвет после диффузии ионов таллия?
5. Что определяет наличие структурных микронапряжений в слоях стекла, сформированных ионообменной диффузией таллия?
6. К каким структурным изменениям приводят процессы релаксации структурных напряжений в слоях стекол, сформированных ионообменной диффузией таллия?
7. Возможно ли использовать ионообменную обработку стекол в расплавах, содержащих ионы таллия для получения градиентных оптических элементов?
8. Что является существенным препятствием для широкого применения ионообменной обработки стекол с применением ионов таллия?

## **Заключение**

Изложенные в первой части учебного пособия сведения о ионном обмене серебра, меди и таллия в щелочесодержащих стеклах составляют базу данных о физико-химических основах и техники ионного обмена, модификации структуры стекла, физико-химических свойств ионообменных слоев, а также использовании ионообменных технологий для прикладных задач. Изложенный в учебном пособии материал по ионообменной диффузии затрагивает только самые основные сведения из всего многообразия проблем, задач и вызовов современного оптического материаловедения. Основные сведения и знания, изложенные в учебном пособии, получены в Университете ИТМО. Эти знания могут пригодиться широкому кругу специалистов, поскольку ионообменные технологии находят применение в самых разных областях науки и техники (например, оптике, фотонике, энергетике, телекоммуникациях, сенсорике и т.д.) и число данных областей будет в будущем только расти.

Никоноров Николай Валентинович  
Сгибнев Евгений  
Сидоров Александр Иванович  
Евстропьев Сергей Константинович

**Ионный обмен в щелочесодержащих стеклах: технологии,  
механизмы, применения**

**Часть I**

**Серебряные, медные и таллиевые катионы**

**Учебное пособие**

В авторской редакции  
Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО  
Зав. РИО  
Подписано к печати  
Заказ №  
Тираж  
Отпечатано на ризографе

Н.Ф. Гусарова

**Редакционно-издательский отдел**  
Университета ИТМО  
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49