

Brechzahländerung durch Ionenaustausch
in strukturierten Glasbauteilen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt

der Fakultät für Maschinenbau

der Technischen Universität Ilmenau

von

Dipl.-Ing. Stephan Hecht-Mijić

geboren am 23. Dezember 1966 in Wittenberg

Tag der Einreichung: 17.01.2003

Tag der Verteidigung: 05.11.2003

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Dr. oec. D. Hülsenberg, TU Ilmenau

Prof. Dr.-Ing. habil. H. Töpfer, Bürkert GmbH & Co. KG/NL Großröhrsdorf

Hochschuldozent Dr. rer. nat. D. Ehrh, FSU Jena

Vorwort und Danksagung

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von Juli 1999 bis Dezember 2002 am Fachgebiet Glas- und Keramiktechnologie der Technischen Universität Ilmenau.

Aufgabenstellungen innerhalb des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Verbundprojektes „Funktionsintegrierte Konstruktionsgläser“ waren Ausgangspunkt der Forschungen. Für diese Förderung danke ich dem BMBF.

Frau Professor Dr. Dr. Dagmar Hülsenberg, TU Ilmenau, danke ich herzlich für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit. Herrn Dr. Alf Harnisch, TU Ilmenau, gilt mein Dank für seine zuverlässige Unterstützung. Den Mitarbeitern des Fachgebietes Glas- und Keramiktechnologie sowie des Institutes für Werkstofftechnik danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Herrn Professor Dr. Heinz Töpfer, Bürkert GmbH & Co KG, danke ich für die anwendungsorientierten und kritischen Diskussionen.

Besonders danke ich auch Herrn Dr. Günter Völksch, Otto-Schott-Institut der FSU Jena, für die Messung der Diffusionsprofile mit EDX. Herr Dr. Jürgen Daniel, Zentrum für Glas- und Umweltanalytik GmbH, Ilmenau, erhält meinen Dank für die Hilfe bei der Bestimmung des Gangunterschiedes und ebenso Herr Matthias Will, Institut für Angewandte Physik der FSU Jena, für die Unterstützung bei der Brechzahlprofilmessung. Herrn Olaf Mollenhauer, Tetra GmbH, Ilmenau, danke ich für die Bereitstellung der Messanlage zur Charakterisierung der Lichtleiterbauteile.

Herr Professor Dr. Hans Babovsky hat mich bei der mathematischen Modellierung der Diffusionsprofile unterstützt, auch dafür meinen herzlichen Dank. Herrn Dr. Gerhard Heide danke ich für hilfreiche Diskussionen zur Thematik Diffusion.

Ganz besonders bedanke ich mich bei meiner Frau Danijela für die Hilfe während dieser Zeit.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	VIII
Symbol und Abkürzungsverzeichnis	X
1 Ziel	1
1.1 Herleitung der Zielstellung.....	1
1.2 Vorgehensweise.....	2
2 Glasfotostrukturierung	4
2.1 Gläser für die Fotostrukturierung und Technologie.....	4
2.2 Glas FS21.....	5
2.2.1 Einleitung.....	5
2.2.2 Chemische Zusammensetzung.....	6
2.2.3 Glashomogenität, Brechzahl, Dispersion und Dichte.....	7
2.2.4 Aluminium-Koordination.....	12
2.2.5 Nano- und Mikromorphologie.....	13
2.2.6 Bestimmung von $\eta(T)$ im Bereich der beginnenden Glaserweichung.....	16
3 Herstellung von Wellenleitern durch Ionenaustausch	19
3.1 Grundlagen für die Veränderung von Glaseigenschaften durch Ionenaustausch.....	19
3.1.1 Einleitung.....	19
3.1.2 Glaszusammensetzungsbereiche.....	20
3.1.3 Mathematische Grundlagen der Diffusion und des Ionenaustausches.....	22

3.1.4	Anwendungsbeispiele.....	26
3.2	Prozessparameter	27
3.3	Versuchsaufbau und -regime	28
4	Charakterisierung der ionenausgetauschten brechzahlveränderten Schichten	35
4.1	Vorbemerkung	35
4.2	Diffusionsprofile.....	35
4.2.1	Bestimmung der am Ionenaustausch teilnehmenden Ionen	35
4.2.2	Bestimmung der Diffusionsprofile und Berechnung der Diffusionskonstanten.....	39
4.2.2.1.	Messverfahren.....	39
4.2.2.2.	Diffusionsprofile.....	42
4.3	Mechanische Spannungen	55
4.3.1	Einleitung	55
4.3.2	Berechnung des effektiven Molvolumens	56
4.3.3	Nachweis mechanischer Spannungen im ionenausgetauschten Glas.....	57
4.3.4	Qualitative Bestimmung eines Profils der mechanischen Spannung in einer ionenausgetauschten Glasprobe	62
4.4	Brechzahlprofile	65
4.4.1	Einleitung	65
4.4.2	Berechnung der Brechzahl-, Refraktions- und Molvolumenprofile aus den Diffusionsprofilen	65
4.4.3	Messung der Brechzahlprofile.....	71
4.4.3.1.	Messverfahren Refracted-Near-Field	71
4.4.3.2.	Auswertung der Brechzahlprofile.....	73
4.4.3.3.	Diskussion der Prozessparameter	75
4.5	Diskussion des Mechanismus der Brechzahländerung.....	80

5	Lichtleiterbauteile	83
5.1	Gerade Bauteile	83
5.2	U-förmige Bauteile	90
5.3	Lichtteiler-Baugruppen.....	91
6	Zusammenfassung und Vorschlag für weitere Forschung und Anwendung	93
7	Literaturverzeichnis.....	97

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schema des Strukturierungsprozesses, bestehend aus den drei aufeinanderfolgenden Prozessschritten Belichten, Wärmebehandlung und Ätzen	5
Abbildung 2:	Brechzahldispersion des Glases FS21 im Wellenlängenbereich $\lambda = 450$ bis 650 nm.....	8
Abbildung 3:	^{27}Al -NMR-Spektrum des Glases FS21	13
Abbildung 4:	Bruchfläche des Glases FS21 vor dem Strukturierungsprozess gemäß Abbildung 1	14
Abbildung 5:	Bruchfläche des Glases FS21 nach dem Strukturierungsprozess gemäß Abbildung 1	15
Abbildung 6:	DSC-Kurve des verwendeten Glases FS21	16
Abbildung 7:	Viskositäts-Temperatur-Kurve des Glases FS21 im Bereich um T_g	17
Abbildung 8:	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Salzschnmelzenbehandlung von Glasproben.....	29
Abbildung 9:	Auseinandergestellte Bestandteile des Versuchsaufbaus.....	29
Abbildung 10:	Temperaturplateaus beim Schmelzen und Erstarren von 100% NaNO_3	31
Abbildung 11:	Beispiel einer typischen Temperatur-Zeit-Kurve für einen Ionenaustauschversuch.....	31
Abbildung 12:	Beispiel eines Glasstegquerschnittes mit Linien 1 bis 8, entlang derer per EDX Diffusionsprofile gemessen wurden.	43
Abbildung 13:	Konzentrationsprofile der Oxide Na_2O , K_2O , Li_2O einer bei $TS = 360$ °C, $DS = 210$ min ionenausgetauschten Probe.....	44
Abbildung 14:	Na^+ -Diffusionsprofile, dargestellt als Na_2O -Konzentrationsprofile	45
Abbildung 15:	Beispiel des mit den Ionenaustauschparametern $TS = 360$ °C und $DS = 210$ min hergestellten Na_2O -Konzentrationsprofils und der daran angepassten Fehlerfunktion (13).	46
Abbildung 16:	Dekadischer Logarithmus der Natrium-Diffusionskoeffizienten $\lg \tilde{D}_{\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Li}^+}$ über dem Reziprokwert der Ionenaustauschtemperatur $1/T$	47
Abbildung 17:	K^+ -Diffusionsprofile, dargestellt als K_2O -Konzentrationsprofile	48

Abbildung 18:	Schematische Darstellung eines K_2O -Profils.....	49
Abbildung 19:	Prinzipielle Darstellung der Möglichkeit, ein K_2O -Konzentrationsprofil durch zwei aneinandergereihte Fehlerfunktionen zu modellieren.	51
Abbildung 20:	Kenngrößen d_1 und d_2 der K_2O -Diffusionsprofile über $1000 \cdot \frac{1}{T}$	52
Abbildung 21:	Na_2O -Konzentrationsprofile nach Ionenaustausch bei $DS = 210$, 300 und 390 min sowie $TS = 360$ °C	53
Abbildung 22:	Quadrat der Diffusionsprofilliefen bei variierter Ionenaustauschdauer	54
Abbildung 23:	K_2O -Profile bei $TS = 360$ °C in Abhängigkeit von DS	54
Abbildung 24:	Berechnete $V_{M,eff}$ - Profile. $DS = 210$ min, $TS = 320$ bis 400 °C.	57
Abbildung 25:	Ansicht des Versuchsaufbaus für die Durchführung lokalen Ionenaustauschs zwischen Salzschnmelze und Glas.....	58
Abbildung 26:	Draufsicht auf die lokal ionenausgetauschte und zwischen Polarisator und Analysator befindliche Glasscheibe.....	58
Abbildung 27:	Schematische Draufsicht des in Abbildung 25 gezeigten Versuchsaufbaus mit der Lage der Profilmesslinien.....	59
Abbildung 28:	Profillinie \overline{FH}_{oben} auf der Oberseite der Glasscheibe und Profillinie \overline{FH}_{unten} auf der Unterseite der Glasscheibe.....	60
Abbildung 29:	Versuch die Profillinie \overline{FH}_{oben} und die an einer horizontalen Linie gespiegelte Profillinie \overline{FH}_{unten} in Deckung zu bringen.	61
Abbildung 30:	Beispiel der stufenförmigen Profilerhöhung am Übergang vom Bereich ohne Ionenaustausch zum Bereich mit Ionenaustausch	62
Abbildung 31:	Schematische Darstellung einer für die qualitative Bestimmung des Gangunterschiedprofils präparierten Probe.....	63
Abbildung 32:	Gangunterschiedprofil einer bei $TS = 360$ °C und $DS = 210$ min ionenausgetauschten Probe.	63
Abbildung 33:	Draufsicht auf eine bei $TS = 400$ °C und $DS = 210$ min ionenausgetauschte und entsprechend Abbildung 31 präparierte Glasprobe.	64
Abbildung 34:	Berechnete Refraktion pro Mol Sauerstoff R_O	69
Abbildung 35:	Berechnetes Volumen pro Mol Sauerstoff V_O	70
Abbildung 36:	Berechnete Profile der Brechzahl n_D	71

Abbildung 37:	Schema der RNF-Messmethode nach /Kar91/.....	71
Abbildung 38:	Brechzahlverlauf über Referenzglas C, Immersionsflüssigkeit B und ionenausgetauschter Glasprobe A.....	73
Abbildung 39:	Charakteristische Werte eines Brechzahlprofils	74
Abbildung 40:	Brechzahlprofile n ($\lambda=635$ nm) über dem Abstand von der Probenoberfläche x	74
Abbildung 41:	Brechzahlreduzierung Δn in Abhängigkeit von TS, DS = 210 min.....	75
Abbildung 42:	Diffusionsprofilliefen d_D als Funktion der Ionenaustauschtemperatur TS und der Ionenaustauschdauer DS	76
Abbildung 43:	Natürlicher Logarithmus des Quadrats der Brechzahlprofilliefe d_n über dem Reziprokwert der Temperatur	77
Abbildung 44:	Quadrat der Brechzahlprofilliefe d_n^2 über der Ionenaustauschdauer	78
Abbildung 45:	Mittels RNF-Methode gemessenes und mittels Berechnungsmethode nach Huggins aus dem Diffusionsprofil berechnetes Brechzahlprofil.....	79
Abbildung 46:	Differenz zwischen mit RNF-Methode gemessenem und aus dem Diffusionsprofil mit korrigierten x -Koordinaten-Werten berechnetem Brechzahlprofil	80
Abbildung 47:	Glasbauteil, bestehend aus geradlinigen Stegen, die in einem Rahmen gehalten sind	84
Abbildung 48:	Querschnitte der Glasstege mit kleinster und größter Querschnittsfläche, schematische Darstellung des Querschnitts eines Glassteges	84
Abbildung 49:	Schema des Aufbaus zur Messung der Lichtintensitätsverteilung über der Querschnittsfläche geradliniger Glasstege.....	85
Abbildung 50:	Lichtintensitätsverteilungen am Lichtaustritt von geraden Glasstegen	86
Abbildung 51:	Maximale Lichtintensität LI_{\max} ($x, y = 0$ μm) bei verschiedenen Stegbreiten sowie Ionenaustauschtemperaturen	87
Abbildung 52:	Verformung von Lichtleiterglasstrukturen, insbesondere bei einer Strukturbreite von 220 μm nach Ionenaustausch.....	88
Abbildung 53:	Relative maximale Lichtintensität $LI_{\max, \text{rel}}$ ($x, y = 0$ μm) bei verschiedenen Stegbreiten sowie Ionenaustauschparametern.....	89
Abbildung 54:	U-förmiger Glassteg zum Test auf Lichtleitung	90

Abbildung 55:	Sensorsignal des Lichtempfängers über dem Querschnitt des U-förmigen Glassteges	91
Abbildung 56:	Y-förmige Lichtteiler, in einem Rahmen gehalten.....	92
Abbildung 57:	Lichtintensitätsverteilung über x- und y-Koordinate am Ausgang eines Y-förmigen Lichtteilers	92
Abbildung 58:	Lichtteilerstruktur mit einseitig dünnem Glassteg zur Kombination der Lichtleiter- mit einer Federfunktion.....	95

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Chemische Analyse des für die Herstellung der Lichtwellenleiter-Strukturen verwendeten Glases FS21	6
Tabelle 2:	Chemische Analyse aus Tabelle 1, umgerechnet in Mol%.....	7
Tabelle 3:	Statistische Kennwerte aus der Brechzahlmessung an FS21	8
Tabelle 4:	Brechzahlmesswerte bei verschiedenen Wellenlängen.....	9
Tabelle 5:	Für die Berechnung der Abbeschen Zahl verwendete Messwerte und Schätzwert für n bei $\lambda = 656 \text{ nm}$	9
Tabelle 6:	Charakteristische Werte für FS21/Industrie auf der Basis von Messungen und physikalischen Berechnungsansätzen	12
Tabelle 7:	Charakteristische Punkte der Viskositäts-Temperaturkurve im Bereich um T_g	17
Tabelle 8:	Messergebnisse aus der Kalibrierung der Temperaturmesseinrichtung.....	30
Tabelle 9:	Visuelle Beurteilung von Glasproben aus Versuchen von Christ /Chr99/.....	33
Tabelle 10:	Bezeichnung der Proben für die chemischen Analysen vor und nach dem Ionenaustausch.....	36
Tabelle 11:	Ergebnisse der chemischen Analysen an Proben entsprechend Tabelle 10.....	37
Tabelle 12:	Relevante Nachweisgrenzen und Messverfahren für die chemische Analyse an Salz und Glas	37
Tabelle 13:	Chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Messfläche.	40
Tabelle 14:	Zu erwartende Messfehler bei der quantitativen EDX-Messung von Oxiden.....	42
Tabelle 15:	Messgenauigkeit der kalibrierten EDX-Messung im Vergleich mit der chemischen Analyse.....	42
Tabelle 16:	Interdiffusionskoeffizienten $\tilde{D}_{Na^+ \leftrightarrow Li^+}$ in Abhängigkeit von der Ionenaustauschtemperatur TS	46
Tabelle 17:	Materialkonstante D_0 und Aktivierungsenergie Q	48
Tabelle 18:	Charakteristische Werte der Kaliumdiffusionsprofile.....	50

Tabelle 19:	Vergleich von Differenzen Δn zwischen berechneten und gemessenen Brechzahlen nach Huggins und Sun sowie Appen	66
Tabelle 20:	Auf Grundlage von Messdaten einerseits und nach der Methode von Huggins und Sun andererseits berechnete Werte für n_D , V_O und R_O für Glas FS21	67
Tabelle 21:	„Feldstärke nach Dietzel“ der Alkaliionen	81

Symbol und Abkürzungsverzeichnis

lateinische Symbole und Abkürzungen:

Symbol	Bezeichnung	Einheit
a	thermodynamische Aktivität	ohne Einheit (oE)
A	Argument der Fehlerfunktion	oE
$b_{\text{reduziert}}$	x-Koordinaten-Bereich der K_2O -Konzentrations-Reduzierung; ($x = 0$ bis d_1)	μm
$b_{\text{erhöht}}$	x-Koordinaten-Bereich der K_2O -Konzentrations-Erhöhung; ($b_{\text{erhöht}} = d_2 - d_1$)	μm
BZP	Brechzahlprofil	oE
$c_i, c_{i,0}$	Konzentration der Ionenart i, ~ zum Zeitpunkt $t = 0$ min	$\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$
c_{cA}	Konzentration laut chemischer Analyse	Ma%
\bar{c}	Mittelwert aus 15 EDX-Messwerten entlang einer Strecke von 75 μm Länge (gemessen an nicht ionenausgetauschtem Glas)	Ma%
\bar{c}	Mittelwert aus \bar{c} , Auswertung von 5 unabhängigen Strecken von je 75 μm Länge	Ma%
c_{R_2O}	Alkalioxidkonzentration (R = Na, K)	Ma%
$c_{R_2O, cA}$	Alkalioxidkonzentration laut chemischer Analyse (R = Na, K)	Ma%
$c_{Na_2O}(x, t)$	Na_2O -Konzentrationsprofil	Ma%
$c_{Na_2O, OF}$	angenommene Na_2O -Konzentration an der Glasoberfläche ($x = 0 \mu\text{m}$)	Ma%
$c_{K_2O, \text{max/min}}$	maximale / minimale K_2O -Konzentration	Ma%
c_{HF}	Flusssäurekonzentration	%
d_{D, Na_2O}	Diffusionstiefe der Na_2O -Profile	μm

d_1	Probentiefe, bei der die K_2O -Konzentrations-Reduzierung in die -Erhöhung übergeht	μm
d_2	x-Koordinate, an der die K_2O -Anteil-Erhöhung beginnt	μm
d_{max}	zu $c_{K_2O, \text{max}}$ zugehörige x-Koordinate	μm
d_n	Tiefe des Brechzahlprofils	μm
\tilde{D}	Interdiffusionskoeffizient	$\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
$\tilde{D}_{Na^+ \leftrightarrow Li^+}$	Interdiffusionskoeffizient für den Ionenaustausch Na^+ Schmelze gegen Li^+ Glas	$\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
D_0	materialspezifische Konstante	$\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
D_i	Selbstdiffusionskoeffizient der Ionenart i	$\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
$D_{i, \text{aus}}$	Diffusionskoeffizient zur Beschreibung der Diffusionsgeschwindigkeit einer Ionenart i beim Übergang Glas/Salzschmelze	$\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
$D_{i, \text{vol}}$	Diffusionskoeffizient zur Beschreibung der Diffusionsgeschwindigkeit einer Ionenart i aus dem Volumen in Richtung Oberfläche	$\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
DS	Dauer der Salzschnmelzenbehandlung, "Prozessdauer"	min
E	Gradient des elektrischen Potentials	$\frac{J}{\text{m} \cdot \text{A} \cdot \text{s}}$
E_B	Energiedichte der Belichtung	$\frac{J}{\text{cm}^2}$
F	Faraday-Konstante	$9,6484 \cdot 10^4 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{mol}}$
FIS	fotostukturierbares ionensensitives Glas	oE
FS21	fotostukturierbares Glas	oE
i	Index für die Ionenspezies Na^+ , K^+ , Li^+	oE
J	Ionenstrom pro Einheitsfläche und Zeit	$\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$

$J_{A, B}$	Ionenstrom der Ionenart A bzw. B	$\frac{mol}{cm^2 \cdot s}$
k	Boltzmannkonstante	$1,381 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$
LI_{max}	Maximale Lichtintensität einer -verteilung (Def: x, y = 0)	Sensorwert
$LI_{max, ni}$	Maximale Lichtintensität an einem nicht-ionenausgetauschten Glassteg	Sensorwert
$LI_{max, rel}$	Verhältnis $\frac{LI_{max}}{LI_{max, ni}}$	oE
M	Molmasse	$\frac{g}{mol}$
M_{FS21}	Molmasse des Glases FS21	$\frac{g}{mol}$
MF	$MF = \frac{\Delta}{c_{cA}} \cdot 100 \%$; relative Abweichung zwischen chemischer Analyse und EDX-Messung	%
n, Δn	Brechzahl, Brechzahldifferenz bzw. -reduzierung	oE
$n_{C, D, F}$	Brechzahl bei bestimmten Wellenlängen; C, D, F: 656, 589, 488 nm	oE
n_{FS21}	Brechzahl des Glases FS21 bei der Wellenlänge der RNF-Messmethode, $\lambda = 635$ nm	oE
n_{OF}	Brechzahl an der Glasoberfläche ($\lambda = 635$ nm)	oE
N_i	Anteil der Ionenart i an der Summe zweier Austauschionen A und B	oE
$Na^+_{Salz/Glas}$	aus dem Salz/Glas stammende Na^+ -Ionen,	oE
$Na^+_{Salz} \leftrightarrow Li^+_{Glas}$	Beispiel, Ionenaustausch von Na^+ aus dem Salz gegen Li^+ aus dem Glas	oE
PA	Probenanzahl und -anordnung	oE
Q	Aktivierungsenergie	J

R	spezifische Refraktion	$\frac{cm^3}{g}$
R _c	$R = c_{\max} - c_{\min}$; c _{max} , c _{min} : Maximal- bzw. Minimal-Wert der \bar{c}	Ma%
R _G	Gaskonstante	8314,3 $\frac{J}{K \cdot kmol}$
R _M	Molrefraktion	$\frac{cm^3}{mol}$
R _O	Refraktion pro ein Mol Sauerstoff	$\frac{cm^3}{mol}$
R _i	Ionenrefraktion (i = Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺)	$\frac{cm^3}{mol}$
RE _{eff}	effektive Raumerfüllung; $RE_{eff} = \frac{V_{M,eff}}{V_M}$	oE
SZ	Salzzusammensetzung	Ma%
t	Zeit	s, min
t _Ä	Ätzdauer	min
t _B	Belichtungsdauer	min
t _{g,max}	Haltezeit bei Maximaltemperatur	min
T	Temperatur	K
T _g	Transformationstemperatur des Glases	°C, K
T _O	Oberer Kühlpunkt des Glases	°C, K
T _U	Unterer Kühlpunkt des Glases	°C, K
TS	Temperatur der Salzschnmelze, "Prozesstemperatur"	°C
u	Beweglichkeit	$\frac{mol \cdot s}{kg}$
v	Geschwindigkeit	$\frac{m}{s}$
V _M	Molvolumen	$\frac{cm^3}{mol}$

$V_{M, \text{eff}}$	effektives Molvolumen: Summe der als Kugeln aufgefassten Volumina der Ionen eines Mols des Glases	$\frac{cm^3}{mol}$
V_O	Volumen pro ein Mol Sauerstoff	$\frac{cm^3}{mol}$
x	Koordinate, senkrecht von der Probenoberfläche ($x = 0$) ins -volumen	μm
Z	Ionenwertigkeit	oE
$\frac{z}{a^2}$	„Feldstärke nach Dietzel“	oE

griechische Symbole:

Symbol	Bezeichnung	Einheit
α_{BSG}	Thermische Dehnung von Borosilikatglas	K^{-1}
α_{Si}	Thermische Dehnung von Silizium	K^{-1}
Δ	$\Delta = \left \bar{c} - c_{cA} \right $	Ma%
η	Viskosität	dPa·s
$\vartheta, \vartheta_{\max}$	Temperatur, Maximaltemperatur	$^{\circ}C$
λ	Wellenlänge	nm
μ	chemisches Potential	J
ν	Abbesche Zahl	oE
ρ	Dichte	$\frac{g}{cm^3}$

1 Ziel

1.1 Herleitung der Zielstellung

Baugruppen der Mikrosystemtechnik sind, im Vergleich zu makroskopischen Systemen, aus weniger Teilen und einer geringeren Zahl verschiedener Werkstoffe zusammengesetzt.

Der dominierende Werkstoff für die Mikrosystemtechnik ist Silizium. Eine Ursache dafür kann darin gesehen werden, dass Silizium Eigenschaften hat, die sowohl die Integration elektrischer/elektronischer Funktionen als auch die Nutzung als mechanische Baugruppen erlauben. Dazu kommt, dass es möglich ist, Silizium-Halbzeuge herzustellen, die sich durch eine definierte Struktur (Si-Kristallgitter), Zusammensetzung (möglichst nahe 100% Si) und Homogenität (Einkristall) auszeichnen. Schließlich besitzt Silizium durch die Entwicklung der Mikroelektronik einen immensen Technologievorsprung gegenüber anderen Materialien.

Silizium scheidet allerdings wegen seiner Nicht-Transparenz im sichtbaren Bereich des Spektrums für ein vielversprechendes Teilgebiet der Mikrosystemtechnik, die Mikrooptik, aus. Weiterhin entfällt es daher auch für Anwendungen, bei denen mikrooptische mit mikromechanischen Bauteilen kombiniert werden.

Im Gegensatz zu Silizium ist die bedeutendste Eigenschaft von Glas seine Transparenz im sichtbaren Bereich des Lichtes. Daher werden in der Mikrooptik vor allem Gläser eingesetzt. Allerdings kann Glas dafür bisher lediglich in kompakten Geometrien (Scheiben, Stäbe oder Fasern) verwendet werden.

Auf anderen Gebieten der Mikrosystemtechnik werden Gläser in großflächiger Form eingesetzt:

- als Maskenträger (mask blanks) in der Fotolithografie (Kieselglas),
- als Wafer zum Bonden mit Silizium
 - Borosilikatglas (BSG), z.B. „Borofloat 33“,
 - $\alpha_{\text{BSG}} = 3,25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($\vartheta = 20 \text{ bis } 300 \text{ °C}$ /Sch01/)
 - $\alpha_{\text{Si}} = 3,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($\vartheta = 20 \text{ bis } 420 \text{ °C}$ /Str97/)
- als Substrate in der Dünnschichttechnik (alkaliarme Gläser, Kieselglas).

Es klafft also eine Lücke zwischen geometrisch komplex mikrostrukturierten Bauteilen auf Siliziumbasis für die Mikrosystemtechnik ohne Mikrooptikanwendungen einerseits und kompakten Glasgeometrien mit integrierter Mikrooptik andererseits. Ziel der Promotionsschrift ist es, diese Lücke zu füllen.

Die Brechzahländerung in Glas durch Ionenaustausch beschränkt sich bisher auf nicht mikrostrukturierte Gläser und die Herstellung von lichtleitenden Pfaden, Verteilern sowie kleinen Linsen (Graded Index – Linsen (GRIN)) /Feu01/ auf dem Gebiet der Mikrooptik sowie von lichtleitenden Glasstäben mit rundem Querschnitt z.B. für den Einsatz in Endoskopen (als Alternative zu flexiblen Faserbündeln) /Sch02_1/. Innerhalb anderer Arbeiten wurden speziell für die Brechzahlprofilerzeugung durch Ionenaustausch Glaszusammensetzungen entwickelt /Pop88/.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb Möglichkeiten untersucht, in Bauteilen aus einem speziellen, geometrisch mikrostrukturierbaren Glas, dem Glas FS21, auf dem Wege der Brechzahlveränderung Lichtleiter herzustellen.

Bisher gibt es lediglich sehr einfache die Transmission des Glases FS21 ausnutzende Anwendungen. Feindt beschreibt Möglichkeiten der Prozess- bzw. Objektbeobachtung unter Ausnutzung der Glatransparenz (Sauggreifer und Fluidsysteme) /Fei99/. Es ist keine darüber hinaus gehende Erforschung des Anwendungspotenzials der optischen Eigenschaften von FS21 bekannt. Insbesondere die Kombination von komplexer Bauteilgeometrie mit integrierter Lichtleitung fehlt bis heute.

1.2 Vorgehensweise

Bereits in einem frühen Stadium der Voruntersuchungen wurde das Prinzip der Brechzahlveränderung durch Ionenaustausch zwischen Salzschnmelze und Glas aus Gründen der niedrigen Prozesskosten /Nik99/ favorisiert.

Zunächst war die Eignung des Glases FS21 für die Brechzahländerung durch Ionenaustausch nachzuweisen. Aus einer Vielzahl von Salzschnmelzen wurden in Voruntersuchungen zwei ausgewählt, von denen die eine (100% KNO_3) eine Brechzahlerhöhung und die andere (100% NaNO_3) eine Brechzahlreduzierung beim Ionenaustausch mit dem Glas bewirkt.

Die Anwendung eines den Ionenaustausch beschleunigenden elektrischen Feldes bewirkte stets eine Braunfärbung des Glases und wurde daher nicht fortgesetzt.

Die Lichtleitungsintegration in FS21 durch Brechzahlerhöhung führte zur Herstellung einmodiger vergrabener Lichtwellenleiter /Hec02_1/. Die Untersuchungen zur Lichtleiterherstellung durch Brechzahlerhöhung wurden jedoch nach grundlegenden Arbeiten und dem Funktionsnachweis beendet, um die Forschungen auf die Lichtleiterherstellung in mikrostrukturierten Glasbauteilen durch Brechzahlreduzierung konzentrieren zu können.

Die Methode der Lichtleitungsintegration in fotostrukturierbares Glas durch Brechzahlreduzierung /Hec02_2/ basiert auf der Idee, zunächst ein Bauteil mit einer sinnvoll angepassten Geometrie aus strukturierbarem Glas herzustellen und anschließend in einem Ionenaustauschprozess die Brechzahl in allen oberflächennahen Bereichen zu reduzieren. Damit entsteht ein Kern mit höherer (ursprünglicher) und ein Mantel mit geringerer Brechzahl. Für das Ein- und Auskoppeln von Licht ist schließlich eine Lichteintritts- und eine -austrittsfläche zu polieren.

Bisherige Arbeiten zur Brechzahländerung durch Ionenaustausch untersuchen entweder die Änderung der chemischen Zusammensetzung ohne in ausreichendem Maße die Entstehung mechanischer Spannungen zu berücksichtigen oder erklären die Brechzahländerung durch mechanische Spannungen, gehen jedoch zu wenig auf die Zusammensetzungsänderung ein.

Hier wird versucht, die Brechzahländerung durch zwei sich überlagernde Vorgänge zu erklären:

- die Änderung des Molvolumens und
- die Entstehung mechanischer Spannungen.

Zu Beginn der Arbeiten musste das Glas bezüglich relevanter Eigenschaften charakterisiert werden, Abschnitt 2.2 . Sodann wurden Prozessparameter für den Ionenaustausch definiert und für diese sinnvolle Wertebereiche gefunden, Abschnitt 3.2 und 3.3 .

Diffusionsprofile wurden gemessen und in gezielten Versuchen mechanische Spannungen nachgewiesen. Diese Einflüsse werden in Abschnitt 4.2 und 4.3 untersucht. Brechzahl, Refraktion und Volumen werden entlang der Diffusionsprofile aus der Zusammensetzung berechnet und mit Messungen verglichen. Auf dieser Basis erfolgt eine Interpretation des Mechanismus der Brechzahländerung, Abschnitt 4.4 . Schließlich bieten Untersuchungen an speziellen Lichtleitergeometrien die Grundlage für weitergehende Anwendungsforschungen, Abschnitt 5.

2 Glasfotostrukturierung

2.1 Gläser für die Fotostrukturierung und Technologie

Gläser, aus denen in einem die nacheinander folgenden Prozessschritte Belichtung, Wärmebehandlung und Ätzen umfassenden Prozess Bauteile komplexer Geometrien hergestellt werden können, heißen fotostrukturierbare Gläser. Lediglich der eine Prozessschritt Belichtung („Foto-“) hält willkürlich für die genauere Benennung der komplexen Technologie („-strukturierung“) her.

Die Zusammensetzungen der geeigneten Gläser müssen einer notwendigen und einer hinreichenden Bedingung genügen, damit die Gläser fotostrukturierbar sind.

Die notwendige Bedingung ist, dass die Gläser fotosensibel sind. Das heißt, dass sich z.B. nach einer Belichtung mit UV-Strahlung mit anschließender Temperung Metallkolloide bilden.

Die hinreichende Bedingung für „fotostrukturierbar“ ist, dass in diesem Glas während der Temperung die Kristallphase Lithiummetasilikat auf den als Keimen fungierenden Metallkolloiden aufwachsen muss.

Diese Bedingungen werden von Gläsern eines bestimmten Zusammensetzungsbereiches im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ erfüllt, wenn weiterhin geringe Anteile Na_2O und K_2O sowie kleinste Anteile an Ag_2O , Ce_2O_3 , Sb_2O_3 und SnO im Glas vorliegen. Diese Oxide bilden ein kompliziertes System von Redoxgleichgewichten.

Aktuell wird fotostrukturierbares Glas weltweit von zwei Firmen vertrieben: Foturan der Fa. Schott und PEG3 der Fa. Hoya. Forschung an den Glaszusammensetzungen, dem Strukturierungsprozess und Anwendungen wird seit 1988 an der TU Ilmenau betrieben. Konkrete Glaszusammensetzungen sind inzwischen in einer Reihe von wissenschaftlichen Arbeiten veröffentlicht, u.a. /Bru90/ und /Hül94/. Einen kommentierten Überblick der Forschungsergebnisse zu fotosensiblen und fotostrukturierbaren Gläsern von Beginn der 40er Jahre bis 1994 enthält /Hec94/. Neuere Glasentwicklungen sind fotostrukturierbare Gläser mit an Nickel und Silizium angenäherten Wärmedehnungskoeffizienten, /Ehr99/, und fotostrukturierbares ionensensitives Glas FIS, /Hec02_3/.

Eine schematische Darstellung des Fotostrukturierungsprozesses zeigt Abbildung 1. Darüber hinaus gibt es spezielle Weiterentwicklungen zur Herstellung von Strukturen bestimmter Tiefen und zu Fügetechnologien, /Har98/.

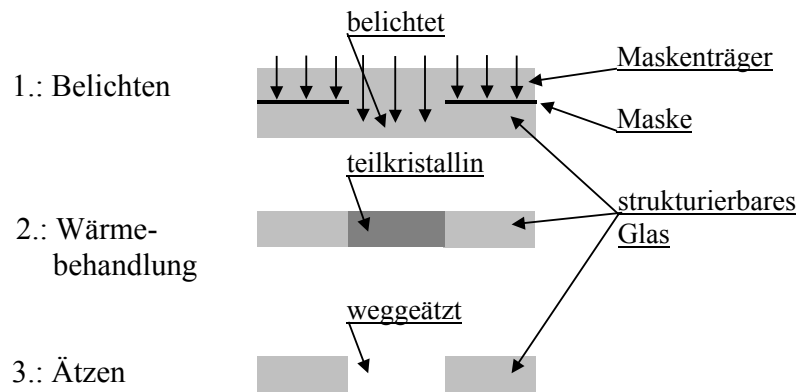


Abbildung 1: Schema des Strukturierungsprozesses, bestehend aus den drei aufeinanderfolgenden Prozessschritten Belichten (B), Wärmebehandlung (W) und Ätzen (Ä).

Typische Parameter für die Prozessschritte sind: B: $\lambda = 310 \text{ nm}$, $E_B = 6 \text{ J/cm}^2$, $t_B = 15 \text{ min}$, das einfallende UV-Licht ist durch Pfeile angedeutet. Maskenträger: Kieselglas, Maske: Chrombeschichtung auf Kieselglas; W: $\vartheta_{\text{max}} = 570 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\vartheta_{\text{max}}} = 60 \text{ min}$; Ä: $c_{\text{HF}} = 10\%$, $t_{\text{Ä}} = 15 - 30 \text{ min}$, /Har98/.

