

Cs^+-Na^+ 离子交换波导的折射率分布分析*

梁振华 金政武 王 恕 蒋幼梅
(华东理工大学无机材料系 上海 200237)

摘 要

用热扩散法和电场辅助扩散法制备了 Cs^+-Na^+ 离子交换玻璃波导. 温度低于玻璃转变温度时, 这些波导具有良好的热稳定性. 研究结果表明, Cs^+-Na^+ 离子交换不服从 Fick 扩散定律. 因 Cs^+ 和 Na^+ 之间巨大的尺寸差异而产生的应力梯度和因上述两种离子的扩散系数差别较大而形成的电中性场梯度 阻碍 Cs^+-Na^+ 离子交换中的扩散过程. 本文提出的离子交换机理可很好地解释折射率分布及由 SEM 法和 X 射线能谱法所得的浓度分布.

关 键 词 折射率分布, 离子交换光波导, Cs^+-Na^+ 离子交换, 离子交换机理

1 前言

由于传播损耗小, 制作成本低廉, 且易于与其他光电子元件集成, 所以在光通讯、光传感器及其他需要对光讯号进行处理和控制的领域中, 离子交换玻璃光波导最具应用前景.

目前研究较多的是由玻璃中的 Na^+ 和熔盐中的 Ag^+ 、 K^+ 进行离子交换之后所得的光波导^[1]. 尽管上述的制备方法较简单, 且成本也相对较低, 但所得的光波导却有些不足之处. 如快速的离子交换过程会使光波导参数的热稳定性较低; 不稳定的单价 Ag^+ 会变成吸光的金属银颗粒, 这些颗粒的存在会大幅度增加光损耗, 同时还会在光传感器的某些有用的波段上产生光吸收.

在所有能够在玻璃内部与碱金属离子进行离子交换的离子中, Cs^+ 和 Na^+ 的半径之差最大. 在一般的玻璃中, Cs^+ 的离子交换能力较差, 因此为了促进 Cs^+ 与 K^+ 的交换, 有些研究者制备了特殊的钾硼硅玻璃^[2,3]. 这样所得光波导的热稳定性较高, 但仍达不到应用要求. 本工作的目的是通过 Cs^+ 与 Na^+ 之间的热扩散和电场辅助扩散在光掩模玻璃上制备热稳定性相对较高的光波导.

2 实验

在钠钙硅玻璃中, Na^+ 的扩散系数约为 Cs^+ 的 10^6 倍. 因此为防止少量杂质 (Na^+ , K^+) 介入扩散过程, 本文采用的熔盐是纯度为 99.99% 的 CsNO_3 . 在热扩散法中, 我们将玻璃基体浸没于熔盐中, 实验温度为 450~500°C, 时间为数十小时. 在电场辅助热扩散法中, 阳极是置于派热克斯坩埚底部的铂环, 阳极是盛于玻璃漏斗中的 CsNO_3 熔盐. 在真空下该漏斗与被交换玻璃紧密相连. 电压加在玻璃上, 持续时间是通过将穿过玻璃的电量保持在 $1.0\sim1.5\text{C}/\text{cm}^2$ 来控制的. 在制备用作光探测器的微通道光波导时, 采用了照相平板印刷制图和蚀刻技术. 最常用的离子阻挡层是 Ti 薄膜和 Al 薄膜. 但是, 这些薄膜在离子交换过程中易于被氧化, 且很难用化学侵蚀法除去这些氧化膜, 除掉这些氧化膜需要采用抛光法或离子束侵蚀法, 而这些方法又会损坏光波导^[2]. 本实验中的离子阻挡层是由金属铬和金

* 1996 年 2 月 5 日收到初稿, 4 月 3 日收到修改稿

组成的双层薄膜. 采用金属铬作为中间层的原因是金与玻璃的粘接性较差. 经离子交换之后, 用标准侵蚀液就可在数秒内除去这种薄膜. 整个制备过程示于图 1.

光波导的有效折射率是用同角棱镜耦合配制法^[4]测定的. 采用的光源是波长为 488nm 的氩离子激光, 所用的棱镜是 488nm 激光的折射率为 1.7465 的肖特 SF10 玻璃棱镜. 耦合角的测量精度为 $\pm 0.01^\circ$, 而所测得折射率的误差约为 0.0007. 根据 WKB 法, 由测得光波导的折射率算出了折射率分布曲线. 采用三个棱镜法^[5]测定了所得光波导的传播损失. 在距耦合点不同距离处, 用激光能量测量仪测定了耦合出的激光强度.

