УДК 535.343.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ И ВОЛНОВОДНЫХ СВОЙСТВ СЕРЕБРЯНЫХ ИОНООБМЕННЫХ СЛОЕВ В МАТРИЦЕ ФОТО-ТЕРМО-РЕФРАКТИВНОГО СТЕКЛА

Марасанов Д.В.(Университет ИТМО), Семаан Р.(Университет ИТМО), Сгибнев Е.М.(Университет ИТМО)
Научный руководитель –доктор физ.-мат. наук, профессор Никоноров Н.В. (Университет ИТМО)

Аннотация: Исследовано влияние введения хлоридов в состав фото-термо-рефрактивного стекла на спектральные свойства наночастиц серебра, сформированных в ионообменном слое в результате термообработки. С увеличением концентрации хлора в матрице ФТР стекла выявлен длинноволновый сдвиг полосы поглощения наночастиц, связанный с ростом смешанной оболочки AgCl/NaCl на наночастицах серебра. Формирование наночастиц серебра в ионообменных слоях происходит как в облученной, так и необлученной области стекла.

Введение. На сегодняшний день изучение спектральных свойств серебряных структур в ионообменных слоях фото-термо-рефрактивного (ФТР) стекла представляет огромный практический интерес, например, для формирования фоточувствительных волноводных структур и записи решеток на ФТР стекле с серебряными наночастицами. Известно, что УФ облучение позволяет создавать решетки вследствие изменения показателя преломления. И для более эффективных решеток необходимо получить высокий контраст между облученной и необлученной областью стекла. Наличие галогенидов в составе матрицы стекла позволяет увеличить показатель преломления в облученной области и смещает полосу поглощения наночастиц в длинноволновую область вследствие формирования оболочки из галогенидов. Поэтому, целью настоящей работы является исследование спектральных и волноводных свойств фоточувствительных серебряных ионообменных слоев в матрице ФТР стекла.

Основная часть.В работе были изучены ФТР стекла на основе системы Na_2O -ZnO- Al_2O_3 -SiO₂-F, легированной оксидом сурьмы Sb_2O_3 , церия CeO_2 и переменным содержанием хлоридов (0 - 1 % мол.). Ионный обмен (ИО) проводился в расплаве $AgNO_3/NaNO_3$, содержащем 0.1% мол $AgNO_3$ при температуре 320 °C в течение 15 минут. Далее проводилось УФ облучение образцов с последующей термообработкой (ТО) при температуре 500 °C длительностью до 3 часов. На каждом этапе измерялись спектры поглощения образцов.

Результаты показывают, что церий, сурьма, хлор участвуют в процессе фото-термоиндуцированной кристаллизации, в ходе которого происходит под воздействием УФ излучения ионизация церия с последующим захватом электрона либо сурьмой, либо серебром. При нагревании образцов сурьма освобождает электроны, которые захватываются серебром, образуя нейтральные атомы серебра. Таким образом, УФ облучение является методом получения «дополнительного канала» для восстановления серебра. При дальнейшем нагревании до температуры стеклования и выше формируются наночастицы серебра со смешанной оболочкой галогенидов серебра и натрия.

После ионного обмена происходит смещение края УФ поглощения в длинноволновую область спектра, так как увеличивается концентрация ионов серебра. После УФ облучения происходит «сглаживание» полосы поглощения Ce^{3+} , что связано с перераспределением полос поглощения Ce^{3+} и Ce^{4+} в результате фотоионизации.

В ФТР стекле без хлора после ИО, УФ облучения и ТО происходит формирование широкой полосы поглощения, связанной с формированием наночастиц серебра. Диаметр наночастиц серебра, рассчитанный по теории Ми, составляет 4 нм. С увеличением дозы УФ облучения

наблюдается увеличение оптической плотности полосы поглощения наночастиц с максимумом на 410 нм. Максимальная оптическая плотность плазмонной полосы поглощения выявлена при УФ облучении от 1 кДж. При этом глубина волноводного слоя составила 6 нм. Глубина была определена из измерений профиля показателя преломления, рассчитанным обратным методом Вентцеля-Крамерса-Бриллюэна в среде Mathcad.

С увеличением концентрации хлора в матрице ФТР стекла выявлен длинноволновый сдвиг полосы поглощения серебряных наночастиц до 440 нм, связанный с ростом смешанной хлоридной оболочки AgCl/NaCl вокруг наночастицы в облученной области стекла. Помимо этого, с увеличением концентрации хлора также в матрицу ФТР вводится большая концентрация серебра методом ионного обмена. Следовательно, глубина и прирост показателя преломления в ФТР стекле после ИО увеличиваются на 2 нм и 0,01, соответственно. Также, формирование наночастиц серебра происходит и в необлученной области стекла. Но их оптическая плотность ниже, вследствие отсутствия дополнительных электронов для восстановления серебра.

Выводы.В результате проведенного исследования определено, что внедрение хлора в матрицу ФТР стекла влияет на кинетику диффузионных процессов при серебряно-натриевом ионном обмене. Формирование наночастиц серебра с оболочкой не выявлено в стёклах без хлора. При увеличении концентрации хлора в матрице ФТР стекла происходит формирование смешанной оболочки AgCl/NaCl вокруг наночастицы серебра. При этом диаметр наночастиц в стекле без хлора составляет 4 нм. УФ облучение позволяет получить дополнительные электроны для восстановления серебра. Результаты могут быть использованы для записи решеток на волноводных структурах.