

УДК 666.225

**КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ ФОТО-ТЕРМО-
РЕФРАКТИВНОГО СТЕКЛА И НАНОСТЕКЛОКЕРАМИКИ НА ЕГО ОСНОВЕ**

А.И. Игнатъев, Н.В. Никоноров, М.Г. Сорокина

Впервые исследованы кинетики травления исходного фото-термо-рефрактивного стекла и наноструктурированной стеклокерамики на его основе в растворах HF при различных концентрациях и температурах. Показано, что скорость травления наностеклокерамики в 10 раз выше, чем скорость травления стекла. Показаны перспективы использования фото-термо-рефрактивного стекла и технологии химического травления для создания элементов фотоники и механики.

Ключевые слова: фото-термо-рефрактивное стекло, наностеклокерамика, химическое травление.

Введение

На сегодняшний день одним из перспективных материалов для создания мини- и микромеханических элементов и устройств является FoturanTM, разработанный компанией Schott [1–3]. Это фоточувст-

вительный материал, который представляет собой литиево-силикатную систему, активированную фото-чувствительными добавками серебра и церия. Для структурно-фазовых изменений в этом материале используется фото-термо-индуцированная кристаллизация стекла. Другими словами, под действием УФ излучения [1, 2] или излучения видимого диапазона фемтосекундной длительности [4] и последующей термической обработки в матрице стекла вырастает кристаллическая фаза в виде микрокристаллов метасиликата лития. Таким образом, рост кристаллической фазы в этом материале происходит только на участках, подвергшихся облучению. Такая структура обладает важной особенностью – скорость химического травления закристаллизованной области в 10–50 раз выше скорости травления стекла [1, 2, 5]. Впервые этот эффект был исследован Stookey S. (Corning) в 1953 г., где использовано фото-чувствительное литиево-силикатное стекло, явившееся прообразом коммерческого материала Foturan. Так, например, рис. 1 иллюстрирует большую разницу в кинетике травления стекла и стеклокерамики в плавиковой кислоте [5]. Таким образом, комбинация фото-термо-индуцированной кристаллизации и технологии химического травления используется для создания рельефных или полых мини- и микроструктур сложной формы, которые принципиально не могут быть созданы при помощи традиционных методов механической обработки. Так, например, сегодня Foturan используется для создания микротурбин, микрореакторов, микромембран, датчиков широкой номенклатуры (давления, температуры, химических и биологических веществ и т.д.), 3D-структур и структур типа «lab-on-a chip», микротопливных ячеек типа μ -SOFC, микро-электромеханических устройств типа MEMS и MOEMS и т.д. [1–4, 6].

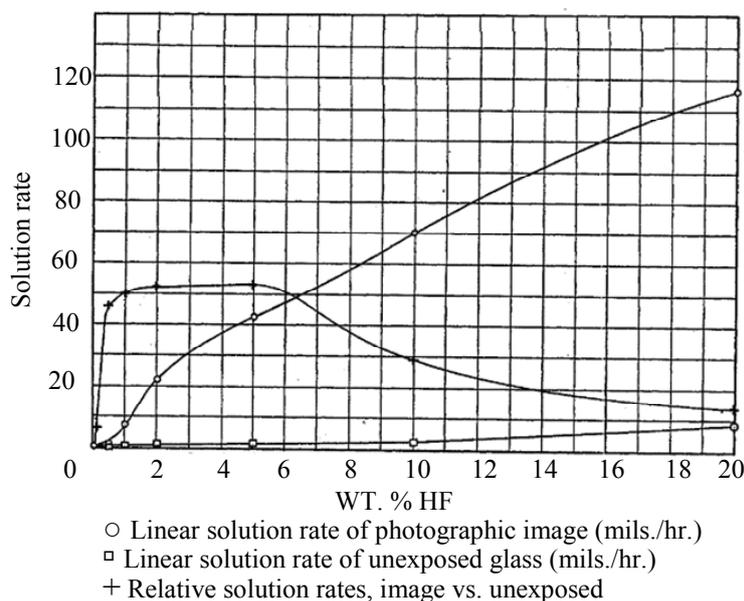


Рис. 1. Зависимость скорости травления от концентрации HF и отношение скоростей травления стекла и наностеклокерамики [5]