用 SEM 法和 X 射线法研究了光波导的浓度分布. 化学组成的检出极限为 1wt% 左右, 精度则为 1.4wt%.

3 实验结果

3.1 折射率分布

在 495°C 下经不同的交换时间之后所得光波导的折射率分布示于图 2. 对 488nm 的激光而言, 块状掩膜玻璃的折射率为 1.5170. 其表面和块体的折射率 Δn 则为 0.0334. 在 450°C 下工作电流为 2.2mA 时, 电场辅助交换 75min 之后, 得到了陡峭的台阶状折射率分布, 如图 3 所示. 其折射率的增量为 0.0292.

图 4 是在不同温度下经 30h 交换之后所得 Cs^+ 离子交换光波导的折射率分布. 图 5 则示出了热处理对光波导参数的影响. 对于在 505°C 下交换 28h 之后所得的光波导而言, 于 475°C 下处理 5h 之后其折射率增量从 0.0332 下降到 0.0325; 而在 592°C 下热处理 1h 之后其折射率增量则只有 0.0115. 在 592°C 下热处理 6h 之后, 光波导层就会完全消失. 如图 3 所示, 在 485°C 热处理 5h 之后, 由电场辅助扩散法所得光波导的折射率增量 Δn 由原来的 0.0292 下降到 0.0181. 由图 3 和图 5 还可看出, Cs^+-Na^+ 离子交换光波导的热稳定性要明显优于 Cs^+-K^+ 离子交换光波导的热稳定性^[3].

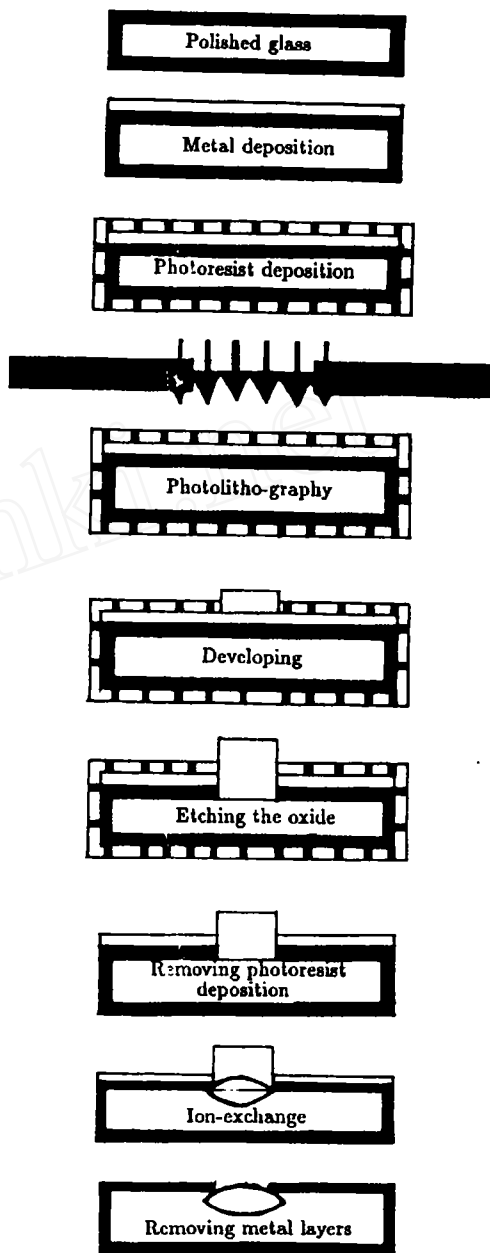


图 1 微通道光波导的整个制备过程

Fig.1 The schematic drawing of fabrication process of channel waveguides

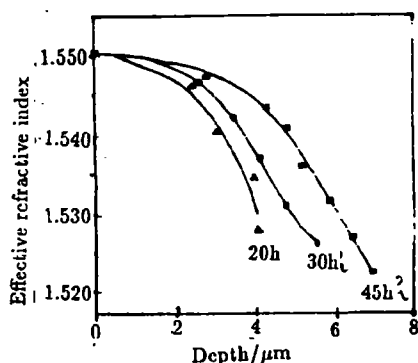


图 2 在 495°C 下经不同交换时间之后所得 Cs⁺ 离子交换光波导的折射率分布

Fig.2 Refractive index profiles of Cs⁺ ion exchanged waveguides at 495°C for different time

■, ▲ and ● are experimental points; solid lines are the curves of theoretic calculations