Die am Fachgebiet Glas- und Keramiktechnologie der TU Ilmenau vorliegenden umfangreichen Erfahrungen zum fotostrukturierbaren Glas FS21 gaben den Ausschlag, die Untersuchungen zur Brechzahlveränderung durch Ionenaustausch mit diesem Glas durchzuführen.

2.2 Glas FS21

2.2.1 Einleitung

Die Untersuchungen zur Herstellung von Lichtwellenleitern aus fotostrukturierbarem Glas wurden an Glas aus einem halb industriellen Versuch durchgeführt. Die Schmelze erfolgte mit einer kontinuierlich arbeitenden Anlage. Alle vier Stunden wurde ein Versuchsparameter geändert. Innerhalb dieser vier Stunden waren alle Prozessparameter konstant und dokumentiert. Einem solchen Zeitraum entstammen sämtliche Glasscheiben. Sie hatten einen Durchmesser von 75 mm. Nach dem Durchlaufen der Kühlbahn sowie

beidseitigem Schleifen und Polieren standen diese als 1 mm dicke Wafer zur Verfügung. Nach dem in /Sch94_1/ bereits ausführlich beschriebenen und in Abschnitt 2.1 kurz dargestellten Strukturierungsprozess wurden für den Ionenaustausch verschiedenste Glasbauteilgeometrien hergestellt.

Die Charakterisierung des Glases FS21 ist für das Verständnis der Vorgänge beim späteren Ionenaustausch erforderlich. Dazu wurde eine Reihe von Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse im Folgenden gezeigt werden.

2.2.2 Chemische Zusammensetzung

Zunächst muss die chemische Zusammensetzung des Glases FS21 bekannt sein, um ein geeignetes Salz für den Ionenaustausch auswählen zu können.

Die chemische Zusammensetzung des Glases FS21 wurde bei der Fa. Zentrum für Glas- und Umweltanalytik GmbH in Ilmenau bestimmt. Die Ergebnisse enthält Tabelle 1. Die Mengenanteile der Oxide wurden, bis auf Li_2O , per Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ermittelt. Die Bestimmung des Li_2O -Anteils geschah photometrisch. Zur besseren Beurteilung der Mengenanteile der Oxide ist in Tabelle 2 die chemische Analyse in Molprozent und auf 100 Mol% umgerechnet.

Tabelle 1: Chemische Analyse des für die Herstellung der Lichtwellenleiter-Strukturen verwendeten Glases FS21 /ZGU01/

Oxid	Ma%	1- σ -Bereich	Oxid	Ma%	1- σ -Bereich
SiO_2	72,6	$\pm 0,05$	Sb_2O_3	0,35	$\pm 0,02$
Al_2O_3	7,1	$\pm 0,02$	Ag_2O	0,09	$\pm 0,01$
Li_2O	12,8	$\pm 0,15$	SnO	0,07	$\pm 0,01$
Na_2O	2,62	$\pm 0,05$	CeO_2	0,02	$\pm 0,005$
K_2O	4,2	$\pm 0,01$			
Summe:	99,85				

Tabelle 2: Chemische Analyse aus Tabelle 1, umgerechnet in Mol%

Oxid	Mol%	Oxid	Mol%
SiO ₂	67,30	Sb ₂ O ₃	0,07
Al ₂ O ₃	3,88	Ag ₂ O	0,02
Li ₂ O	23,86	SnO	0,03
Na ₂ O	2,35	CeO ₂	0,006
K ₂ O	2,48		

Den größten Alkalioxidanteil im Glas bildet Li₂O. Findakly berichtet von Brechzahlreduzierung infolge eines Austausches $\text{Na}^+_{\text{Salz}} \leftrightarrow \text{Li}^+_{\text{Glas}}$ bzw. –erhöhung im Falle von $\text{Li}^+_{\text{Salz}} \leftrightarrow \text{Na}^+_{\text{Glas}}$ /Fin85/. Daher liegt es nahe, ein Natriumsalz für den Austausch zu wählen.

In geringem Maße könnte eventuell auch mit einem Austausch $\text{Na}^+_{\text{Salz}} \leftrightarrow \text{K}^+_{\text{Glas}}$ gerechnet werden. De Bernardi /DeB88/ beschreibt Brechzahlerhöhung im Falle des Austausches $\text{K}^+_{\text{Salz}} \leftrightarrow \text{Na}^+_{\text{Glas}}$. Somit könnte $\text{Na}^+_{\text{Salz}} \leftrightarrow \text{K}^+_{\text{Glas}}$ einen weiteren Beitrag zur Brechzahlreduzierung ergeben.

Die eventuelle Teilnahme der weiteren Kationen am Ionenaustausch gegen $\text{Na}^+_{\text{Salz}}$ musste geprüft werden. Es konnte jedoch angenommen werden, dass die Oxide Sb₂O₃, Ag₂O, SnO und CeO₂ wegen ihrer geringen Mengenanteile nur eine untergeordnete Rolle beim Ionenaustausch bzw. der Brechzahländerung spielen.

2.2.3 Glashomogenität, Brechzahl, Dispersion und Dichte

Ein definierter Ionenaustausch erfordert eine höchst mögliche Glashomogenität. Die Brechzahl eignet sich zur Beschreibung der Glashomogenität, da sie empfindlich auf Zusammensetzungsänderungen reagiert und bei standardisierten Wellenlängen einfach messbar ist. Nach Hinz kann ein Glas als homogen gelten, wenn sich die Brechzahlen einzelner Glaspartikel um nicht mehr als $\pm 0,002$ unterscheiden /Hin71_2/. Für kommerzielle optische Gläser wird ein Bereich zwischen Maximal- und Minimalwert (Range) der Brechzahl von 0,001 garantiert /Sch02_2/.

Die Brechzahl des Glases FS21 wurde bei der Wellenlänge $\lambda = 589,3 \text{ nm}$ mit einem Abbe-Refraktometer vom Typ 3T der Fa. Atago bestimmt. Die aus der Messung von zwanzig Proben resultierenden statistischen Kennwerte enthält Tabelle 3.

Tabelle 3: Statistische Kennwerte aus der Brechzahlmessung an FS21
 $\lambda = 589,3 \text{ nm}$, 20 Proben.

Mittelwert	1,5215
Standardabweichung ¹⁾	0,00027
Range	0,001

¹⁾: als Schätzung der Standardabweichung aus einer Stichprobe ermittelt

Der Range erfüllt die auch für kommerziell vertriebene Gläser geltende Angabe Range = 0,001. Die Brechzahl des Glases kann somit bis auf die dritte Nachkommastelle genau angegeben werden, und das Glas darf als homogen eingeschätzt werden.

Die Brechzahl nimmt mit zunehmender Wellenlänge ab (Dispersion). Abbildung 2 und Tabelle 4 enthalten die entsprechenden Messwerte des Glases FS21 im Wellenlängenbereich $\lambda = 457 \text{ bis } 635 \text{ nm}$.

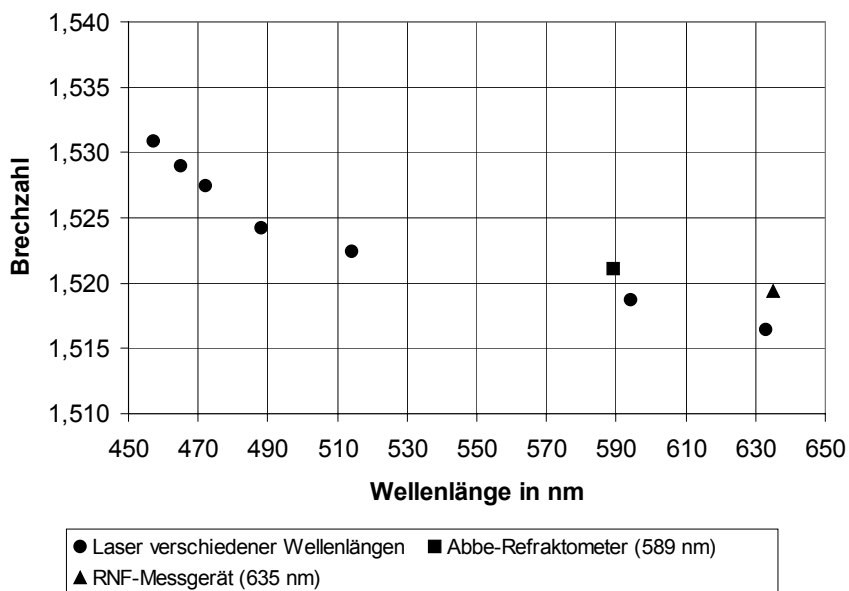


Abbildung 2: Brechzahldispersion des Glases FS21 im Wellenlängenbereich $\lambda = 450 \text{ bis } 650 \text{ nm}$

Tabelle 4: Brechzahlmesswerte bei verschiedenen Wellenlängen
 Messverfahren: 1: Laser verschiedener Wellenlängen, 2: Abbe-Refraktometer, 3: Refracted-Near-Field (RNF)

Wellenlänge λ (nm)	Brechzahl	Messverfahren
457	1,530890	1
465	1,529015	1
472	1,527473	1
488	1,524254	1
514	1,522428	1
589	1,5215	2
594	1,518692	1
633	1,516421	1
635	1,5194	3

Die Abbesche Zahl wurde mit $\nu = 62,64$ bestimmt, $\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$ nach /Ata99/. Für die

Brechzahlen n_D und n_F wurden die Messwerte laut Tabelle 5 verwendet. Der Wert für n_C bei $\lambda = 656$ nm konnte zwar nicht gemessen werden, lässt sich jedoch aus der Extrapolation der Brechzahlabhängigkeit über der Wellenlänge in Abbildung 2 ausreichend genau schätzen.

Tabelle 5: Für die Berechnung der Abbeschen Zahl verwendete Messwerte und Schätzwert für n bei $\lambda = 656$ nm

	Wellenlänge (nm)	Brechzahl
Messwerte	488	1,524254 (n_F)
	589	1,5215 (n_D)
Schätzwert	656	1,516 (n_C)

Die Dichtemessungen wurden mit einem Gerät vom Typ Accupyc 1330 der Fa. Micromeritics durchgeführt. Dichtemessungen an ein und derselben Probe haben gezeigt, dass die Dichte auf $1 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ genau gemessen werden kann. Daher wird der Dichtewert mit dieser Genauigkeit angegeben. Die Dichte von FS21 wurde als Mittelwert an 10 Proben mit $2,378 \text{ g/cm}^3$ bestimmt.

Weitere im Zusammenhang mit der Brechzahl den Zustand des Glases charakterisierende Kenngrößen sind:

- Das Volumen eines Mols des Glases: Molvolumen V_M mit $V_M = \frac{M}{\rho} \left[\frac{cm^3}{mol} \right]$,

M = Molmasse [g/mol], ρ = Dichte [g/cm³].

- Die Refraktion eines Mols des Glases: Molrefraktion $R_M \left[\frac{cm^3}{mol} \right]$, siehe (1),

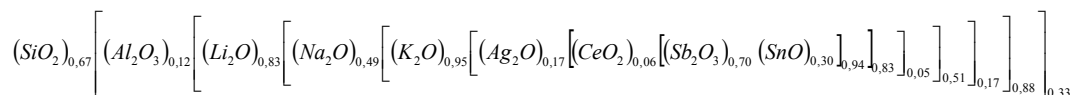
○ auch: spezifische Refraktion $R \left[\frac{cm^3}{g} \right]$.

Die theoretische Herleitung des Zusammenhanges zwischen n , V_M und R_M geht auf Lorentz zurück /Lor06/, (1).

$$V_M \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = R_M \quad (1)$$

Der Ausdruck $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$, d.h. die Relation $\frac{R_M}{V_M}$, wird als optischer Raumerfüllungsgrad bezeichnet.

Zur Angabe von V_M des Glases FS21 muss die Molmasse M_{FS21} bestimmt werden, und dafür ist wiederum die Herleitung der chemischen Formel für ein Mol des Glases aus der chemischen Analyse, Abschnitt 2.2.2, erforderlich:



(Der Begriff „ein Mol des Glases“ wird hier in der Bedeutung verwendet: $6,023 \cdot 10^{23}$ · obige Formeleinheit.) Aus den Indizes der chemischen Formel und den Molmassen der Ionen kann dann M_{FS21} berechnet werden, Tabelle 6.

Die Aufklärung der Einflüsse auf die Brechzahländerung bzw. auf die Brechzahlprofilbildung erfordert, dass die vermuteten zwei Einflüsse, geändertes Molvolumen und mechanische Spannungen, separat untersucht werden. Aus der chemischen Zusammensetzung können dabei zweierlei Informationen gewonnen werden:

- Welche Brechzahländerung ist unter Nutzung der Kenntnis, dass sich die Brechzahl von Glas nach einer additiven Berechnungsmethode (Huggins) ermitteln lässt, zu erwarten?
- Welcher Einfluss auf die Ausbildung mechanischer Spannungen und damit auf Δn infolge sich kontinuierlich ändernder V_M kann rechnerisch aus Profilen der chemischen Zusammensetzung bestimmt werden?

Damit ist es möglich, den Einfluss der optischen Dichte vom Einfluss mechanischer Spannung separiert zu analysieren.

R_M wird gleichzeitig von der chemischen Zusammensetzung und von mechanischen Spannungen bestimmt. R_M eignet sich somit nicht für die getrennte Untersuchung dieser beiden Einflüsse.

In dieser Arbeit wird eine weitere Kenngröße eingeführt: Das effektive Molvolumen $V_{M,eff}$. Es kann, wie folgt, erklärt werden:

Jedes Ion wird als Kugel aufgefasst, die entsprechenden Radien können der Literatur entnommen werden [Hin71_1]. Mit Hilfe der Indizes in der oben aufgestellten Formel für ein Mol FS21 und der Loschmidtschen Zahl werden die Kugelvolumina der in einem Mol FS21 vorhandenen Ionen aufaddiert. Die Summe dieser Kugelvolumina ist $V_{M,eff}$. $V_{M,eff}$ ist stets kleiner als V_M , da das Glas ein Netzwerk mit einem großen „Hohlraumanteil“ ist.

Weiterhin kann mit Hilfe von $V_{M,eff}$ die Kenngröße effektive Raumerfüllung

$$RE_{eff} = \frac{V_{M,eff}}{V_M} \text{ definiert werden.}$$

Im schmelztechnisch hergestellten spannungsfreien Glas stellt sich ein charakteristischer Wert RE_{eff} ein. Wird ein Ionenaustausch bei Temperaturen unterhalb der beginnenden Glaserweichung durchgeführt, vergleiche die Viskositätsmessungen in Abschnitt 2.2.6, so kann angenommen werden, dass V_M konstant bleibt. $V_{M,eff}$ ändert sich jedoch entlang eines Profils von der Glasoberfläche ins Innere des Glases hinein, da sich die chemische Zusammensetzung ändert. Eine Zunahme von $V_{M,eff}$ infolge des Ionenaustausches lässt die Entstehung von Druckspannungen und eine Abnahme die Entstehung von Zugspannungen im Glas erwarten. Die Druckspannungen erklären sich dadurch, dass die „Hohlräume“ im Glasnetzwerk unterschiedlich groß sind und einer Verteilung unterliegen. Sind mehr große Ionen in das Glas eingedrungen als große Hohlräume zu ihrer Aufnahme vorhanden sind, verursacht dieser Anteil an großen Ionen Druckspannungen. Kleine Ionen in den

Hohlräumen bewirken durch ihre vergleichsweise große elektrische Feldstärke Zugspannungen. Bei den in der Literatur bisher berichteten sehr einfachen Ionenaustauschen, d.h. eine Ionenart diffundiert ein, eine andere diffundiert aus, ist die Berechnung von $V_{M, \text{eff}}$ nicht erforderlich, und die Entstehung von Spannungen wird dort allgemein lediglich über den Vergleich der Ionenradien der beiden Ionenspezies vermutet. Im Falle des komplizierteren Ionenaustausches $\text{Na}^+_{\text{Salz}}$ gegen wahrscheinlich $\text{Li}^+_{\text{FS21}}$ und K^+_{FS21} kann das Profil von $V_{M, \text{eff}}$ entlang der Probentiefe Aufschluss über die zu erwartenden mechanischen Spannungen infolge des komplexen Ionenaustausches bieten.

$V_{M, \text{eff}}$ wird in Abschnitt 4.3 und 4.4 für die Erklärung mechanischer Spannungen und deren Einfluss auf die Brechzahländerung verwendet.

Die auf Basis der Messungen und der Berechnungsansätze erhaltenen Kenngrößen enthält Tabelle 6.

Tabelle 6: Charakteristische Werte für FS21 auf der Basis von Messungen und physikalischen Berechnungsansätzen

Messung		Berechnung						
n_D	ρ	M_{FS21}	V_M	$V_{M, \text{eff}}$	RE_{eff}	R	R_M	$\frac{R_M}{V_M}$
	$\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$	$\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$	$\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$	$\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$		$\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right]$	$\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$	
1,5215	2,378	55,55	23,36	11,09	0,475	0,13	7,12	0,30

2.2.4 Aluminium-Koordination

Zur Auswahl der korrekten Materialkonstante für das Al_2O_3 für die Brechzahlberechnung nach Huggins und Sun ist die Kenntnis des Einbaus des Aluminiumions in die Glasstruktur erforderlich /Hug40_1/. Dazu wurden an der Universität Münster mit freundlicher Unterstützung durch Herrn Professor Eckert und an der TU Bergakademie Freiberg mit ebenso bester Unterstützung durch Herrn Professor Thomas Al-NMR-Untersuchungen durchgeführt. Eines der gemessenen Spektren ist in Abbildung 3 gezeigt.

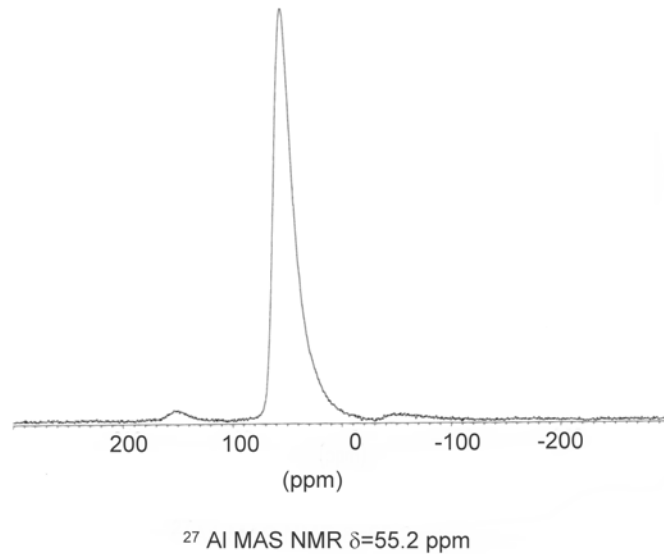


Abbildung 3: ^{27}Al -NMR-Spektrum des Glases FS21
(Westfälische Wilhelms Universität Münster, Institut für Physikalische Chemie)

Die ^{27}Al -NMR-Spektren bestätigen in beiden Fällen, dass das Al im Glas ausschließlich vierfach koordiniert ist. Dafür spricht die für diese Koordinationszahl charakteristische chemische Verschiebung zu 55,2 ppm auf der Abszisse. Oktaedrisch koordiniertes Al würde einen Peak nahe 0 ppm zeigen. Dessen Vorhandensein kann anhand des Spektrums ausgeschlossen werden.

2.2.5 Nano- und Mikromorphologie

Die für den Ionenaustausch verwendeten Glasbauteile wurden nach dem in Abschnitt 2.1 vorgestellten Strukturierungsprozess hergestellt. Sie waren somit nicht belichtet, jedoch der Wärmebehandlung ($\vartheta_{\text{max}} = 570$ °C, $t_{\vartheta_{\text{max}}} = 60$ min) laut Abbildung 1 ausgesetzt. Es musste daher geklärt werden, welche Glasstruktur sich durch diese zeitlich vor dem Ionenaustausch liegende Wärmebehandlung einstellt.

Vergleichend wurden Glashalbzeuge vor dem Fotostrukturierungsprozess laut Abbildung 1 (beidseitig polierte Wafer) und Glas nach dem Fotostrukturierungsprozess (Glasbauteile) untersucht.

Die beidseitig polierten Wafer wurden gebrochen, die Bruchflächen mit 1:1 HF 5%, HNO_3 20% 10 Sekunden angeätzt. Von diesen Oberflächen wurden Replika hergestellt und

von diesen im TEM am Otto-Schott-Institut der FSU Jena Aufnahmen angefertigt. Abbildung 4 zeigt eines der Bilder. Zu sehen sind darauf typische Bruchfahnen an einer Bruchkante der Proben. Weitere morphologische Besonderheiten sind nicht erkennbar. Eben solche Bilder wurden auch im Zentrum der Bruchflächen aufgenommen, sie werden jedoch wegen fehlender morphologischer Besonderheiten hier nicht gezeigt. Damit wurde nachgewiesen, dass im Ausgangszustand des Glases weder nahe der Glasoberfläche noch im Volumeninnern Entmischungen, Oberflächenkristallisation oder anderes vorliegen.

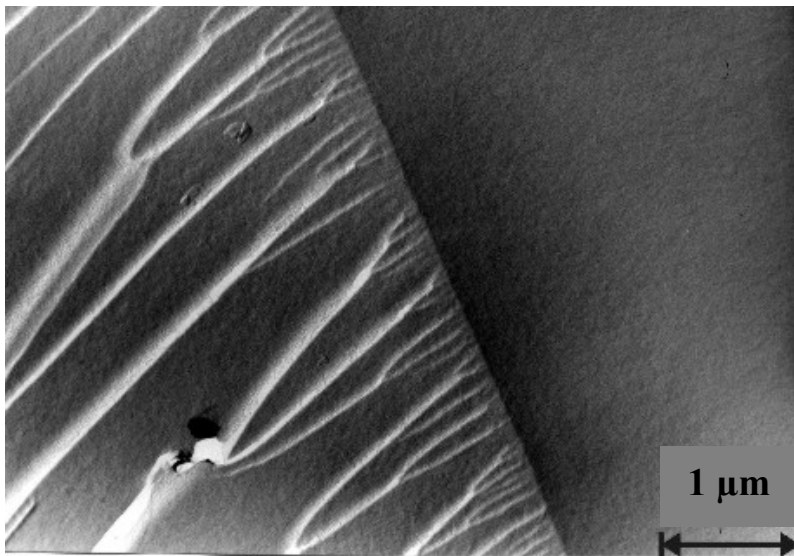


Abbildung 4: Bruchfläche (linke Bildhälfte) des Glases FS21 vor dem Strukturierungsprozess gemäß Abbildung 1 angeätzt mit 1:1 HF 5%, HNO₃ 20% (TEM-Aufnahme FSU Jena, Otto-Schott-Institut)

Nach dem Strukturierungsprozess gemäß Abbildung 1 besitzt das das Bauteil bildende Glas jedoch eine Nanostruktur, wie in Abbildung 5 zu sehen ist.

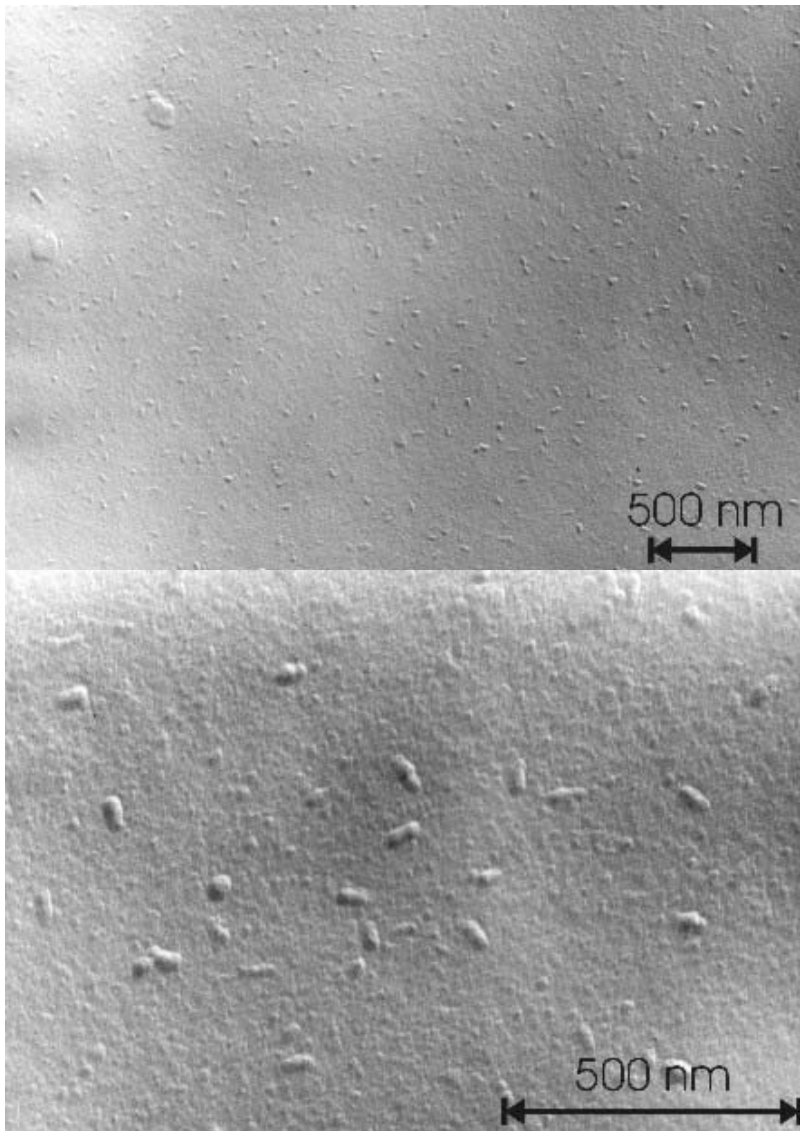


Abbildung 5: Bruchfläche des Glases FS21 nach dem Strukturierungsprozess gemäß Abbildung 1 angeätzt mit 1:1 HF 5%, HNO₃ 20% (TEM-Aufnahme Otto-Schott-Institut, FSU Jena)

Es lag die Vermutung nahe, dass die ca. 60 nm großen Strukturen in Abbildung 5 mit einer beginnenden homogenen Lithiummetasilikatkristallisation zu erklären sind. Zur Aufklärung wurde das Glas mittels Differentialthermoanalyse (DSC) untersucht. Die DSC-Messkurve ist in Abbildung 6 dargestellt.

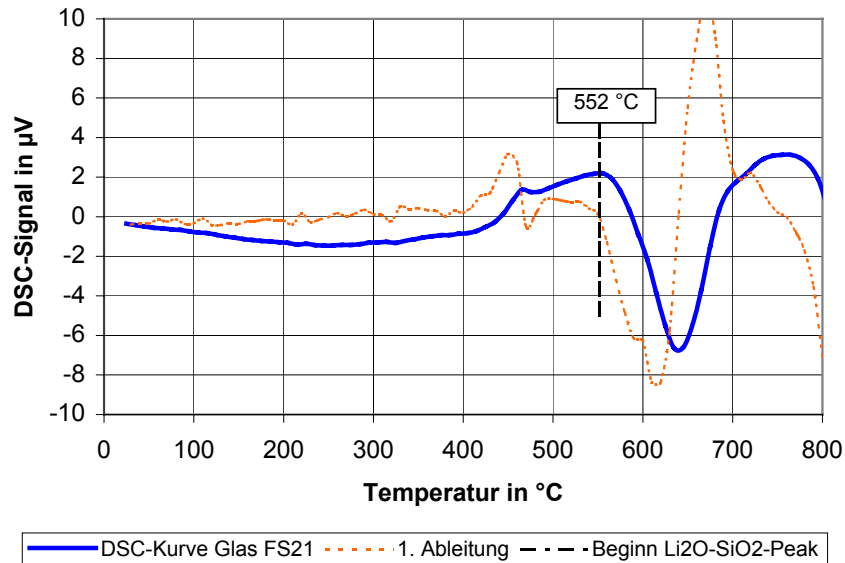


Abbildung 6: DSC-Kurve des verwendeten Glases FS21
Heizrate: 5K/min, Beginn des $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ -Peaks: 552 °C

Der Wärmebehandlungsschritt bei der Fotostrukturierung von FS21 wird bei einer Temperatur von $\vartheta_{\text{max}} = 570$ °C durchgeführt, vergleiche Abbildung 1. Der in Abbildung 6 stark ausgeprägte exotherme Peak, mit dem Maximum bei 640 °C, ist nach ausführlichen Untersuchungen in /Ehr99/ der Kristallisation von Lithiummetasilikat zuzuordnen. In Abbildung 6 ist jedoch gezeigt (Nulldurchgang der Kurve der 1. Ableitung), dass die Lithiummetasilikat (LMS)-Kristallisation bereits bei 552 °C einsetzt (unter den Bedingungen der DSC: Heizrate 5 K/min und Glaskorngröße < 63 μm). Daher können die Strukturen in Abbildung 5 als kleine LMS-Kristalle, deren Wachstum gerade einsetzt, interpretiert werden.

2.2.6 Bestimmung von $\eta(T)$ im Bereich der beginnenden Glaserweichung

Ein Einfluss des Erweichens der Glasstruktur auf den Ionenaustausch ist nach French bereits bei Temperaturen kurz oberhalb des unteren Kühlpunktes ($\eta = 14,5$ dPas) und langen Prozesszeiten zu erwarten /Fre70/. Deshalb musste die Viskositäts-Temperatur-Abhängigkeit des Glases FS21 im Bereich der beginnenden Glaserweichung genau ermittelt werden.

Diese Messungen wurden mit dem Balkenbiegeviskosimeter der Fa. Bähr-Gerätebau GmbH durchgeführt. Die Balkenbreite wurde von 2,4 bis 5 mm und die Balkenhöhe von

1,05 bis 2,05 mm variiert, um einen möglichst großen Messbereich untersuchen zu können. Die Stützweite war konstant 40 mm. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur ist in Abbildung 7 dargestellt. Die Messwerte für die üblichen charakteristischen Punkte sind in Tabelle 7 aufgelistet.

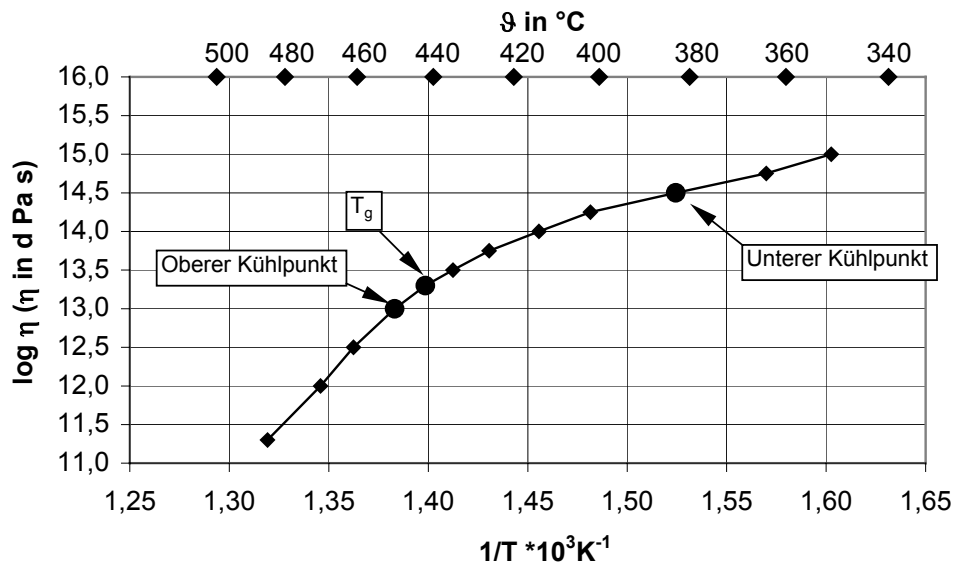


Abbildung 7: Viskositäts-Temperatur-Kurve des Glases FS21 im Bereich um T_g

Tabelle 7: Charakteristische Punkte der Viskositäts-Temperaturkurve im Bereich um T_g

	$\log \eta$ (d Pa·s)	ϑ (°C)	T (K)	$1/T \cdot 10^{-3}$ (K ⁻¹)
Oberer Kühlpunkt T_O	13,0	450	723	1,38
T_g	13,3	442	715	1,40
Unterer Kühlpunkt T_U	14,5	383	656	1,52

Harnisch gibt $T_g = 450$ °C an, hat jedoch, im Gegensatz zum hier untersuchten halbindustriell hergestellten Glas FS21, ausschließlich mit in Laborschmelzen hergestelltem Glas FS21 gearbeitet /Har98/.

Die Darstellungsform von $\log \eta$ über $\frac{1}{T}$ lässt ansatzweise einen linearen Bereich bei $T > T_O$ und einen anderen bei $T < T_U$ erkennen. Der untere Kühlpunkt ist mit 383 °C recht niedrig.

Aus Sicht der Herstellung von Lichtleitern in mikrostrukturierten Glasbauteilen ist es sinnvoll, die Anzahl der Einflüsse auf das Ionenaustauschergebnis gering zu halten, um eine bessere Prozessbeherrschung zu gewährleisten. Damit wäre zunächst unterhalb von 380 °C zu arbeiten, um den zusätzlichen Einfluss der beginnenden Glaserweichung auszuschließen. Das würde den möglichen Temperaturarbeitsbereich stark einschränken.

Zur Aufklärung des Mechanismus der Brechzahlprofilbildung und insbesondere ihrer Temperaturabhängigkeit muss der Übergang von niedriger Temperatur in den Erweichungsbereich hinein untersucht werden.

3 Herstellung von Wellenleitern durch Ionenaustausch

3.1 Grundlagen für die Veränderung von Glaseigenschaften durch Ionenaustausch

3.1.1 Einleitung

Ionenaustauschprozesse zwischen Salzschnmelze und Glas sowie Ionentransportprozesse im Glas wurden zuerst in den 60er Jahren systematisch untersucht. Hervorzuheben sind die Arbeiten von Doremus /Dor62/, /Dor64/, /Dor69/ bis /Dor94/. Er stützt sich auf die von Crank beschriebenen mathematischen Grundlagen der Diffusion /Cra56/ (zweite Auflage: /Cra95/). Frischat untersuchte die Selbstdiffusion einzelner Kationenarten in Glas, u.a. /Fri79/, und den Ionenaustausch /Fri81/ getrennt. Nikonorov /Nik99/ hat in einem Übersichtsartikel allein 374 Literaturstellen ausgewertet. Dieser Artikel konzentriert sich auf die Anwendung des Ionenaustausches in der Integrierten Optik. Stellvertretend seien hier folgende weitere Autoren genannt: Chakravorty /Cha89/, Dokuchaev /Dok92/, Findakly /Fin85/, Garfinkel /Gar68/, Glebov /Gle83/, Helfferich /Hel58/, Poszner /Pos91_1/, Ramaswamy /Ram88_2/. Untersuchungen, in denen ausdrücklich die Beteiligung von mehr als zwei Ionenarten am Austausch beschrieben wird, sind jedoch aus der Literatur lediglich in deutlich geringerem Maße bekannt (siehe Abschnitt 3.1.2).

Bemühungen zur Herstellung optischer Wellenleiter und Gradientenindexlinsen haben zum größeren Teil die Brechzahlerhöhung zum Ziel /Dor94/. Die dafür verwendeten Austauschionenpaare lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

- $\text{Alkaliionen}_{\text{Salzschnmelze}} \leftrightarrow \text{Alkaliionen}_{\text{Glas}}$ und
- $\text{Silberionen}_{\text{Salzschnmelze}} \leftrightarrow \text{Alkaliionen}_{\text{Glas}}$.

French hat Möglichkeiten sowohl zur Brechzahlerhöhung als auch -reduzierung durch Ionenaustausch untersucht /Fre70/. Er hat dazu runde Glasstäbe, Durchmesser 2,6 mm, verwendet. In jüngerer Zeit gibt es Versuche, die Brechzahlreduzierung in Anwendungen umzusetzen: /Mes99/ und /Sch02_1/.