Одним из перспективных оптических материалов для создания элементов и устройств фотоники является фото-термо-рефрактивное (ФТР) стекло. ФТР стекла – это новый класс фото-чувствительных материалов, предложенный для записи объемных фазовых голограмм в ГОИ им. С.И. Вавилова в 1989 г. [7–11]. ФТР стекла созданы на базе фото-чувствительных стекол, которые были разработаны Stookey S. (Corning) в 1977 г. и имели название «полихромные стекла» [12–14]. В отличие от Foturan, ФТР стекло – это фото-чувствительный материал на основе натриево-силикатной системы, активированной добавками серебра и церия. В результате фото-термо-индуцированной кристаллизации в облученной области ФТР стекла вырастает наноразмерная кристаллическая фаза в виде нанокристаллов NaF. Различие в показателях преломления стекла и закристаллизованной области ($\Delta n \sim 10^{-3}$) позволяет использовать ФТР стекла для записи высокоэффективных объемных фазовых голограмм [15]. Сегодня существует повышенный интерес к ФТР стеклам, поскольку объемные брэгговские решетки, записанные на их основе, обладают уникальными характеристиками: высокая угловая и спектральная селективность, высокая дифракционная эффективность, высокая механическая, термическая, химическая и оптическая прочность. На основе этих стекол создаются сверхузкополосные фильтры, WDM устройства, комбайнеры мощных световых пучков, чипированные решетки для компрессии световых импульсов, фильтры, повышающие спектральную яркость лазерных диодов, и т.д. [16]. ФТР стекло может быть также активировано ионами редких земель [17, 18]. Таким образом, оно может быть использовано как лазерная среда, а в сочетании с возможностью записи в нем брэгговских решеток появляется возможность создания лазеров с распределенной обратной связью. Важной особенностью ФТР стекла также является возможность создания в нем планарных волноводных структур методом ионного обмена или методом эффузии [19, 20]. Поскольку

структура ФТР стекла близка к структуре Foturan (главное отличие состоит только в составе кристаллической фазы и ее объемной доли), возникают следующие вопросы: можно ли применять к ФТР стеклу технологии химического травления, будут ли отличаться скорости травления кристаллической фазы и стеклообразной, насколько они будут отличаться? Ответы на эти вопросы позволят найти перспективы использования ФТР стекла не только для задач оптики и фотоники, но и для задач микромеханики (по аналогии с Foturan). Следует специально отметить, что, несмотря на большой потенциал и перспективность ФТР стекла, работ по его химическому травлению авторами не обнаружено. По этой причине целью настоящей работы было исследование возможности химического травления ФТР стекла и сравнение скоростей травления стекла и стеклокерамики на его основе.

Образцы и методика эксперимента

Для проведения эксперимента использовалось ФТР стекло системы $\text{Na}_2\text{O-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-NaF-KBr}$ с добавками $\text{CeO}_2, \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2, \text{Ag}_2\text{O}$. Отполированные образцы стекла имели одинаковую геометрическую форму размером $4 \times 8 \times 5$ мм. Образцы стекол облучались УФ лампой (в области 310 нм) одинаковой дозой. Термообработка проходила при температуре $T=500\text{--}505^\circ\text{C}$ в течение 10 ч. В результате облучения и последующей термической обработки в облученной области выросла наноразмерная кристаллическая фаза NaF.

