

©1995 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ МИКРОКРИСТАЛЛАМИ СУЛЬФИДА-СЕЛЕНИДА КАДМИЯ, И ОПТИЧЕСКИХ ВОЛНОВОДОВ НА ИХ ОСНОВЕ

С.Г.Конников, А.А.Липовский, Н.В.Никоноров,**
А.А.Ситникова, М.В.Харченко***

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия

*Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251, Санкт-Петербург, Россия

**Государственный оптический институт им.Н.В.Вавилова,
193171, Санкт-Петербург, Россия

(Получена 8 ноября 1994 г. Принята к печати 14 ноября 1994 г.)

Синтезировано цинково-боро-силикатное стекло, содержащее добавки сульфид-селенида кадмия, и исследованы процессы зарождения и роста микрокристаллов, выпадающих в стеклянной матрице при отжиге. Продемонстрирован квантово-размерный эффект, проявляющийся в длинноволновом сдвиге края оптического поглощения образцов. Обнаружено, что рост микрокристаллов сопровождается увеличением дисперсии их размеров и уменьшением сферичности. При дальнейшем увеличении размеров микрокристаллов кубическая кристаллическая решетка переходит в гексагональную. Продемонстрирована возможность инициирования роста микрокристаллов при воздействии на систему интенсивным электронным лучом. Исследования рубидий-калиевого ионного обмена в стеклах с микрокристаллами показали существенное различие концентрационных профилей рубидия и калия и связанных с ними профилей изменения показателя преломления для образцов стекла, отожженных при различных режимах. Причиной этого, видимо, является различие связанных с микрокристаллами упругих напряжений.

Силикатные стекла с легированием микрокристаллами полупроводников $A^{II}B^{VI}$ в настоящее время широко исследуются [1,2], так как они представляют значительный интерес для оптики и оптоэлектроники, являясь, в частности, средами, пригодными для создания лазеров [3] и нелинейно-оптических устройств [4,5]. Уже был выполнен ряд исследований, направленных на формирование градиентных оптических волноводов в подобных стеклах [6,7], поскольку реализация некоторых устройств в интегрально-оптической геометрии имеет потенциальные преимущества по сравнению с объемным вариантом (например, за счет повышения мощности при использовании оптических волноводов).

Микрокристаллы полупроводников выпадают в объеме стеклянной матрицы, представляющей собой пересыщенный раствор полупроводника в стекле, при переходе этой системы к термодинамическому равновесию, происходящем при термообработке стекла. Влияние длительности термообработки (отжига) на размер микрокристаллов, форма которых предполагается сферической, достаточно хорошо изучено [8]. Рост микрокристаллов сопровождается трансформацией спектров поглощения и люминесценции стекол, причиной чего является квантово-размерный эффект [9–11]. Однако до настоящего времени остается открытым ряд вопросов, связанных с эволюцией структуры и формы микрокристаллов, их дисперсии, с взаимодействием этих микрокристаллов с матрицей среды, в которой они формируются. Кроме того, существующие методы формирования градиентных интегрально-оптических структур на основе стекол, легированных микрокристаллами, недостаточно эффективны и обычно позволяют создавать лишь слабо каналирующие свет структуры при длительной ионно-обменной обработке стекол. Влияние характеристик микрокристаллов на процесс ионного обмена ранее не исследовалось, так же как и влияние ионного обмена и диффузии на свойства микрокристаллов и стекол.

Цель настоящей работы — исследование эволюции геометрических и структурных характеристик микрокристаллов сульфида-селенида кадмия, формирующихся в силикатных стеклянных матрицах, а также исследование особенностей формирования ионно-обменных оптических волноводов в стеклах с микрокристаллами.