3.1.2 Glaszusammensetzungsbereiche

Oxidische und unter diesen wiederum silikatische, durch konventionelle Schmelztechnologie hergestellte Gläser sind aufgrund einiger Vorteile besonders für die Herstellung passiver Lichtwellenleiter-Elemente der Integrierten Optik geeignet /Nik99/. Diese Vorteile sind unter anderem:

- niedrige Kosten
- Verfügbarkeit
- gute chemische Beständigkeit gegenüber vielen Flüssigkeiten und Gasen
- hohe mechanische Festigkeit
- gute Homogenität
- Transparenz für Wellenlängen vor allem im sichtbaren Bereich des Lichts
- Anwendbarkeit der Ionenaustausch-Technologie zur Herstellung von Wellenleitern mit geringen Verlusten

Daher gibt es eine große Zahl von Arbeiten, die sich speziell mit dem Ionenaustausch an silikatischen Gläsern beschäftigen.

Heinemann /Hei93/ untersuchte speziell binäres Natriumsilikatglas der Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, um Diffusionskennwerte von Na^+ -Ionen zu erhalten. Aus den umfangreichen Arbeiten von Frischat werden hier Beispielszusammensetzungen genannt, die als repräsentativ für seine Arbeiten gelten können:

- 34,6 Na_2O , 64,7 SiO_2 (Ma%, /Fri71_2/),
- 32,9 – 29,9 Na_2O , 2,09 – 13,8 Al_2O_3 , 64,8 – 56,0 SiO_2 (Ma%, /Fri71_1 und _2/),
- 15,8 – 18,0 Na_2O , 8,0 – 31,7 CaO , 74,0 – 50,6 SiO_2 (Ma%, /Fri71_2/)

In geringerem Umfang wurden Gläser mit zwei Alkaliionenspezies untersucht, z.B.:

- $(\text{Na}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O}) \cdot 5 \text{SiO}_2$ (Fri79)

Mit der Alkaliionenbeweglichkeit im Zusammenhang stehende Eigenschaften sind in Gläsern mit mehreren Alkaliionenspezies nicht linear vom Anteil des jeweiligen Alkaliions abhängig. Dies wird in der Literatur unter dem Begriff Mischalkaliefekt und teilweise auch als „Neutralisation“ beschrieben. Dabei gibt es eine große Anzahl Literaturstellen, die den Fall behandeln, dass nur zwei Alkaliionenarten im Glas vorliegen. Beispielhaft seien

/Hay76/ und /Isa68/ genannt. Der Mischalkaliefekt wurde bisher für den Fall des Vorliegens von drei Alkaliionenarten wenig untersucht. Die einzige gefundene Literaturstelle ist /Maz57/. Frischat /Fri79/ hat eine stark nichtlineare Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von Na^+ und Cs^+ vom Anteil Alkalien im Glas gefunden. Somit ist die zu erwartende Existenz des Mischalkaliefektes auch für die Diffusion nachgewiesen.

Die Arbeiten von Richter hatten die sogenannte chemische Verfestigung von Glas zum Ziel /Ric83/. Er tauschte bei Temperaturen unterhalb T_g K^+_{Salz} gegen $\text{Na}^+_{\text{Glas}}$ aus und arbeitete zunächst mit quaternären Modellgläsern ($\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$). Dann ergänzte er diese systematisch um weitere Oxide. Schließlich untersuchte er ein speziell für die chemische Verfestigung von Trinkgläsern entwickeltes Glas komplexer Zusammensetzung („Wirtschaftsglas Weißwasser (WGW)“: 11,8 Na_2O , 4,8 K_2O , 0,1 MgO , 5,4 CaO , 5,0 BaO , 71,5 SiO_2 , 0,9 R_2O_3 , 0,1 SO_3 , 0,4 Fe_2O_3 (Ma%)). Richter konnte das Mischalkaliverhalten bestätigen. Die Alkaliselbstdiffusionskoeffizienten zeigten im Mischalkaligebiet ein Minimum. Dieses verflacht bei höherer Temperatur.

Im Glas FS21 sind drei Alkaliionenarten vorhanden (Abschnitt 2.2.2). Daher muss mit nicht-additiven Zusammenhängen zwischen der Glaszusammensetzung und den mit der Ionenbeweglichkeit im Zusammenhang stehenden Eigenschaften gerechnet werden. Der Einfluss des Mischalkaliefektes auf die Ausbildung der Diffusions- und Brechzahlprofile wird jedoch wegen der Komplexität der Thematik in dieser Arbeit nicht untersucht. Er könnte Inhalt eines eigenständigen und an diese Arbeiten anschließenden Forschungsthemas sein.

Speziell für die Brechzahländerung durch den Ionenaustausch $\text{Ag}^+_{\text{Salz}}$ gegen $\text{Na}^+_{\text{Glas}}$ wurden von Popp Gläser des Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ entwickelt. In diesen soll die Nichtreduktion des Silbers und ein hohes Ionenaustauschvermögen gewährleistet sein. Favorisiert wird ein Glas der Zusammensetzung 25 Na_2O , 25 Al_2O_3 , 37,5 SiO_2 , 12,5 B_2O_3 (Ma%) /Pop88/.

Der Vollständigkeit halber seien weitere für die Herstellung von Wellenleitern verwendete Materialien genannt und dazu auf Karthe /Kar91/ verwiesen:

- LiNbO_3 (dämpfungsarme Wellenleiter und einfache Schaltfunktionen),

- Verbindungshalbleiter (vor allem GaAs, einziges Material, in dem alle bisher realisierten optischen, optoelektronischen und elektronischen Funktionen integriert werden können),
- optisch wellenleitende Schichten (z.B. Ta₂O₅-SiO₂ sowohl als Mischschicht zur gezielten Einstellung der Brechzahl als auch als periodisches Schichtsystem mit doppelbrechenden Eigenschaften)

3.1.3 Mathematische Grundlagen der Diffusion und des Ionenaustausches

Das erste mathematische Modell der Diffusion hat Fick 1855 aufgestellt /Fic55/. Er hat dabei die Wärmeleitungsgleichung von Fourier /Fou22/ der Diffusionsthematik angepasst.

Wird Glas in ein schmelzflüssiges Salz gelegt, kann es zu einem Austausch zwischen den Kationen des Salzes und den beweglichen Kationen des Glases kommen. Die Ströme der beteiligten Ionen werden aus Gründen der Ladungsneutralität als gleich groß und entgegengesetzt gerichtet angenommen. Das sich während des Prozesses aufgrund unterschiedlicher Beweglichkeiten der beteiligten Kationen bildende elektrische Potenzial sorgt für die Gleichheit der Ionenströme trotz der verschiedenen Ionenbeweglichkeiten /Dor94/.

Frischat stellte jedoch fest, dass die Aufklärung des Diffusionsmechanismus in Glas weiterer grundlegender Arbeiten bedarf /Fri79/. Die Modellvorstellungen für Glas beschränken sich bisher im Wesentlichen auf ein Springen der Teilchen von Hohlraum zu Hohlraum im Netzwerk.

Die die Diffusion beschreibenden Gleichungen beziehen sich auf Diffusionsvorgänge im Glas. Die Vorgänge speziell am Übergang Salzschnmelze – Glas sind bisher kaum durch Gleichungen beschrieben. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich aufgrund der Komplexität und Eigenständigkeit der Thematik spezieller Wechselwirkungen an der Grenzfläche Salzschnmelze – Glas ebenso auf die Gleichungen zur Diffusion im Innern des Glases. Die Gleichungen (2) bis (8) sind im Wesentlichen von Doremus übernommen /Dor64/ und werden in ähnlicher Schreibweise bei den in Abschnitt 3.1.1 genannten Autoren gefunden.

Treibende Kraft für die Diffusion ist der negative Gradient des chemischen Potentials μ entsprechend (2).

$$\frac{\partial \mu}{\partial x} = \frac{R_G T}{c} \frac{\partial c}{\partial x} \frac{\partial \ln a}{\partial \ln c} + ZFE \quad (2)$$

Mit der allgemeinen Definition der Beweglichkeit u als Geschwindigkeit pro treibender Kraft und dem Teilchenstrom J pro Einheitsfläche und Zeit, entsprechend (3), und der Definition der treibenden Kraft für die Diffusion, $-\frac{\partial \mu}{\partial x}$, ergibt sich der Teilchenstrom J laut (4).

$$J = cv \quad (3)$$

$$J = -u \left(RT \frac{\partial c}{\partial x} \frac{\partial \ln a}{\partial \ln c} + ZcFE \right) \quad (4)$$

Für den Ionenstrom einer jeden an der Diffusion beteiligten Ionenart gilt eine Gleichung entsprechend (4). Diese Ionenstromgleichungen heißen Nernst-Plancksche Gleichungen.

Im Falle der Diffusion im Sinne eines Ionenaustausches, d.h. Interdiffusion von zwei Ionenarten A und B, lässt sich Folgendes als gegeben annehmen:

- jeder der beiden Ionenströme J_A und J_B lässt sich durch (4) beschreiben
- aus Gründen der Elektroneutralität gilt $J_A = -J_B$
- aus demselben Grund gilt $\frac{\partial C_A}{\partial x} = -\frac{\partial C_B}{\partial x}$

Aus diesen Bedingungen kann in (5) ein Gradient des elektrischen Potentials geschrieben werden.

$$E = \frac{RT}{F} \frac{u_B - u_A}{C_A u_A + C_B u_B} \frac{\partial C_A}{\partial x} \frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln C_A} \quad (5)$$

Der Ionenstrom J_A , siehe (6), ergibt sich durch Einsetzen von (5) in (4).

$$J_A = -u_A RT \left(\frac{C_A u_B + C_B u_B}{C_A u_A + C_B u_B} \right) \frac{\partial C_A}{\partial x} \frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln C_A} \quad (6)$$

Für den Ionenstrom J_B ergibt sich derselbe Koeffizient des Konzentrationsgradienten, falls die Aktivitätskoeffizienten als unabhängig von der Konzentration angenommen werden,

d.h. $\frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln C_A} = 1$. Dieser Koeffizient heißt Interdiffusionskoeffizient \tilde{D} . Er ergibt sich aus den Selbstdiffusionskoeffizienten der beiden beteiligten Ionenarten D_A und D_B und ist durch N_i konzentrationsabhängig.

$$\tilde{D} = \frac{D_A D_B}{N_A D_A + N_B D_B} \quad (7)$$

D_i : Selbstdiffusionskoeffizienten der Ionenarten A und B

$$N_i = \frac{C_i}{C_A + C_B}$$

C_i : Konzentration der Ionenarten A und B

Die Selbstdiffusionskoeffizienten D_i ($i = A, B$) sind entsprechend einer Arrhenius-Gleichung von der Temperatur abhängig (8).

$$D_i = D_0 \cdot e^{-\frac{Q}{kT}} \quad (8)$$

Falls $D_A \approx D_B$ und wegen $N_A + N_B = 1$ wird $\tilde{D} = D_{A,B}$. Somit kann in (8) D_i durch \tilde{D} ersetzt werden.

Für den Fall der Diffusion in Richtung lediglich einer Koordinate kann eine vereinfachte Form der Diffusionsgleichung geschrieben werden /Ram88_2/, siehe (9).

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \quad (9)$$

Mit den Randbedingungen:

- $c_A(x, 0) = 0$ für $x > 0$,
- $c_A(\infty, 0) = 0$,
- $c_A(0, t) = c_0$ für $t \geq 0$

erhält Crank /Cra56/ die Lösung der Differentialgleichung entsprechend (10).

$$c_A(x,t) = c_{A,0} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}t}}\right) \quad (10)$$

Helfferich und Plesset haben die Diffusionsgleichungen mit konzentrationsabhängigem Interdiffusionskoeffizienten (7) für verschiedene Verhältnisse D_A/D_B und verschiedene Geometrien gelöst /Hel58/ und /Hel62/. Sie haben dabei angenommen, dass die Selbstdiffusionskoeffizienten D_A und D_B konzentrationsunabhängig sind. Durch den Vergleich der von Helfferich und Plesset gelösten Diffusionsgleichungen mit experimentellen Ergebnisse von Doremus /Dor64/ wurde die Gültigkeit von (7) bestätigt /Dor94/.

Im Gegensatz dazu ist der Diffusionskoeffizient in Mischalkaligläsern von der Ionenkonzentration abhängig. In diesen Gläsern beeinflussen sich die Alkaliionen gegenseitig.

Zum Na^+ - Li^+ -Austausch gibt es wenig Literatur, speziell sind die Arbeiten von Garfinkel zu nennen /Gar70/. In einem Lithiumalumosilikatglas mit 5,2 Mol% Li_2O wurde bei 415 °C ein Na^+ - Li^+ -Austausch durchgeführt. Das Verhältnis der Selbstdiffusionskoeffizienten $\frac{D_{\text{Na}^+}}{D_{\text{Li}^+}} \approx 1$ wurde gefunden.

Es gibt weit mehr Untersuchungen zum Na-K-Austausch. Trotzdem sind diese schwer mit den Verhältnissen im hier untersuchten Glas zu vergleichen, da die untersuchten Glaszusammensetzungen stark abweichen. Allgemein lässt sich jedoch sagen, dass in Abhängigkeit von den Glaszusammensetzungen und Prozesstemperaturen das Verhältnis

der Selbstdiffusionskoeffizienten $\frac{D_{\text{Na}^+}}{D_{\text{K}^+}} \approx 25$ /Evs60/ bis $\frac{D_{\text{Na}^+}}{D_{\text{K}^+}} \approx 300$ /Bur64/ ist. Der

kleinere Selbstdiffusionskoeffizient bestimmt dann die Austauschrate. Das bedeutet wesentlich geringere Austauschraten als beim Na-Li-Austausch.

Frischat hat Experimente zum Natrium-Kalium-Austausch nahe unterhalb T_g durchgeführt /Fri71/. Dabei entstehen grosse mechanische Spannungen aufgrund der Unterschiede in den Ionenradien. Die Spannungen werden bei diesen Temperaturen langsam abgebaut. Das führt zu einer zeitabhängigen Glasstrukturänderung und zu einer Änderung der Tracer-Diffusionskoeffizienten. Die Interpretation dieser Experimente ist daher schwierig. Wenn die Spannungen komplett abgebaut sind, dann sind die

Diffusionskoeffizienten in der gleichen Weise von den Ionenkonzentrationen abhängig, wie in mit diesen Ionenkonzentrationen geschmolzenen Mischalkalioxidgläsern /Fri71_2/.

3.1.4 Anwendungsbeispiele

Die Herstellung lichtleitender Pfade in Substraten geschieht häufig durch Brechzahlerhöhung infolge eines Ionenaustausches. Das Substrat bzw. die Luft bilden den Mantel mit geringerer Brechzahl. Karthe unterscheidet die einfachen geometrischen Ausführungsformen Schicht- und Streifenwellenleiter /Kar91/. In Schichtwellenleitern geschieht die Lichtausbreitung in x- und y-Richtung (parallel zur Substratoberfläche) einer brechzahlerhöhten Schicht ungehindert. Die Lichtausbreitung in z-Richtung ist durch die Schichtdicke begrenzt. In Streifenwellenleitern ist die Lichtausbreitung außerdem seitlich, d.h. in y-Richtung, begrenzt. Die Herstellung von Streifenwellenleitern erfordert das Aufbringen einer Maskierung auf das Glassubstrat vor dem Ionenaustausch und das nachträgliche Entfernen der Maskierung. Mit Streifenwellenleitern können komplexere Strukturen, z.B. Y-Verzweiger, gebildet werden. Die Herstellung von Streifenwellenleitern ist jedoch an Glasscheiben, d.h. kompakte Geometrie, gebunden.

Ebenfalls lediglich kompakte Glasgeometrien, nämlich Stäbe oder Scheiben, werden für die Herstellung von Mikrolinsen durch Ionenaustausch verwendet /Yam82/. Hier ist sowohl die Brechzahlerhöhung als auch –reduzierung von Interesse. Die auch als Gradientenindexlinsen (kurz: GRIN-Linsen) bezeichneten Komponenten können als Einzellinsen oder als Feldanordnung innerhalb einer Glasscheibe verwendet werden. Speziell für die Anwendung in der Laser-Faseroptik-Chirurgie können Glasstäbe in Oberflächenbereichen ionenausgetauscht und damit brechzahlreduziert werden /Feu01/. Abschnitte dieser Stäbe sind als Endoskopobjektivlinsen einsetzbar /Mes99/.

Unabhängig von der Herstellung von Lichtleitern findet der Ionenaustausch zwischen Salz und Glas bei der sogenannten chemischen Verfestigung von Glas Anwendung.

Hood und Stookey schlagen dafür einen Austausch von $\text{Na}^+_{\text{Glas}} \leftrightarrow \text{Li}^+_{\text{Salzschmelze}}$ oberhalb T_g vor /Hoo57/. Der Ersatz von Na^+ durch Li^+ führt dabei zu einer Reduzierung der thermischen Dehnung α . Durch die Arbeit oberhalb T_g kann die ionenausgetauschte Glasschicht die ihrer geänderten Zusammensetzung entsprechende geringere Dehnung ausbilden. Die Glasoberfläche wird in der folgenden Abkühlung unter hohe Druckspannung gesetzt und dadurch eine Verfestigung erreicht. Derselbe Austausch

$\text{Na}^+_{\text{Glas}} \leftrightarrow \text{Li}^+_{\text{Salzschmelze}}$ wird nach Stookey /Sto62/ so durchgeführt, dass infolge des Austausches in der Glasoberfläche kleine Lithiumalumosilikate kristallisieren. Diese haben ebenfalls eine wesentlich kleinere thermische Dehnung und führen somit ebenfalls zu einer deutlichen Festigkeitserhöhung. Die oberhalb T_g arbeitenden Verfahren haben den Nachteil der möglichen Verformung der Glasteile.

Bei Verfahren zur Festigkeitssteigerung durch Ionenaustausch unterhalb T_g wird ein kleineres Ion aus dem Glas gegen ein grösseres aus dem Salz ausgetauscht. Die ionenausgetauschte Glasschicht wird durch den grösseren Durchmesser des eindiffundierenden Ions unter Druckspannung gesetzt und dadurch ebenfalls eine Festigkeitssteigerung erreicht /Kis62/. Wenn dieser Prozess allerdings zu nahe an T_g durchgeführt wird, können die Druckspannungen durch Relaxation wieder abgebaut werden. Das ist nach French /Fre70/ bereits ab Temperaturen oberhalb des unteren Kühlpunktes T_U möglich.

3.2 Prozessparameter

Der Ionenaustausch zwischen Salzschmelze und Glas wurde wegen des hohen Alkalianteils im Glas FS21 gewählt, vergleiche die Abschnitte 2.2.2 und 3.1.2. Zudem ist diese Technologie preiswert und mit geringem apparativem Aufwand verbunden.

Es konnte in Voruntersuchungen nachgewiesen werden, dass die Unterstützung des Ionenaustausches durch ein elektrisches Feld für das Glas FS21 ungeeignet ist. Die entsprechenden Versuche resultierten in einer Braunfärbung des Glases. Das bestätigte sich prinzipiell bei verschiedenen Feldstärken, Temperaturen und Zeiten. Die spezielle Zusammensetzung des Glases FS21 erlaubt folgende Interpretation: Die im Glas vorhandenen Silberionen werden zu Atomen reduziert und bilden unter dem Einfluss von höherer Temperatur und Dauer des Ionenaustausches Cluster. Die Elektronen werden von dem von außen angelegten Feld zur Verfügung gestellt. Die resultierende Silberclusterbande mit Zentrum bei ca. 450 nm /Wey54/ ist sehr breit ausgeprägt und verursacht Dämpfungsverluste. Daher ist die Anwendung von äußeren elektrischen Feldern als Unterstützung beim Ionenaustausch für dieses Glas nicht sinnvoll.

Als verbleibende technologische Parameter wurden aus dem Literaturstudium erkannt und in eigenen Untersuchungen bestätigt:

- Temperatur der Salzschnmelze (Prozesstemperatur, TS)
- Dauer der Salzschnmelzenbehandlung (Prozessdauer, DS)
- Probenanzahl und –anordnung (PA)

Es handelt sich um einen Chargenprozess (bzw. synonym: Batch, diskontinuierlich).

Die Salzzusammensetzung (SZ) wurde auf 100% NaNO₃ festgelegt, um die Korrektheit der Prozesstemperaturmessung von Charge zu Charge am Temperaturwert beim Aufschmelzen des Salzes prüfen zu können. Eine Veränderung der Salzschnmelztemperatur (durch Veränderung der Salzzusammensetzung) wurde dadurch ausgeschlossen, dass je Charge neues Salz Verwendung fand. Von vornherein wurde damit die Verwendung von Salzgemischen, wie z.B. in /Pos89/ und /Lil84/, ausgeschlossen.

Die Parameter können sinnvoll in variable und fixe eingeteilt werden:

variabel:

- TS
- DS

fix:

- PA
- SZ

Damit sind die Abhängigkeiten der Ergebnisse auf lediglich zwei Parameter reduziert und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erleichtert. Gleichzeitig sind jedoch mit TS und DS Einflussgrößen gegeben, mit denen der Ionenaustausch steuerbar ist.

3.3 Versuchsaufbau und -regime

Abbildung 8 und Abbildung 9 zeigen den Versuchsaufbau. Der umgebende elektrisch beheizte Ofen ist nicht dargestellt.

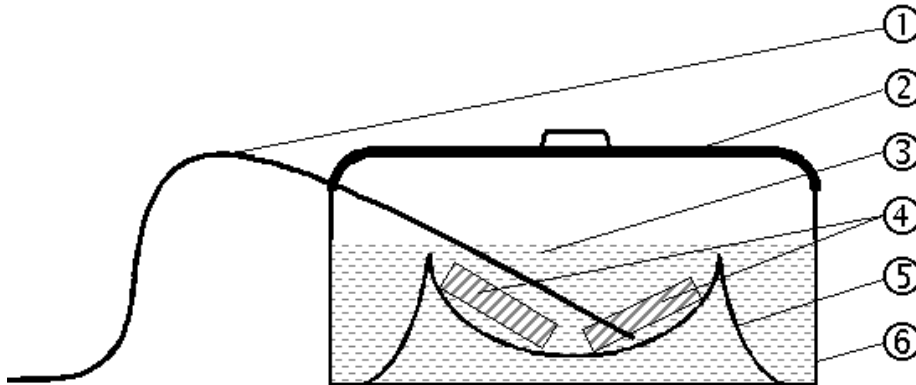


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Salzschnmelzenbehandlung von Glasproben.
 1: Thermoelement, 2: Deckel, 3: Salzschnmelze, 4: Glasproben, 5: Gitter, 6: Tiegel.



Abbildung 9: Auseinandergestellte Bestandteile des Versuchsaufbaus von links nach rechts: Deckel, Tiegel mit erstarrtem Salz, Gitter mit Proben (die Proben sind mit, im Bild schwer erkennbaren, feinen Platindrähten auf dem Gitter fixiert)

Der Ionenaustausch fand stets in Edelstahltiegeln mit Durchmesser 70 mm und Höhe 30 mm statt. Auf den Tiegel wurde ein Deckel gelegt, um Verunreinigungen der Salzschnmelze aus dem Ofenraum ausschließen zu können. Die Messung der Prozesstemperatur erfolgte mit dem Ziel, möglichst die Temperatur an der Grenzfläche Glas-Salzschnmelze zu bestimmen. Dazu wurde ein Thermoelement Typ K mit Edelstahlmantelung direkt in die Salzschnmelze und nahe an den Proben eingetaucht. Die Probenpositionierung wurde so entworfen, dass die Kontaktstellen Halterung-Glasprobe

möglichst klein sind. Gleichzeitig sind dadurch die Probenflächen möglichst groß, an denen der Ionenaustausch stattfinden kann. Dazu waren die Glasproben auf ein nach unten durchgebogenes Edstahlgitter gelegt. Die Proben hatten damit nur an ihren Ecken Berührung mit dem Gitter. Sie waren lose mit Platindrähten in ihrer Position auf dem Gitter fixiert, um ein Aufschwimmen beim Eintauchen in das Salz zu verhindern. Nach dem Aufschmelzen des Salzes wurde das Gitter in den Tiegel gestellt und die Spitze des Thermoelementes auf dem Gitter positioniert.

Zur Messung der Prozesstemperatur wurde eine Temperaturmesseinrichtung, bestehend aus einem Anzeigegerät THERM 2280-8L und Mantelthermoelement Typ K, im Temperaturbereich 300 °C bis 400 °C kalibriert. Die Kalibrierung wurde im Kalibrierlaboratorium im Landesamt für Mess- und Eichwesen Thüringen in Ilmenau (Akkreditierungsstelle des Deutschen Kalibrierdienstes bei der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt) durchgeführt. Sie erfolgte in einem Salzthermostaten mit homogenem Temperaturfeld im Vergleichsverfahren mit Widerstandsthermometer-Gebrauchsnormalen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 aufgelistet. Die Messunsicherheit ist so zu verstehen, dass der wahre Temperaturwert mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % im Bereich „Anzeigewert THERM“ $\pm 1,0$ K liegt.

Tabelle 8: Messergebnisse aus der Kalibrierung der Temperaturmesseinrichtung

Temperatur [°C]	Anzeige THERM 2280-8L [°C]	Messunsicherheit [K]
300,0	299,6	1,0
350,0	349,4	1,0
400,0	399,7	1,0

Die Messung der Salzschnmelztemperatur für 100 % NaNO_3 , vergleiche Abbildung 10, ergab:

- Aufschmelzplateau: 305,9 °C ± 1 °C,
- Erstarrungsplateau: 306,3 °C ± 1 °C.

Die im Vergleich mit der Aufschmelz- geringfügig höhere Erstarrungstemperatur kann möglicherweise auf die als Keimbildner wirkenden Oberflächen von Gitter, Proben, Thermoelement und Platindrähten zurückgeführt werden. Deutlich ist beim Abkühlen die zunächst für den Beginn der Kristallisation notwendige Unterkühlung zu erkennen.

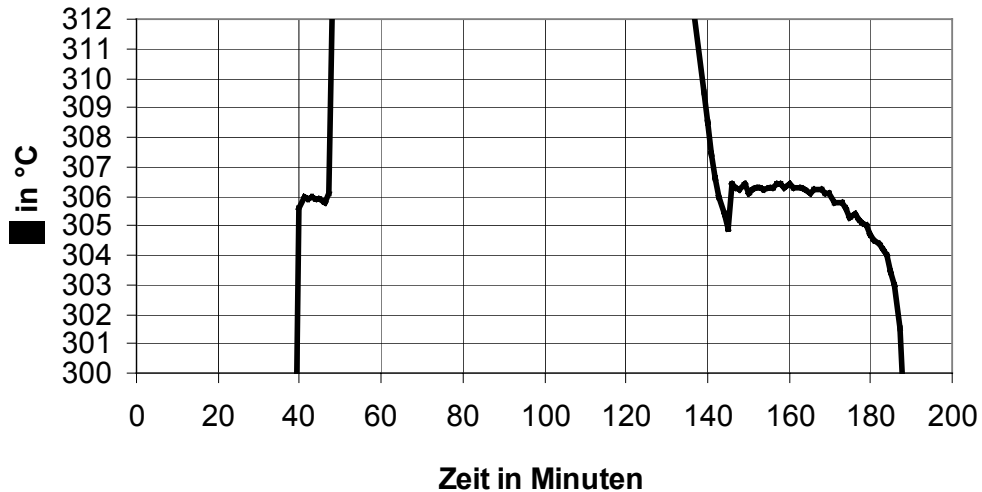


Abbildung 10: Temperaturplateaus beim Schmelzen und Erstarren von 100 % NaNO_3

In der Literatur wurden stark streuende Angaben bezüglich der Schmelztemperatur von NaNO_3 gefunden. Das Ergebnis der eigenen Messung deckt sich mit der Angabe in /Ald00/: 306 °C. Auf jeden Fall ist bei der Übernahme solcher Kennwerte aus der Literatur Vorsicht geboten, Poszner /Pos89/ zitiert aus Gmelin /Gme38/ und gibt 315 °C an.

In Abbildung 11 ist das Beispiel einer Temperatur-Zeit-Kurve eines Ionenaustauschversuches gezeigt.

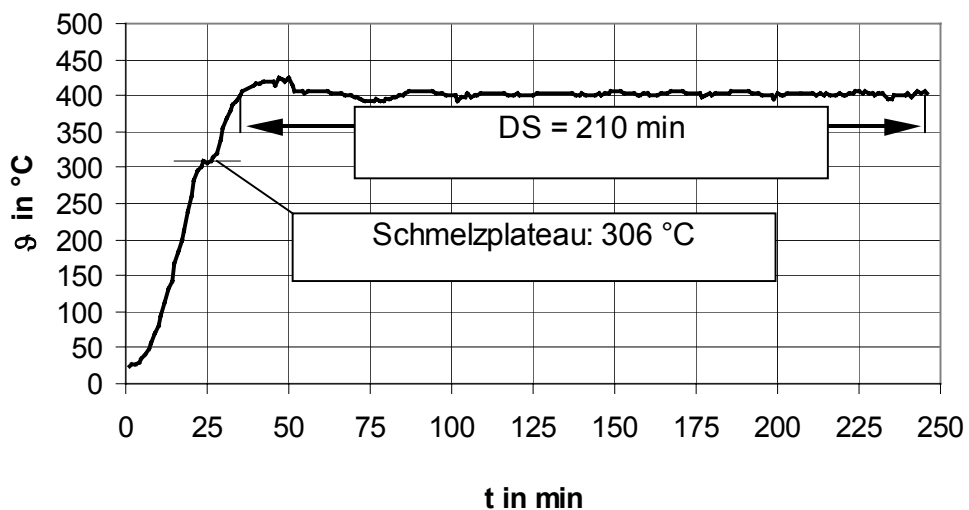


Abbildung 11: Beispiel einer typischen Temperatur-Zeit-Kurve für einen Ionenaustauschversuch (TS = 400 °C, DS = 210 min)

Der Temperaturwert des Schmelzplateaus des NaNO_3 blieb bei allen Ionenaustauschversuchen konstant bei $306\text{ }^\circ\text{C}$. Eine Alterung des Thermoelementes, eventuell durch Wechselwirkung mit der Salzschnmelze, trat somit nicht auf.

Die Versuchsdauer DS (im Beispiel: 210 min) startete bei Erreichen der Versuchstemperatur (im Beispiel: $400\text{ }^\circ\text{C}$). Nach Ablauf der Versuchsdauer wurden die Proben mit dem Gitter aus der Schmelze gehoben und nach dem Abkühlen in Wasser gereinigt.

Der Bereich für die Versuchstemperaturen TS wurde auf der Basis von folgenden Überlegungen gewählt:

- Obere Grenze: Tg des Glases FS21, $442\text{ }^\circ\text{C}$
 - In der Nähe und oberhalb von Tg muss ein Verlust der Formstabilität geometrisch strukturierter Glasbauteile erwartet werden
- Untere Grenze: Schmelztemperatur des 100%- NaNO_3 -Salzes, $306\text{ }^\circ\text{C}$

Christ hat am Fachgebiet Glas- und Keramiktechnologie der TU Ilmenau in Grundlagenversuchen die Wirkung verschiedener Salzschnmelzen auf FS21-Oberflächen untersucht /Chr99/. Er hat jedoch die Versuchstemperatur nicht direkt in der Schmelze ermittelt. Sein Probenmaterial wurde daher mit Korrektur der von ihm angegebenen Temperaturwerte und speziell für Salz der Zusammensetzung 100 % NaNO_3 erneut ausgewertet. Tabelle 9 enthält die Ergebnisse der visuellen Beurteilung dieser Proben.

Tabelle 9: Visuelle Beurteilung von Glasproben aus Versuchen von Christ /Chr99/

Temperatur der Salzschnmelze (°C)	Zeit der Wechselwirkung Probe / Salzschnmelze (h)	visuelle Beurteilung der Probe nach der Behandlung
330	0,5 / 1 / 2 / 4 / 16	keine Risse, keine Verfärbungen
350	0,5 / 1 / 2 / 4 / 16	
380	0,5 / 1 / 2 / 4 / 16	
400	2	einige sehr feine Risse an der Oberfläche, keine Verfärbung
430	2	Netzwerk sehr feiner Risse an der Oberfläche, keine Verfärbung
440	0,5	sehr feine Haarrisse an der Oberfläche; bei $t > 0,5$ h verstärkte Rissbildung bis zum Absprengen von Glas parallel zur Oberfläche

Bei der Probenbehandlung mit NaNO_3 besteht, entsprechend Tabelle 9, in Abhängigkeit von der Temperatur und von der Zeit der Wechselwirkung die Gefahr der Rissbildung. Ein erstes Auftreten von Rissen wurde bei 400 °C und 2 h Wechselwirkung Probe / Salzschnmelze gefunden. Damit kann festgestellt werden, dass zwischen den beiden Punkten $380\text{ °C} / 16\text{ h}$ und $400\text{ °C} / 2\text{ h}$ eine Grenze für die Probenbehandlung ohne Beschädigung der Probe durch Rissbildung liegt.

Akzeptable Zeiten für Ionenaustauschprozesse (mit den Versuchsparametern Temperatur und Zeit und dem Ziel der Brechzahlveränderung) liegen bei ca. 3 h /Pan02/. Die Grenzen der Versuchszeiten wurden darüberhinaus mit 30 min und 390 min gesetzt, um auch Aussagen über Brechzahländerungen bei sehr kurzen und bei sehr langen Zeiten zu gewinnen.

Die Versuche wurden daher im Parameterfeld $TS = 320\text{ °C}$ bis 400 °C und $DS = 30$ bis 390 min durchgeführt. Davon werden, aufgrund der großen Datenmenge, in Abschnitt 4 ausgewählte Diffusions- und Brechzahlprofile in zwei Gruppen mit folgenden Ionenaustauschparametern analysiert:

- $DS = \text{konstant} = 210$ min und $TS = 320$ bis 400 °C und
- $DS = 30$ bis 390 min und $TS = \text{konstant} = 360\text{ °C}$

4 Charakterisierung der ionenausgetauschten Brechzahlveränderten Schichten

4.1 Vorbemerkung

Ausgehend vom Literaturstudium können, wie bereits mehrmals gesagt, zwei Einflüsse auf die Ausbildung der Brechzahlprofile in den ionenausgetauschten Glasbereichen erwartet werden:

- Profile der chemischen Zusammensetzung, d.h. die Diffusionsprofile, die das Molvolumen beeinflussen, und
- mechanische Spannungen.

Die Aufklärung des Mechanismus der Brechzahlveränderung verlangte daher die Untersuchung dieser Einflüsse.

4.2 Diffusionsprofile

4.2.1 Bestimmung der am Ionenaustausch teilnehmenden Ionen

Die am Austausch teilnehmenden Ionenarten wurden zunächst durch chemische Analysen an Salz- und Glasproben vor und nach dem Ionenaustausch nachgewiesen. Die Proben wurden bezüglich der Anteile der im Glas befindlichen Oxide SiO_2 , Al_2O_3 , Li_2O , Na_2O und K_2O analysiert.

Die Anteile der Dotandenoxide Ag_2O , Ce_2O_3 , Sb_2O_3 und SnO betragen in der Summe nur 0,53 Ma%, Tabelle 1. Daher war zu erwarten, dass eventuell durch Ionenaustausch entstandene Differenzen zum Grundgehalt an diesen Dotanden zu klein für einen Nachweis sind und auf jeden Fall innerhalb der Streuung von Messergebnissen liegen. Aus diesem Grund wurden die Proben nicht auf die Dotanden hin analysiert, und in allen weiteren Untersuchungen wurde vorausgesetzt, dass die Dotanden nicht am Austausch teilnehmen. Dazu kommt, dass die Kationen der Oxide Ce_2O_3 , Sb_2O_3 und SnO aufgrund ihrer Größe eine sehr geringe Beweglichkeit und damit eine vernachlässigbar kleine Menge ausdiffundierter Ionen erwarten lassen.