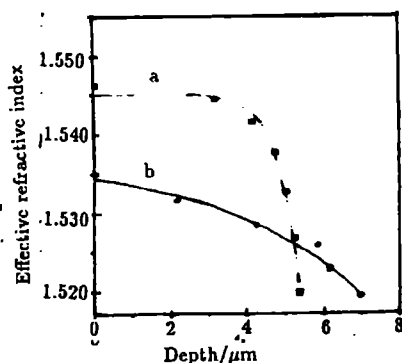


图 3 电场辅助扩散 Cs⁺ 离子交换光波导热处理前后的折射率分布

Fig.3 Refractive index profiles of electrical field assistant Cs⁺ ion exchange waveguides before (curve a) and after (curve b) heat treatment at 485°C for 5h

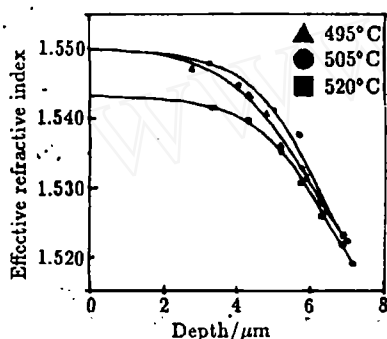


图 4 在不同温度下经 30h 交换之后所得 Cs⁺ 离子交换光波导的折射率分布

Fig.4 Refractive index profiles of Cs⁺ ion exchanged waveguides for 30h at 495, 505 and 520°C

■, ▲ and ● are experimental points; solid lines are the curves of theoretic calculation

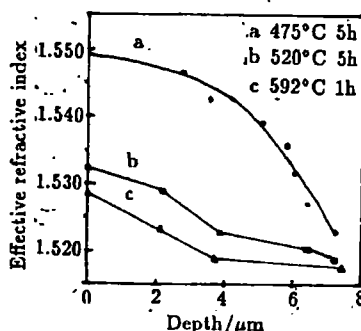


图 5 退火条件对折射率分布的影响

Fig.5 Refractive index profiles of after annealing at different temperature and time

表 1 光掩模玻璃离子交换前后的化学组成/wt%

Table 1 The chemical compositions (wt%) of photomask glass before and after ion exchange by X-ray EDS

	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Cs ₂ O
a	73.1	13.5	1.8	8.9	2.7	0.0
b	73.1	2.1	1.8	8.9	2.8	11.6
c	73.1	2.8	1.8	8.9	2.7	10.7
d	73.1	8.4	1.8	8.9	2.7	5.1

经测定, 在 495°C 下交换 30h 之后所得光波导的传播损失为 $0.48 \pm 0.12 \text{ dB/cm}$.

3.2 光波导的离子浓度分布

图 6 示出了光掩模玻璃和用热扩散法及电场辅助扩散法在不同温度下经不同时间离子交换之后所得光波导的 X 射线能谱. 测得化学组成列于表 1.

4 讨论

4.1 折射率分布与浓度分布之间的关系

在二元离子交换过程中, 参与离子交换的两个单价离子均为玻璃改变剂离子. 因此离子交换的结果只会改变玻璃的折射率, 而不会改变玻璃的基本结构. 折射率的变化主要取决于三种因素: (1) 离子极化率; (2) 摩尔体积 (与离子的尺寸有关); (3) 因离子间的相互取代而产生的应力. 其中前两种因素所引起的折射率变化可由如下的方程描述 [6]:

$$\Delta n = \frac{C}{V_0} (\Delta R - R_0 \frac{\Delta V}{V_0}) \quad (1)$$

式中的 C 为玻璃中被交换阳离子所占的比率; V_0 是氧原子的摩尔体积; R_0 是氧原子的摩尔折射率; ΔR 和 ΔV 是由离子交换引起的 R 和 V 的变化量. 用 Cs_2O 取代玻璃中 Na_2O 时, 相应的折射率变化可表示为 [7]:

$$\Delta n = 0.12C \quad (2)$$

此式中的 C 为 Cs_2O 所占的重量百分数. 根据表 1, 光掩模玻璃的 Na_2O 含量为 13.5wt%. 若在离子交换过程中该玻璃表面的 Na_2O 均为 Cs_2O 所取代, 则折射率的增量为 0.0162. 而在 495°C 下离子交换 30h 之后所得光波导的折射率增量则为 0.0334. 可见, Δn 的一半左右是由应力引起的. 由于 Na^+ 与 Cs^+ 之间的半径差异较大, 当体积小的 Na^+ 被体积较大的 Cs^+ 所取代时, 就会产生一压应力. 考虑到离子交换时的温度低于退火温度 (光掩模玻璃的玻璃化转变温度为 514°C), 该应力的释放过程将较为缓慢, 而且可释放掉的应力只占一小部分. 在高于 T_g 的温度下, 应力释放过程则会大幅度加快, 此时所得光波导的 Δn 应当小于在低于 T_g 温度下所得光波导的 Δn . 图 4 所示的结果表明这种推论是正确的.

