

ИОННЫЙ ОБМЕН В НАТРИЕВОСИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

З. Г. Тюрнина, Н. Г. Тюрнина, С. И. Свиридов

Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН),
Санкт-Петербург

Проведение процесса диффузии в электрическом поле широко используется для создания новых материалов с заданными или улучшенными свойствами [Никоноров, Петровский, 1999]. В частности, для упрочнения и окрашивания стекла, для получения особо чистых щелочных металлов, при формировании спаев стекол с металлами и полупроводниками [Ramaswamy, Srivastava, 1988]. Особенно активно диффузия в поле применяется при формировании оптических элементов с закономерным распределением показателя преломления, что не только увеличивает скорость процесса, но и позволяет получить распределение показателя преломления, которое невозможно получить обычным ионным обменом.

Цель настоящей работы – определение закономерностей, устанавливающих связь между диффузионной и электролитической подвижностью катионов, напряженностью электрического поля, временем взаимодействия с кинетикой формирования концентрационного распределения катионов, с целью получения новых неорганических материалов с заданными свойствами.

Исследование было выполнено на стекле состава $20\text{Na}_2\text{O}\cdot 80\text{SiO}_2$ (мол. %). Изотермическая выдержка проводилась в интервале температур 350–500 °С. Время взаимодействия составляло 24, 48 часов, в отсутствие электрического поля и 1–3 часа под действием электрического поля с напряженностью 25–100 В/см.

При проведении свободного ионного обмена, исходное стекло состава $20\text{Na}_2\text{O}\cdot 80\text{SiO}_2$ помещалось в кварцевый тигель, и выдерживалось при заданной температуре 400 °С 48 часов в расплаве нитратов серебра, калия и рубидия.

Данные по распределению интенсивностей характеристического рентгеновского излучения без наложения электрического поля, полученные с помощью рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализатора САМЕВАХ, позволяют получить концентрационное распределение Ag_2O , K_2O и Rb_2O в натриевосиликатном стекле (рис. 1), и рассчитать коэффициент взаимодиффузии по уравнению Больцмана-

Матано $\mathcal{B}(C) = -\frac{1}{2t} \frac{dx}{dC} \int_0^C x dC$ (рис. 2) либо по уравнению Нернста-Планка

$\mathcal{B}_{12}^0 = \frac{D_1^* D_2^*}{D_1^* N_1 + D_2^* N_2} \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_{13}}{\partial \ln N_1} \right]$, где D^* – коэффициент самодиффузии; N – молярная

концентрация; $\left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_{13}}{\partial \ln N_1} \right]$ – термодинамический множитель. На рис. 2 также обозна-

чены значения коэффициентов гетеродиффузии Ag^+ , K^+ и Rb^+ в натриевосиликатном стекле, взятые из литературы.

Эксперименты по электродиффузии проводились следующим образом, к полированных пластинкам исходного стекла толщиной 3 мм приклеивались кварцевые трубки внутренним диаметром 6 мм, заполненные нитратами натрия (катод), калия, рубидия и серебра (анод). Ячейка помещалась в печь, и при достижении заданной температуры на платиновые электроды подавалось стабилизированное напряжение. В процессе изотермической выдержки регистрировалась зависимость силы тока от времени.

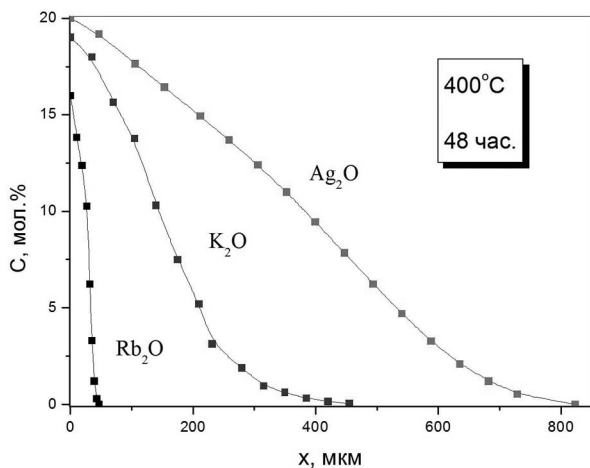


Рис. 1. Концентрационное распределение Ag_2O , K_2O и Rb_2O в натриевосиликатном стекле, без наложения электрического поля.

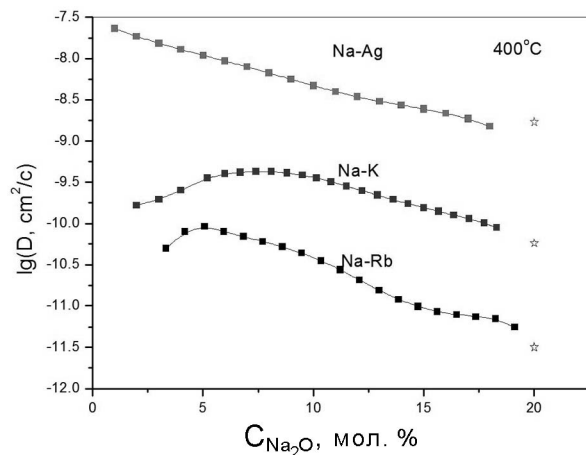


Рис. 2. Зависимость коэффициента взаимодиффузии от концентрации Na_2O .

Распределение концентрации оксидов серебра, калия и рубидия в анодной области образцов стекол (рис. 3), определенное с помощью рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализатора, описывается уравнением:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[\left(1 - \operatorname{erf} \frac{x - \mu Et}{2\sqrt{Dt}} \right) \right].$$

Величина электролитической подвижности μ рассчитывалась по уравнению $\mu = \frac{x^*}{Et}$, где x^* – координата, отвечающая концентрации $\frac{C_0}{2}$ (рис. 4). Значения μ в пределах погрешности эксперимента не зависят от напряженности приложенного электрического поля и времени взаимодействия.