Bezüglich der Wertigkeiten der Dotandenionen in FS21 kann auf die systematischen Untersuchungen von Pacholik verwiesen werden /Pac02/. Lediglich zur Wertigkeit von Zer

in FS21 scheint folgende Ergänzung erforderlich: In der chemischen Analyse wurden nicht die Wertigkeiten +3 und +4 unterschieden, dann jedoch der Anteil Ceroxid als CeO_2 berechnet, Abschnitt 2.2.2. Weiterhin spricht für die Schreibweise des Zeroxids als CeO_2 , dass Huggins in seiner Erläuterung der additiven Brechzahlberechnung die entsprechende Konstante als für CeO_2 gültig beschreibt. Andererseits ist nachgewiesen, dass Zer als dreiwertiges Ion in FS21 vorliegt /Pac02/, womit auch die Schreibweise als Ce_2O_3 berechtigt ist.

Eine Scheibe des Glases FS21, Abmessungen: $(40 \times 40 \times 0,9) \text{ mm}^3$, wurde in 100 g NaNO_3 ionenausgetauscht (TS = 400 °C, DS = 210 min). Nach Ablauf der Austauschzeit DS wurde die Probe aus der Salzschnmelze gehoben, wobei auf dem Glas eine Salzkruste erstarrte. Aus diesem Prozess resultierten Proben entsprechend Tabelle 10. Die Ergebnisse der chemischen Analyse in Masseprozent enthält Tabelle 11, die Werte wurden jeweils in einer Doppelbestimmung bestätigt.

Tabelle 10: Bezeichnung der Proben für die chemischen Analysen vor und nach dem Ionenaustausch

Probennummer	Probenbezeichnung
1	Salz NaNO_3 vor dem Ionenaustausch
2	wie 1, jedoch nach dem Ionenaustausch
3	auf dem Glas nach dem Ionenaustausch erstarrte Salzkruste
4	Glas vor dem Ionenaustausch
5	wie 4, jedoch nach dem Ionenaustausch

Tabelle 11: Ergebnisse der chemischen Analysen an Proben entsprechend Tabelle 10 Werte in Masseprozent. Abkürzungen: n.b. = Wert nicht bestimmt, u.d.N. = Wert unter der Nachweisgrenze des Messverfahrens. Messfehler in Prozent des Messwertes: Al₂O₃ und SiO₂: 3 %, Alkalioxide: 2,5 %; /ZGU02/.

Oxid	1	2	3	4	5
Li ₂ O	u.d.N.	0,0022	0,0027	11,7	11,6
Na ₂ O	n.b.	n.b.	n.b.	2,62	2,81
K ₂ O	u.d.N.	0,0020	0,0027	4,2	4,2
Al ₂ O ₃	u.d.N.	u.d.N.	u.d.N.	n.b.	n.b.
SiO ₂	u.d.N.	u.d.N.	u.d.N.	n.b.	n.b.

Die Messverfahren und Nachweisgrenzen für die einzelnen Elemente bzw. deren Oxide enthält Tabelle 12.

Tabelle 12: Relevante Nachweisgrenzen und Messverfahren für die chemische Analyse an Salz und Glas /ZGU02/

Oxid	Messverfahren	Nachweisgrenze ¹⁾ [Ma %]
Li ₂ O	Salz: Flammenfotometrie, Glas: dito nach HF-Auflösung	0,001
K ₂ O	wie Li ₂ O	0,0005
Al ₂ O ₃	Atomabsorptionsspektroskopie, ETA	0,0038
SiO ₂	Fotometrie	0,05

¹⁾: gerechnet auf Oxide der Kationen

Die aus den chemischen Analysen gewonnenen Erkenntnisse sind:

- Li⁺ und K⁺ verlassen das Glas (Proben 2, 3; die ausdiffundierten Mengen Li⁺ und K⁺ sind zu gering, um eine nachweisbare Verringerung der Oxidanteile in Probe 5 gegenüber Probe 4 zu bewirken).
- Das Entfernen von Li⁺ und K⁺ vom Glas in das Salz ist zeitabhängig (Proben 2, 3).

- Na^+ diffundiert in das Glas hinein (Proben 4, 5. Der Unterschied im Na_2O -Gehalt zwischen beiden Proben ist signifikant).
- Si^{4+} und Al^{3+} gehen nicht in das Salz über, d.h. es gibt keine „Korrosion“ des Glases durch das Salz (Proben 2, 3).

Das Eindiffundieren von Na^+ in das Glas ist verständlich, da das Salz aus 100% NaNO_3 besteht. Ebenso ist das Ausdiffundieren von Li^+ einleuchtend. Die Diffusion von K^+ vom Glas in das Salz ist wegen seiner zu erwartenden wesentlich geringeren Beweglichkeit nicht selbstverständlich. Tatsächlich ist der Mengenanteil K^+ im Salz auch wesentlich geringer als der von Li^+ (gleiche Masseanteile in den Proben 2 und 3, jedoch stark verschiedene Molmassen: $M_{\text{Li}} = 6,94 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, $M_{\text{K}} = 39,10 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$). Somit kann festgestellt werden, dass zwei Ionenaustauschprozesse verschieden starker Intensität parallel ablaufen:

- überwiegend: $\text{Na}^+_{\text{Salz}} \leftrightarrow \text{Li}^+_{\text{Glas}}$,
- in geringem Maße: $\text{Na}^+_{\text{Salz}} \leftrightarrow \text{K}^+_{\text{Glas}}$

Als charakteristischer Wert kann das Verhältnis der Menge ausdiffundierter zu eindiffundierten Teilchen, $\frac{\text{Mol}_{\text{Li}^+ + \text{K}^+, \text{ausdiffundiert}}}{\text{Mol}_{\text{Na}^+, \text{eindiffundiert}}}$, gebildet werden. Die Anzahl

ausdiffundierter Mole Li^+ und K^+ wurden aus den Messergebnissen am Salz (Proben: 2, 3) und die eindiffundierter Na^+ -Mole aus den Messergebnissen am Glas (Proben: 4, 5)

berechnet. Statt $\frac{\text{Mol}_{\text{Li}^+ + \text{K}^+, \text{ausdiffundiert}}}{\text{Mol}_{\text{Na}^+, \text{eindiffundiert}}} = 1$ für die Bedingung der Ladungsneutralität

(Idealwert) wurde der Wert 0,73 gefunden. Ideal- und berechneter Wert haben dieselbe Größenordnung. Die Differenz zwischen beiden muss auf die große Anzahl potenzieller Fehlerquellen zurückgeführt werden. Diese sind:

- Wägefehler
 - o große Salzmenge
 - o Salzkruste
 - o unbehandeltes Glas
 - o ionenausgetauschtes Glas
- Dosierungsfehler beim HF-Aufschluss der Glasprobe
- Messverfahrensfehler bei der Bestimmung der Kationenanteile, vgl. Legende in Tabelle 11

4.2.2 Bestimmung der Diffusionsprofile und Berechnung der Diffusionskonstanten

4.2.2.1. Messverfahren

Für die Messung der Profile der chemischen Zusammensetzung wurde die energiedispersive Elektronenstrahlmikroanalyse (EDX) eingesetzt. Die Messungen erfolgten am Otto-Schott-Institut der Friedrich-Schiller-Universität Jena an einem Rasterelektronenmikroskop DSM 940A (Zeiss) mit dem EDX-System eXL 10 (Oxford Instruments). Elementkonzentrationen sind ab 0,1 Masse-% mit dieser Methode nachweisbar. Aus gerätetechnischen Gründen ist die quantitative Auswertung der Spektren erst für Elemente ab Ordnungszahl 11 (Na) sinnvoll. Sauerstoff wurde deshalb stöchiometrisch zu den gemessenen Elementkonzentrationen hinzugerechnet.

Stabilität der chemischen Zusammensetzung während der Messung:

Zunächst musste geprüft werden, inwieweit es durch den Energieeintrag während der EDX-Messung zu Strahlenschädigungen der Probe kommt, vgl. /Völ81/. Dazu wurden bei konstant gehaltenem Elektronen-Strahl die Messfläche und damit die eingestrahlte Leistungsdichte variiert. Die Ergebnisse der chemischen Analysen sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Der Sondenstrom von 0,22 nA stellt dabei den kleinsten sinnvollen Wert dar, der noch zu einer ausreichenden Zählstatistik (etwa 1000 cps) in vertretbaren Messzeiten (200 s Lifetime) geführt hat.

Verwendete Meßparameter:

- Spannung: 20 kV
- Sondenstrom: 0,22 nA
- Impulsdichte: 1000 counts/sec
- Lifetime: 200 s

Tabelle 13: Chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Messfläche
Werte in Masseprozent

Messfläche	Fläche (μm^2)	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O
1	200 x 200	3,2	7,1	72,1	4,4
2	100 x 100	3,2	7,2	72,5	4,4
3	50 x 50	3,3	7,3	72,5	4,5
4	20 x 20	3,8	7,5	73,0	4,4
5	< 10 ⁻³	2,5	7,2	72,8	3,9

Der Durchmesser des verwendeten Elektronen-Strahls liegt für alle durchgeführten Messungen im Bereich von einigen 10 nm. Für die Messflächen 1 bis 4 wurde der Elektronen-Strahl über die angegebenen Flächen mit TV-Frequenz gerastert (1000 Zeilen zu je 1000 Punkten). Für die Messfläche 5 wurde der Scan ausgeschaltet, der Strahl über die gesamte Meßzeit auf einem „Punkt“ festgehalten und somit die für die Messung der Diffusionsprofile notwendige „Fokussierung“ eingestellt. Unabhängig davon, ob der Elektronen-Strahl fest steht oder rastert kommt aber das gemessene Röntgensignal aus einem Volumen mit etwa 3-5 μm Tiefe und 5-7 μm Durchmesser.

Der Anstieg des Na-Gehaltes von Messfläche 3 nach Messfläche 4 ist in diesem Rahmen nicht erklärbar. Es müssen gänzlich andere Meßfehler aufgetreten sein.

Kalibrierung:

Zur quantitativen Bestimmung von Diffusionsprofilen wird von der allgemeinen Annahme ausgegangen, dass die Intensität der emittierten Röntgenstrahlung I proportional der Konzentration des entsprechenden Elements c ist. Es gilt weiterhin der Zusammenhang

entsprechend (11) /Sch94_2/. Darin sind k^i Korrekturfaktoren, die sowohl element- als auch zusammensetzungsspezifisch sind.

$$\frac{c_P^i}{c_S^i} = \frac{I_P^i}{I_S^i} \cdot k^i \quad (11)$$

$$k^i = f(c_P^1, \dots, c_P^j, c_S^1, \dots, c_S^j)$$

S: Standard

P: Probe

i: Index des Elementes i; $i=1, \dots, j$

Die k^i sind nach (12) von drei Einflüssen abhängig:

- Energieabnahme der Elektronen entlang ihrer Bahn: Z-Korrektur (Z_K)
- Absorption der Röntgenstrahlung auf dem Weg zur Probenoberfläche:
Absorptionskorrektur (A_K)
- Anregung von charakteristischer und kontinuierlicher Fluoreszenzstrahlung in der Probe: Fluoreszenzkorrektur (F_K)

$$k^i = (Z_K \cdot A_K \cdot F_K)^i \quad (12)$$

Zur Berechnung der Einflüsse Z, A und F sei auf die Literatur verwiesen /Sch94_2/.

Die von den Elementen Si, Al, Na und K stammenden Messsignale wurden unter Verwendung eines Cobalt-Reinelementstandards mit an Standard-Proben gemessenen Linien-Profilen verglichen und die verschiedenen Korrekturfaktoren k^i berechnet. Sauerstoff wurde, wie bereits gesagt, stöchiometrisch hinzu addiert und damit die Masse-% für das jeweilige Oxid ermittelt. Der Ablauf der Messung war wie folgt:

- Eichung des Systems mit einem Co-Reinelement-Standard
- Messung des Standardglases DGG1 der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft und der Zusammensetzung des Glases FS21 im nichtionenausgetauschten Glasbereich zur Kalibrierung
- Messung des Linienscans mit 5 μm Punktabstand

Messfehler (MF) konnten, aus am Otto-Schott-Institut vorliegenden Erfahrungen, entsprechend Tabelle 14 erwartet werden:

Tabelle 14: Zu erwartende Messfehler bei der quantitativen EDX-Messung von Oxiden

Oxid	Messfehler
SiO ₂	± 0,1 % des Messwertes
Al ₂ O ₃ , Na ₂ O, K ₂ O	± bis 10 % des Messwertes

Die ersten EDX-Messungen wurden an nicht-ionenausgetauschtem Glas FS21 durchgeführt und mit den Werten aus der chemischen Analyse verglichen, Tabelle 15.

Tabelle 15: Messgenauigkeit der kalibrierten EDX-Messung im Vergleich mit der chemischen Analyse
Probe: nicht-ionenausgetauschtes Glas FS21. Ordnung der Oxide von links nach rechts entsprechend der Ordnungszahl der Kationen (OZ)

		Na ₂ O (11)	Al ₂ O ₃ (13)	SiO ₂ (14)	K ₂ O (19)
c _{cA}	(Ma%)	2,62	7,1	72,6	4,2
\bar{c}	(Ma%)	2,5	7,2	72,8	3,9
R	(Ma%)	0,7	3,4	5,6	1,7
Δ	(Ma%)	0,12	0,1	0,2	0,3
MF	(%)	4,6	1,4	0,3	7,1

Die Ergebnisse aus EDX-Messung (\bar{c}) und chemischer Analyse (c_{cA}), siehe Tabelle 15, wurden miteinander verglichen, softwareinterne Multiplikatoren entsprechend korrigiert und damit das mit dem Verfahren bestmögliche Ergebnis erzielt.

4.2.2.2. Diffusionsprofile

Die Messungen wurden an Querschnitten von durch Fotostrukturierung hergestellten Glasstäben durchgeführt. Diese Glasstäbe sind Abschnitte von Glasstrukturen komplexerer Geometrie, wie sie in Abschnitt 5 vorgestellt werden. In Abbildung 12 ist eine REM-Aufnahme eines Querschnittes gezeigt. Die Querschnitte wurden wasserfrei (mit Glykol) poliert, um ein Auslaugen des Glases und somit eine Verfälschung der Profile zu vermeiden.

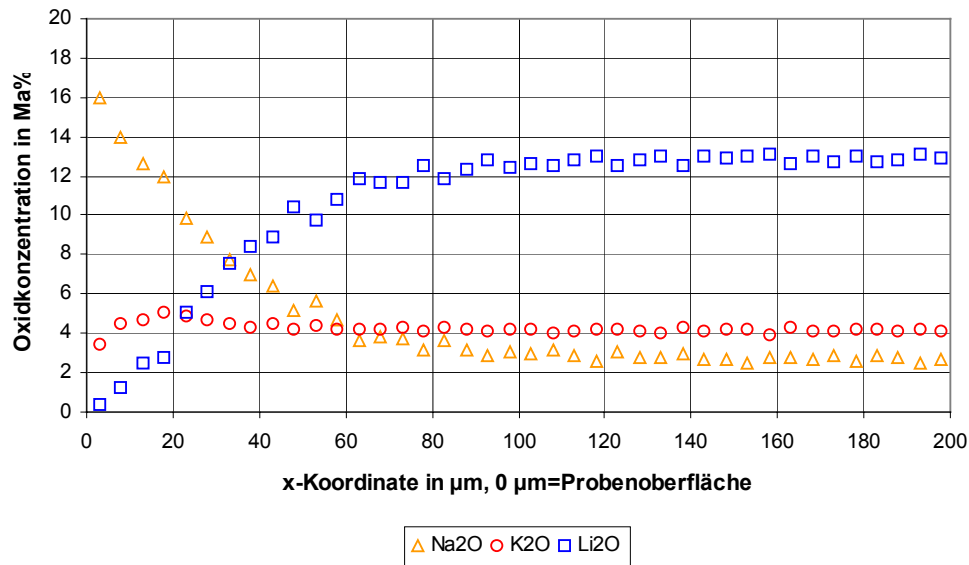


Abbildung 13: Konzentrationsprofile der Oxide Na₂O, K₂O, Li₂O einer bei TS = 360 °C, DS = 210 min ionenausgetauschten Probe
Die Kurve von Li₂O wurde als Differenz zu 100 % berechnet.

Natrium diffundiert erwartungsgemäß in das Glas ein. Dazu kommt die Besonderheit einer Erhöhung der Kaliumkonzentration (etwa von $x = 10$ bis $30 \mu\text{m}$) gegenüber der im nicht ionenausgetauschten Gebiet. Die Ausdiffusion von Kalium deutet sich in Abbildung 13 lediglich an (Messwert bei $x = 3 \mu\text{m}$).

Natrium- und Kaliumdiffusion bei DS = konstant = 210 min und TS = 320 bis 400 °C:

Die Messwerte der Na⁺- Diffusionsprofile bei konstanter Diffusionszeit DS und variierter Temperatur TS sind in Abbildung 14 als Na₂O-Profile dargestellt.

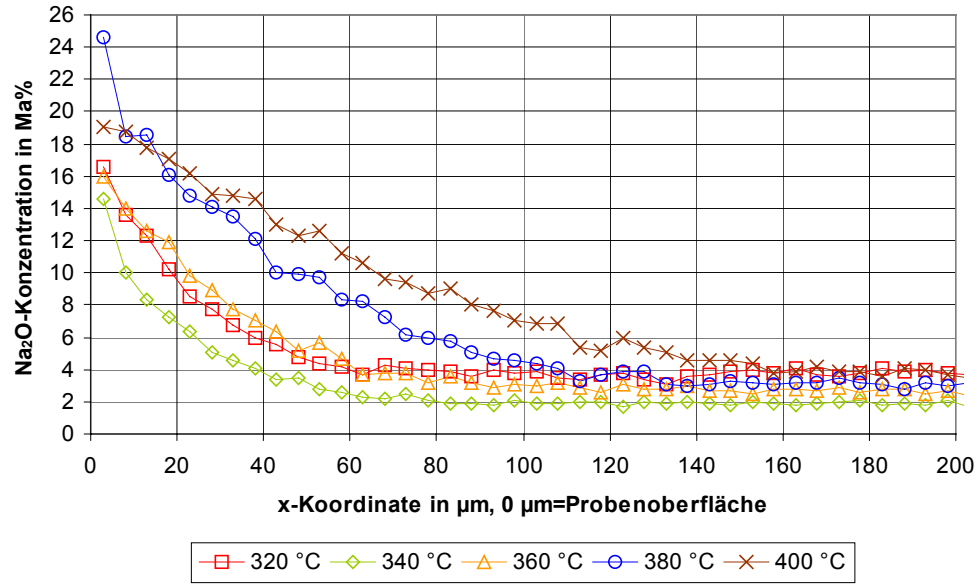


Abbildung 14: Na⁺-Diffusionsprofile, dargestellt als Na₂O-Konzentrationsprofile
DS = 210 min, TS = 320 bis 400 °C

Die Diffusionstiefe der Na₂O-Profile d_{D, Na_2O} steigt erwartungsgemäß mit zunehmender Temperatur TS. Sie kann unabhängig von der starken Streuung der Na₂O-Konzentrationswerte ermittelt werden. Dazu wird zunächst angenommen, dass die Na₂O-Profile durch (13) beschrieben werden können (Modifizierung von (10)).

$$c_{Na_2O}(x, t) = c_{Na_2O, cA} + c_{Na_2O, OF} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}_{Na^+ \leftrightarrow Li^+} t}} \right) \quad (13)$$

In (13) ist der Austausch $Na^+_{Salz} \leftrightarrow K^+_{Glas}$ vernachlässigt. Das scheint zulässig, da nachgewiesen wurde, dass der überwiegende Ionenaustausch $Na^+_{Salz} \leftrightarrow Li^+_{Glas}$ ist, Abschnitt 4.2.1. Darüber hinaus kann durch Anpassen der modifizierten Fehlerfunktion an die Na₂O-Profile die Zulässigkeit der Vernachlässigung von $Na^+_{Salz} \leftrightarrow K^+_{Glas}$ geprüft werden.

(13) wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate /Bro87/ an die Na₂O-Profile angepasst. Dabei wurde der Interdiffusionskoeffizient $\tilde{D}_{Na^+ \leftrightarrow Li^+}$ als veränderlicher Parameter aufgefasst. Ein Beispiel einer an ein Na₂O-Konzentrationsprofil angepassten Fehlerfunktion ist in Abbildung 15 gezeigt. Die so erhaltenen Werte $\tilde{D}_{Na^+ \leftrightarrow Li^+}$ enthält Tabelle 16.

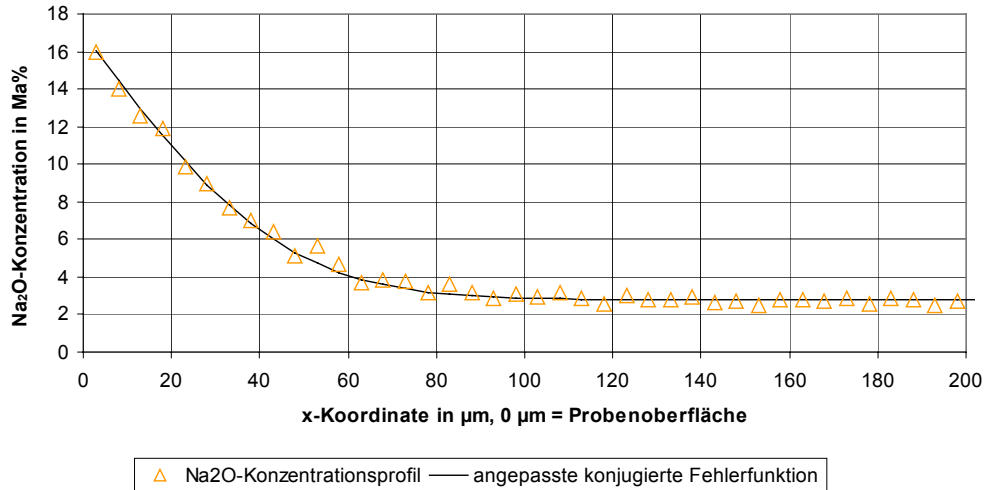


Abbildung 15: Beispiel des mit den Ionenaustauschparametern $TS = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $DS = 210\text{ min}$ hergestellten Na_2O -Konzentrationsprofils und der daran angepassten Fehlerfunktion (13).

Abbildung 15 sagt aus, dass das Na_2O -Profil tatsächlich mit der konjugierten Fehlerfunktion (13) beschrieben werden kann.

Tabelle 16: Interdiffusionskoeffizienten $\tilde{D}_{\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Li}^+}$ in Abhängigkeit von der Ionenaustauschtemperatur TS

$TS [^{\circ}\text{C}]$	Interdiffusionskoeffizient $\tilde{D}_{\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Li}^+} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$
320	$(2,12 \pm 0,01) \cdot 10^{-10}$
340	$(3,21 \pm 0,01) \cdot 10^{-10}$
360	$(5,00 \pm 0,01) \cdot 10^{-10}$
380	$(12,99 \pm 0,01) \cdot 10^{-10}$
400	$(17,58 \pm 0,01) \cdot 10^{-10}$

Lediglich der Wert von $\tilde{D}_{\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Li}^+}$ bei $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann mit einem Literaturwert verglichen werden: Baumgart /Bau98/ hat bei $405\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 20 h Diffusionsdauer FS21 (ohne Ag^+ -Dotierung, im Labor geschmolzen) in einer $\text{LiNO}_3/\text{AgNO}_3$ -Schmelze ionenausgetauscht und dabei einen Diffusionskoeffizienten für die Na^+ -Diffusion von $20,7 \cdot 10^{-10}\text{ cm}^2/\text{s}$ gefunden. Die Werte $17,6 \cdot 10^{-10}\text{ cm}^2/\text{s}$ ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $3,5\text{ h}$) und

$20,7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ (405 °C, 20 h) entsprechen einander gut, insbesondere wenn berücksichtigt wird, dass die Versuchsbedingungen nicht identisch waren.

Es ist zunächst zu erwarten, dass der Diffusionskoeffizient nach einer Arrhenius-Gleichung von T (bzw. TS) abhängt (entsprechend (8)). Die Darstellung von $\lg \tilde{D}_{\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Li}^+}$ über $1/T$ sollte daher einen linearen Zusammenhang zeigen. Das ist von 320 bis 360 °C auch der Fall, vergleiche Abbildung 16.

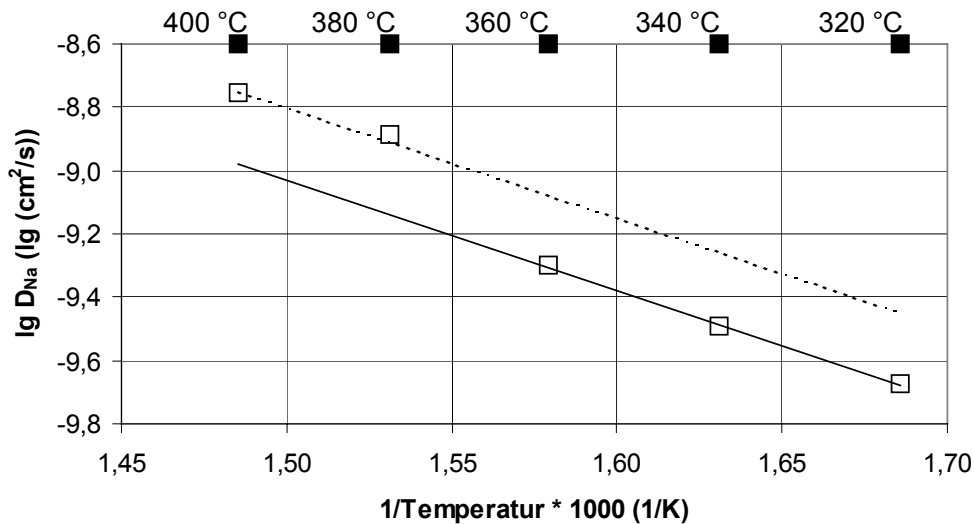


Abbildung 16: Dekadischer Logarithmus der Natrium-Diffusionskoeffizienten $\lg \tilde{D}_{\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Li}^+}$ über dem Reziprokwert der Ionenaustauschtemperatur $1/T$. D_{Na} im Diagramm entspricht $\tilde{D}_{\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Li}^+}$. Legende: □ Messwerte, — Trendlinie 1 der Messwerte von 320 bis 360 °C verlängert bis 400 °C, - - - - - Trendlinie 2 = Trendlinie 1 parallelverschoben.

Beim Übergang von 360 auf 380 °C wird eine sprunghafte Erhöhung des Wertes $\ln D_{\text{Na}}$ gefunden. Die Position dieser Erhöhung über $1/T$ korreliert etwa mit der in diesem Temperaturbereich beginnenden Erweichung des Glases. Für T_U wurde in Abschnitt 2.2.6 der Wert 383 °C gefunden. Demnach ändert sich der Diffusionskoeffizient bereits unterhalb T_U (hier für 380 °C nachgewiesen)

Aus den Messwerten bei 320 bis 360 °C können durch Berechnung einer Trendlinie (Trendlinie 1) die Materialkonstante D_0 und die Aktivierungsenergie Q für diesen Temperaturbereich berechnet werden. Für die höheren Temperaturen ist das nur mit Vorsicht möglich, da lediglich zwei Messwerte vorhanden sind. Jedoch kann mit

Aufweitung der Glasstruktur durch die beginnende Glaserweichung ein höheres D_0 erwartet werden. Bei Annahme einer konstant bleibenden Aktivierungsenergie Q entspricht das in Abbildung 16 einer Parallelverschiebung von Trendlinie 1. Die so erhaltene Trendlinie 2 deckt sich mit den Messwerten bei 380 und 400 °C. Tabelle 17 enthält die berechneten Werte D_0 und Q .

Tabelle 17: Materialkonstante D_0 und Aktivierungsenergie Q

Temperaturbereich	$D_0 \left[\frac{cm^2}{s} \right]$	$Q [J]$
320 bis 360 °C	$164,63 \cdot 10^{-6}$	$111,17 \cdot 10^{-21}$
380 bis 400 °C	$285,38 \cdot 10^{-6}$	$111,17 \cdot 10^{-21}$

Die Messwerte der K^+ - Diffusionsprofile bei konstanter Diffusionszeit DS und variierter Temperatur TS sind in Abbildung 17 als K_2O -Konzentrationsprofile dargestellt.

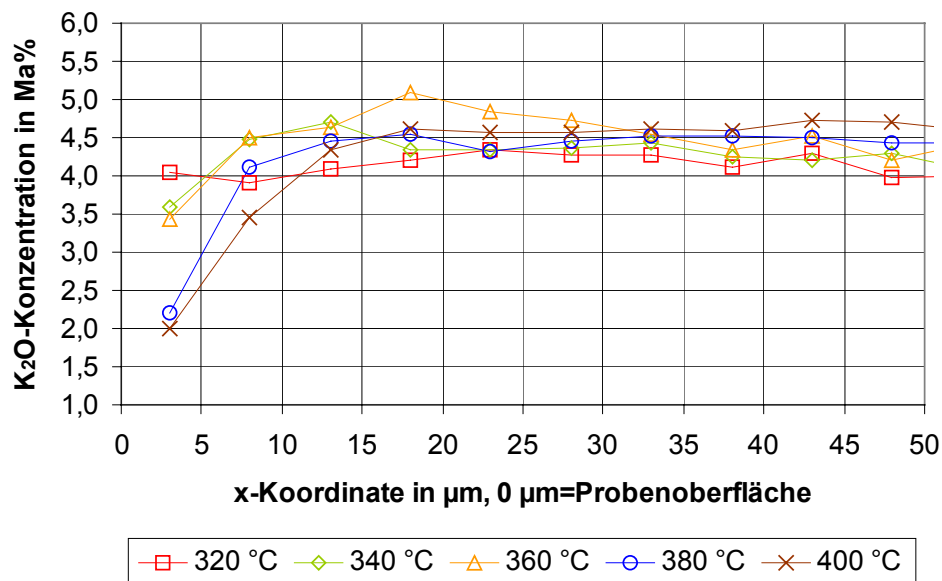


Abbildung 17: K^+ -Diffusionsprofile, dargestellt als K_2O -Konzentrationsprofile. $DS = 210$ min, $TS = 320$ bis 400 °C.

Für 320 °C ist keine K^+ -Diffusion feststellbar. Bei den anderen Temperaturen gibt es einen deutlichen Unterschied bezüglich der Ausdiffusion von K^+ (K_2O -Konzentration bei $x = 3$ µm) bei den Temperaturen 340 und 360 °C einer- sowie 380 und 400 °C andererseits.

Die K_2O -Profile sind komplexer geformt als die Na_2O -Profile und erfordern daher die Einführung weiterer Kenngrößen. Daher sind in Abbildung 18 ein K_2O -Profil mit den beiden typischen Abschnitten K_2O -Anteil-Reduzierung nahe der Oberfläche und K_2O -Anteil-Erhöpfung im dahinter liegenden Probenvolumen schematisch gezeigt und die entsprechenden Kenngrößen definiert.

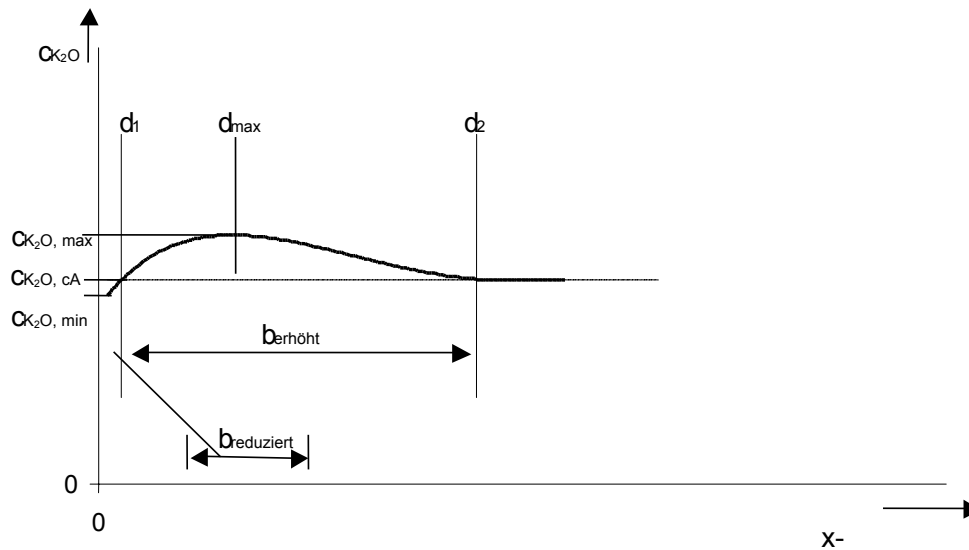


Abbildung 18: Schematische Darstellung eines K_2O -Profils.

c_{K_2O} : Konzentration K_2O , $c_{K_2O, \max}$: maximale K_2O -Konzentration, $c_{K_2O, cA}$: K_2O -Konzentration im nicht ionenausgetauschten Glasbereich bzw. in der chemischen Analyse des nicht ionenausgetauschten Glases, $c_{K_2O, \min}$: minimale gemessene K_2O -Konzentration bei $x = 3 \mu\text{m}$, d_1 : Probentiefe, bei der die K_2O -Konzentrations-Reduzierung in die K_2O -Konzentrations-Erhöpfung übergeht, d_{\max} : zu $c_{K_2O, \max}$ zugehörige x -Koordinate, d_2 : x -Koordinate, an der die K_2O -Anteil-Erhöpfung beginnt, $b_{\text{reduziert}}$: x -Koordinaten-Bereich der K_2O -Konzentrations-Reduzierung ($x = 0$ bis d_1 , Zahlenwert daher identisch mit d_1), $b_{\text{erhöht}}$: x -Koordinaten-Bereich der K_2O -Konzentrations-Erhöpfung ($b_{\text{erhöht}} = d_2 - d_1$).

Die charakteristischen Werte der Kaliumdiffusionsprofile, entsprechend der schematischen Darstellung in Abbildung 18, sind in Tabelle 18 aufgeführt.

Tabelle 18: Charakteristische Werte der Kaliumdiffusionsprofile
 DS = 210 min, c_{K_2O} , $c_A = 4,2 \text{ Ma\%}$

Temperatur [°C]	$c_{K_2O, \text{min}}$ (Ma%)	$c_{K_2O, \text{max}}$ (Ma%)	d_1 (μm)	d_{max} (μm)	d_2 (μm)	$b_{\text{erhöht}}$ (μm)
340	3,59	4,71	6,39	13	18	11,61
360	3,43	5,09	6,56	18	43	36,44
380	2,20	4,50	9,25	32	73	63,75
400	2,01	4,72	12,20	43	108	95,8

Generell sind beim Ionenaustausch Salzschnmelze/Glas für jede Ionenart zwei Diffusionsmechanismen unterscheidbar (in Analogie zum Wärmetransport). Deren Geschwindigkeiten können je durch eine Diffusionskonstante beschrieben werden:

- der Transport aus dem Volumen in Richtung Oberfläche, $D_{i, \text{vol}}$
- der Transport aus dem Glaskörper in die Salzschnmelze, $D_{i, \text{aus}}$.

Im Falle der K^+ -Diffusion kann festgestellt werden, dass die Diffusion in Richtung Oberfläche schneller verläuft als aus der Glasoberfläche heraus in die Salzschnmelze hinein. Eine mögliche Ursache ist, dass die Ausdiffusion von K^+ durch die Wirkung der Glasgrenzflächen­spannung stärker behindert wird als die des wesentlich kleineren Li^+ .

Die K_2O -Diffusion kann somit durch zwei Fehlerfunktionen beschrieben werden. Das ist in Abbildung 19 beispielhaft für die Ionenaustauschparameter $TS = 360 \text{ °C}$ und $DS = 210 \text{ min}$ gezeigt.