由应力产生的折射率变化与应力成正比 [8,9]:

$$\Delta n(x, t) = b\sigma(x, t) \quad (2)$$

此式中, Δn 为在应力方向上产生的折射率变化; x 和 t 分别为离子交换层的深度和离子交换时间; b 是与结构有关的参数. 由于玻璃改变剂离子间的相互取代不会对由 $[\text{SiO}_4]_n$ 组成的玻璃骨架产生影响, b 可以认为是一个常数. 结合方程 (2)、(3) 可知, Cs^+-Na^+ 离子

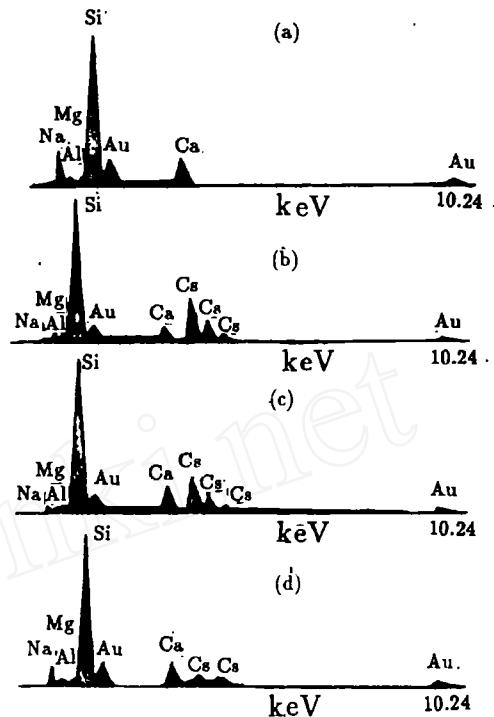


图 6 光掩模玻璃及所得光波导的 X 射线能谱
Fig.6 X-ray energy dispersive spectra of photomask glass waveguides

(a) Before ion-exchange; (b) Electrical field assistant Cs^+ exchange waveguides; (c) The surface of thermal exchange waveguides; (d) $3.5\mu\text{m}$ from the surface of the thermal exchange waveguides

交换的折射率分布和浓度分布之间的关系可由下述线性方程描述:

$$\Delta n(x, t) = (0.12 + A)C(x, t) \quad (4)$$

4.2 Cs⁺-Na⁺ 离子交换的扩散动力学

平面波导中的扩散可以认为是一个一维过程. 按 Fick 扩散定律, 在热扩散过程中, 从熔体中进入玻璃的离子通量可由下式描述:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5)$$

上式中, D 是扩散系数; C 是已交换了的离子浓度; x 和 t 分别为渗透深度和时间. 用恒定的离子浓度进行盐浴时, 方程 (5) 的解为:

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (6)$$

此式中, C_0 是玻璃与熔体界面处的浓度 (erfc 为误差函数符号, 下同.). 用方程 (6) 可以描述热扩散 K⁺-Na⁺, Ag⁺-Na⁺ 及 Cs⁺-K⁺ 离子交换^[1,3,10] 的折射率分布. 外加电场辅助扩散的浓度分布由下式给出^[11]:

$$C = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{x-vt}{2\sqrt{Dt}}\right) + \exp\left(\frac{vx}{D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x+vt}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (7)$$

上式中的 v 定义为:

$$v = \mu E \quad (8)$$

此式中的 E 为施加的电场梯度; μ 为在此电场梯度驱动下的迁移率. 用方程 (7) 可描述施加外加电场时的 Cs⁺-K⁺ 离子交换^[3], K⁺-Na⁺ 离子交换^[10].

比较上述的扩散动力学与所得实验结果之后发现, 可用方程 (7) 描述图 3(a) 中陡峭的台阶状折射率分布. 由该方程所得的理论计算曲线可以很好地拟合所得实验结果. 另一方面, 显然不能用方程 (6) 描述热扩散 Cs⁺-Na⁺ 离子交换光波导的折射率分布. 热扩散 Cs⁺-Na⁺ 离子交换光波导的折射率分布与电场辅助离子扩散的银离子交换光波导的折射率分布极其相似^[12,13].