Предметом изучения были цинково-боро-силикатные стекла. При синтезе стекол использовалась шихта на основе системы $ZnO-B_2O_3-SiO_2$, в которую вводились модификаторы K_2O , CdS , Se , $CdCO_3$. Варка стекла проводилась при температуре $(1500-1550)^\circ C$ при постоянном перемешивании. После разлива, охлаждения и механической обработки стеклянные образцы подвергались отжигу при температурах $(630-650)^\circ C$, близких к температуре стеклования T_G . Времена отжига варьировались от 3 до 30 ч. Состав синтезированных стекол определялся с помощью электронно-зондового микроанализа. Финальные концентрации элементов-модификаторов составляли: $Cd - 0.11 \text{ ат\%}$, $Se - 0.11 \text{ ат\%}$, $S - 0.01 \text{ ат\%}$. Это соответствует $0.85 \text{ вес\% } CdS_xSe_{1-x}$, $x \simeq 0.1$. Малая концентрация серы связана с ее возможными потерями при варке стекла ввиду высокой летучести этого элемента. В остальном состав стекла соответствовал составу шихты. Концентрация калия, определяющая эффективность протекания ионного обмена, составляла 8.2 ат\% .

Исследования спектров поглощения α отожженных образцов стекла продемонстрировали увеличивающийся с ростом длительности отжига сдвиг края поглощения в длинноволновую область. На рис. 1 представлены измеренные спектры, характер трансформации которых с изменением времени отжига t_{ann} позволяет связать ее причину с квантово-размерным эффектом. Это было подтверждено результатами исследования образцов синтезированного стекла с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Исследования исходного (неотожженного) стекла не позволили выявить какой-либо идентифицируемой микроструктуры. На рис. 2, а-с представлены микрофотографии

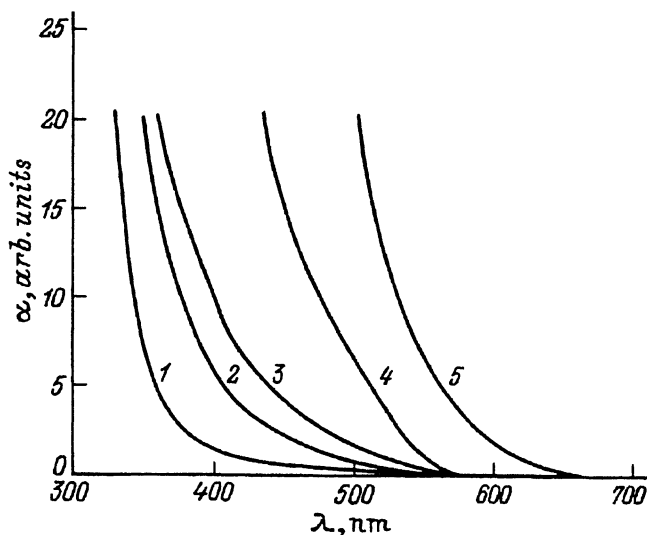


Рис. 1. Спектры поглощения α образцов синтезированного стекла; время отжига $t_{\text{анн}}$, ч: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 9, 4 — 16, 5 — 24.

образцов стекол, подвергнутых отжигу в течение 9, 16 и 24 ч при температуре 650 °С. Видно, что в процессе отжига происходит переход от нечетко очерченных структур (рис. 2,а) к вполне сформировавшимся микрокристаллам (рис. 2,б), размеры которых несколько возрастают при увеличении времени отжига (рис. 2,с).

Как известно [8], в диффузионном процессе образования новой фазы из пересыщенного твердого раствора различают две принципиально разные стадии. Первая из них характеризуется образованием новых и ростом уже возникших зародышей кристаллитов, при этом главными движущими силами являются пересыщение и флуктуационное зарождение. Эта стадия хорошо показана на рис. 2,а. В известной работе Лифшица и Слезова [8] отмечалось, что на первой стадии роста микрокристаллов в случае близкого к δ -функции распределения их зародышей по размерам возможно лавинообразное выпадение практически одинаковых кристаллитов. Скорее всего, близкая к этой ситуации и отражена на рис. 2,а. Косвенным подтверждением этого является обнаруженное увеличение дисперсии размеров микрокристаллов при переходе от образца рис. 2,а к образцу рис. 2,б и от образца рис. 2,б к образцу рис. 2,с. При этом существенным остается вопрос о природе центров конденсации — центров зарождения частиц полупроводниковой фазы.