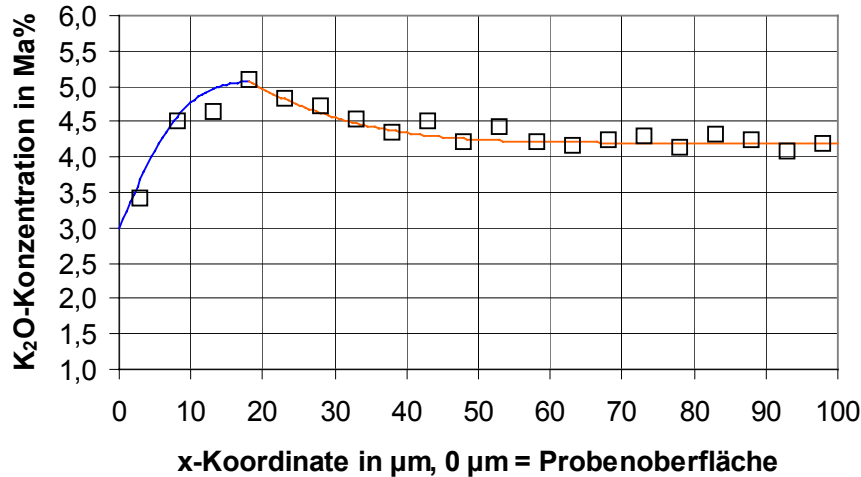


Abbildung 19: Prinzipielle Darstellung der Möglichkeit, ein K_2O -Konzentrationsprofil durch zwei aneinandergereihte Fehlerfunktionen zu modellieren.

□ K_2O -Konzentrationsprofil, — $erf(x, t, D_{K^+, aus})$,
 — $erfc(x, t, D_{K^+, vol})$.

Allerdings liegen für das Anpassen beider Fehlerfunktionen sehr wenige Messwerte vor. Das ergibt sich aus dem Abstand $5 \mu m$ von Messpunkt zu Messpunkt bei relativ kurzen K_2O -Profiltiefen (gilt vor allem für Ausdiffusions-, jedoch auch für Volumendiffusionstiefen). Daher wird auf das Anpassen der Fehlerfunktionen an die K_2O -Profile verzichtet.

Um dennoch zu Aussagen über die Temperaturabhängigkeit der Kaliumdiffusion zu gelangen, wird (14) zu (15) umgestellt.

$$A = \frac{x}{2\sqrt{D_{K^+, vol/aus} \cdot t}} \quad (14)$$

$$\ln(x^2) = \ln(A^2) + \ln(2^2) + \ln(t) + \ln(D_{0, K^+, vol/aus}) - \frac{Q_{K^+, vol/aus}}{k \cdot T} \quad (15)$$

Für x werden die Kenngrößen d_1 (zur Beschreibung der Ausdiffusion) und d_2 (Volumendiffusion) eingesetzt. Die so verarbeiteten Kenngrößen aus Tabelle 18 sind in

Abbildung 20 über $1000 \cdot \frac{1}{T}$ abgetragen.

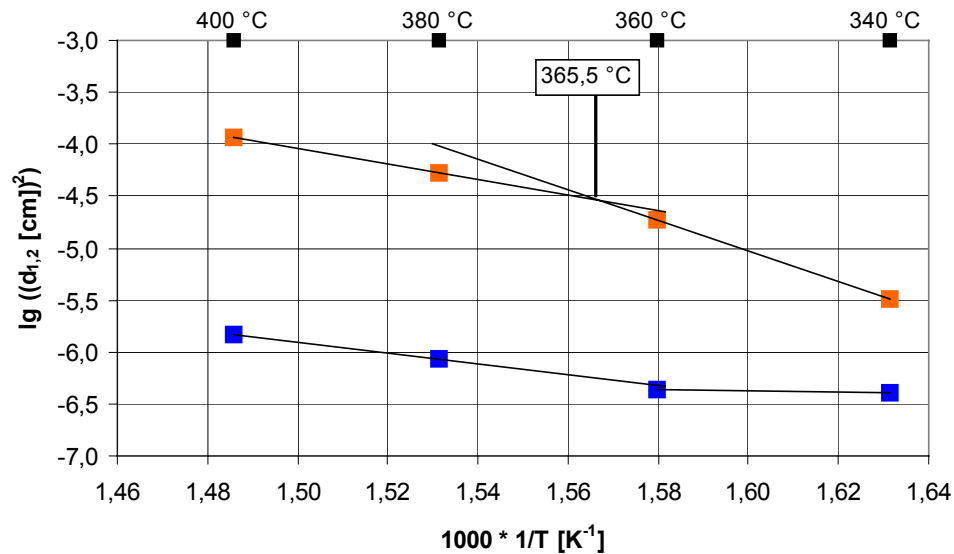


Abbildung 20: Kenngrößen d_1 und d_2 der K_2O -Diffusionsprofile über $1000 \cdot \frac{1}{T}$
 ■ $\lg(d_1^2)$, ■ $\lg(d_2^2)$, — lineare verlängerte Trendlinien.

Bei konstanten Diffusionskoeffizienten D_{K^+} (d.h. $D_{0,K^+} = konst.$, $Q_{K^+} = konst.$) wäre ein linearer Verlauf von $\lg(d_{1,2}^2)$ über $1000 \cdot \frac{1}{T}$ zu erwarten. Daher wurden lineare Trendlinien eingezeichnet. Mit diesen wird deutlich, dass bereits bei ca. 365 °C der Volumen-Diffusionskoeffizient von K^+ in FS21 eine nicht lineare Änderung erfährt (Kenngröße d_2). (Für die Ausdiffusion gibt es eine nicht lineare Änderung bei ca. 360 °C.)

Eine mögliche Interpretation ist, dass bereits unterhalb T_U des Glases (vergleiche Tabelle 7) Strukturänderungen möglich sind, die zur nicht linearen Änderung der K^+ -Diffusionskoeffizienten führen. Die Aufklärung erfordert jedoch weitere Untersuchungen, die den Rahmen dieser Arbeit sprengen würden.

Die Werte der Kenngröße $c_{K_2O, \min}$ ändern sich ebenfalls stufenartig beim Übergang von TS von 360 auf 380 °C. Das äußert sich in Abbildung 17 in einer Gruppierung der K_2O -Konzentrationswerte bei $x = 3 \mu m$ bei 340 und 360 °C einer- sowie 380 und 400 °C andererseits.

Natrium- und Kaliumdiffusion bei DS = 30 bis 390 min und TS = konstant = 360 °C:

Abbildung 21 zeigt die Na^+ -Diffusionsprofile bei DS = 210, 300 und 390 min als Na_2O -Konzentrationsprofile. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die mit DS = 30 und 120 min hergestellten Profile nicht dargestellt.

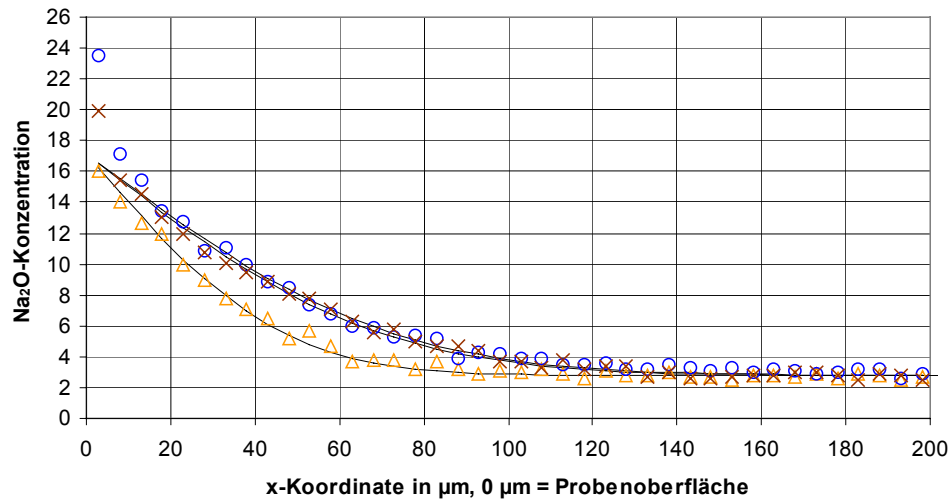


Abbildung 21: Na_2O -Konzentrationsprofile nach Ionenaustausch bei DS = 210, 300 und 390 min sowie TS = 360 °C
 Legende: Δ 210 min, \circ 300 min, \times 390 min

Für DS = 300 und 390 min lässt sich die Fehlerfunktion (13) im Bereich $x = 3$ bis ca. 18 μm nicht an das Na_2O -Konzentrationsprofil anpassen. Daher wurden die Diffusionskoeffizienten nicht auf diesem Wege bestimmt und in Abbildung 22 werden lediglich die Quadrate der Profiltiefe über DS dargestellt.

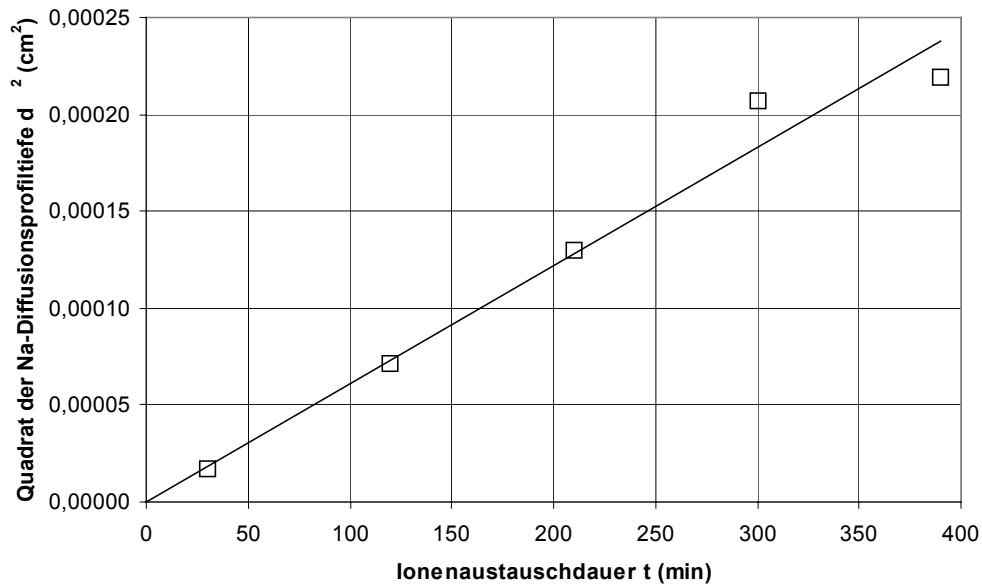


Abbildung 22: Quadrat der Diffusionsprofiltiefen bei variierter Ionenaustauschdauer

Bei konstantem Diffusionskoeffizienten D ist ein Zusammenhang $d \sim \sqrt{t}$ zu erwarten. Die Werte von 30 bis 210 min entsprechen diesem Zusammenhang sehr gut. Die Werte bei 300 und 390 min weichen jeweils nur geringfügig von der Trendgeraden ab.

Die K^+ -Diffusionsprofile bei $TS = 360^\circ C$ sind als K_2O -Konzentrations-Profile in Abbildung 23 gezeigt.

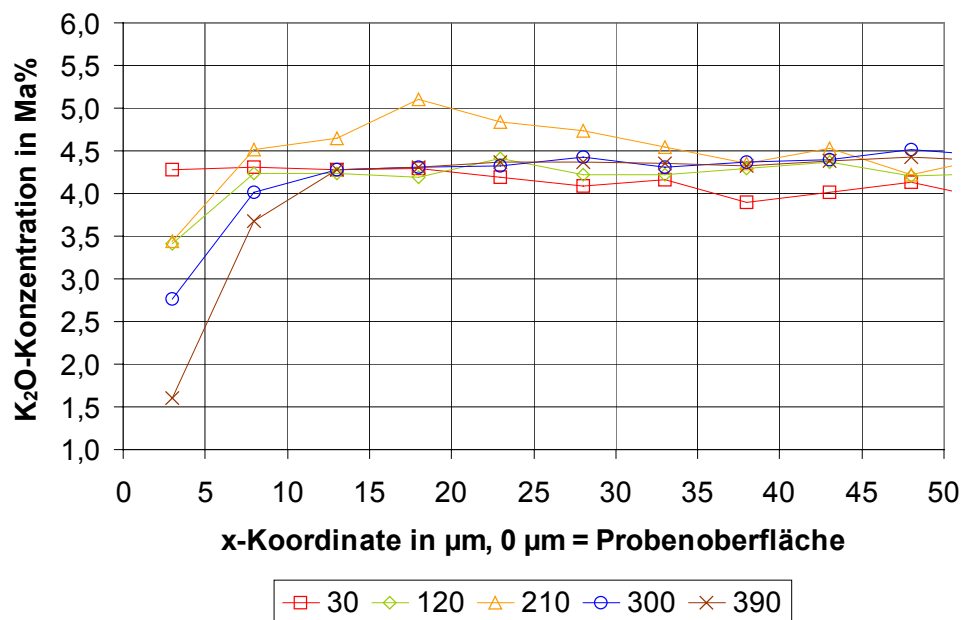


Abbildung 23: K_2O -Profile bei $TS = 360^\circ C$ in Abhängigkeit von DS.

Bereits bei 120 min ist die Ausdiffusion von K^+ feststellbar. Bei 210 min tritt der Effekt der K_2O -Konzentrationserhöhung auf. Diese wird bei höheren DS vollständig wieder abgebaut (DS = 300 und 390 min). Die K_2O -Konzentration $c_{K_2O, \min}$ ist für DS = 120 und 210 min konstant. Ein Zusammenhang mit der K_2O -Erhöhung bei 210 min kann vermutet werden. Nach Abbau dieses Effektes, d.h. von 210 bis 390 min, fällt $c_{K_2O, \min}$.

4.3 Mechanische Spannungen

4.3.1 Einleitung

Ionenaustausch zwischen Glas und Salzschnmelze verursacht, bei Ionenaustauschtemperaturen unterhalb T_g , mechanische Spannungen in den oberflächennahen Glasschichten, vergleiche Abschnitt 3.1.4. Daraus kann eine Beeinflussung des Brechzahlprofils erwartet werden.

Als Voraussetzung für die erfolgreiche Interpretation von Brechzahlprofilen wurden daher

- in Abschnitt 2.2.3 die Kenngröße effektives Molvolumen eingeführt, in Abschnitt 4.3.2 deren Werte aus den Diffusionsprofilen berechnet und daraus die zu erwartende Entstehung eines Druckspannungsprofils mit lokalen Maxima bzw. Minima abgeleitet,
- in einem speziellen Ionenaustauschexperiment lediglich lokal begrenzte Bereiche einer Glasoberfläche ionenausgetauscht, anhand der Verformung der Glasscheibe auf die Entstehung von überwiegend Druckspannung geschlossen und am Übergang von nicht ionenausgetauschtem zu –ausgetauschtem Gebiet eine Volumenzunahme des Glases gefunden,
- an einem Querschnitt einer Glasprobe mit zwei ionenausgetauschten Oberflächenbereichen und dazwischen liegendem nicht ionenausgetauschtem Bereich an einem Polarisationsmikroskop das Profil des Gangunterschieds bestimmt und dadurch das Überwiegen von Druckspannung und das Auftreten von lokalen Spannungsmaxima und –minima bestätigt.

4.3.2 Berechnung des effektiven Molvolumens

Mit der Definition der effektiven Raumerfüllung $RE_{eff} = \frac{V_{M,eff}}{V_M}$ wurde in Abschnitt 2.2.3

eine Größe festgelegt, die typisch für ein mit einer bestimmten Zusammensetzung geschmolzenes spannungsfreies Glas ist. Für FS21 wurde dieser Wert mit 0,475 bestimmt (Tabelle 6).

Unter einer Annahme 1, dass insbesondere bei $T < T_U$ keine oder nur geringfügige Fließvorgänge stattfinden, ist es plausibel, $V_M \approx \text{const.}$ anzunehmen. Das entspricht einer Nicht-Änderung der räumlichen Netzwerkstruktur trotz Ionenaustausch.

Eine weitere mögliche Annahme 2 ist jedoch, dass V_M durch die unterschiedlichen Radien und die deshalb verschiedenen elektrischen Feldstärken der am Austausch teilnehmenden Ionen beeinflusst werden kann. Bezogen auf den hier überwiegenden Ionenaustausch $\text{Na}^+_{\text{Salz}} \leftrightarrow \text{Li}^+_{\text{Glas}}$ würde V_M in einem Glas, das Na^+ anstatt Li^+ enthält, aufgrund der geringeren Feldstärke von Na^+ und somit geringeren kontrahierenden Wirkung auf das Netzwerk größer sein.

Hier wird angenommen, dass die Wirkung des Mechanismus laut Annahme 2 bei den hier verwendeten TS und DS zwar nicht absolut ausgeschlossen werden kann, jedoch nicht so stark wirkt, dass dadurch die Ausbildung mechanischer Spannungen vermieden werden kann (im Gegensatz zu Gläsern die schmelztechnisch hergestellt wurden).

$V_{M,eff}$ muss sich durch den Ionenaustausch ändern (und damit auch RE_{eff}). Die berechneten Profile $V_{M,eff}$ sind für variierte Ionenaustauschtemperaturen TS bei konstanter Ionenaustauschdauer $DS = 210$ min in Abbildung 24 dargestellt.

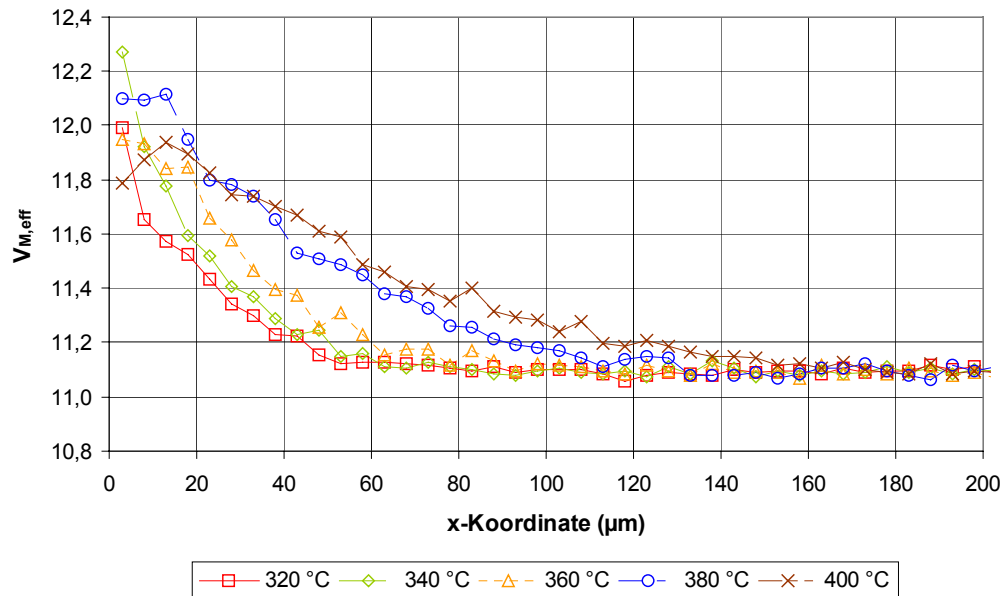


Abbildung 24: Berechnete $V_{M,eff}$ - Profile. DS = 210 min, TS = 320 bis 400 °C.

Der Anstieg von $V_{M,eff}$ zur Glasoberfläche hin entspricht dem größeren Durchmesser der Natriumionen im Vergleich mit dem der Lithiumionen. Unter obiger Annahme 1 und Vernachlässigung von Annahme 2 können daher im Glas Druckspannungen infolge des Ionenaustausches erwartet werden. Die bei höheren Temperaturen verstärkte Ausdiffusion von Kaliumionen (Abschnitt 4.2.2) korreliert grundsätzlich mit dem bei $x = 3 \mu\text{m}$ reduzierten Wert der effektiven Raumerfüllung $V_{M,eff}$. Durch die Besonderheit der Überlagerung von drei verschiedenen Ionenkonzentrationsprofilen (Na^+ , K^+ und Li^+) sind Abweichungen von einem monotonen Verlauf der mechanischen Spannung (lokale Maxima und Minima der Druckspannung) über der x-Koordinate möglich.

4.3.3 Nachweis mechanischer Spannungen im ionenausgetauschten Glas

Mit dem Ziel des Nachweises mechanischer Spannungen im Glas wurde das folgende Ionenaustauschexperiment durchgeführt:

Auf einen Abschnitt eines polierten Glaswafers wurden drei Metallhohlzylinder gestellt und diese mit NaNO_3 -Salz befüllt. Dieser Aufbau war, zum Schutz gegen Verunreinigungen, oben mit einem weiteren Stück Glaswafer abgedeckt. Während des Ionenaustausches bei TS = 360 °C und DS = 210 min war dieser Aufbau durch Gewichte belastet, um die Metallhohlzylinder etwas an die untere Glasscheibe anzudrücken. In

Abbildung 25 ist dieser Aufbau nach dem Ionenaustausch und noch mit der oberen Glasabdeckplatte zu sehen.

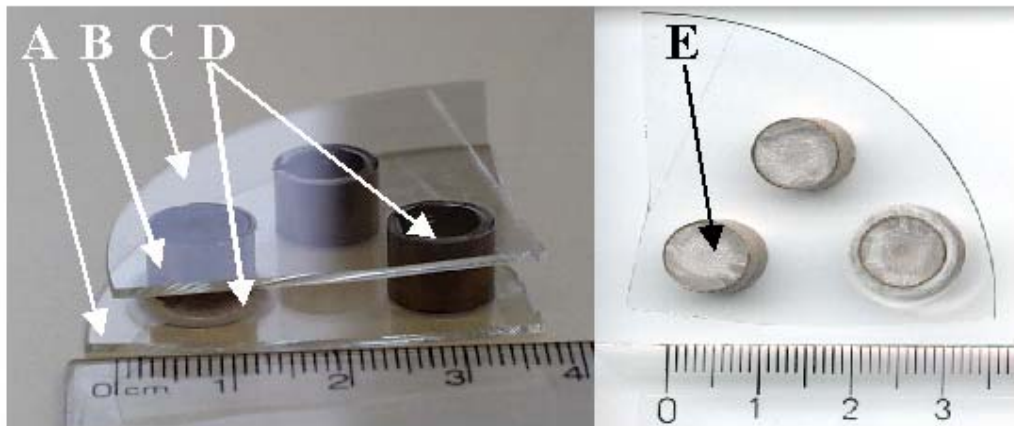


Abbildung 25: links: Seitenansicht des Versuchsaufbaus für die Durchführung lokalen Ionenaustauschs zwischen Salzschnmelze und Glas. rechts: Untersicht
 A: untere Glasscheibe, B: einer von drei Metallhohlzylindern (durch die obere Glasscheibe hindurch zu sehen), C: obere Glasscheibe, D: während des Ionenaustausches unter dem Metallhohlzylinder hindurch (links) und im Metallhohlzylinder nach oben (rechts) gekrochenes Salz, E: Innerhalb des Metallhohlzylinders erstarrtes Salz nach dem Ionenaustausch

Die lokal ionenausgetauschte Glasscheibe wurde zunächst mittels eines Großflächenspannungsprüfers R300 der Fa. Carl Zeiss Jena untersucht. Die Scheibe weist tatsächlich kreisförmige Spannungsbereiche auf, die der Position der lokalen Salzschnmelzen auf der Glasscheibe entsprechen. In Abbildung 26 sind zwei der drei lokalen Spannungsfelder gezeigt.

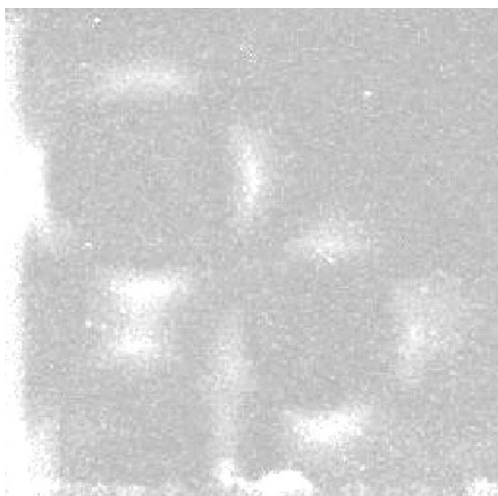


Abbildung 26: Draufsicht auf die lokal ionenausgetauschte und zwischen Polarisator und Analysator befindliche Glasscheibe
 Bereich von zwei der drei kreisförmigen Ionenaustauschbereiche

Weiterhin wurden auf der Ober- und Unterseite der Glasscheibe A je drei Profillinien gemessen und dazu ein Profilometer „Form Talysurf Series 2“ der Fa. Taylor-Hobson verwendet. Der in Abbildung 25 gezeigte Versuchsaufbau ist in Abbildung 27 als Draufsicht und schematisch sowie mit der Lage der Profilmesslinien dargestellt.

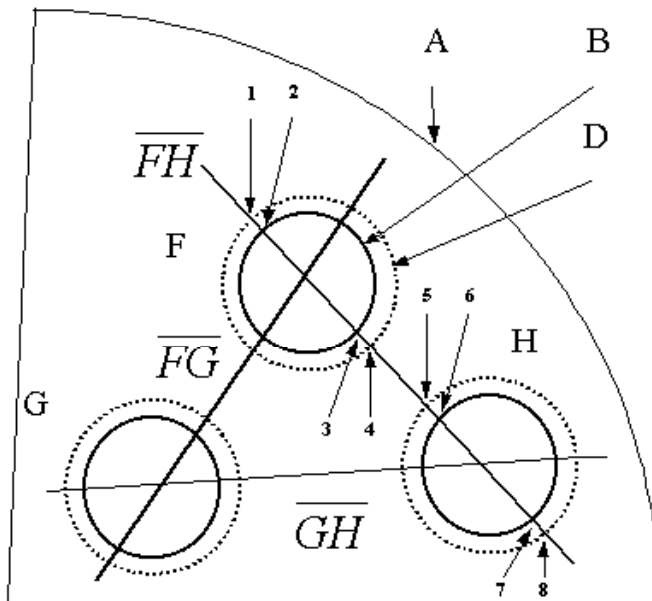


Abbildung 27: Schematische Draufsicht des in Abbildung 25 gezeigten Versuchsaufbaus mit der Lage der Profilmesslinien

Profilmesslinien: \overline{FG} oben bzw. unten, \overline{GH} oben bzw. unten und \overline{FH} oben bzw. unten, relativ zu den Positionen der kreisförmigen Ionenaustauschgebiete F, G und H auf der Glasscheibe A, B: Metallhohlzylinder, D: äußere Grenze des während des Ionenaustausches unter dem Metallhohlzylinder hindurch gekrochenen Salzes. 1, 4, 5, 8: Schnittpunkte von D mit \overline{FH} oben. 2, 3, 6, 7: Schnittpunkte von B mit \overline{FH} oben.

Die Profillinien $(\overline{FG}, \overline{GH} \text{ und } \overline{FH})_{\text{oben}}$ auf der Oberseite bzw. $(\overline{FG}, \overline{GH} \text{ und } \overline{FH})_{\text{unten}}$ auf der Unterseite verlaufen jeweils qualitativ gleich. Daher sind in Abbildung 28 lediglich die auf der Oberseite gemessene Linie $\overline{FH}_{\text{oben}}$ und die auf der Unterseite gemessene Linie $\overline{FH}_{\text{unten}}$ gezeigt.

Die Messanordnung des Profilometers ist so, dass sich der Tastkopf oben befindet und die Probenoberfläche darunter positioniert ist. Daher musste die Probe zur Messung der Linie $\overline{FH}_{\text{unten}}$ um 180° gedreht werden, so dass die Glasscheibenunterseite oben lag. Die in der unteren Hälfte von Abbildung 28 dargestellte Profillinie $\overline{FH}_{\text{unten}}$ zeigt also eine Durchbiegung in derselben Richtung wie $\overline{FH}_{\text{oben}}$.

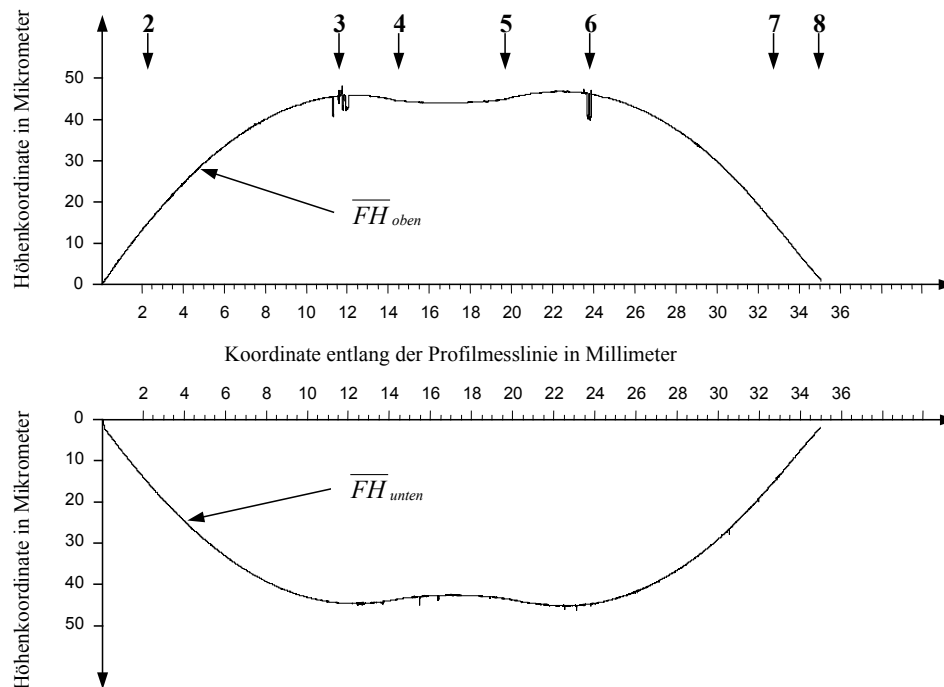


Abbildung 28: Profillinie \overline{FH}_{oben} auf der Oberseite der Glasscheibe und Profillinie \overline{FH}_{unten} auf der Unterseite der Glasscheibe
 Oberseite: Seite mit Ionenaustauschgebieten F und H, Unterseite: Seite ohne Ionenaustauschgebiete

Die Glasscheibe ist nach oben durchgebogen. Außerdem werden zwei der gesamten Profilerhöhung überlagerte Verwölbungen gefunden (Verwölbung 1: von Marke 4 nach links reichend, Verwölbung 2: von Marke 5 nach rechts reichend). Deren Position auf der Profilmesslinie entspricht der der lokalen Ionenaustauschgebiete F und H.

An zwei Auflagestellen der Metallhohlzylinder auf der Glasscheibe (Marke 3 und 6) werden auf der Linie \overline{FH}_{oben} Unregelmäßigkeiten gefunden. Diese können als Eindrücke in das Glas interpretiert werden. Das spricht dafür, dass bereits bei $TS = 360\text{ }^\circ\text{C}$, $DS = 210\text{ min}$ Fließvorgänge möglich sind.

Die Durchbiegung der Scheibe nach oben kann auf Druckspannungen infolge Ionenaustausch zurückgeführt werden. Die bereits in Abbildung 26 dokumentierte Ausbildung von Spannungen im ionenaustauschten Glas wird damit konkretisiert.

In Abbildung 29 ist das entlang der Linie \overline{FH}_{unten} gemessene an einer horizontalen Linie gespiegelte Profil gezeigt. Außerdem wird in Abbildung 29 versucht, dieses Profil mit dem zur Linie \overline{FH}_{oben} zugehörigen Profil in Deckung zu bringen.

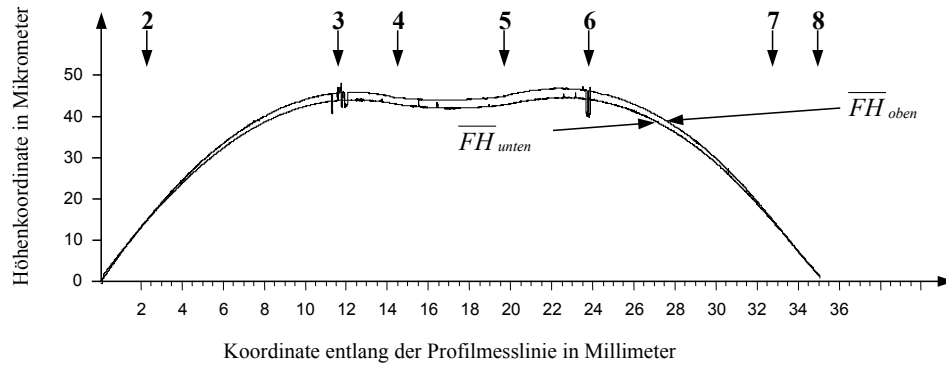


Abbildung 29: Versuch die Profillinie \overline{FH}_{oben} und die an einer horizontalen Linie gespiegelte Profillinie \overline{FH}_{unten} in Deckung zu bringen.

Die beiden Profile können im Bereich der Ionenaustauschgebiete nicht zur Deckung gebracht werden. Daraus kann auf eine Volumenerhöhung im Bereich der Ionenaustauschgebiete geschlossen werden. Außer der Änderung von $V_{M,eff}$ wirkt somit tatsächlich auch ein Mechanismus zur Änderung von V_M (Abschnitt 4.3.2).

Auf der Profilmesslinie \overline{FH}_{oben} wurde zusätzlich ein wesentlich kürzerer Längenabschnitt gemessen und dadurch in vertikaler Richtung eine bessere Auflösung erreicht (Abbildung 30).

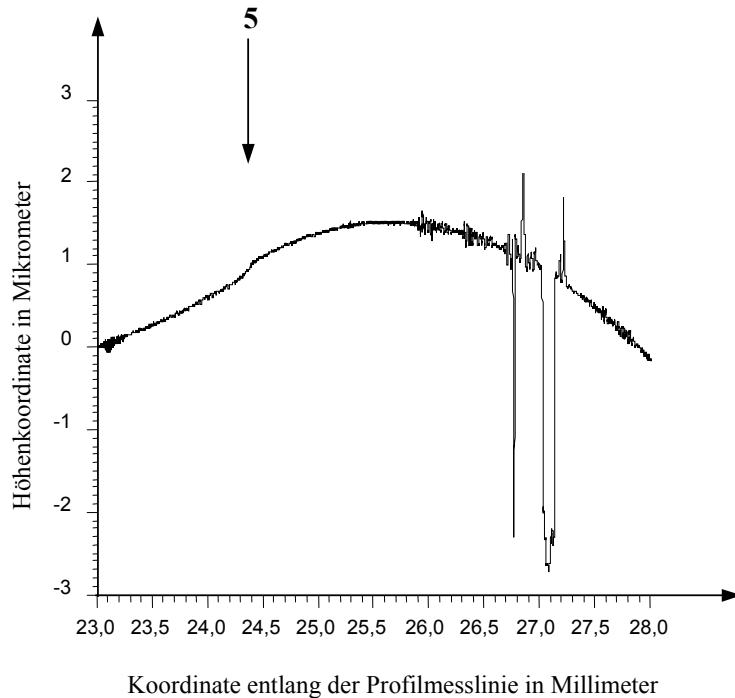


Abbildung 30: Beispiel der stufenförmigen Profilerhöhung am Übergang vom Bereich ohne Ionenaustausch zum Bereich mit Ionenaustausch (Marke 5).

An der Grenze zwischen nicht ionenausgetauschter und ionenausgetauschter Glasoberfläche (Marke 5) wird eine Stufe im Oberflächenprofil festgestellt. Die Höhe dieser Stufe wird auf (300 ± 100) nm geschätzt. Die exaktere Bestimmung und Reproduzierung erfordert weitere Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt werden konnten.