边界条件恒定时, 用 Fick 定律的浓度依存方程无法充分描述 Cs⁺-Na⁺ 离子交换过程中的扩散行为. 该扩散过程可能与所得的“非 Fick 反常现象”有关. 在研究高分子系统时, Crank 首先发现并阐述了这种扩散现象^[14]. Crank 发现, 在 T_g 温度附近, 若渗透剂的渗透会引起高分子的“膨胀”, 从而在扩散区域产生应力时, 就会发生这种扩散现象.

对 Cs⁺-Na⁺ 离子交换光波导而言, 无外力作用下的扩散必然起源于内部的作用, 正是这种内力导致了非 Fick 扩散的发生. 在仔细分析 Na⁺ 和 Cs⁺ 的离子交换特性之后, 我们发现上述的内应力实际上是由两部份组成的: 其一是因 Cs⁺ 和 Na⁺ 的尺寸差别较大而产生的应力梯度; 其二是因 Cs⁺ 和 Na⁺ 的扩散系数差别较大而产生的内部电势 (此电势亦称作是电中性电势).

4.2.1 应力和扩散之间的关系

由于小尺寸的 Na⁺ 为大尺寸的 Cs⁺ 所取代 (Na⁺ 和 Cs⁺ 的离子半径分别 0.97Å 和 1.67Å), Cs⁺ 离子不仅要渗透到玻璃结构中, 而且还要使其“膨胀”. 从实验结果来看, 离子交换光波导的几乎一半的折射率增量起因于这种应力.

由玻璃的“弛豫原理”可以理解应力对离子扩散性质的影响. 事实上, 在退火过程中不仅应力得到释放, 而且玻璃的密度也会发生变化^[15]. 在我们的实验中, 离子交换的温度

略低于 T_g 温度 (粘度为 $10^{12}\text{Pa}\cdot\text{s}$), 但是高于应变点的温度 (粘度为 $10^{13.5}\text{Pa}\cdot\text{s}$). 在此温度范围内, 会发生应力释放过程, 但该过程不如高于 T_g 温度时快, 而且只可释放相对较少的应力. 应力和时间的关系可描述为^[15]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{t^{1/n}}{\tau}\right] \quad (9)$$

式中的 σ_0 为初始应力; t 为时间; 在玻璃转变温度范围内指数 n 位于 2 和 3 之间; τ 是特征弛豫时间, τ 可定义为:

$$\tau = \eta/G \quad (10)$$

此式中, η 为粘度; G 是弹性常数. 对可形成玻璃的熔体而言, 在玻璃转变温度区域内其粘度在 $10^{10} \sim 10^{15}\text{Pa}\cdot\text{s}$ 之间, G 大约为 10^{10}Pa , 而 τ 则可以秒·小时或天计. τ 值可与离子交换时间相比拟. 温度高于 T_g 温度时, 粘度会大幅度地下降, 因此应力释放过程也会更快.

当玻璃结构转变为含 Cs^+ 时的最低能量状态时, 在 Cs^+ 占据的位置周围发生的这种应力释放过程可以引起玻璃密度的变化, 这种密度的变化是由 Cs^+ 的迁移引起的. 作为额外的驱动力, 这种应力会使 Cs^+ 的扩散系数发生缓慢漂移. 对于玻璃结构的某一平衡态, 上述扩散系数会有一个相应的平衡值. 这意味着在扩散过程中, 已进行离子交换的扩散层内的任何一个给定位置上的扩散系数, 不仅依赖于已交换了的 Cs^+ 的浓度, 而且还依赖于释放由离子交换产生的应力所需的时间.

在基本传输方程中, 除了化学势梯度之外, 还应当包含应力项. 因此方程 (5) 应改为:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(C, x, t) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \mu(C, x, t) \sigma_0 \frac{\partial C}{\partial x} \quad (11)$$

此式中的 σ_0 为与结构有关的常数.

4.2.2 电中性电势的起源及其对离子交换的影响

由于玻璃是浸在 CsNO_3 的熔盐中的, 因此对 Na^+ 和 Cs^+ 而言均存在浓度梯度. 此时 Na^+ 将扩散出玻璃, 而 Cs^+ 则会通过扩散进入玻璃内部. 由于这两种离子的扩散系数差别较大, 在玻璃内部 Na^+ 的迁移速率要比 Cs^+ 大很多. 这意味着在某一时刻, 离开玻璃的 Na^+ 的量要远高于进入玻璃的 Cs^+ 的量. 与此同时, 作为玻璃结构基本单元的 $[\text{SiO}_4]$ 却不会发生迁移.