Травление образцов проводилось в растворах плавиковой кислоты с концентрациями 0,5N, 1,5N, 3N, 6N при постоянной температуре и постоянстве гидродинамических условий. Кинетика травления исследовалась для температуры $T=36^\circ\text{C}$. Температура травильного раствора поддерживалась при помощи подогрева на магнитной мешалке с регулятором скорости вращения магнитной мешалки и температуры, значение которой контролировалось ртутным термометром. Магнитная мешалка в защитной оболочке помещалась в раствор и находилась в нем в течение всего эксперимента, что позволяло держать заданную температуру и постоянство гидродинамических условий.

Толщина образцов измерялась до и после химического травления с помощью микрометра и часового индикатора с погрешностью 1 мкм.

В ходе работы были определены зависимости толщины стравленного слоя стекла и стеклокерамик в растворах плавиковой кислоты с различными концентрациями.

Экспериментальные результаты

В работе была исследована зависимость толщины стравленного слоя для стекла и стеклокерамики от времени травления. В качестве примера на рис. 2 приведены экспериментальные зависимости при концентрации 3N.

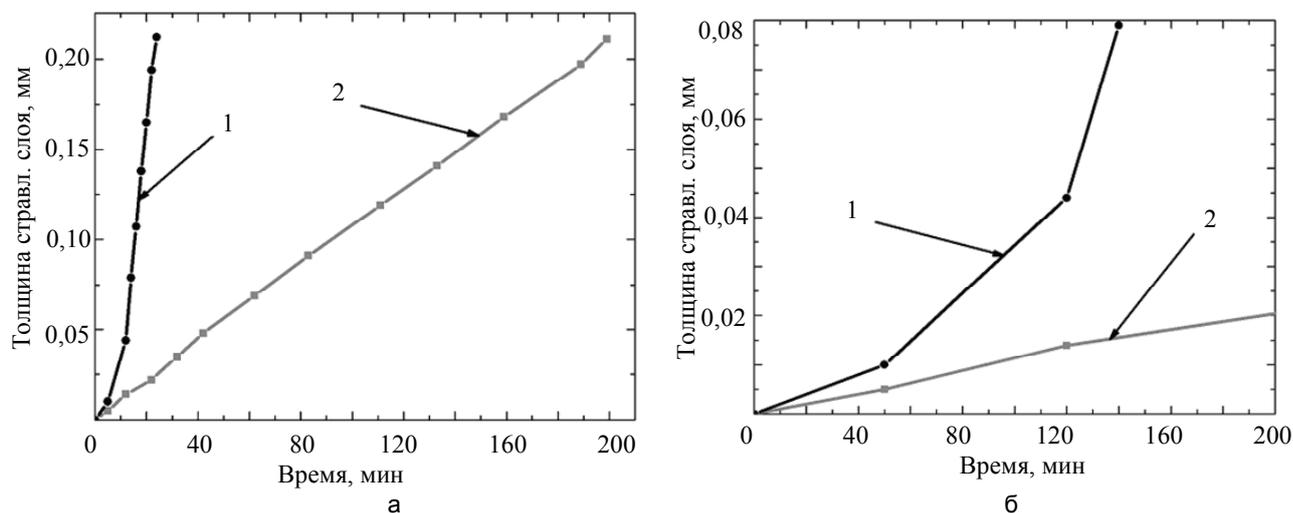


Рис. 2. Зависимость толщины стравленного слоя от времени травления (а). Концентрация 3N, температура 36°C . Начальный участок травления показан в увеличенном масштабе (б); 1 – наностеклокерамика; 2 – стекло

Из рис. 2 видно, что скорость травления стеклокерамики значительно превышает скорость травления стекла. Аналогичные результаты наблюдаются и при травлении образцов в растворах кислот остальных концентраций.

На рис. 3 представлены зависимости скоростей травления образцов от концентрации плавиковой кислоты. При этом ход полученных зависимостей близок к результатам Stookey S. [5] при работе с литиево-силикатными стеклами.