4.3.4 Qualitative Bestimmung eines Profils der mechanischen Spannung in einer ionenausgetauschten Glasprobe

Die Quantifizierung der mechanischen Spannungen wird gewöhnlich über die Messung des Gangunterschiedes am Polarisationsmikroskop realisiert /Bey88/.

Der überwiegende Austausch von kleineren Li^+ -Ionen gegen größere Na^+ -Ionen sollte in Oberflächennähe zu Druckspannungen führen, im Glasinneren sind aus Gleichgewichtsgründen Zugspannungen zu erwarten. Das Vorhandensein von Druckspannungen wurde in dem in Abschnitt 4.3.3 beschriebenen Versuch durch Verwölbung der Glasscheiben nachgewiesen.

Von einem allseitig ionenausgetauschten Glasstab wurden zwei gegenüberliegende Flächen durch Schleifen und Polieren entfernt (entfernte Flächen: senkrecht zur z-Achse), so dass die in Abbildung 31 in schematischer Darstellung gezeigte Probe entstand. Entlang der x-Koordinate wurde sodann an einem Polarisationsmikroskop der Gangunterschied in z-Richtung gemessen. Dazu wurde ein Polarisationsmikroskop Labophot T2-POL der Fa. Nikon mit Senarmont-Kompensator verwendet.

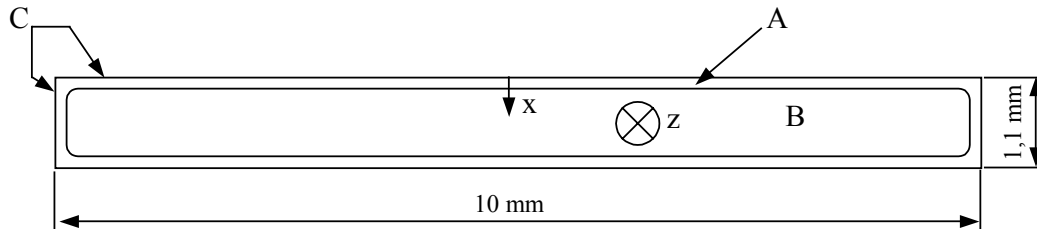


Abbildung 31: Schematische Darstellung einer für die qualitative Bestimmung des Gangunterschieds präparierten Probe.

A: ionenausgetauschter Bereich, B: nicht ionenausgetauschtes Inneres der Probe, C: Oberflächen der Probe, x: Koordinate des Gangunterschiedsprofils, z: Richtung, in der der Gangunterschied gemessen wurde.

In Abbildung 32 ist das Profil des Gangunterschiedes einer bei $TS = 360^\circ\text{C}$ und $DS = 210$ min ionenausgetauschten Probe gezeigt.

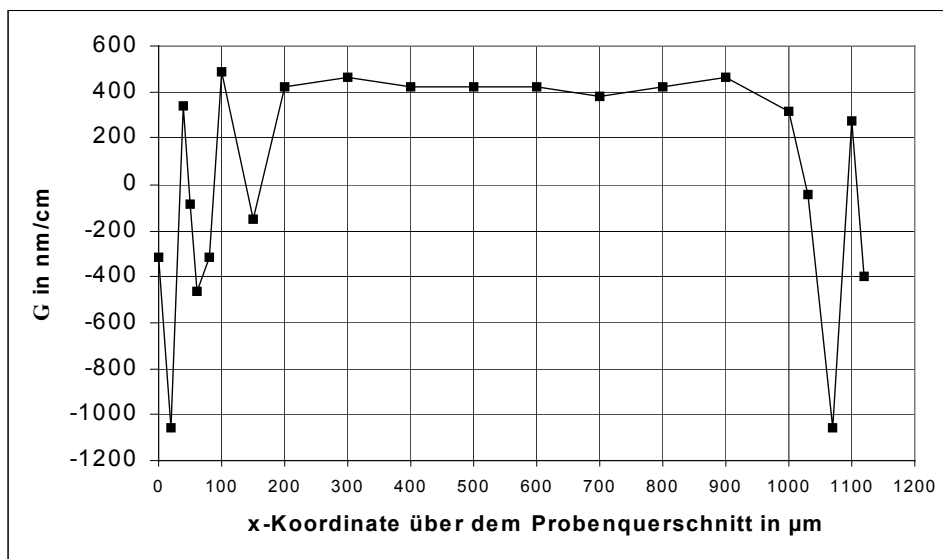


Abbildung 32: Gangunterschiedprofil einer bei $TS = 360^\circ\text{C}$ und $DS = 210$ min ionenausgetauschten Probe.

Der qualitative Verlauf des Gangunterschiedsprofils stimmt im Prinzip mit dem erwarteten Zustand überein. Die Gangunterschiedswerte in den oberflächennahen, ionenausgetauschten Glasbereichen können, aufgrund des Nachweises von Druckspannung infolge Ionenaustausch (Abschnitt 4.3.3), als Druckspannungsprofil interpretiert werden und werden definitionsgemäß als negative Werte aufgetragen. Im nicht ionenausgetauschten Glasinnern wird die erwartete ausgleichende Zugspannung gefunden. Die Aufklärung der Ursache für die Gangunterschied-Vorzeichenwechsel (von $x = 0$ bis ca. $200 \mu\text{m}$ und auf der gegenüberliegenden Probenseite) erfordert allerdings wesentlich weitergehende Untersuchungen. Folgende Fehler sind als Einfluss auf die Vorzeichenwechsel möglich:

- Betrachtungsrichtung nicht exakt parallel zur Diffusionsfront durch leichte Schrägstellung der Probe sowie dadurch mögliche Überlagerungen von Druck- und Zugspannungen in Betrachtungsrichtung.
- Überlagerung von Druck- und Zugspannungen durch Reste der gekrümmten Diffusionsfronten (aus Eckbereichen der Probe) in Betrachtungsrichtung

In Abbildung 33 ist die Polarisationsmikroskop-Draufsicht einer bei $TS = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ und $DS = 210 \text{ min}$ ionenausgetauschten Probe gezeigt.

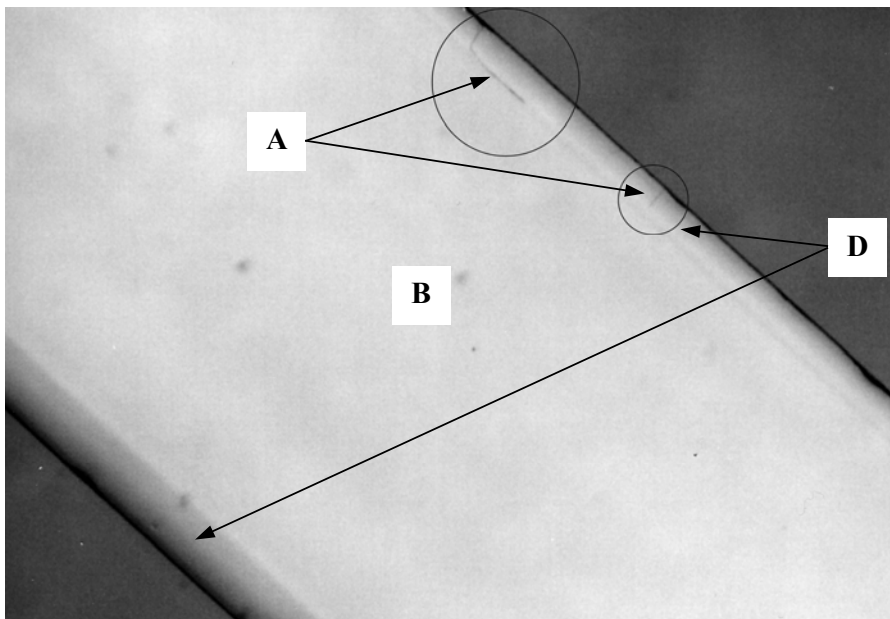


Abbildung 33: Draufsicht auf eine bei $TS = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ und $DS = 210 \text{ min}$ ionenausgetauschte und entsprechend Abbildung 31 präparierte Glasprobe.

A: Ionenaustauschbereiche, B: nicht ionenausgetauschtes Inneres der Probe, D: Rissbildung.

Erkennbar sind die Ionenaustauschbereiche A. In der Aufnahme ist lediglich eine der beiden Probenkanten scharf eingestellt, dadurch erscheinen die Ionenaustauschgebiete der beiden Oberflächenbereiche in der Darstellung nicht gleichmäßig. Lediglich an der mit diesen Parametern ionenausgetauschten Probe wurden Risse im Bereich des Ionenaustauschgebietes gefunden. Die Ionenaustauschtemperatur $TS = 400\text{ °C}$ ist damit als zu hoch für das verwendete Glas FS21 nachgewiesen (siehe auch /Chr99/).

4.4 Brechzahlprofile

4.4.1 Einleitung

Die Brechzahlprofile wurden einerseits aus der chemischen Zusammensetzung entlang der Diffusionsprofile berechnet (Abschnitt 4.4.2) und andererseits an ionenausgetauschten Proben gemessen (Abschnitt 4.4.3). Der Vergleich der Profile aus Berechnung und Messung erlaubt die Interpretation der Brechzahländerung durch Ionenaustausch. Dabei werden die Ergebnisse aus Abschnitt 4.3 (Mechanische Spannungen) berücksichtigt.

4.4.2 Berechnung der Brechzahl-, Refraktions- und Molvolumenprofile aus den Diffusionsprofilen

Die Berechnung der Brechzahl aus der chemischen Zusammensetzung geschieht empirisch nach additiven Ansätzen. Dazu sei auf die spezielle Fachliteratur verwiesen, Übersichten über die Vielzahl von Berechnungsmethoden findet man u.a. bei /Vol88/. Die Berechnungsmethoden besitzen oft für spezielle Glassysteme und darin wiederum bestimmte Zusammensetzungsbereiche Gültigkeit. Daher muss eine Berechnungsmethode vor ihrer Anwendung auf Eignung, d.h. auf möglichst gute Übereinstimmung von berechnetem und Messwert, geprüft werden.

Scholze vergleicht in /Sch88/ gemessene mit berechneten Brechzahlen von Gläsern einfacher Zusammensetzung, insbesondere für die Berechnungsmethoden nach Huggins und Sun sowie nach Appen. Die entsprechenden Brechzahldifferenzen zwischen gemessener und berechneter Brechzahl Δn für Gläser einfacher Zusammensetzungen sind in Tabelle 19 aufgeführt.

Tabelle 19: Vergleich von Differenzen Δn zwischen berechneten und gemessenen Brechzahlen nach Huggins und Sun sowie Appen, /Sch88/

Zusammensetzung				$ \Delta n_D $	
Glas	Oxid	Masse%	Mol%	Huggins und Sun	Appen
1	SiO ₂	79,8	80,3	0,0007	0,0013
	Na ₂ O	20,2	19,7		
2	SiO ₂	74,3	74,18	0,0005	0,0007
	Na ₂ O	16,3	15,77		
	CaO	9,4	10,05		
3	SiO ₂	79,3	73,73	0,0049	0,0095
	Li ₂ O	11,3	21,12		
	Al ₂ O ₃	9,4	5,15		

Für silikatisches Glas ohne Al₂O₃ sind mit beiden Berechnungsmethoden sehr gute Übereinstimmungen zwischen Messung und Berechnung erreichbar (Gläser 1 und 2 in Tabelle 19). Die Einführung von Al₂O₃ bringt jedoch größere Ungenauigkeiten in der Berechnung, die auf Strukturbesonderheiten im Zusammenhang mit dem Einbau des Al₂O₃ in das Glas zurückgeführt werden müssen (vgl. Abschnitt 2.2.4). Dennoch ist das Berechnungsergebnis nach Huggins und Sun deutlich besser als das nach Appen ($|\Delta n|_{\text{Glas 3, Huggins / Sun}} < |\Delta n|_{\text{Glas 3, Appen}}$, Tabelle 19). Daher wird im Weiteren die Methode von Huggins und Sun für die Brechzahlberechnung verwendet.

In die Berechnung der Brechzahl aus der Zusammensetzung geht normalerweise auch ein gemessener Dichtewert ein. Entlang der Diffusionsprofile ist jedoch die lokale Dichteänderung nicht messbar. Die lokale Dichte kann allerdings ebenfalls nach additiven Ansätzen aus der Zusammensetzung berechnet werden. Aus Gründen der Kompatibilität der Berechnungsmethoden wird hier auch für die Dichteberechnung die Methode nach Huggins und Sun verwendet, und die berechnete Dichte geht in die Brechzahlberechnung ein.

Die Brechzahl n_D wird für die gelbe Natriumlinie bei $\lambda = 589$ nm berechnet. Zur Erklärung der in den Diagrammen ausgewerteten Kenngrößen sei lediglich gesagt, dass Huggins

Kenngrößen verwendet, die den in Abschnitt 2.2.3 genannten (V_M und R_M) verwandt sind: V_O und R_O . Dabei bedeutet „O“ im Index von V_O und R_O den Bezug der Kenngröße auf ein Mol Sauerstoff (nicht auf ein Mol Glas wie bei V_M und R_M). Für die Details des Berechnungsverfahrens wird auf die spezielle Literatur verwiesen /Hug40_1 bis _3/, /Hug42/, /Hug43/ und /Hug72/.

R_O wird alternativ nach den Gleichungstypen Gladstone-Dale, Lorentz-Lorenz oder Newton (bzw. Sellmeier-Drude) berechnet. Nach in /Hug40_2/ berichteten umfangreichen Berechnungen mit allen drei Gleichungstypen und Vergleichen mit Brechzahlmesswerten ist keiner dieser drei Gleichungstypen deutlich zu bevorzugen. Daher wird im Weiteren, aus Gründen der Einfachheit, mit der Gleichung vom Gladstone-Dale-Typ gearbeitet (16).

Gladstone-Dale-Typ:
$$n_D = 1 + \frac{R_O}{V_O} \quad (16)$$

Aus den Gleichungen werden die charakteristischen Werte und die berechnete Brechzahl in Tabelle 20 erhalten.

Tabelle 20: Auf Grundlage von Messdaten einerseits und nach der Methode von Huggins und Sun andererseits berechnete Werte für n_D , V_O und R_O für Glas FS21

$V_{O, \text{Messdaten}}$	$V_{O, \text{berechnet}}$	$R_{O, \text{Messdaten}}$	$R_{O, \text{berechnet}}$
$\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$	$\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$	$\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$	$\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$
13,36	13,25	6,91	6,98

$n_{D, \text{Messung}}$	$n_{D, \text{berechnet}}$	$ \Delta n_D $	$\frac{ \Delta n_D }{n_{D, \text{Messung}}} \cdot 100 [\%]$
1,5215	1,5223	0,0008	0,05

Mögliche Fehlerquellen bei der Berechnung sind:

- Fehler bei der Messung der Größen:
 - Dichte,
 - chemische Zusammensetzung,

- Brechzahl.
- Dichteerhöhung durch den Mischalkaliefekt /Sch88/.

Unter Berücksichtigung der Komplexität der FS21-Glaszusammensetzung kann der berechnete Brechzahlwert als sehr genau eingeschätzt werden.

Die Ergebnisse der Berechnung der R_O - und V_O -Profile sind in Abbildung 34 und Abbildung 35 dargestellt. Zur besseren Unterscheidbarkeit der Profile wurde die x -Koordinate nur bis 100 μm dargestellt, so dass die den Ionenaustauschtemperaturen 380 und 400 $^{\circ}\text{C}$ zugeordneten Profile nicht vollständig dargestellt sind.

Die R_O -Profile in Abbildung 34 lassen sich nach ihrem Verlauf über x wie folgt systematisieren:

- 320 $^{\circ}\text{C}$: monoton fallend,
- 340 $^{\circ}\text{C}$: etwa konstanter Wert R_O von $x = 3$ bis 13 μm , danach ebenfalls monoton fallend,
- 360, 380 und 400 $^{\circ}\text{C}$: ansteigend von 3 μm bis zu einem Maximum zwischen 10 und 20 μm , danach fallend.

Für den R_O -Wert der Profile $R_O(340^{\circ}\text{C})$ bis $R_O(400^{\circ}\text{C})$ bei $x = 3 \mu\text{m}$ wird eine Korrelation mit den Werten von $c_{\text{K}_2\text{O}, \text{min}}$ in Tabelle 18 festgestellt: mit steigender Ionenaustauschtemperatur sinken sowohl $c_{\text{K}_2\text{O}, \text{min}}$ als auch R_O . Der Einfluss der K_2O -Konzentration auf R_O ist damit zumindest für $x = 3 \mu\text{m}$ nachgewiesen. Weiterhin lässt sich feststellen, dass die R_O -Profile ein Maximum über der x -Koordinate aufweisen. Ein solches Maximum $c_{\text{K}_2\text{O}, \text{max}}$ wurde entsprechend Tabelle 18 auch für die Kaliumionenkonzentration über x gefunden, allerdings für höhere Ionenaustauschtemperaturen in größerer Tiefe d_{max} . Trotz dieser Differenz wird von einem Zusammenhang zwischen der Refraktion R_O und der Kaliumionenkonzentration ausgegangen.

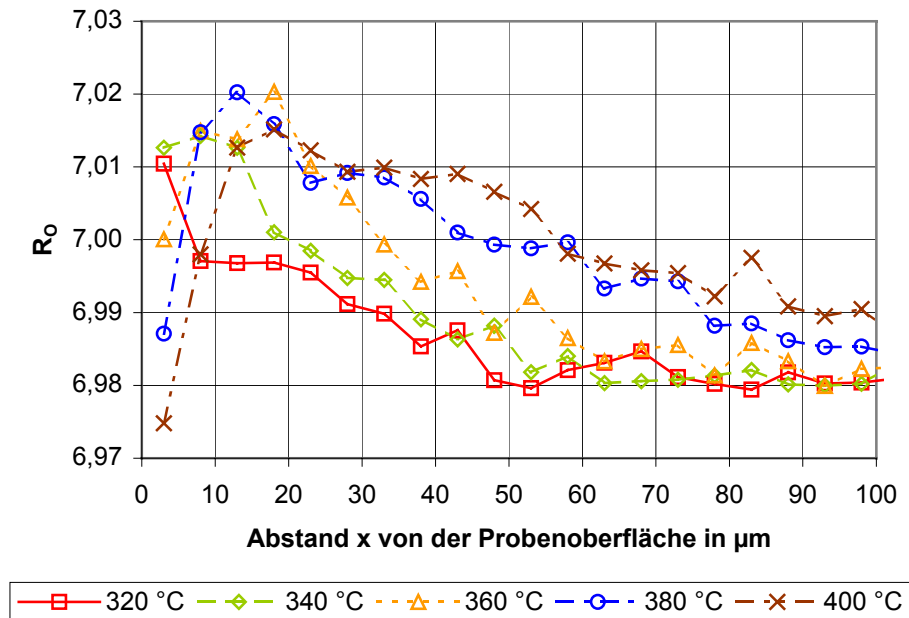


Abbildung 34: Berechnete Refraktion pro Mol Sauerstoff R_O
 DS = 210 min, TS = 320 bis 400 °C

Der Verlauf der V_O -Profile in Abbildung 35 entspricht im Wesentlichen dem Verlauf der Na_2O -Profile, d.h. der Austausch Na^+_{Salz} gegen Li^+_{Glas} bewirkt eine Zunahme von V_O zur Oberfläche hin. Beim Übergang von 340 über 360 und 380 zu 400 °C Ionenaustauschtemperatur ändert sich allerdings der Profilverlauf im Bereich $x = 3 \mu m$ bis $20 \mu m$ qualitativ:

- 340 °C: monoton fallend
- 360 °C: monoton fallend, stufenartige Änderung des Anstiegs V_O über x bei $x = 18 \mu m$
- 380 °C: annähernd konstanter V_O -Wert von 3 bis 13 μm , danach monoton fallend
- 400 °C: monoton steigend von 3 bis 13 μm , monoton fallend ab $x = 13 \mu m$

Im Bereich von $x = 3$ bis $20 \mu m$ wirkt sich also zusätzlich die Kaliumdiffusion (mit Ausdiffusion nahe der Oberfläche und Konzentrationserhöhung im darunter gelegenen Glasgebiet) auf die berechneten V_O -Profile aus.

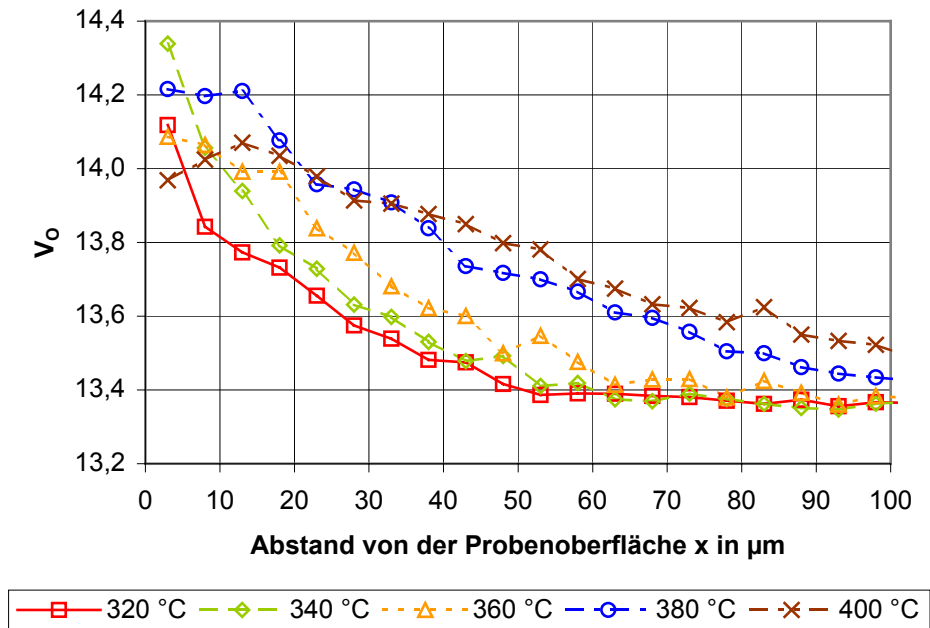


Abbildung 35: Berechnetes Volumen pro Mol Sauerstoff V_O
 DS = 210 min, TS = 320 bis 400 °C

Die Berechnung der Brechzahlprofile aus der chemischen Zusammensetzung ergibt eine Brechzahlreduzierung zur Oberfläche hin, Abbildung 36. Die Änderung von V_O durch den Ionenaustausch im Vergleich zu V_O im nicht-ionenausgetauschten Glas ist, in absoluten Zahlenwerten ausgedrückt, deutlich höher als die von R_O , vergleiche die Zahlenwerte an der V_O - und der R_O -Achse in Abbildung 34 und in Abbildung 35. Die Änderung von V_O überwiegt daher insgesamt den Einfluss von R_O bei der Berechnung der Brechzahlprofile nach (16). Im Bereich von $x = 3$ bis 20 μm heben sich die auf den Besonderheiten der Kalium-Diffusion beruhenden Effekte in den R_O - und V_O -Profilen bei Berechnung von n_D nahezu auf. Aus Abbildung 36 geht weiterhin hervor, dass der Kurvenverlauf für $TS > T_U$ flacher wird.

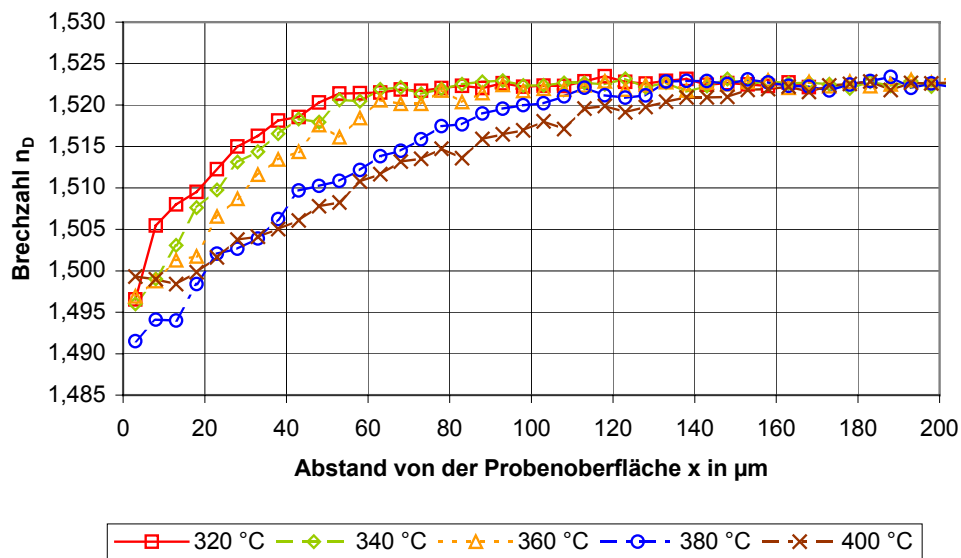


Abbildung 36: Berechnete Profile der Brechzahl n_D
 DS = 210 min, TS = 320 bis 400 °C

4.4.3 Messung der Brechzahlprofile

4.4.3.1. Messverfahren Refracted-Near-Field

Die Messung der Brechzahlprofile erfolgte nach der in /Kar91/ beschriebenen Refracted-Near-Field-Methode (RNF). Es wurde eine Messeinrichtung an der FSU Jena, Physikalisch-Astronomische Fakultät, genutzt. Das Schema dieser Messmethode ist in Abbildung 37 dargestellt.

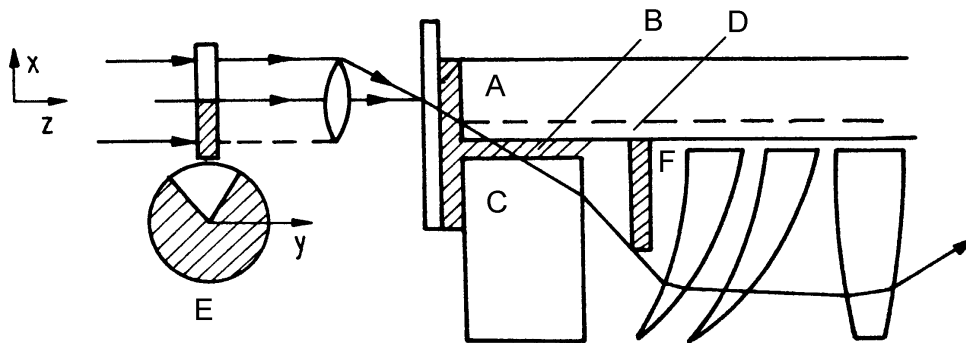


Abbildung 37: Schema der RNF-Messmethode nach /Kar91/.
 A: zu messende Glasprobe, B: Immersionsflüssigkeit, C: Referenzglas,
 D: ionenausgetauschte Schicht in A, E: Sektorblende, F: Aperturblende.

Ein fokussierter (und daher kegelförmiger) Laserstrahl der Wellenlänge $\lambda = 635$ nm dringt zunächst in die zu messende Glasprobe A ein, durchquert dann eine Immersionssschicht B und schließlich ein Referenzglas C. Eine Sektorblende E und eine Aperturblende F blenden Anteile des Laserstrahles aus, so dass zusätzlich mögliche, negativ wirkende Reflexionseffekte nicht im Strahlengang nach der Aperturblende F enthalten sind. Während der Messung wird der aus den Teilen A bis D und den nachfolgenden Optikbauelementen bestehende Aufbau in x-Richtung gegenüber der Laserlichtquelle verfahren.

Die Querschnittsfläche des Laserstrahles wird bei höherer Brechzahl in der Glasprobe A reduziert und bei geringerer Brechzahl entsprechend vergrößert. Aus der Größe der auf einen Sensor treffenden Querschnittsfläche des Laserstrahles wird auf den Wert der Brechzahl geschlossen. Weitere Details sind u.a. in folgender Literatur beschrieben: /Gör86/, /Rot84/.

Der auswertenden Software werden die Brechzahlen des Referenzglases und der Immersionsflüssigkeit vorgegeben. Die Immersionsflüssigkeit wird so gewählt, dass ihre Brechzahl höher und das Referenzglas so, dass seine Brechzahl niedriger als die des zu messenden Glases ist. Die Brechzahl des zu messenden Glases kann dadurch an der Brechzahl der Immersionsflüssigkeit und der des Referenzglases kalibriert werden. Die zur Kalibrierung verwendeten Materialien und ihre Brechzahlen bei $\lambda = 635$ nm und $T = 21$ °C waren:

- Referenzglas: BK7, Brechzahl: 1,515016
- Immersionsflüssigkeit: „ $n_D = 1.53$ “, Brechzahl: 1,528645

In Abbildung 38 ist beispielhaft der gesamte Brechzahlverlauf, wie er bei einer Brechzahlprofilmessung aufgenommen wird, gezeigt.

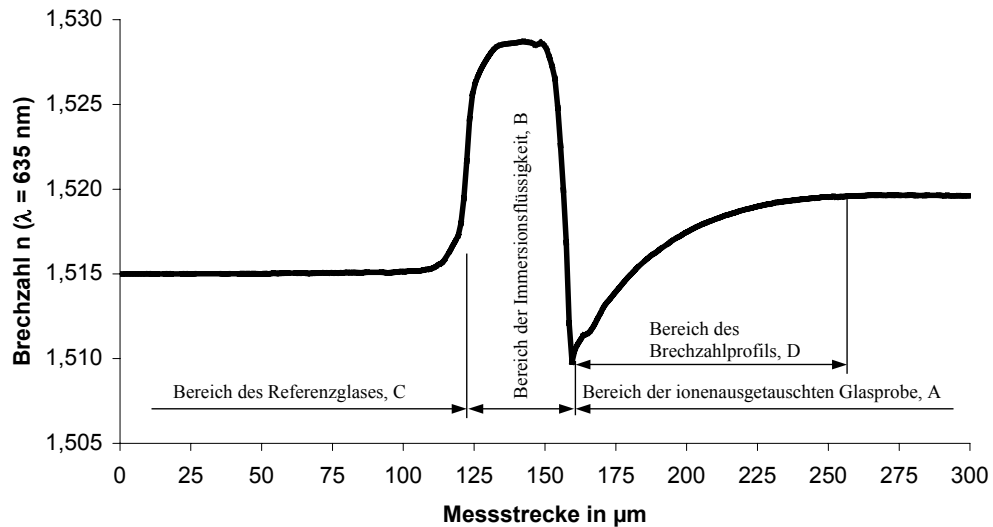


Abbildung 38: Brechzahlverlauf über Referenzglas C, Immersionsflüssigkeit B und ionenausgetauschter Glasprobe A.
Das Brechzahlprofil in FS21 ist gesondert gekennzeichnet: D.

Mit dem Messverfahren wird eine Genauigkeit der Brechzahlbestimmung von $2 \cdot 10^{-4}$ und eine räumliche Auflösung von $0,5 \mu\text{m}$ erreicht /Kar91/.

4.4.3.2. Auswertung der Brechzahlprofile

Der in Abbildung 38 mit D gekennzeichnete Bereich der ionenausgetauschten Glasprobe ist für die Auswertung der Brechzahlprofile von Bedeutung. Vier charakteristische Werte werden in Analogie zu den Na_2O -Diffusionsprofilen für die Beschreibung des Brechzahlprofilverlaufs definiert, siehe auch Abbildung 39:

- die Brechzahl des Glases FS21 in nicht-ionenausgetauschten Bereichen und für die Wellenlänge $\lambda = 635 \text{ nm}$ n_{FS21} ,
 - ihr Wert kann aus Abschnitt 2.2.3 übernommen werden:
 $n_{\text{FS21}}(\lambda = 635 \text{ nm}) = 1,5194$,
- die Brechzahl an der Glasoberfläche $n_{\text{OF}}(\lambda = 635 \text{ nm})$
- die Brechzahlprofiltiefe d_n (in μm),
- die erreichte Brechzahlreduzierung Δn entsprechend (17).

$$\Delta n = n_{FS21} - n_{OF} \quad (17)$$

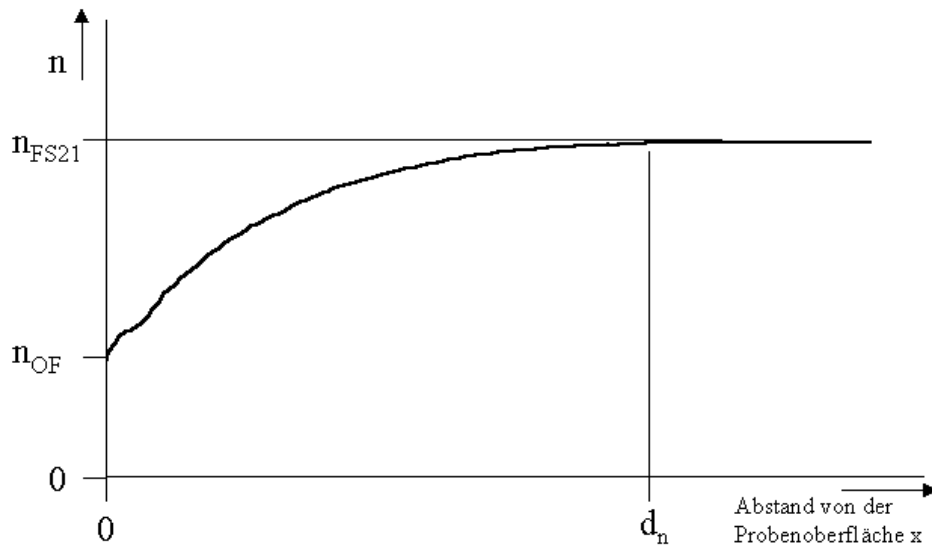


Abbildung 39: Charakteristische Werte eines Brechzahlprofils
 n_{OF} : Brechzahl an der Glasoberfläche, d_n : Brechzahlprofiltiefe

Aus der Fülle untersuchter Ionenaustauschparameter TS und DS und der zugehörigen Brechzahlprofile (BZP) sind in Abbildung 40 beispielhaft die BZP für TS = 320 bis 400 °C in Schritten von 20 °C bei DS = 210 min dargestellt.

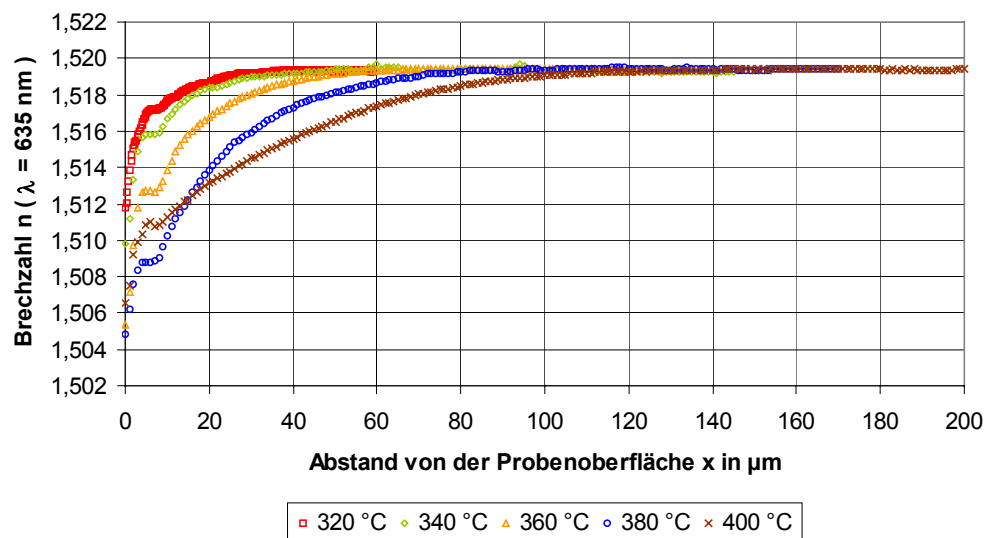


Abbildung 40: Brechzahlprofile n ($\lambda=635$ nm) über dem Abstand von der Probenoberfläche x .
 DS = 210 min, TS = 320 bis 400 °C.