На второй стадии новые зародыши уже не образуются, и идет процесс укрупнения уже имеющихся преципитатов. Здесь основная роль принадлежит коалесценции — росту частиц, размер которых превышает некоторый критический, за счет «поедания» более мелких. Начало второй стадии хорошо иллюстрируется микрофотографией рис. 2,с, поскольку при переходе от образца на рис. 2,б к образцу на рис. 2,с относительное увеличение среднего объема кристаллитов (34%) превышает относительное увеличение суммарного объема микрокристаллов в стекле (13%), что и говорит о протекании коалесценции.

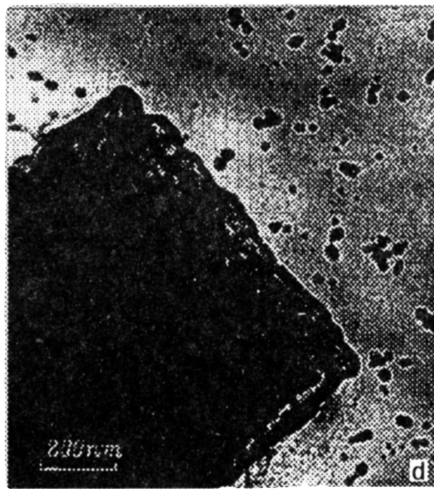
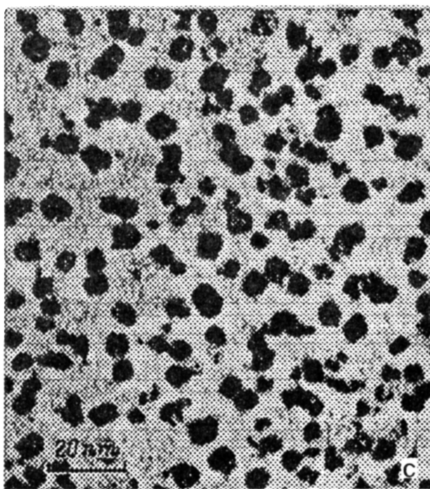
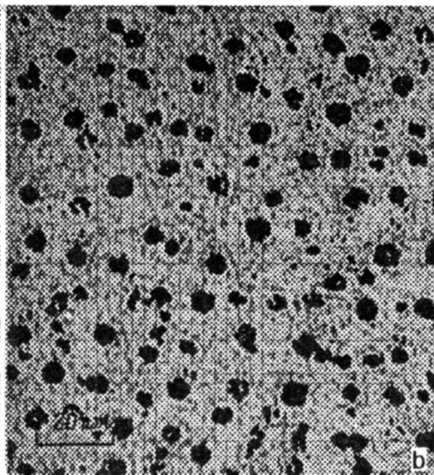
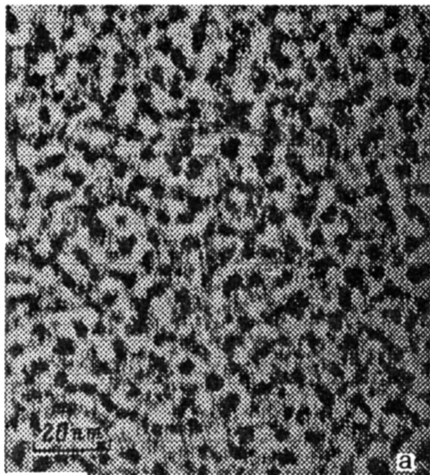


Рис. 2. Микрофотографии отожженных образцов синтезированного стекла; время отжига $t_{\text{анн}}$, ч: *a* — 9, *b* — 16, *c* — 24, *d* — «гигантский» микрокристалл в образце, отожженном 24 ч, *e* — отжиг $t_{\text{анн}} = 16$ ч с дополнительной обработкой электронным лучом.