На рис. 4 показан образец ФТР стекла, наполовину облученный УФ излучением. После термообработки и химического травления на границе облученной и необлученной областей видна ступенька, которая наглядно иллюстрирует различие в скоростях травления стеклокерамики (левая часть образца) и стекла (правая часть образца)

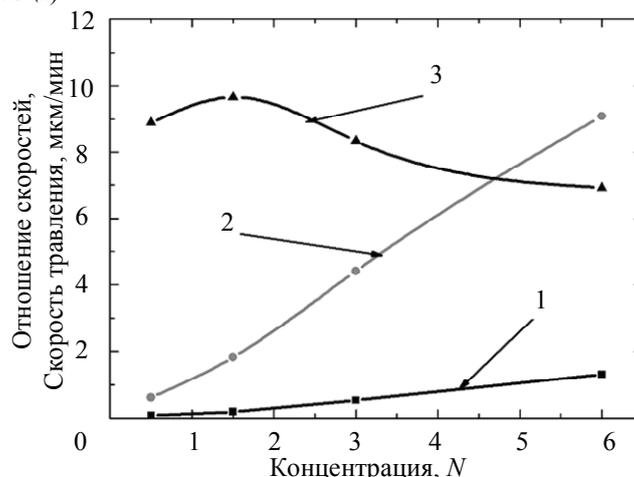


Рис. 3. Зависимость скорости травления от концентрации HF и отношение скоростей травления стекла и наностеклокерамики при температуре 36°C; 1 – скорость травления стекла; 2 – скорость травления наностеклокерамики; 3 – отношение скоростей травления наностеклокерамики и стекла



Рис. 4. Фотография торца образца ФТР стекла. Исходная толщина образца $h=1$ мм. Левая часть образца облучена УФ излучением, правая часть образца не облучена. Температура термообработки $T=500^\circ\text{C}$, время термообработки $t=10$ ч. После травления получена ступенька: толщина правой части образца $h=0,85$ мм и толщина левой части образца $h=0,59$ мм

Резкое отличие в скоростях травления стекла и стеклокерамики может быть связано с несколькими причинами. Известно, что кристаллы NaF хорошо растворяются как в воде, так и в HF [21]. В случае стеклокерамики дело связано с кристаллической фазой NaF в матрице стекла. Исходя из этого, области стекла, имеющие повышенную концентрацию кристаллической фазы NaF, будут вытравливаться гораздо быстрее, чем стекло.

Для доказательства актуальности этого механизма было синтезировано ФТР стекло без фторидов и проведено сравнение его с исходным ФТР стеклом, содержащим фториды. Результаты травления показали, что стекло без фторидов травится медленнее, чем фторидсодержащее стекло (рис. 5).

Одновременно с первым механизмом не исключен второй механизм, а именно – влияние размерного эффекта на скорость травления. Размер нанокристаллов NaF в стеклокерамике составляет 10–30 нм. В этом случае поверхность кристаллов NaF может играть существенную роль по сравнению с их объемом. При малых размерах нанокристаллов может образовываться энергоизбыточная структура, которая может приводить к образованию дефектного поверхностного слоя. В результате образования таких дефектов скорость травления может возрасти. Однако этот механизм требует дальнейших исследований.

Следует также обратить внимание на начальный участок травления, показанный в увеличенном масштабе на рис. 2, б. Он свидетельствует об индукционном периоде травления для стеклокерамики. В то же время у стекла такой индукционный период отсутствует. Так, на глубине до 5 мкм от поверхности скорости травления стеклокерамики и стекла практически совпадают. Далее, с увеличением глубины травленного слоя, наблюдается существенное увеличение скорости травления стеклокерамики по сравнению со стеклом. Этот эффект может быть объяснен следующим образом. В работах [19–20] показано, что при термообработке ФТР стекла на поверхностном слое увеличивается показатель преломления, и такой слой обладает волноводными свойствами. Объясняется этот эффект улетом (эффузией) фторидов с поверхностных слоев в результате термической обработки. В данном случае, наличие индукционного периода на начальной стадии травления стеклокерамики также может объясняться эффузией фторидов. Иначе говоря, на начальной стадии травится поверхностный «эффузионный» слой, который обеднен

фторидами, и, соответственно, кристаллическая фаза NaF на поверхности стеклокерамики практически отсутствует. В этом случае скорость травления поверхностного слоя замедлена. При увеличении глубины травления, когда «эффузионный» слой практически удален, скорость травления керамики резко возрастает, поскольку плавиковая кислота контактирует уже с кристаллической фазой.