Folgendes kann zunächst festgehalten werden:

- Eine Brechzahlreduzierung zur Glasoberfläche hin wird tatsächlich und für alle TS erreicht.
- Die Brechzahlprofiltiefe nimmt mit zunehmender Ionenaustauschtemperatur TS zu.
- Der Verlauf des BZP wird beim Übergang von $TS = 380\text{ °C}$ zu 400 °C flacher, während die Tiefe des Profils d_n für 400 °C weiter zunimmt.
- Darüberhinaus weisen alle Kurven einen Unstetigkeitseffekt in der Nähe der Glasoberfläche auf, der mit der Position des K^+ -Staus etwa korreliert.

4.4.3.3. Diskussion der Prozessparameter

Ein möglichst hoher Wert der Brechzahlreduzierung Δn muss erreicht werden, damit ein möglichst hoher Anteil Licht in den Leiter eingekoppelt wird. Für die Ionenaustauschprozessführung ist es daher wichtig zu wissen, bei welchen Parametern TS und DS eine maximale Brechzahlreduzierung erreicht wird. Aus Sicht der Prozesskosten ist, wie bereits gesagt, eine Ionenaustauschdauer bis ca. 3 h akzeptabel /Pan02/. Daher ist in Abbildung 41 die Brechzahlreduzierung Δn bei $DS = 210\text{ min}$ und variierter Ionenaustauschtemperatur TS dargestellt.

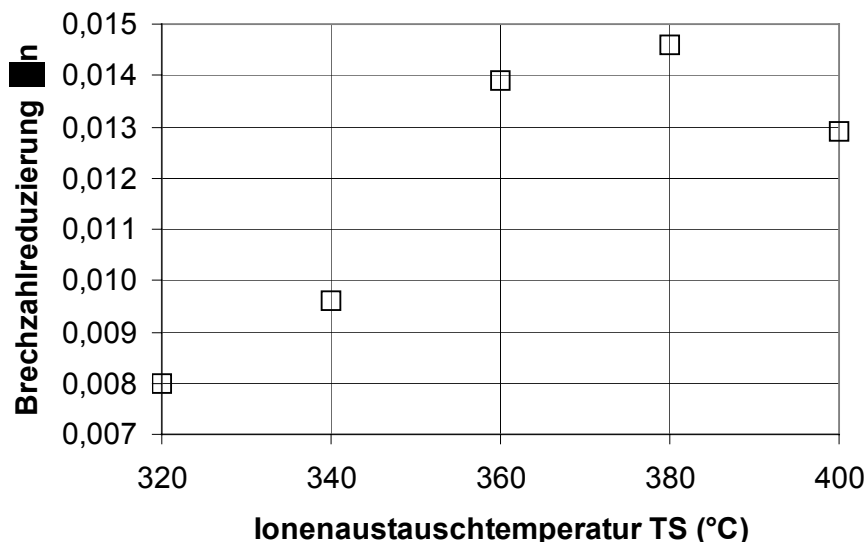


Abbildung 41: Brechzahlreduzierung Δn in Abhängigkeit von TS, $DS = 210\text{ min}$

Die Brechzahlreduzierung Δn erreicht bei 380 °C ein Maximum: 0,0146. Die Zunahme von Δn über TS von 320 bis 380 °C korreliert mit der zunehmenden Eindiffusion von

Natriumionen in diesem Temperaturbereich, vergleiche Abschnitt 4.2.2.2. Bei $TS = 400\text{ °C}$ ist die Natriumeindiffusion wieder geringer.

Neben der Brechzahldifferenz Δn spielt das für die Lichtleitung zur Verfügung stehende Glasvolumen eine Rolle. Die Abmessungen des zur Lichtleitung beitragenden Querschnitts eines strukturierten Glasbauteils werden durch folgende Prozesse bzw. wesentliche Prozessparameter bestimmt:

- Fotostrukturierung
 - Maskenstrukturabmessungen, Ätzratenverhältnis, Ätzdauer, vergleiche /Har98/
- Ionenaustausch
 - Ionenaustauschtemperatur TS und -dauer DS

Durch sinnvolle Kombination dieser Prozessparameter ist eine große Bandbreite von Abmessungen lichtleitender Querschnitte einstellbar. Hierfür ist zunächst die Kenntnis der Abhängigkeiten der Brechzahlprofiltiefe d_n von TS und DS erforderlich. In Abbildung 42 ist die Brechzahlprofiltiefe d_n in Abhängigkeit von der Ionenaustauschtemperatur TS und -dauer DS gezeigt.

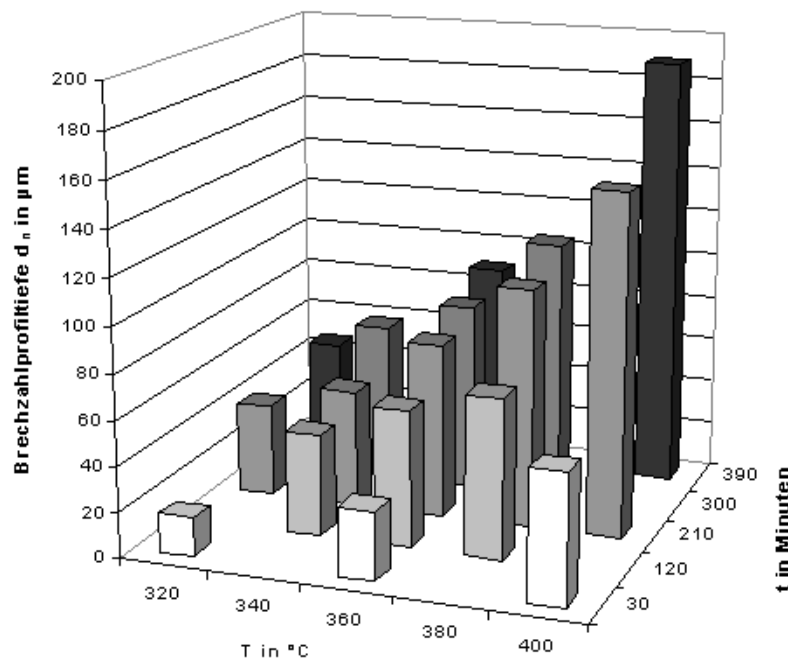


Abbildung 42: Brechzahlprofiliefen d_n als Funktion der Ionenaustauschtemperatur TS (T) und der Ionenaustauschdauer DS (t)

Im Folgenden wird im Detail die Abhängigkeit der Brechzahlprofiliefen d_n von TS, bei DS = konstant = 210 min, einerseits und von DS, bei TS = konstant = 360 °C, andererseits untersucht.

Das Quadrat der Diffusionstiefe d_D ist proportional dem Interdiffusionskoeffizienten \tilde{D} , vergleiche das Argument der Fehlerfunktion in (10). Die Tiefen der Brechzahlprofile d_n sind vom dominierenden Ionenaustausch, $\text{Na}^+_{\text{Salzschmelze}}$ gegen $\text{Li}^+_{\text{Glas}}$, abhängig. Für die Ionenaustauschtemperaturen TS = 320 bis 400 °C und DS = 210 min wurden die d_n ermittelt und in Abbildung 43 die Werte von $\ln(d_n^2)$ über $1/T$ (in K^{-1}) aufgetragen.

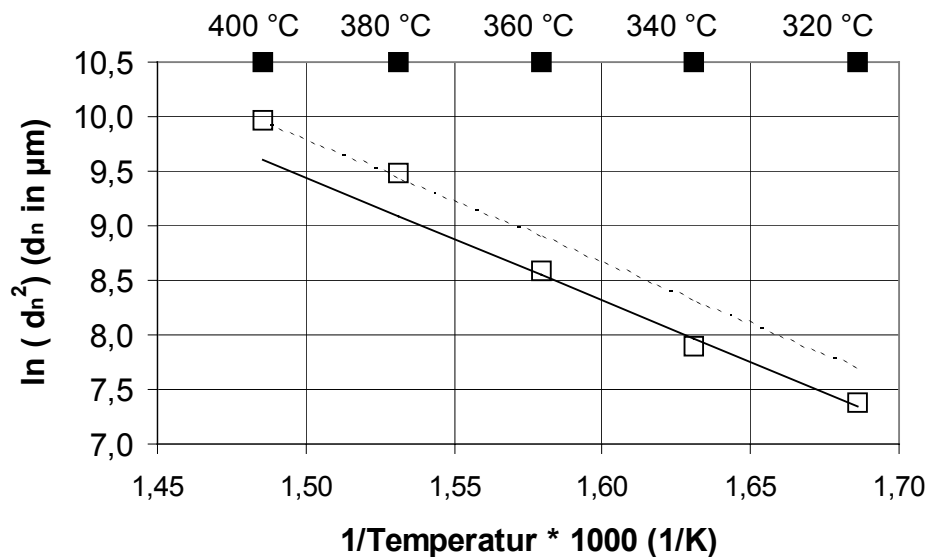


Abbildung 43: Natürlicher Logarithmus des Quadrats der Brechzahlprofiltiefe d_n über dem Reziprokwert der Temperatur

Die Werte von $\ln(d_n^2)$ über $1/T$ zeigen dasselbe Verhalten wie $\lg D_{\text{Na}_2\text{O}}$ über $1/\text{Temperatur}$ in Abbildung 16. Diese Korrelation zwischen den Tiefen d_D der Diffusionsprofile und den Brechzahlprofiliefen d_n bestätigt zunächst die Abhängigkeit der Brechzahlprofiltiefe d_n vom Ionenaustausch $\text{Na}^+_{\text{Salz}} \leftrightarrow \text{Li}^+_{\text{Glas}}$. Darüberhinaus bestätigt sich die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Glasstruktur, bzw. von ihrer Erweichung ab bereits TS = 380 °C (bei der Prozessdauer DS = 210 min).

Neben der Abhängigkeit der Brechzahlprofiltiefe d_n von der Ionenaustauschtemperatur TS ist auch die Kenntnis der Abhängigkeit d_n von der Ionenaustauschdauer DS für die Prozessführung von grundsätzlicher Bedeutung. Von der Vielzahl der untersuchten

Kombinationen TS und DS und der resultierenden Brechzahlprofile sind in Abbildung 44 die Quadrate der Brechzahlprofiltiefe d_n^2 über DS bei TS = 360 °C gezeigt.

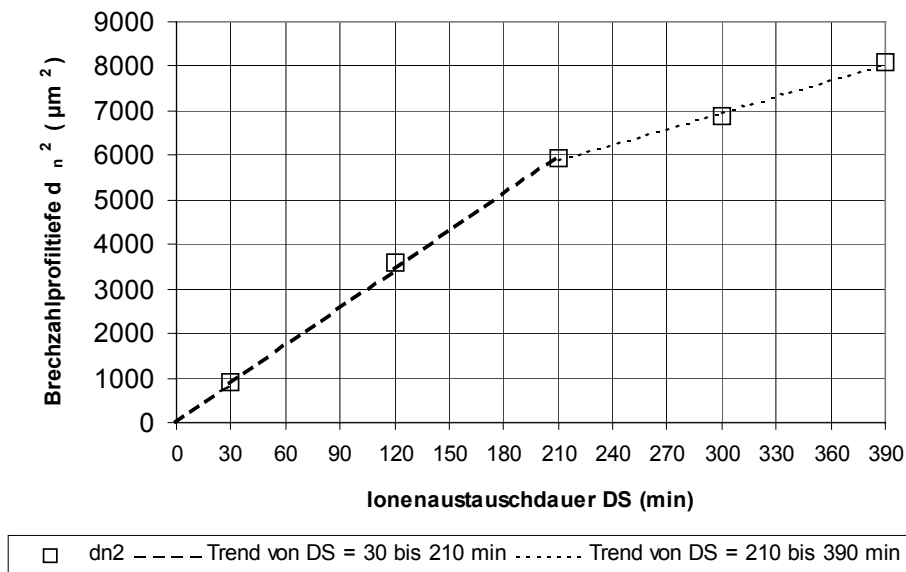


Abbildung 44: Quadrat der Brechzahlprofiltiefe d_n^2 über der Ionen austauschdauer DS
Zwei Bereiche unterschiedlichen Anstiegs: 30 bis 210 min einerseits und
210 bis 390 min andererseits.

Unter der Voraussetzung eines während des Diffusionsvorganges konstant bleibenden Diffusionskoeffizienten D gilt, dass d_n^2 proportional zu t ist, vergleiche wiederum das Argument der Fehlerfunktion in (10). Für Ionen austauschdauern $0 < DS < 210$ min bestätigt sich das.

Ebenso wird eine Reduzierung des Anstiegs oberhalb 210 min gefunden, d.h. der Diffusionskoeffizient ist ab ca. DS = 210 min geringer. Eine Reduzierung des Anstiegs wurde auch in Abbildung 22 nachgewiesen, allerdings erst oberhalb DS = 300 min. Einen Ansatzpunkt für die Erklärung der Kurvenabflachung könnte der Mischkalieffekt bieten.

In Abbildung 45 sind ein mittels RNF-Methode gemessenes und ein aus dem Diffusionsprofil berechnetes Brechzahlprofil dargestellt, beispielhaft für die Ionen austauschparameter TS = 360 °C und DS = 210 min. Darüber hinaus wurde die x-Koordinate des Brechzahlprofils mit Hilfe der in Abbildung 45 festgelegten charakteristischen Punkte A, B: Beginn, Ende des Effektes zwischen $x = 13$ und $18 \mu\text{m}$ und C: Diffusionsprofiltiefe d_D an der x-Koordinate des Diffusionsprofils kalibriert, um beide Profile vergleichen zu können.

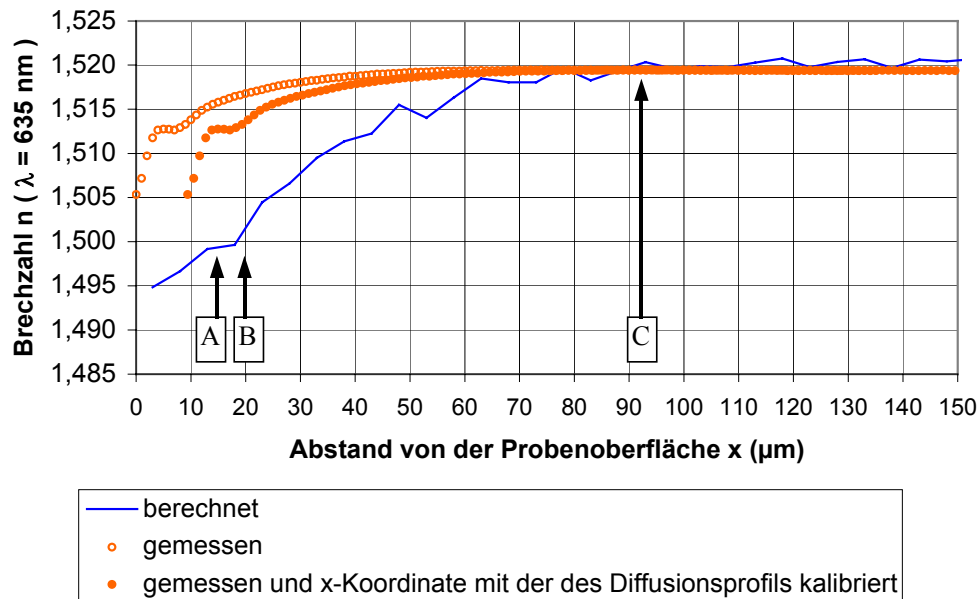


Abbildung 45: Mittels RNF-Methode gemessenes und mittels Berechnungsmethode nach Huggins /Hug40_2/ aus dem Diffusionsprofil berechnetes Brechzahlprofil.

A und B: Beginn und Ende des Effektes von $x = 13$ bis $18 \mu\text{m}$, C: Diffusionsprofiltiefe d_D . Außerdem: gemessenes Brechzahlprofil mit an charakteristischen Werten des Diffusionsprofils (A, B und C) kalibrierten x-Koordinaten-Werten.

Die Messung der Diffusionsprofile, als Basis für die daraus berechneten Brechzahlprofile, (Messmethode quantitativ kalibrierte EDX) wurde an Querschnitten von strukturierten ionenausgetauschten Glasstäben durchgeführt, vergleiche Abschnitt 4.2.2.2, während die Messung der Brechzahlprofile (Messmethode RNF) allseitig polierte Oberflächen der ionenausgetauschten Proben erforderte, siehe Abschnitt 4.4.3.1.

Die Oberflächen der Glasproben sind daher zwischen dem Fall Messung der Diffusionsprofile und dem Fall Messung der Brechzahlprofile verschieden. Damit sind auch Unterschiede in den Diffusionsprofilen bzw. in den charakteristischen Werten d_D bzw. d_n möglich. Es kann somit durchaus sein, dass die Differenz der zu den Punkten A, B und C zugehörigen x-Werte in Abbildung 45 zwischen gemessenem und aus dem Diffusionsprofil berechnetem Brechzahlprofil real sind. Dennoch wurde die x-Koordinaten-Kalibrierung durchgeführt, um schließlich durch Differenzbildung zwischen beiden Profilen den Mechanismus der Brechzahlveränderung weiter hinterfragen zu können. Das so erhaltene Differenz-Profil ist in Abbildung 46 gezeigt.

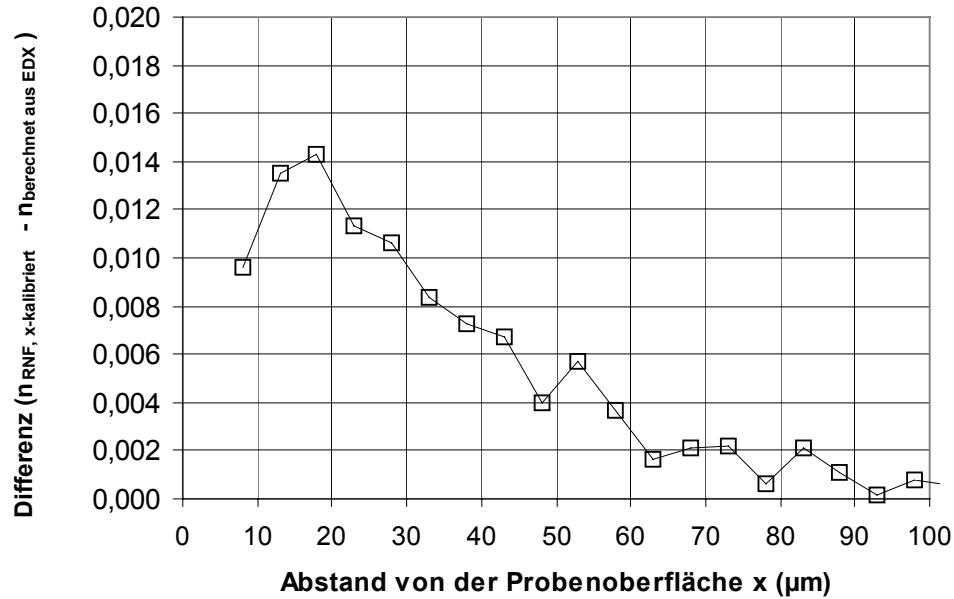


Abbildung 46: Differenz zwischen mit RNF-Methode gemessenem und aus dem Diffusionsprofil mit korrigierten x-Koordinaten-Werten berechnetem Brechzahlprofil

Die Ursache der in Abbildung 46 gezeigten Differenz könnte in der Ausbildung des in Abschnitt 4.3 qualitativ nachgewiesenen Druckspannungsprofils liegen.

4.5 Diskussion des Mechanismus der Brechzahländerung

Die Brechzahl n_D ist nach (16) von R_O und V_O abhängig (diese sind zu V_M und R_M analoge Größen). Die von Fanderlik /Fan83_1/ angegebenen Ionenrefraktionen R_i der Alkaliionen werden verglichen, um den Einfluss des Ionenaustausches auf die Änderung von R_M diskutieren zu können:

$$R_{Li^+} < R_{Na^+} < R_{K^+} = 0,08 \frac{cm^3}{mol} < 0,47 \frac{cm^3}{mol} < 2,24 \frac{cm^3}{mol}.$$

Der überwiegend stattfindende Ionenaustausch $Na^+_{Salz} \leftrightarrow Li^+_{Glas}$ lässt wegen $R_{Li^+} < R_{Na^+}$ eine Erhöhung von R_O bzw. R_M , d.h. einen brechzahlerhöhenden Einfluss des Ionenaustausches erwarten. Die Berechnung von R_O nach Huggins /Hug40_2/, Abschnitt 4.4.2 / Abbildung 34, ergibt die erwartete Erhöhung der R_O -Werte. Eine gegenläufige Tendenz ist durch die verstärkte K^+ -Ausdiffusion bei ca. $x = 3 \mu m$ möglich, Abbildung 34.

Die Berechnung ergibt aber auch eine Erhöhung der V_O -Werte, Abbildung 35. Die Werte von V_O ändern sich durch den Ionenaustausch wesentlich stärker als die von R_O , daraus resultiert eine berechnete und tatsächlich gefundene Brechzahlreduzierung, Abbildung 36. Der Vergleich mit den gemessenen Brechzahlprofilen bestätigt den überwiegenden Einfluss der V_O -Werte auf die Brechzahländerung in den ionenausgetauschten Proben, Abbildung 40. Eine Volumenerhöhung wird tatsächlich nachgewiesen: stufenförmige Profilerhöhung bei Marke 5 in Abbildung 30. Die einzig verbleibende Erklärung für diese Volumenänderung, auch bei Temperaturen, bei denen noch kein Fließen stattfindet, ist die im Vergleich zum Li^+ geringere kontrahierende Wirkung des Na^+ (durch größeren Ionenradius und damit geringere Feldstärke) auf das Netzwerk, Tabelle 21.

Tabelle 21: „Feldstärke nach Dietzel“ der Alkaliionen, /Hin71 1/

	„Feldstärke nach Dietzel“ $\frac{z}{a^2}$
Li^+	0,23
Na^+	0,19
K^+	0,13

Die Volumenerhöhung führt zu Druckspannungen, Abschnitt 4.3 Diese wirken brechzahlerhöhend, siehe die Differenz zwischen berechnetem und gemessenem Brechzahlprofil in Abbildung 45 und Abbildung 46.

Die gemessenen Brechzahlprofile weisen nahe der Oberfläche eine Unregelmäßigkeit auf, die auf die in den Diffusionsprofilen gefundene K^+ -Konzentrationserhöhung zurückgeführt wird. Der Effekt der K^+ -Konzentrationserhöhung wird wie folgt interpretiert:

Zunächst wird der Einfluss der Li^+ -Ionen nahe der Glasoberfläche vernachlässigt, weil die Li^+ -Konzentration dort durch Ausdiffusion sehr gering ist. Daher wird speziell die Wechselwirkung der Na^+ - und der K^+ -Diffusion nahe der Oberfläche ($x \approx 3 \mu\text{m}$) und darunter ($x \approx 18 \mu\text{m}$) betrachtet. Die K^+ -Konzentrationserhöhung wird dann verständlich, wenn von der unterschiedlichen kontrahierenden Wirkung der Alkaliionen in Abhängigkeit von ihren unterschiedlichen Feldstärken (Ionenradien) ausgegangen wird. Bei $x \approx 18 \mu\text{m}$ (Maximum der K^+ -Konzentration in Abbildung 13) ist durch die Wirkung von Na^+ und K^+ eine bestimmte Kontraktion des Netzwerkes (NW) und damit auch ein bestimmtes V_O gegeben. Bei $x \approx 3 \mu\text{m}$ ist die Kontraktion des NW stärker als bei $x \approx 18 \mu\text{m}$, da

vergleichsweise mehr Na^+ und weniger K^+ vorliegt und da die Feldstärke und damit die kontrahierende Wirkung von Na^+ größer ist als die von K^+ . Somit ist bei $x \approx 3 \mu\text{m}$ die Diffusion von K^+ erschwert, was in Abhängigkeit von TS und DS zur K^+ -Konzentrationserhöhung im Bereich $x = 13$ bis $43 \mu\text{m}$ führt (Tabelle 18).

5 Lichtleiterbauteile

5.1 Gerade Bauteile

Folgende Einflüsse auf die Lichtintensität am Lichtleiteraustritt können erwartet werden:

- Bauteilgeometrie
- für die Lichtleitung zur Verfügung stehende Querschnittsfläche
- Dämpfungsverluste im Glas
- Form und charakteristische Werte, d_n sowie Δn , des Brechzahlprofils (als Ergebnis des Ionenaustausches mit den Parametern TS und DS)
- mechanische Spannungen

Aufgrund dieser Komplexität der Wechselwirkungen werden im Folgenden die Untersuchungsergebnisse an speziellen Bauteilstrukturen vor allem beschreibend dargestellt. Die Ergebnisse stellen eine Basis dar, von der aus es möglich ist, konkrete Anwendungsforschung durchzuführen.

Die Untersuchungen wurden vor allem an starren Lichtleitern vereinfachter Geometrie, an geradlinig strukturierten Stegen, durchgeführt. Damit können in komplexer geformten Bauteilen hervorgerufene zusätzliche optische Effekte ausgeschlossen werden. Die Lichtintensität am Lichtleiteraustritt konnte so direkt mit der Breite des Glassteges und den Ionenaustauschparametern verglichen werden.

In Abbildung 47 ist die für die Untersuchungen verwendete filigrane Glasstruktur dargestellt. Sie besteht aus neun Stegen mit Breiten von 220 bis 1020 μm , die von einem Rahmen gehalten sind. Nach der Herstellung durch den in Abschnitt 2.1 beschriebenen Fotostrukturierungsprozess wurden diese Strukturen entsprechend dem in Abschnitt 3.2 und 3.3 beschriebenen Prozess bei verschiedenen Temperaturen und -zeiten ionenausgetauscht.

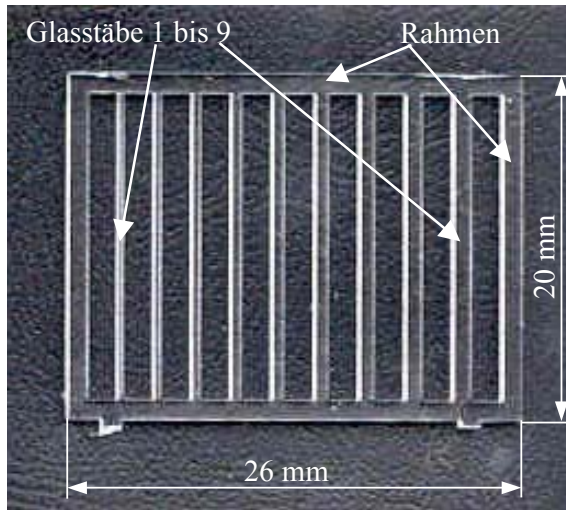


Abbildung 47: Glasbauteil, bestehend aus geradlinigen Stegen, die in einem Rahmen gehalten sind

Das ionenausgetauschte Bauteil wurde anschließend senkrecht stehend in nichttransparentes Harz eingebettet und oben und unten so weit geschliffen, bis die Querschnitte der Glasstege frei lagen. Abschließend wurden die Lichtleiterquerschnitte poliert (bis 1- μm -Korn). Die Querschliffe des Glassteiges mit der kleinsten (Steg 1) und der größten Querschnittsfläche (Steg 9) sind, eingebettet in Harz, in Abbildung 48 a) und b) gezeigt. In Abbildung 48 c) ist eine solche Querschnittsfläche schematisch dargestellt. Zusätzlich ist das umlaufende Brechzahlprofil als Schicht B angedeutet. Tatsächlich wird die Brechzahl jedoch, wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, allmählich vom Bereich A ausgehend zur Oberfläche hin in Form eines Brechzahlprofils kleiner.

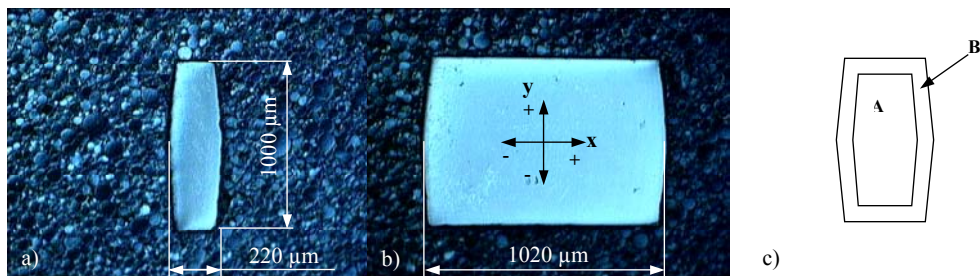


Abbildung 48: a) und b): Querschnitte der Glasstege mit kleinster und größter Querschnittsfläche, c): schematische Darstellung des Querschnitts eines Glassteiges

Der brechzahlreduzierte Glasbereich ist in c) als umlaufende Schicht B angedeutet. Der Bereich A ist nicht-ionenausgetauscht und besitzt daher die ursprüngliche Brechzahl des Glases FS21. Für die Auswertung der Lichtintensitätsverteilungen wurde das in b) dargestellte Koordinatensystem eingeführt.

Gegenüber einer der beiden Querschnittsflächen wurde ein Lichtsender parallel zur Oberfläche in zwei Koordinaten verfahren. Auf der gegenüberliegenden Probenseite war ein Lichtempfänger mittig über der Querschnittsfläche unbeweglich positioniert. So wurden Lichtintensitätsverteilungen in Abhängigkeit von der Senderposition aufgezeichnet. Die verwendete Lichtwellenlänge war $\lambda = 633 \text{ nm}$. Die Länge der Glasstege betrug (nach der Präparation) 15 mm. Der Messaufbau ist schematisch in Abbildung 49 gezeigt.

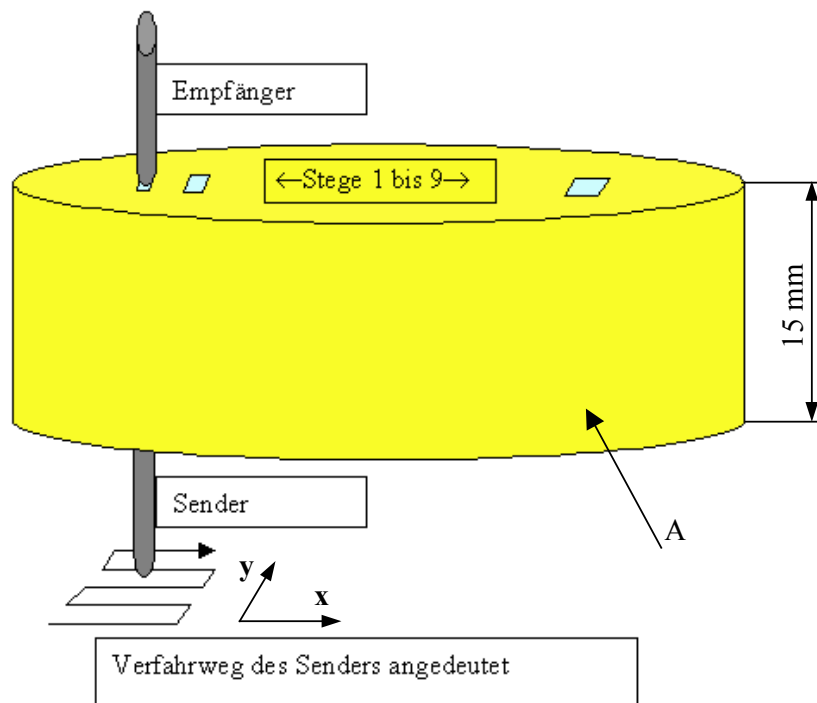


Abbildung 49: Schema des Aufbaus zur Messung der Lichtintensitätsverteilung über der Querschnittsfläche geradliniger Glasstege.

Glasstege 1 bis 9 eingebettet in nicht transparentes Harz A. Lichteintritts- und Austrittsfläche (Querschnittsflächen) der Glasstege poliert.

Für das Zentrum einer Glasstegquerschnittsfläche wurden die Koordinaten $x, y = 0 \text{ }\mu\text{m}$ festgelegt, vergleiche Abbildung 48b). Wegen der Fülle an Messdaten wird im Folgenden lediglich auf die Auswertung der Intensitätsverteilung entlang der x-Koordinate für $y = 0 \text{ }\mu\text{m}$ eingegangen.

Abbildung 50 zeigt Lichtintensitätsverteilungen nach dem Passieren von Glasstegen mit einer Breite von $220 \text{ }\mu\text{m}$ für die Ionenaustauschtemperatur $TS = 360 \text{ }^\circ\text{C}$ bei variierter Ionenaustauschdauer DS und die einer nicht ionenausgetauschten Probe.

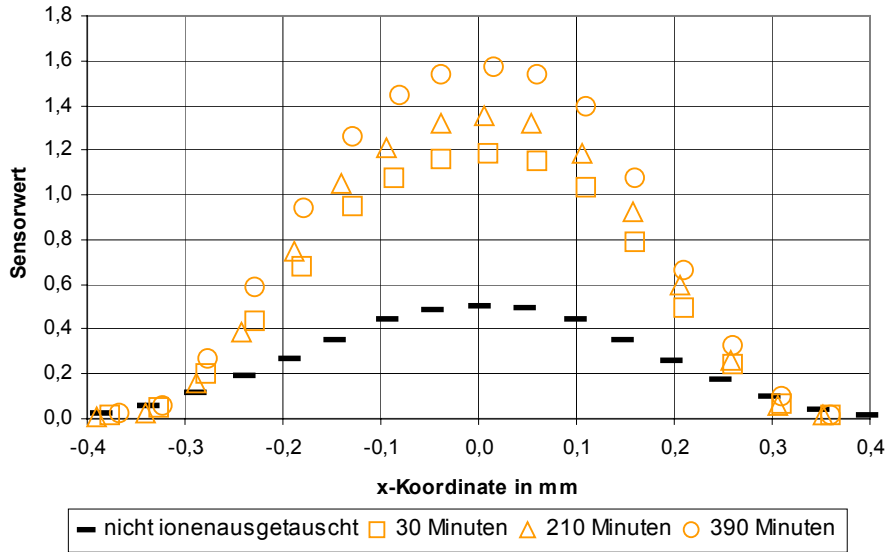


Abbildung 50: Lichtintensitätsverteilungen am Lichtaustritt von geraden Glasstegen
 TS = 360 °C und variierte Ionenaustauschdauer DS. Stegbreite = 220 μm

Bereits aus diesen beispielhaft gezeigten Lichtintensitätsverteilungen wird die Wirkung der in den Glasstegen hergestellten Brechzahlprofile deutlich: Das seitliche Auskoppeln von Licht wird verringert und somit die Lichtintensität am Lichtleiterausgang erhöht. Prinzipiell leitet selbstverständlich auch ein gerader, nicht ionenausgetauschter Glassteg das Licht, jedoch ist die Ausbeute an seinem Lichtaustritt geringer. Speziell für gradlinige Lichtleiterstrukturen gilt daher, dass die Erzeugung der Brechzahlprofile lediglich für die Erhöhung der Lichtausbeute erforderlich ist.

An den Koordinaten $x, y = 0 \mu\text{m}$ liegt die maximale Intensität des Lichtfeldes vor. Sie kann als Kriterium für die Bewertung der verschiedenen Proben verwendet werden und wird, wie auch die anderen Werte des Lichtverteilungsfeldes über der x - und y -Koordinate, als ein Sensorwert des in Abbildung 49 angedeuteten Lichtempfängers erhalten. In Abbildung 51 ist die maximale Lichtintensität in Abhängigkeit von der Glasstrukturbreite sowie den Ionenaustauschparametern TS und DS dargestellt.