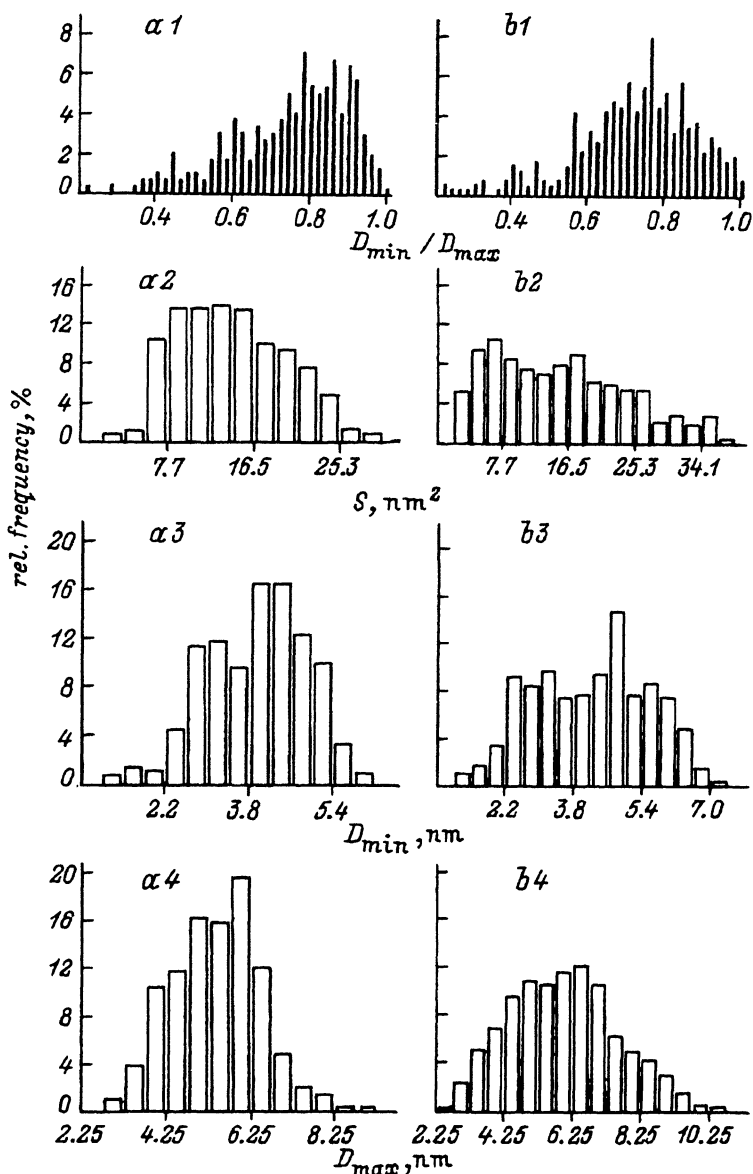


Рис. 3. Результаты статистической обработки микрофотографий кристаллитов для образцов стекла, отожженных 16 ч (a_1 - a_4) и 24 ч (b_1 - b_4); гистограммы: a_1 , b_1 — эллиптичности изображений D_{\min}/D_{\max} ; a_2 , b_2 — площади изображений; a_3 , b_3 — минимального D_{\min} размера изображений; a_4 , b_4 — максимального D_{\max} размера изображений.

На рис. 3 представлены результаты статистической обработки изображений, фрагменты которых представлены на рис. 2, b и 2, c . При обработке принимались во внимание несферичность микрокристаллов, легко заметная на photographиях (рис. 2). На рис. 3 приведены гистограммы параметра эллиптичности D_{\min}/D_{\max} (отношение минималь-

ного размера D_{\min} изображения к максимальному D_{\max}) для образцов, подвергнутых 16-часовому (гистограмма $a1$) и 24-часовому (гистограмма $b1$) отжигу соответственно. Видно, что с увеличением времени отжига разброс эллиптичности увеличивается, т.е. форма части микрокристаллов все больше и больше отличается от сферической и, по-видимому, стремится к форме естественной огранки кристаллов Cd-S-Se.