现比较一下离子扩散层内的两个位置 (见图 7). 在 x_1 处, 因 Na^+ 的离开而留下了很多空位, 但其中只有一小部分为 Cs^+ 所占据. 没有 Na^+ 时, 离子交换层内的非桥氧离子的负电荷无法得到中和, 因此 x_1 处有过量的负电荷. 同样, 在 $x < 0$ 处, 则存在过量的正电荷. 这样就自然形成了一个电场. 为了区别于外加电场, 我们称这种电场为电中性场. 该电场

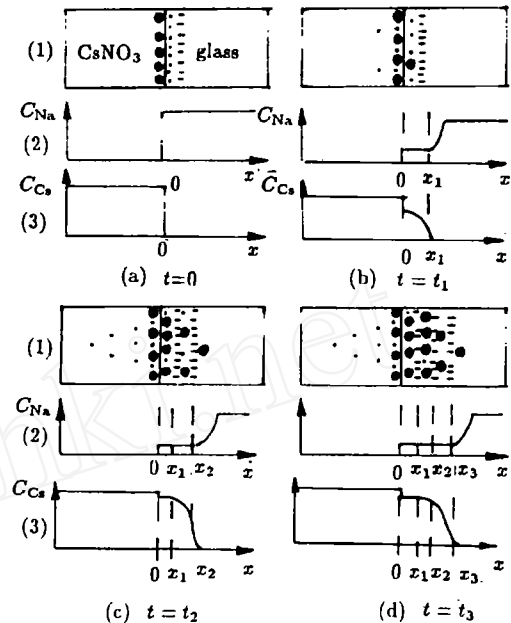


图 7 离子交换层内的离子交换过程

Fig.7 Schematic drawing of the ion-exchange process inside the exchange layer

●, * and - represent Cs^+ , Na^+ and non-bridge oxygen respectively. (1) cross-section of the interface between molten salt and glass (2) Na^+ concentration distribution (3) Cs^+ concentration distribution

的方向与 Na^+ 的迁移方向相反, 在该电场作用下, Na^+ 的迁移速率会减慢, 而 Cs^+ 的迁移速率则会加快. 当达到一平衡态时, Cs^+ 和 Na^+ 之间固有的迁移速率差别就会消失. 实际上, 该电场是离子迁移速率的调节者. 为了尽可能保持电中性态, 该电场会对不同的离子施加不同的影响.

由 Plank-Henderson 方程^[16], 可以得到电中性电场梯度的表达式:

$$\Delta E = (2\gamma - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{C^+(x_1)}{C^+(x_2)} \quad (12)$$

式中, $C^+(x)$ 为 x 处 Na^+ 的浓度之和; γ 是传输量:

$$\gamma = \frac{\mu'_{\text{Na}}}{\mu'_{\text{Na}} + \mu'_{\text{Cs}}} \quad (13)$$

式中的 μ' 为迁移速率. D 和 μ' 的关系由 Einstein 方程给出:

$$D = \frac{kT}{e} \mu' \quad (14)$$

此式中, e 为一个电子所带电量.

考虑到电中性场对 Cs^+ 扩散系数的影响, 方程 (5) 可改写为:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(C, x, t) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \mu'(c, x, t) \Delta E(c, x, t) \frac{\partial C}{\partial x} \quad (15)$$

在应力梯度和电中性电场梯度作用下的扩散方程可由方程 (11) 和方程 (15) 获得:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(C, x, t) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - [\mu(C, x, t)\sigma' + \mu'(C, x, t)\Delta E(C, x, t)] \frac{\partial C}{\partial x} \quad (16)$$

当 D 和 μ 为常数时, 若 C_0 亦为常数 (CsNO_3 熔盐中的 Cs^+ 浓度可以认为是常数), 则上述方程的解为^[17,18]:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} [\text{erfc}(\frac{x - v't}{2\sqrt{Dt}}) + \exp(\frac{v'x}{D}) \text{erfc}(\frac{x + v't}{2\sqrt{Dt}})] \quad (17)$$

上式中的 v' 的定义为:

$$v' = \mu\sigma + \mu\Delta E \quad (18)$$

因 Cs^+ 和 Na^+ 之间在扩散系数和尺寸上差别较大, 所以在离子交换过程中会产生应力梯度和电中性电场梯度, 因此方程 (16) 可描述其离子交换过程. 方程 (17) 则可提供浓度分布的合适解. 与此相反, 在 $\text{Ag}^+ - \text{Na}^+$ 离子交换中, $(2\gamma - 1)$ 项趋近于零, 因此不存在电中性电场梯度. 同时, 由于 Ag^+ 与 Na^+ 之间的半径之差远小于 Cs^+ 与 Na^+ 之间的半径差, 因此相应的应力梯度也会很弱, 所以 Ag^+ 的浓度分布可用方程 (8) 描述.