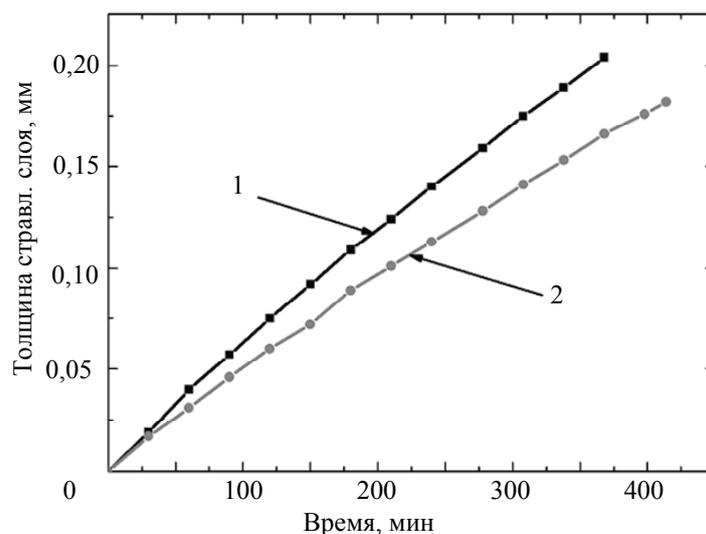


Рис. 5. Зависимость толщины стравленного слоя от времени травления, концентрация 3N; 1 – МХС4; 2 – безфторидное стекло

Заключение

В работе впервые обнаружено различие в скоростях травления стеклообразной и кристаллической фазы ФТР стекла. Скорость травления закристаллизованной области в 10 раз выше, чем у исходного стекла. Предложен механизм, объясняющий отличие в скоростях травления ФТР стекла и стеклокерамики на его основе. Полученные данные показывают, что на основе ФТР стекла при комбинированном использовании фото-термо-индуцированной кристаллизации и химического травления возможно создание принципиально новых элементов и устройств фотоники и мехатроники.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 г.г. (контракт П412 12.05.2010, Минобрнауки РФ).

Литература

1. Dietrich T.R., Ehrfeld W., Lacher M., Kramer M., Speit B. Fabrication technologies for Microsystems utilizing photoetchable glass // *Microelectronic Engineering*. – 1996. – V. 30. – № 1–4. – P. 497–504.
2. Livingston F.E., Helvajian H. Variable UV laser exposure processing of photosensitive glass-ceramics: maskless micro- to meso-scale structure fabrication // *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. – 2005. – V. 81. – № 8. – P. 1569–1581.
3. Dietrich T.R., Freitag A., Scholz R. Production and characteristics of microreactors made from glass // *Chem. Eng. Technol.* – 2005. – V. 28. – № 4. – P. 1–7.
4. Cheng Y., Sugioka K., Masuda M., Toyoda K., Kawachi M., Shihoyama K., Midorikawa K. 3D microstructuring inside Foturan glass by femtosecond laser // *RIKEN Review*. – 2003. – № 50. – P. 101–106.
5. Stookey S.D. Chemical Machining of Photosensitive Glass // *Industrial and engineering chemistry*. – 1953. – 45(1). – P. 115–118.
6. Tölke R., Hütter A.B., Rupp J.L.M., Gauckler L.J. Foturan® Glass Ceramic – a Substrate for Power Delivering Free-standing μ -SOFC Membranes // *ECS Trans.* – 2009. – № 25. – P. 983.
7. Глебов Л.Б., Никоноров Н.В., Панышева Е.Н., Туниманова И.В., Саввин В.В., Цехомский В.А. Фото-термо-рефрактивное стекло // *Труды VII Всес. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов. Ч. 2.* – Рига: Изд-во ИФ АН Латв. ССР, 1998. – 527 с.
8. Никоноров Н.В., Панышева Е.И., Туниманова И.В., Савин В.В. Мультихромные стекла – новая среда для оптической записи информации // *Труды Всес. конф. «Оптическое изображение и регистрирующие среды».* – Л: Изд. ГОИ, 1990. – С. 48.
9. Глебов Л.Б., Никоноров Н.В., Панышева Е.Н., Г.Т. Петровский, Саввин В.В., Туниманова И.В. Мультихромные стекла – новые материалы для записи объемных фазовых голограмм // *ДАН СССР*. – 1990. – Т. 314. – № 4. – С. 849–853.