Эта особенность характерна для микрокристаллов полупроводников типа $A^{II}B^{IV}$, формирующихся в стеклянной матрице при отжиге, в отличие от микрокристаллов хлорида меди, форма которых близка к сферической [9]. В последнем случае температура плавления микрокристаллов ниже температур отжига и размягчения стекла. В результате жидкий хлорид меди (будущий микрокристалл) принимает наиболее энергетически выгодную форму шара, которую и сохраняет после кристаллизации. Температура плавления соединений $A^{II}B^{IV}$ существенно превышает температуру отжига. Результатом этого должна быть компромиссная форма образующегося кристаллита — на первых этапах отжига практически сферическая за счет влияния изотропного окружения, а затем переходная от сферической формы к форме естественной огранки. Несферичность кристалла должна увеличиваться с увеличением размера микрокристалла и ослаблением влияния на него аморфного окружения. Гистограммы $a1$ и $b1$ на рис. 3 и демонстрируют это увеличение эллиптичности. Трансформация формы микрокристаллов сопровождается изменением их кристаллической структуры.

Вероятно, возникновение огранки кристаллов является одной из причин появления дополнительных максимумов на этих гистограммах, так как какая-либо преимущественная ориентация микрокристаллов в стекле отсутствует. В итоге на плоскость изображения проецируются произвольно ориентированные многогранники или фигуры с формой, переходной от эллипсоидов к многогранникам.

Этот тезис подтверждается результатами исследования дифракции электронов на кристаллической решетке для изучения характера трансформации структуры микрокристаллов в процессе их роста. По мере увеличения времени отжига образца на дифракционной картине, полученной от микрокристаллов, вначале формировалась система рефлексов, соответствующая кубической структуре кристалла с межплоскостным расстоянием 0.2 нм. В дальнейшем формировались слабые рефлексы, соответствующие гексагональной структуре с характерными размерами ячейки $a = 0.38$ нм и $b = 0.62$ нм. Плотности упаковки атомов в этих структурах отличаются, поэтому переход к гексагональным микрокристаллам должен сопровождаться изменением упругих напряжений в матрице. Эти напряжения в свою очередь должны влиять на кинетику роста микрокристаллов.

Поскольку стеклянная матрица изотропна, наиболее близкой к ней является кубическая кристаллическая структура, которая должна начать формироваться сразу, как только радиус кристаллита превысит 5–7 атомных слоев, необходимых для релаксации поверхности, при этом когерентность кристаллита и матрицы теряется. При последующем увеличении размера окажется возможным формирование более сильно отличающейся от окружения гексагональной структуры, являющейся устойчивой для Cd-S-Se [12]. Однако для полной трансформации структуры микрокристаллов требуются уже большие средние

линейные размеры, достичь которых при термообработке не удалось. По-видимому, появление рефлексов, соответствующих гексагональной структуре, следует связать с частичной перестройкой структуры и с наличием отдельных микрокристаллов с размерами, превышающими средние. Их возникновение вполне может быть обусловлено микронеднородностями стекла. Фотография одного из таких микрокристаллов представлена на рис. 2, *d*.

На рис. 3 также приведены гистограммы площадей изображений частиц для образцов, микрофотографии которых представлены на рис. 2, *b* (гистограмма *a2*) и на рис. 2, *c* (гистограмма *b2*). При переходе от образца с 16-часовым отжигом к образцу с 25-часовым отжигом средняя площадь частицы увеличилась с 13 до 15.8 нм, а средний объем с 47 до 63 нм (на 34%, в то время как суммарный объем кристаллической полупроводниковой фазы в стекле увеличился на 13.3%). Таким образом, имеет место увеличение среднегеометрического линейного размера кристаллитов с 3.6 до 4 нм (для образца, микрофотография которого представлена на рис. 2, *a*, этот размер составлял 3.3 нм) при уменьшении их числа. Ввиду вытянутой формы микрокристаллов этот параметр является более универсальным, чем минимальный D_{\min} или максимальный D_{\max} размер (гистограммы *a3*, *a4* для образца с 16-часовым отжигом и *b3*, *b4* для образца с 24-часовым отжигом соответственно). Наличии нескольких пиков для всех гистограмм, кроме естественной огранки преципитатов, по-видимому, можно связать и с присутствием кристаллитов различных типов. Интересно, что практически все гистограммы для образца с наибольшим временем отжига характеризуются в 1.4 раза большей дисперсией. Это подтверждает коалесцентный характер трансформации микрокристаллов. В то же время некоторое увеличение суммарного объема микрокристаллов — на 13.3% (увеличение суммарной площади изображений частиц на 8.7%) — говорит о том, что наряду с коалесценцией продолжается и распад твердого раствора.