在研究玻璃中的混合碱效应时发现^[19], 用 Cs^+ 、 Rb^+ 及 K^+ 取代钠钙硅玻璃中的 Na^+ 时, 这些离子扩散系数均为增大, 而 Na^+ 的扩散系数则会减小, 这种增大和减小的程度按 Cs^+ 、 Rb^+ 及 K^+ 的顺序依次递减. 而用 Ag^+ 取代 Na^+ 时, D_{Ag} 与 D_{Na} 则均为常数, 而且离子交换对其值无影响. 从应力梯度和电中性电场梯度的角度可以解释上述的现象. 事实上, 从表 2 和方程 (16) 就可看出, 用单价阳离子取代 Na^+ 时, 所得电中性电场梯度是以 $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Ag} = 0$ 的次序递减的.

在 $\text{Cs}^+ - \text{Na}^+$ 离子交换过程中, 因应力梯度和电场梯度的存在, Cs^+ 的扩散系数和迁移率均增加了, 因此方程 (17) 可以描述图 2 和图 3 的结果. 图中的实线是由方程 (17) 算得的理论曲线, 可以看出理论计算曲线可很好地拟合实验点. 表 3 列出了计算所得扩散系数.

作为比较, 同表还例出了用 Fick 定律 (方程 (5)) 分析实验数据所得的扩散系数. 表中的 d 为扩散层的厚度, 该值由下述的 Nernst 简略计算公式算得:

$$d = \sqrt{Dt} \quad (18)$$

此式中的 d 亦为有效扩散深度. 由方程 (18) 算得 D 的平均值为 $2.883 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{s}$. 经方程 (14) 计算, 在光掩模玻璃中, Cs⁺ 的自扩散系数为 $1.041 \times 10^{-5} \mu\text{m}^2/\text{s}$.

表 2 某些单价阳离子在钠钙硅玻璃中的传输特性

Table 2 The transport properties of some univalent cation in soda-lime-silica glass

	Ma ⁺	Ag ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
$D/\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	0.220	0.182	$5.518 \times 10^{-5*}$	$3.860 \times 10^{-6*}$
$\mu/\mu\text{m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{V}^{-1}$	3.321	2.753	$7.779 \times 10^{-4*}$	$5.833 \times 10^{-5*}$
$2\gamma-1$		0.094	1.000	1.000
$\Delta V/\text{\AA}^3$		0.160	2.404	3.570
σ/GPa		1.875	28.18	41.85

* from reference [20, 21] at the temperature range 480~520°C

表 3 Cs⁺ 在 Cs⁺-Na⁺ 离子交换光波导中的扩散系数

Table 3 The different parameters of Cs⁺ ion in Cs⁺-Na⁺ ion exchange waveguides

T/K	$t \times 10^5 \text{s}$	$D \times 10^5 / \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$D \times 10^{4+} / \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$V \times 10^5 / \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
778	1.008	1.239	4.321	4.264
768	1.620	0.983	2.557	3.265
768	1.080	1.021	2.826	3.917
768	0.720	1.120	2.949	3.675

* Obtained by equation (18)

4.3 退火对折射率分布的影响

图 5 示出了退火对光波导折射率分布的影响. 这种影响可用方程 (9) 和 (10) 作出估计. 由方程 (4) 可知, 折射率增量的一半来自应力的贡献. 假设该应力为 σ_0 , 此时若所得光波导在 475°C 下退火 5h, 则剩余应力只有 $0.7\sigma_0$. 若 Cs⁺ 迁移的影响被忽略掉了, 则剩余的 Δn 为 $0.85\Delta n_0$, 此处的 Δn_0 为初始折射率增量. 若光波导在 570°C 下退火 5h, 则剩余应力为 $0.077\sigma_0$. 此时, Cs⁺ 的迁移是不可忽略的, 同时折射率增量也将下降一半以上.