Анализ литературных данных показывает, что коэффициенты гетеродиффузии катионов Ag^+ , K^+ и Rb^+ в натриевосиликатных стеклах в зависимости от состава и температуры различаются на 3 – 4 порядка величины. Коэффициенты взаимной диффузии, характеризующие кинетику формирования диффузионной зоны при взаимодействии стекла $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 80\text{SiO}_2$ с расплавами нитратов серебра, калия и рубидия резко уменьшаются в ряду $\tilde{D}_{\text{NaAg}} > \tilde{D}_{\text{NaK}} > \tilde{D}_{\text{NaRb}}$ (рис. 2).

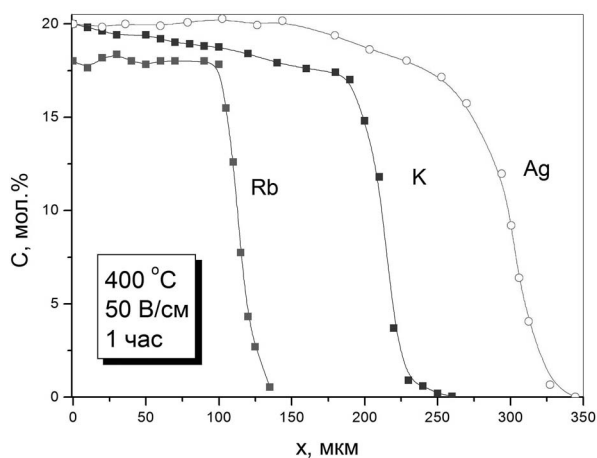


Рис. 3. Концентрационное распределение Ag , K и Rb в натриевосиликатном стекле, под действие электрического поля.

Большинство современных моделей описания диффузии в электрическом поле базируются на фундаментальном уравнении Нернста-Эйнштейна $\mu = D \frac{ze}{fkT}$, которое связывает коэффициент диффузии D и электролитическую подвижность иона. Сопоставление экспериментальных значений $\mu_{\text{экс}}$ с величинами $\mu_{\text{рас}}$, вычисленными из данных определения коэффициентов гетеро- и взаимодиффузии показало их полное несоответствие: $\mu_{\text{экс}} \gg \mu_{\text{рас}}$. Таким образом, совершенно очевидно, что уравнение Нернста-Эйнштейна не пригодно

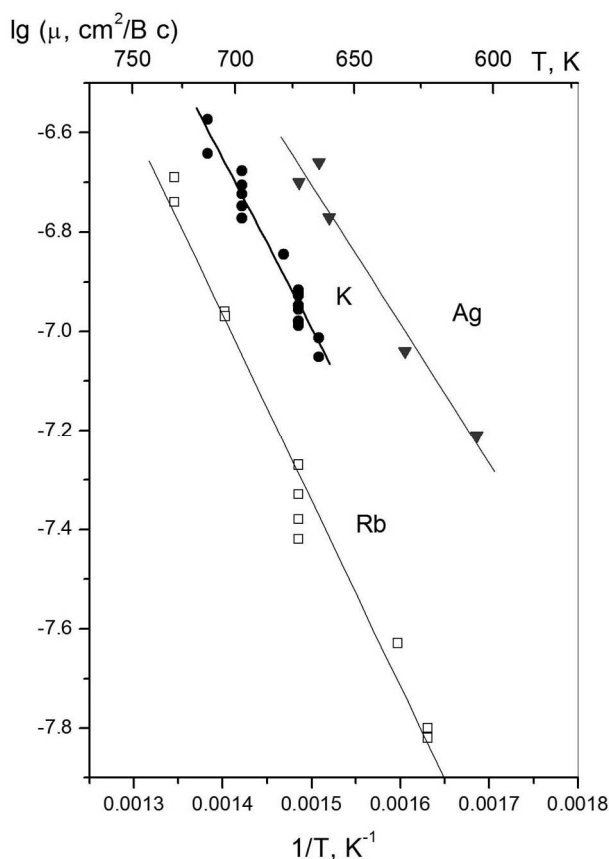


Рис. 4. Температурная зависимость электролитической подвижности различных катионов в стекле $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

для описания процессов диффузии в электрическом поле, приводящих к большим изменениям состава диффузионной зоны.

Сопоставление концентрационных профилей (рис. 1, 2) свидетельствует о том, что присутствие электрического поля резко увеличивает протяженность диффузионной зоны в исследуемых стеклах, и изменяет характер концентрационного распределения.

Заключение. Методом рентгеноспектрального микроанализа определено концентрационное распределение Ag_2O , K_2O и Rb_2O в стекле $20\text{Na}_2\text{O}-80\text{SiO}_2$ после взаимодействия с расплавом AgNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 , в отсутствие и при наложении постоянного электрического поля. Рассчитаны коэффициенты взаимной

диффузии и значения электролитической подвижности. Установлено, что уравнение Нернста-Энштейна, связывающее электролитическую подвижность с коэффициентом взаимодиффузии не пригодно для анализа взаимодействий, приводящих к большим изменениям химического состава.

Литература

- Никоноров Н. В., Петровский Г. Т.* Стекла для ионного обмена в интегральной оптике: Современное состояние и тенденция дальнейшего развития (Обзор) // Физ. и хим. стекла. 1999. Т. 25. № 1. С. 21–69.
- Ramaswamy R. V., Srivastava R.* Ion-exchanged glass waveguides: A Review. // J. Lightwave Technology. 1988. V. 6. № 6. P. 984–1002.