Несферичность кристаллитов осложняет статистическую обработку изображений, получаемых с помощью электронного микроскопа, так как, например, эллиптичность проекций эллипсоидов, хаотически ориентированных в пространстве, не дает однозначной информации о параметрах самих эллипсоидов. В настоящее время авторы задумываются об этой проблеме.

Поскольку при использованных режимах отжига не удалось получить микрокристаллы достаточно больших размеров, была сделана попытка ускорить процесс их роста. Это было сделано непосредственно в колонне электронного микроскопа при воздействии на образцы интенсивным электронным пучком. В результате было обнаружено 2 эффекта.

1. Прошла интенсивная коалесценция. Микрочастицы значительно увеличились в размерах, причем их количество уменьшилось. На рис. 2, *e* приведено изображение кристаллитов в образце с 16-часовым отжигом после его локальной обработки электронным пучком. Видно, что их форма достаточно близка к сферической, что говорит о высокой температуре в области воздействия. При этом условия формирования микрокристаллов Cd-S-Se, вероятно, близки к условиям формирования шарообразных микрокристаллов хлорида меди. Неоднородность кристаллитов по размерам, помимо коалесценции, может быть вызвана высокой локальностью воздействия электронного пучка.

2. Возникли изменения в картине дифракции электронов на кристаллической структуре частиц — пропало кольцо наблюдавшихся до облучения рефлексов, соответствующее кубической структуре, и возник четкий набор концентрических колец, соответствующих новой фазе микрокристаллов Cd-S- Se . Идентификация этих экспериментальных данных позволила определить межплоскостные расстояния для этих микрокристаллов: $d = 0.311, 0.288, 0.238, 0.188, 0.162$ нм с точностью 0.005 нм. Рассчитанная нами для гексагонального типа кристаллической решетки с параметрами $a = 0.38$ нм и $c = 0.622$ нм система межплоскостных расстояний имела вид $d_{0002} = 0.311, d_{10\bar{1}1} = 0.288, d_{0\bar{1}12} = 0.225, d_{2\bar{1}\bar{1}0} = 0.188, d_{2000} = 0.163$ нм. Это практически совпадает с выше приведенными экспериментальными результатами, что подтверждает трансформацию кристаллической структуры преципитатов от кубической к гексагональной в процессе их роста. Параметры элементарной ячейки этой гексагональной структуры должны определяться составом и стехиометрией кристаллитов, а также упругими напряжениями, действующими на микрокристаллы со стороны матрицы.

Следующим этапом исследования было проведение ионно-обменной обработки и формирование градиентных оптических волноводов на подложках из легированных микрокристаллами синтезированных стекол. В результате удалось разработать методику создания планарных и канальных световодов за счет ионного обмена типа рубидий-калий и получить заглубленные световоды при проведении дополнительной диффузии калия после ионного обмена. В экспериментах использовались расплавы нитратов соответствующих элементов, температура обработки составляла 420°C . Сформированные оптические волноводы исследовались методом модовой спектроскопии. Восстановленные по измеренным модовым спектрам с помощью стандартного обратного WKV-метода профили изменения показателя преломления n для поперечной (TE) поляризации представлены на рис. 4. Хорошо заметно отличие профилей и глубин диффузии для образцов с различными временами отжига, подвергнутых ионно-обменной обработке в одинаковых условиях. Это связано с различием профилей распределения ионов рубидия и соответствующих упругих напряжений после ионного обмена для образцов с микрокристаллами различных размеров.