5 结论

用热扩散法和电场辅助扩散法, 通过 Cs⁺-Na⁺ 离子交换可在光掩模玻璃上制备具有高热稳定性的光波导. 低于 T_g 温度下热处理, 对由热扩散法制得的光波导的折射率分布几乎没有影响. 将热扩散及因 Cs⁺ 和 Na⁺ 的扩散系数和半径之间差别较大, 而产生的电中性电场梯度和应力梯度加以综合考虑, 就可以很好地描述 Cs⁺-Na⁺ 离子交换中的 Cs⁺ 的扩散过程. 通过理论分析结合由 SEM 及 X 射线能谱所得的实验结果, 我们认为 Cs⁺-Na⁺ 离子交换过程不服从 Fick 定律, 并且提出了相应的机理. 实测的折射率分布很好地支持了所提出的扩散机理.

参 考 文 献

- 1 Ramaswamy R V, Strivastava R, *J. Lightwave Technology*, 1988, 6: 984.
- 2 Reichelt A, Clemens P C, Mahlein H F. *SPIE*, 1989, 1128: 165.

- 3 Ross L, Lilienhof H J, Hölscher H, *et al.* *Tech. Digest Integrated and Guided-Wave Optics Topical Meeting*. 1986, Atlanta, 24.
- 4 Young M. *Optics and Lasers*, 3rd ed. (Springer-Valag, Berlin, 1986) 201.
- 5 Won Y H, Jaussaud P C, Chartier G H. *Appl. Phys. Lett.*, 1980, **37**: 269.
- 6 Huggins M L, Sun K H. *J. Amer. Cer. Soc.*, 1943, **26**: 4.
- 7 Gan F X. *Optical Glasses*, 2nd ed. (Academic Press. Beijing, 1982) 262.
- 8 Garfunkel H M, King C B. *J. Amer. Cer. Soc.*, 1970, **53**: 686.
- 9 Fanderlik I. *Optical Properties of Glasses*, (Elsevier Science Publishing Company Inc. Amsterdam, 1982) 218.
- 10 Benech P, Persegol D, Rimet R. *SPIE*, 1989, **1128**: 170.
- 11 Frischat G H. *Ionic Diffusion in Oxide Glasses*, (Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, Switzerland, 1975) 22.
- 12 Poliner T, Ehrst D, Sargian G, *et al.* *SPIE*, 1991, **1513**: 378.
- 13 Neuman V, Parriaux O, Walpita L M. *Electron. Lett.*, 1979. 15704.
- 14 Crank J. *J. Polym. Sci.*, 1953, **11**: 151.
- 15 Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. *Introduction to Ceramics*, 2nd ed. (John Wiley & Sons Inc., New York, 1976) 841.
- 16 Bockris J O' M, Reddy A K N. *Modern Electrochemistry*, 4th ed. New York: Plenum Press, 1973. 417.
- 17 Frisch H L, Wang T T, Kwei T K. *J. Polym. Sci. A-2*, 1969, **7**: 879.
- 18 Wang T T, Kwei T K, Frisch H L. *J. Polym. Sci. A-2*, 1969, **7**: 2019.
- 19 Day D E. *J. Non-Cryst. Solids*. 1976, **21**: 343.
- 20 Bansal Narottam P, Doremus R H. *The Handbook of Glass Properties*, Orlando: Academic Press INC., 1986. 523.
- 21 Frischat G H. *Ionic Diffusion in Oxide Glasses* Aedermannsdorf, Switzerland: Trans Tech Publications, 1975. 164.

The Refractive Index-Profiles Analysis of $\text{Cs}^+ - \text{Na}^+$ Ion Exchange Glass Waveguides

LIANG Zhenhua JIN Zhengwu WANG Shu JIANG Youmei

(Department of Inorganic Materials, East China University of Science and Technology
Shanghai 200037 China)

Abstract

The $\text{Cs}^+ - \text{Na}^+$ ion exchange glass waveguides were made by both thermal diffusion and electrical field assistant diffusion methods. After the investigation of the temperature dependence of the waveguides, it was found that these waveguides exhibit very high thermal stability below the glass transition temperature. The ion exchange mechanism of $\text{Cs}^+ - \text{Na}^+$ ion exchange was found to be non-Fick Diffusion. The stress gradient caused by the huge dimension difference for Cs^+ and Na^+ ions, as the electroneutrality field gradient produced due to the large difference in diffusion coefficients between Cs^+ and Na^+ ions predominate the diffusion process in ion exchange. The refractive index profiles and concentration profiles obtained by SEM and X-ray energy dispersive analysis can be well explained by the proposed ion-exchange mechanism.

Key words ion exchange waveguides, $\text{Cs}^+ - \text{Na}^+$ ion exchange, refractive index-profile, ion exchange mechanism