10. Кучинский С.А., Никоноров Н.В., Панышева Е.И., Савин В.В., Туниманова И.В. Свойства объемных фазовых голограмм на мультихромных стеклах // *Опт. и спектр.* – 1992. – Т. 70. – № 6. – С.1269–1300.
11. Глебов Л.Б., Никоноров Н.В., Панышева Е.И., Петровский Г.Т., Савин В.В., Туниманова И.В., Цехомский В.А. Новые возможности фоточувствительных стекол для записи объемных фазовых голограмм // *Опт. и спектр.* – 1992. – Т. 73. – № 2. – С. 404–412.
12. Pierson J.E. and S.D. Stookey. Photosensitive Colored Glasses. – US Patent 4017318, 1977.
13. Pierson J.E. and S.D. Stookey. Method for Making Photosensitive Colored Glasses, US Patent 4057408, 1977.
14. Stookey S.D., Beal G.H. and J.E. Pierson. Full-Color Photosensitive Glass // *J. Appl. Phys.* – 1978. – V. 49. – № 10. – P. 5114–5123.
15. Efimov O.M., Glebov L.B., Glebova L.N., Richardson K.C. and V.I. Smirnov. High Efficiency Bragg Gratings in Photo-Thermo-Refractive Glas // *Appl. Opt.* – 1999. – V. 38. – № 2. – P. 619–627.
16. Efimov O.M., Glebov L.B., Glebova L.N., Smirnov V.I. Process for production of high efficiency volume diffractive elements in photo-thermo-refractive glass. – US Patent 6586141B1, 2003.
17. Nikonorov N., Aseev V., Ignatiev A., Zlatov A. New polyfunctional photo-thermo-refractive glasses for photonics applications // *Technical Digest of 7th International Conference on Optics-photonics Design & Fabrication, ODF'10.* – Yokogama: Japan, 19–21 April 2010. – P. 209–210.
18. Nikonorov N.V., Tsekhomsky V.A., Ignatiev A.I., Aseev V.A. Ytterbium-erbium doped photothermorefractive glass // *Proceedings of 15 th International Conference on luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter.* – Lyon: France, Universite de Lyon, 2008. – P. 503.
19. Никоноров Н.В., Панышева Е.И., Туниманова И.В., Харченко М.В. Особенности окрашивания мультихромных стекол под действием лазерного излучения // *Физика и химия стекла.* – 1993. – Т. 19. – № 3. – С. 442–448.
20. Киселев С.С., Никоноров Н.В. Создание градиентных волноводов на фото-термо-рефрактивном стекле и измерение их профиля показателя преломления // *Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО.* – 2008. – № 52. – С. 50–55.
21. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ: Учебник. – М.: Химия, 2000. – 3-е изд. – 480 с.

Игнатъев Александр Иванович

– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, нач. лаборатории, ignatiev@oi.ifmo.ru

Никоноров Николай Валентинович

– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой, Nikonogov@oi.ifmo.ru

Сорокина Марина Геннадьевна

– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, студент, ovenka100@mail.ru