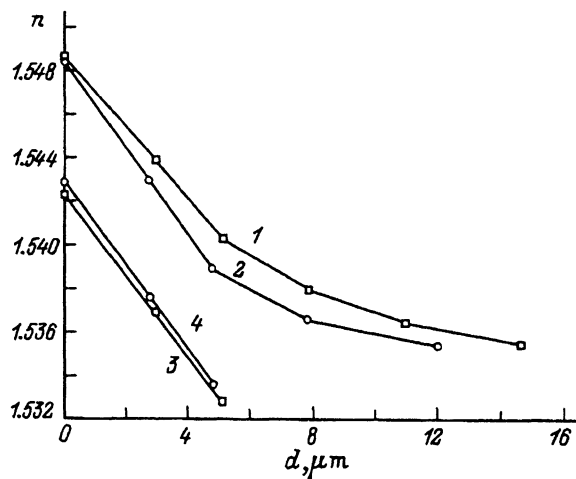


Рис. 4. Профили изменения показателя преломления n для планарных световодов, сформированных в синтезированных стеклах цезий-калиевым ионным обменом при температуре 420°C ; времена отжига и ионного обмена, ч: 1 — 16 и 12, 2 — 16 и 3, 3 — 24 и 12, 4 — 24 и 3.

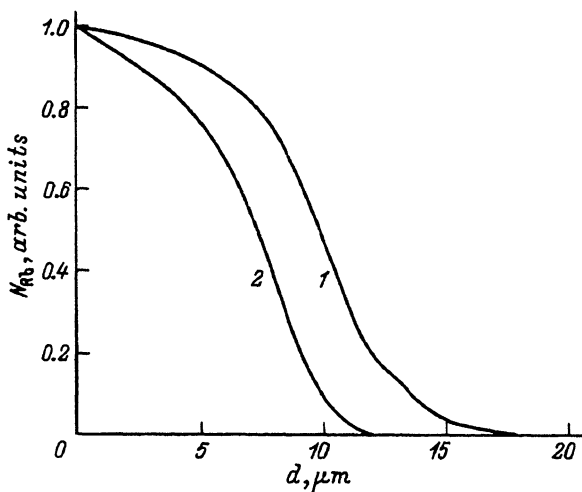


Рис. 5. Профили концентрации рубидия N_{Rb} , измеренные для планарных световодов; время ионного обмена — 12 ч, время отжига t_{ann} , ч: 1 — 16, 2 — 24.

Распределения концентраций обмениваемых ионов вблизи поверхности стеклянных образцов исследовались с помощью электронно-зондового микроанализа. Профили концентрации рубидия, измеренные при сканировании электронным пучком по перпендикулярным плоскости световодов шлифам образцов, представлены на рис. 5. Видно, что отличия концентрационных профилей соответствуют отличиям в профилях показателей преломления, восстановленных с помощью интегрально-оптических измерений: наиболее глубокому световоду (отжиг 16 ч) соответствует наибольшая глубина ионного обмена. Во всех случаях ионный обмен был неполным, хотя остаточная концентрация калия не превышала 2 ат%. Исследование заглубленных световодов показало падение концентрации рубидия на поверхности образцов после заглубления до нулевого уровня.

Сравнение профилей концентрации рубидия показывает, что боковая диффузия протекает более эффективно в образце с 16-часовым отжигом, чем в образце с 25-часовым отжигом. Причина этого несомненно кроется в характере влияния упругих напряжений, определяемых наличием в матрице стекла микрокристаллитов, на протекание ионного обмена. Микрокристаллам различной структуры и размера, очевидно, должны соответствовать различные значения упругих напряжений. Эти напряжения также могут быть связаны с отличием коэффициентов температурного расширения микрокристаллов и стеклянной матрицы. Однако корректная интерпретация этих результатов в настоящее время затруднительна ввиду сложного характера процессов, протекающих в стеклах с микрокристаллами при ионном обмене. Так, в результате измерений было обнаружено, что уменьшение концентрации калия при его замене на рубидий может сопровождаться падением концентрации кадмия, что говорит о возможном участии полупроводниковой фазы в ионном обмене. Также нами было зарегистрировано падение концентрации цинка.

В результате проведенных исследований синтезировано цинково-боро-силикатное стекло, содержащее добавки сульфида-селенида кадмия, и исследованы процессы зарождения и роста микрокристаллов, выпадающих в стеклянной матрице при отжиге. Продемонстрирован квантово-размерный эффект, проявляющийся в длинноволновом сдви-

ге края оптического поглощения образцов и сдвиге спектра люминесценции. Обнаружено, что рост микрокристаллов сопровождается увеличением дисперсии их размеров и уменьшением сферичности. При дальнейшем увеличении размеров микрокристаллов кубическая кристаллическая решетка переходит в гексагональную. Показана возможность инициирования роста микрокристаллов при воздействии на систему интенсивным электронным лучом.

Исследования рубидий-калиевого ионного обмена в стеклах с микрокристаллами показали возможность формирования оптических волноводов и существенное отличие концентрационных профилей щелочных ионов, а также связанных с ними профилей изменения показателя преломления для образцов стекла, отоженных при различных режимах. Причиной этого, видимо, является различие упругих напряжений, связанных с микрокристаллами различных размеров и структуры. Также обнаружено изменение концентрации кадмия после проведения ионного обмена.

В заключение авторы благодарят В.В. Третьякова за проведение электронно-зондовых измерений.

Список литературы

- [1] N.F. Borelli, D.W. Hall, H.J. Holland, D.W. Smith. *J. Appl. Phys.*, **61**, 5339 (1987).
- [2] G.C. Righini, G. Fegherazzi, S. Pelli et al. *Proc. XVIth Int. Congr. on Glass* (Spain, Madrid, 1992) v. 3, p. 409.
- [3] V.S. Dneprovskii, V.I. Klimov, D.K. Okorokov, Ju.V. Vandyshev. *Opt. Comput. Processing*, **2**, 47 (1992).
- [4] E.M. Vogel, M.J. Weber, D.M. Krol. *Phys. Chem. Glasses*, **32**, 231 (1991).
- [5] R.L. Mac Donald, T.J. Driscoll, N.M. Lawandy. *Electron. Lett.*, **27**, 1717 (1991).
- [6] C.N. Ironside, T.J. Gullen, B.S. Bhumbra et al. *J. Opt. Soc. Amer. B*, **5**, 492 (1988).
- [7] C.N. Jerominek. *J. Opt. Soc. Amer. B*, **5**, 496 (1988).
- [8] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. *ЖЭТФ*, **35**, 479 (1958).
- [9] А.И. Екимов, А.А. Онущенко. *ФТП*, **16**, 1215 (1982).
- [10] P.D. Parsons, Tu An, Y.-J. Wu, M. Lewis. *J. Opt. Soc. Amer. B*, **9**, 818 (1989).
- [11] А.И. Екимов, А.А. Онущенко. *ФТП*, **16**, 393 (1982).
- [12] C.-Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger. *Phys. Rev. B*, **46**, 10086 (1992).

Редактор Т.А. Полянская

An investigation of Cd-S-Se doped silicate glass and optical waveguides

S.G. Konnikov, A.A. Lipovskii, N.V. Nikonorov,** A.A. Sitnikova, M.V. Kharchenko***

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

*St. Petersburg State Technical University, 195251 St. Petersburg, Russia

**S.I. Vavilov State Optical Institute, 193171 St. Petersburg, Russia

Cd-S-Se doped zinc-boron-silicate glass was designed and the growth of Cd-S-Se microcrystals was studied in the annealed glass. A size-dependent shift of the glass absorption spectrum was observed. As the microcrystal size became greater, an increase in dispersion and decrease of sphericity of the crystallites as well as transformation of microcrystals from cubic to hexagonal were found. Microcrystal growth was shown to be initiated by an electron beam treatment of the glass. Rubidium-potassium ion exchange in the glass was applied to optical waveguide formation.