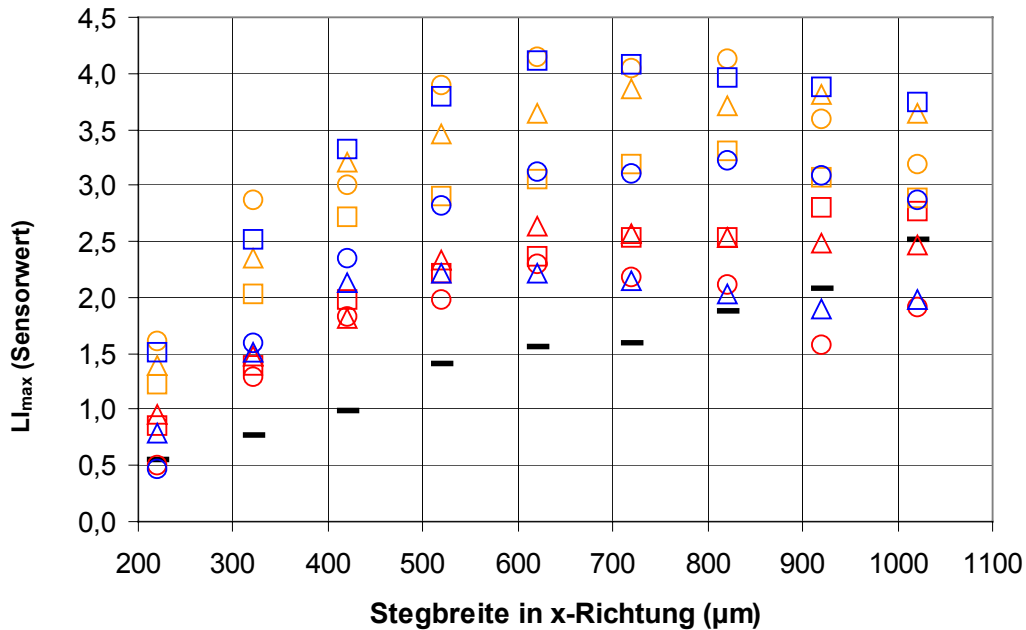


Abbildung 51: Maximale Lichtintensität LI_{max} ($x, y = 0 \mu\text{m}$) bei verschiedenen Stegbreiten sowie Ionenauschparametern

Legende:

nicht ionenausgetauscht:	—		
ionenausgetauscht:			
	TS ($^{\circ}\text{C}$)		
DS (min)	320	360	400
30	□	□	□
210	△	△	△
390	○	○	○

Für das hier gewählte Glasbauteil kann festgestellt werden, dass sowohl mit der Parameterkombination TS / DS 360 $^{\circ}\text{C}$ / 390 min als auch 400 $^{\circ}\text{C}$ / 30 min die höchste Lichtintensität erreicht wird, Abbildung 51. Letzteres ist insofern besonders interessant, als eine Ionenaustauschdauer von 30 min eine sehr kurze Prozesszeit ist. Bei 360 $^{\circ}\text{C}$ und 210 min wird eine vergleichbare Lichtintensität erreicht. Zudem scheint sich für alle Parameterkombinationen TS und DS das Vorhandensein eines Maximums von LI_{max} über der Stegbreite anzudeuten. Im Falle von 360 $^{\circ}\text{C}$ / 390 min erstreckt sich dieses von ca. 620 bis 820 μm Stegbreite, Abbildung 51. Für 400 $^{\circ}\text{C}$ / 30 min wird es bei 620 μm gefunden. Die Ursache für die Abnahme der Lichtintensität bei größerer Stegbreite könnte im zunehmenden Einfluss der Dämpfung liegen.

Vor einer Interpretation der Daten in Abbildung 51 muss qualitativ auf den Einfluss der mechanischen Spannungen in Lichtleiterstrukturen hingewiesen werden, die in schmalen Stegen zu Verformungen führen. In Abbildung 52 ist die Verformung vor allem des Glassteges mit einer Breite von $220\ \mu\text{m}$ in Abhängigkeit von den Ionenaustauschparametern gezeigt. Das bereits in Abbildung 47 gezeigte Bauelement besitzt einen die Glasstege haltenden Rahmen, der zudem das Handling der Proben während der Prozessierung erleichtert. Dadurch entspricht die Fixierung der einzelnen Glasstege jeweils einer beidseitigen Einspannung. Die sich beim Ionenaustausch aufbauende oberflächliche Druckspannung führt für den Steg mit einer Breite $220\ \mu\text{m}$ zu einer Auslenkung, jedoch ohne Bruch des Glases.

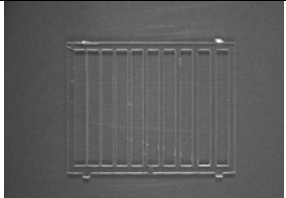
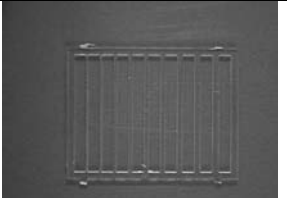
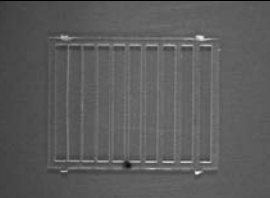
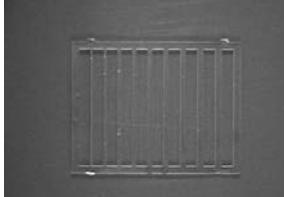
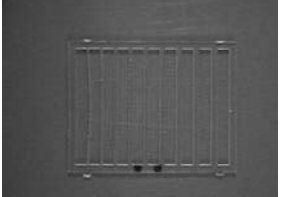
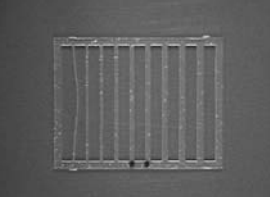
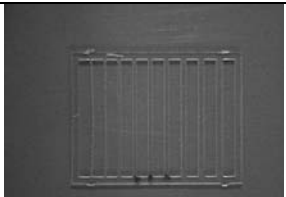
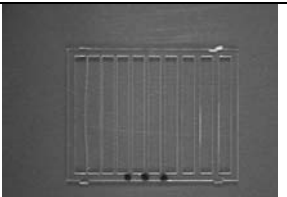
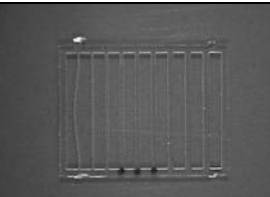
DS (min)	TS (°C)		
	320	360	400
30			
210			
390			

Abbildung 52: Verformung von Lichtleiterglasstrukturen, insbesondere bei einer Strukturbreite von $220\ \mu\text{m}$ nach Ionenaustausch.

Die Kenntnis des Absolutwertes der maximalen Lichtintensität LI_{max} in Abhängigkeit von den Parametern TS, DS und Stegbreite ist vor allem aus Hersteller- und Anwendersicht von Bedeutung. Darüber hinaus ist es interessant, die maximale Lichtintensität LI_{max} relativ zur maximalen Lichtintensität eines nicht ionenausgetauschten Glassteges $LI_{\text{max, ni}}$ zu untersuchen. Es wird damit die Größe $LI_{\text{max, rel}}$ entsprechend (18) erhalten. Sie kennzeichnet die durch die Herstellung des Brechzahlprofils erhaltene Erhöhung der

Lichtausbeute am Lichtaustritt des Glassteges und kann prinzipiell auch für andere Lichtleitergeometrien und Wellenlängen angewendet werden.

$$LI_{\max, \text{rel}} = \frac{LI_{\max}}{LI_{\max, \text{ni}}} \quad (18)$$

In Abbildung 53 ist $LI_{\max, \text{rel}}$ für verschiedene Stegbreiten und Ionenaustauschparameter TS und DS dargestellt.

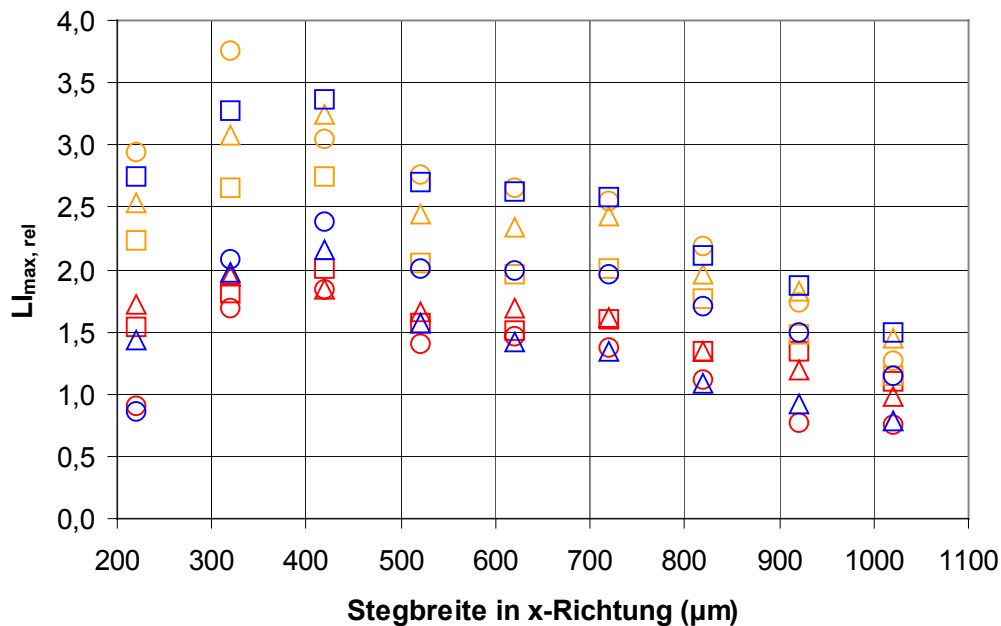


Abbildung 53: Relative maximale Lichtintensität $LI_{\max, \text{rel}}$ ($x, y = 0 \mu\text{m}$) bei verschiedenen Stegbreiten sowie Ionenaustauschparametern. Es gilt dieselbe Legende wie in Abbildung 51.

Mit zunehmender Glasstegbreite wird die durch die Lichteintrittsfläche eingekoppelte Lichtmenge größer. Das ist auch am mit zunehmender Stegbreite steigenden Wert LI_{\max} des nicht ionenausgetauschten Glassteges in Abbildung 51 erkennbar. Der Einfluss der eingekoppelten Lichtmenge auf die Lichtintensität am Lichtleiteraustritt steigt also, während der Einfluss der Brechzahlprofile, bzw. der Oberfläche des nicht ionenausgetauschten Glassteges, konstant bleibt. Daraus resultiert in Abbildung 53 ein Sinken des Wertes $LI_{\max, \text{rel}}$ mit zunehmender Stegbreite. Ein Maximum von $LI_{\max, \text{rel}}$ ist für Stegbreiten zwischen 320 und 420 μm erkennbar. Die Ionenaustauschtemperatur $TS = 360 \text{ }^\circ\text{C}$ bringt für alle hier dargestellten Ionenaustauschzeiten DS hohe Werte $LI_{\max, \text{rel}}$ bis hin zum Maximalwert $LI_{\max, \text{rel}} = 3,75$ für $DS = 390 \text{ min}$.

5.2 U-förmige Bauteile

Ziel der Untersuchungen an U-förmig strukturierten ionenausgetauschten Glasbauteilen war der Test auf Vorhandensein von Lichtleitung an einer einen Radius aufweisenden, starren Struktur. Dazu wurden Teile, wie in Abbildung 54 gezeigt, hergestellt.

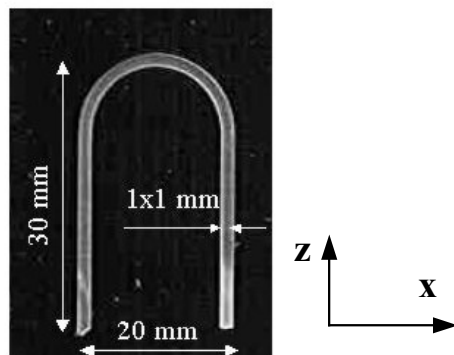


Abbildung 54: U-förmiger Glassteg zum Test auf Lichtleitung

Ein anschließend ionenausgetauschtes und ein nicht-ionenausgetauschtes Glaselement wurden vergleichsweise auf Lichtleitung getestet. Dazu wurden die beiden Enden des U-förmigen Steges poliert, gegenüber einer polierten Querschnittsfläche ein Lichtsender positioniert und am anderen Ende ein Lichtsensor mit konstantem Abstand relativ zur Querschnittsfläche verfahren. Die so aufgezeichnete Intensitätsverteilung am Lichtaustritt eines U-förmigen, ionenausgetauschten Lichtleiterglassteges ist in Abbildung 55 gezeigt.

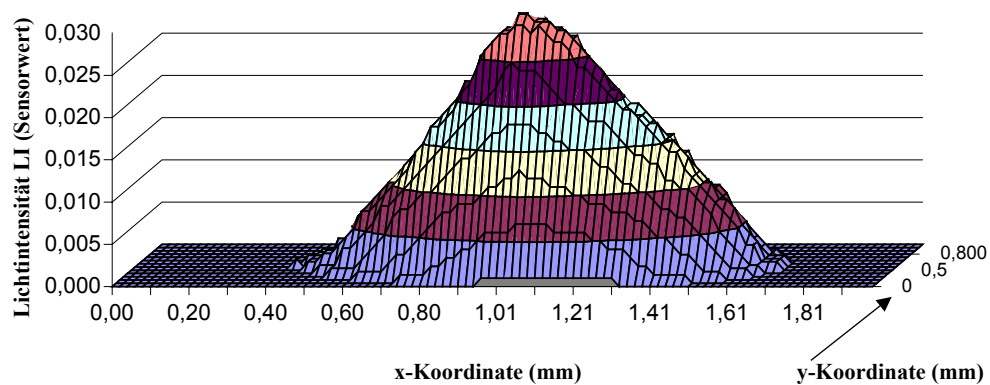


Abbildung 55: Sensorsignal des Lichtempfängers über dem Querschnitt des U-förmigen, ionenausgetauschten Glassteges

Beim Einkoppeln von Licht in einen nicht ionenausgetauschten U-förmigen Steg war am Austritt kein Licht messbar und somit der Effekt der Lichtleitung in ionenausgetauschten Proben nachgewiesen.

5.3 Lichtteiler-Baugruppen

Im Sinne von Vorschlägen für Lichtleiterbauteile komplexerer Geometrie wurden Y-förmige Teiler hergestellt. Abbildung 56 zeigt solche Glasbauteile. Wie bereits bei den geraden Stegen sind auch hier die eigentlichen Lichtleiterbauteile zur Erleichterung der Prozessierung in einem Glasrahmen gehalten.

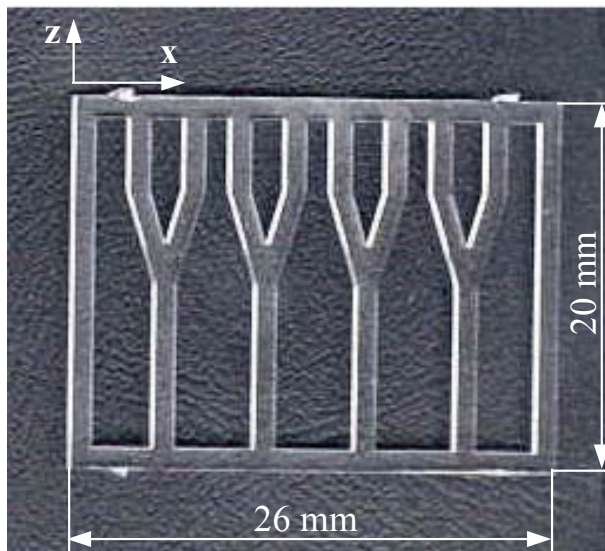


Abbildung 56: Y-förmige Lichtleiter, in einem Rahmen gehalten

Zum Nachweis der Funktion als Lichtleiter wurde in den Lichteintritt (Probenseite mit einfachem Glassteg) Licht eingekoppelt und auf der gegenüberliegenden Probenseite (zwei Lichtaustrittsflächen) die Lichtintensität über den Koordinaten x und y gemessen. In Abbildung 57 ist die Teilung in zwei Lichtstrahlen dokumentiert.

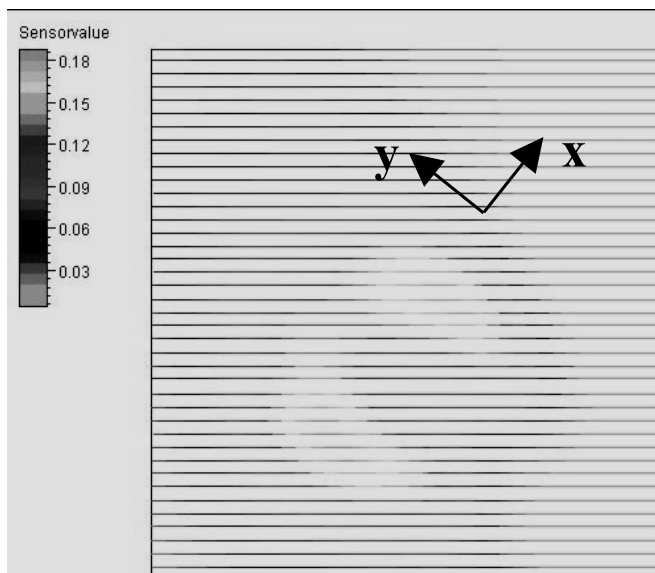


Abbildung 57: Lichtintensitätsverteilung über x - und y -Koordinate am Ausgang eines Y-förmigen Lichtleiters

6 Zusammenfassung und Vorschlag für weitere Forschung und Anwendung

Die werkstofftechnischen Grundlagen für eine Brechzahländerung durch Ionenaustausch in mikrostrukturiertem Glas sollten untersucht werden. Weiterhin wurde durch die sinnvolle Kombination der Brechzahländerung mit der Bauteilgeometrie die Basis für die Herstellung lichtleitender, strukturierter Glasbauteile geschaffen.

Das Glas FS21 wurde zunächst umfassend bezüglich der hier wesentlichen Eigenschaften charakterisiert. Für den Ionenaustausch wurde ein Salz der Zusammensetzung 100% NaNO_3 gewählt. Das ermöglicht die Kalibrierung der Ionenaustauschtemperaturmessung am Schmelzplateau des Salzes. Nach Ionenaustauschversuchen bei Temperaturen (TS) von 320 bis 400 °C und Zeiten (DS) von 30 bis 390 min wurden die Diffusionsprofile und Brechzahlprofile charakterisiert. Außerdem wurden in speziellen Ionenaustauschexperimenten hervorgerufene mechanische Spannungen untersucht.

Aus dem Salz diffundieren Na^+ -Ionen in das Glas ein, während Li^+ - und K^+ -Ionen aus dem Glas ausdiffundieren. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsprofiltiefe entspricht im Wesentlichen dem zu erwartenden Arrhenius-Zusammenhang. Zusätzlich wird der Einfluss der bei 380 °C einsetzenden Glaserweichung auf die Erhöhung der Diffusionsprofiltiefe nachgewiesen.

Der Ionenaustausch bewirkt Druckspannungen in den ionenausgetauschten Glasbereichen und eine ausgleichende Zugspannung im nicht ionenausgetauschten Glasinneren.

Die Brechzahl des Glases wird durch den Ionenaustausch reduziert und bei TS = 380 °C und DS = 210 min die maximale Brechzahlreduzierung $\Delta n = 0,0146$ gefunden. Die TS- und DS-Abhängigkeit der Werte der Brechzahlprofiliefen entspricht der der Werte der Diffusionsprofiliefen.

Die Berechnung von V_{O^-} - und n_{D^-} - aus Diffusionsprofilen sowie der Vergleich mit gemessenen Brechzahlprofilen zeigt die Erhöhung des Volumens pro Mol Sauerstoff und die daraus resultierende Reduzierung der Brechzahl auf. Zudem ist die Volumenzunahme durch Profilometermessungen nachgewiesen.

Die Berechnung der Brechzahlprofile aus den Diffusionsprofilen ergibt eine wesentlich größere Brechzahlreduzierung als tatsächlich durch Brechzahlprofilmessung gefunden. Das

wird als durch die Brechzahlerhöhende Wirkung der nachgewiesenen Druckspannungen verursacht interpretiert.

Die vorliegende Arbeit legt die Grundlage sowohl für weiterführende Anwendungs- als auch für spezielle Glasforschung.

Die Brechzahländerung ist kostengünstig und mit geringem gerätetechnischen Aufwand durchführbar. Sie und auch die vorhergehende Herstellung der Glasbauteile durch Anwendung der speziellen Mikrostrukturierungstechnologie können in klein- und mittelständischen Unternehmen durchgeführt werden.

Die Anwendung der Kombination aus der Mikrostrukturierungstechnologie und der Brechzahländerung ist an die Verwendung eines strukturierbaren Glases (im Sinne der speziellen Mikrostrukturierungstechnologie) gebunden.

Die Brechzahländerung wurde an geradlinigen strukturierten Glasstegen angewandt und dabei Glasstegbreite sowie die Parameter TS und DS variiert. Die in den Glasstegen hergestellten Brechzahlprofile verhindern das seitliche Auskoppeln von Licht, und die am Ende der Lichtleiter vorhandene Lichtintensität ist dadurch erhöht. Durch sinnvolle Kombination dieser Parameter wird eine Erhöhung der Intensität des geführten Lichtes um das bis zu 3,75-fache gegenüber einem geradlinigen, nicht ionenausgetauschten, durch Strukturierung hergestellten Glassteg erreicht. Weitere einfache Geometrien, U-förmige und Verteilerbauelemente, werden vorgeschlagen und sind prinzipiell auf ihre Funktion getestet.

Die Kombination der lichtleitenden Funktion mit anderen Funktionen ist möglich. Zum Beispiel ist die Kombination einer Lichtleiter- mit einer Federfunktion denkbar, Abbildung 58.

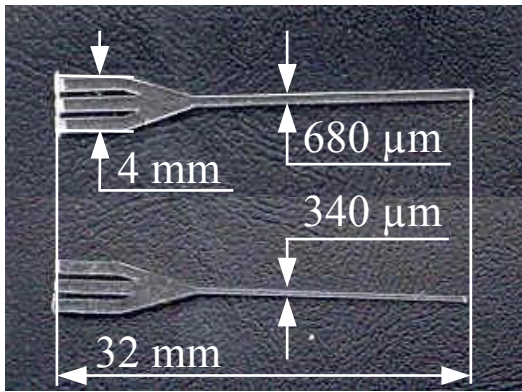


Abbildung 58: Lichtleiterstruktur mit einseitig dünnem Glassteg zur Kombination der Lichtleiter- mit einer Federfunktion.

Insbesondere für eine Überführung der Ergebnisse in eine Produktion sind jedoch weitere Untersuchungen nötig, die aufklären, wie oft eine Salzmenge wiederverwendbar ist. Das Kriterium für die Wiederverwendbarkeit ist dann die Konstanz der Diffusions- bzw. Brechzahlprofile von Charge zu Charge. Für die Anwendung der Ergebnisse in einer Produktion müssen Probenanzahl und -anordnung von Charge zu Charge konstant gehalten werden.

Neben der Brechzahlreduzierung kann auch die –erhöhung angewandt werden. Damit sind Lichtleiterstrukturen integrierbar, bei denen die Lichtleitung entlang einer der Glasbauteiloberflächen geschieht (und nicht, wie in dieser Arbeit beschrieben, im Glasbauteilinnern). Die durch Brechzahlerhöhung integrierten lichtleitenden Pfade haben einen wesentlich geringeren lichtleitenden Querschnitt, sind dadurch als z.B. einmodige Wellenleiter herstellbar, die wiederum für spezielle Messtechnikanwendungen notwendig sind.

Die Aufklärung des Mischalkaliefektes ist für die Glasgrundlagenforschung von Bedeutung. Hier bietet sich die Gelegenheit, diesen Effekt speziell beim Vorhandensein von drei Alkaliionenspezies zu untersuchen. Wie bereits ausgeführt wurde, existieren dazu nur vergleichsweise wenig Untersuchungen. Bei gezielter Ausnutzung dieses Effektes ist es denkbar, dass in ein und demselben Glaskörper Gradienten spezieller Eigenschaften eingestellt werden, die so stark ausgeprägt in Glas mit nur einer oder zwei Alkalispezies nicht möglich sind.

Die in dieser Arbeit angewandten speziellen Kenngrößen, u.a. V_O , $V_{M, \text{eff}}$, sind relativ leicht messtechnisch und rechnerisch ermittelbar. Durch Nutzung dieser Kenngrößen und

insbesondere in Kombination mit sehr gezielt entworfenen Ionenaustauschexperimenten können Erkenntnisse zum Verständnis der Glasnetzwerkstruktur gewonnen werden. Weiterhin können schmelztechnisch Gläser hergestellt werden, deren Zusammensetzung der durch Ionenaustausch eingestellten entspricht. Aus dem Vergleich der Kenngrößenwerte von ionenausgetauschtem und schmelztechnisch hergestelltem Glas kann weiterer Erkenntniszuwachs gewonnen werden.

Die Untersuchung von Diffusion geschah bisher im Wesentlichen zu solchen Diffusionsvorgängen, die im Innern des Glases stattfinden. Die Vorgänge beim Übergang der Ionen aus dem Glas in die Salzschmelze und in umgekehrter Richtung sind bisher allerdings theoretisch und experimentell kaum untersucht. Aus solchen Arbeiten können ebenfalls Erkenntnisse zur Glasstruktur und speziell zu Glasoberflächen erwartet werden.

7 Literaturverzeichnis

- /Ald00/ Produktspezifikation NaNO_3 , Fa. Aldrich, 2000
- /App49/ Appen, A.: Berechnung der optischen Eigenschaften, der Dichte und des Ausdehnungskoeffizienten von Silikatgläsern aus ihrer Zusammensetzung. Ber. Akad. Wiss. UdSSR 69 (1949), S. 841-844
- /Ata99/ Atago Co., Ltd.: Precision Abbe Refractometer 3T, Instruction Manual, Cat. No. 1230. Handbuch der Fa. Atago, Japan, 1999
- /Bat62/ Bates, T.: Ligand field theory and absorption spectra of transitionmetal ions in glasses. Ed.: Mackenzie, J.D.; London: Butterworths, 2 (1962), S. 195-254
- /Bau98/ Baumgart, H.: Diffusionsmodifiziertes, fotosensibles Glas. Karlsruhe, Universität, Dissertation, Aachen: Shaker, 1998
- /Bey88/ Beyer, H. u.a.: Handbuch der Mikroskopie. 3. Aufl. Berlin: VEB Verlag Technik, 1988
- /Bor85/ Borrelli, N.F. u.a.: Photolytic technique for producing microlenses in photosensitive glass. Applied Optics 24 (1985), Nr. 16, S. 2520 - 2525
- /Bro87/ Bronstein, I.N. u.a.: Taschenbuch der Mathematik. Gemeinschaftsausgabe Verlag NAUKA Moskau, Leipzig: BSB B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, 1987
- /Bru90/ Brunsch, R.: Strukturierung von Glas als Ergebnis der Wechselwirkung mit Licht. Ilmenau, Technische Universität, Dissertation, 1990
- /Bur64/ Burggraff, A.J. u.a.: The strengthening of glass by ion-exchange. Part I: Stress formation by ion diffusion in alkali aluminosilicate glass. Physics and Chemistry of Glasses 5 (1964), Nr. 5, S. 123 - 129
- /Cha89/ Chakravorty, D.: Ion Exchange Processing of Glasses. Reviews of Solid State Science 3 (1989) Nr. 3 und 4, S. 481 - 497

- /Chr99/ Christ, V.: Grundlagenuntersuchungen zur Integration von Lichtwellenleitern in fotostrukturierbares Glas. Ilmenau, Technische Universität, Diplomarbeit, 1999
- /Cra56/ Crank, J.: The Mathematics of Diffusion. 1. Aufl. London: Oxford University Press, 1956
- /Cra95/ Crank, J.: The Mathematics of Diffusion. 2. Aufl. Oxford : Clarendon Press, 1995
- /DeB88/ De Bernardi: Time and temperature influence on surface index change in K⁺-Na⁺ ion exchanged optical waveguides. Journal of Applied Physics 63 (1988), Nr. 1, S. 234 – 236
- /Dem58/ Demkina, L.I.: Study of the dependence of the properties of glasses upon the composition of glasses. Moskau: C.I.O.P., 1958
- /Dok92/ Dokuchaev, V. G. u.a.: Mechanism of formation of the refraction index profile of glass after low-temperature Li⁺_{gl} ↔ K⁺_{me} ion exchange. übersetzt von Fizika i Khimiya Stekla 18 (1992), Nr. 3, S. 124 - 134
- /Dor62/ Doremus, R.H.: Diffusion in Noncrystalline Silicates. In: Modern Aspects of the Vitreous State, Band 2. London: Butterworth and Co., Ltd., 1962, S.1 - 70
- /Dor64/ Doremus, R.H.: Exchange and Diffusion of Ions in Glass. Journal of Physical Chemistry 68 (1964), Nr. 8, S. 2212-2218
- /Dor69/ Doremus, R.H.: Ion Exchange in Glass. In: Ion-Exchange. Band 2, Ed.: Marinsky, J.A., New York: Marcel Dekker, 1969
- /Dor94/ Doremus, R.H.: Glass Science. 2. Aufl. New York: John Wiley & Sons, 1994
- /Ehr99/ Ehrhardt, A.: Beitrag zur Entwicklung fotostrukturierbarer Gläser und Glaskeramiken mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Ilmenau, Technische Universität, Dissertation, Aachen: Shaker, 1999
- /Evs60/ Evstrop'ev, K.K.: The structure of glass. Band 2, New York: Consultants Bureau, 1960, S. 237

- /Faj48/ Fajans, K. u.a.: Stability of lead glasses and polarization of ions. Journal of the American Ceramic Society 31 (1948), S. 105 - 114
- /Fan83_1/ Fanderlik, I.: Optical properties of glass. In: Glass Science and Technology, Band 5, Amsterdam, etc.: Elsevier, 1983
- /Fei99/ Feindt, K. u.a.: Applications of microstructurable glasses. Proceedings: Sensor 99, Nürnberg, Band 1, 1999, S. 351 - 356
- /Feu01/ Feuermann, D.: Gradient-index rods as flux concentrators with applications to laser fiber optic surgery. Optical Engineering 40 (2001), Nr. 3, S. 418-425
- /Fic55/ Fick, A.: Ueber Diffusion. Annalen der Physik und Chemie 170 (1855), S. 59 - 86
- /Fin85/ Findakly: Glass waveguides by ion exchange: a review. Optical Engineering 24 (1985) Nr. 2, S. 244 - 250
- /Fou22/ Fourier, J.B.: Théorie analytique de la chaleur (1822). New York: Dover Publ., 1955 (englische Übersetzung)
- /Fre70/ French, W.G.: Refractive Index Changes produced in Glass by Ion Exchange. Ceramic Bulletin 49 (1970) Nr. 11, S. 974 - 977
- /Fri71_1/ Frischat, G.H.: Sperrwirkung ionenausgetauschter Glasoberflächen. Glastechnische Berichte 44 (1971), Nr. 3, S. 113 - 118
- /Fri71_2/ Frischat, G.H.: Kationenselbstdiffusion in Silikatgläsern. Glastechnische Berichte 44 (1971), Nr. 3, S. 93 - 98
- /Fri79/ Frischat, G.H.: Selbstdiffusion in Gläsern. Glastechnische Berichte 52 (1979), Nr. 7, S. 143 – 154
- /Fri81/ Frischat, G.H.: Cäsium-Natrium-Ionenaustausch an Silicatgläsern. Glastechn. Ber. 54 (1981) Nr. 8, S. 243 - 246
- /Gar68/ Garfinkel, H.M.: Ion-Exchange Equilibria between Glass and Molten Salts. The Journal of Physical Chemistry 72 (1968) Nr. 12, S. 4175-4181

- /Gar70/ Garfinkel, M.H.: Ion concentration and stress in a chemically tempered glass. *Journal of the American Ceramic Society* 53 (1970), Nr. 12, S. 686 - 691
- /Ger97/ Gerlach, G.: *Grundlagen der Mikrosystemtechnik*. München: Carl Hanser, 1997
- /Gle83/ Glebov, L.B.: Effect of stresses on the refractive index of gradient layers in glass obtained by ion-exchange diffusion. übersetzt von Fizika I Khimiya stekla 9 (1983) Nr. 6, S. 683 - 688
- /Gli76/ Gliemerth, G. u.a.: Gläserne Telefondrähte / Lichtleitfasern mit niedrigen Verlusten und hoher Übertragungskapazität für die Nachrichtentechnik. *Schott-Informationen-Schrift*, 1976, Nr. 2
- /Gme38/ Gmelin: *Handbuch der anorganischen Chemie*. 8.Auflage, System Nr. 22, Berlin: Verlag Chemie, 1938
- /Gör86/ Göring, R. u.a.: Application of the refracted near field technique to multimode planar and channel waveguides in glass. *Journal of Optical Communications* 7 (1986), S. 82 - 85
- /Har00/ Harnisch, A. u.a.: Mechanical properties of microstructurable glasses. *Glastechnische Berichte / Glass Science and Technology* 73 (2000), Nr. 3, S. 67 - 72
- /Har98/ Harnisch, A.: *Beitrag zur Entwicklung von Herstellungstechnologien für komplexe Bauteile aus mikrostrukturierbarem Glas*. Ilmenau, Technische Universität, Dissertation, 1998
- /Hay76/ Hayward, P.J.: The mixed alkali effect in aluminosilicate glasses, Part 1: The join SiO_2 -(Na, K) AlSi_3O_8 . *Physics and Chemistry of Glasses* 17 (1976), S. 54 - 61
- /Hec02_1/ Schutzrecht. DE 102.43.443.3 (2002-09-19). Hecht-Mijic u.a.: *Lichtleitende Glasbauteile komplexer Geometrie mit oberflächig abgesenkter und oberflächennah erhöhter Brechzahl und Verfahren zu deren Herstellung*.

- /Hec02_2/ Schutzrecht. DE 102.27.691.9 (2002-06-17). Hecht-Mijic u.a.: Lichtleitendes Glasbauteil und Verfahren zur Herstellung.
- /Hec02_3/ Schutzrecht. DE 102.43.442.5 (2002-09-17). Hecht-Mijic u.a.: Fotostrukturierbares ionensensitives Lithiumalumosilikatglas.
- /Hec94/ Hecht-Mijic, St.: Untersuchungen zum Einfluss von 3-d-Elementen auf das Transmissionsverhalten ausgewählter Gläser aus dem System $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Ilmenau, Technische Universität, Studienjahresarbeit, 1994
- /Hei01/ Heiber, J.: Technologieuntersuchungen zur Brechzahlveränderung in Miniaturglasbauteilen. Ilmenau, Technische Universität, Studienjahresarbeit, 2001, mit wesentlichem Anteil von Dipl.-Ing. Hecht-Mijic durch wissenschaftliche Betreuung der Arbeit
- /Hei93/ Heinemann, I. u.a.: The sodium transport mechanism in $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass determined by the Chemla experiment. *Physics and Chemistry of Glasses* 34 (1993), Nr. 6, S. 255 - 260
- /Hel58/ Helfferich, F. u.a.: Ion exchange kinetics. A nonlinear diffusion problem. *The Journal of Chemical Physics* 28 (1958), Nr. 3, S. 418 - 424
- /Hel62/ Helfferich, F.: Ion exchange kinetics. III. Experimental test of the theory of particle-diffusion controlled ion exchange. *The Journal of Chemical Physics* 66 (1962), S. 39 - 44
- /Hin71_1/ Hinz, W.: Silikate, Grundlagen der Silikatwissenschaft und Silikattechnik, Band 1: Die Silikate und ihre Untersuchungsmethoden. Berlin: VEB Verlag für Bauwesen, 1971
- /Hin71_2/ Hinz, W.: Silikate, Grundlagen der Silikatwissenschaft und Silikattechnik, Band 2: Die Silikatsysteme und die technischen Silikate. Berlin: VEB Verlag für Bauwesen, 1971
- /Hoo57/ Schutzrecht. US Pat. 2.779.136 (1957). Hood, H.P. u.a.: Method of making a glass article of high mechanical strength and article made thereby.

- /Hou86/ Houde-Walker, S.N. u.a.: Delta-n control in GRIN glass by additives in AgCl diffusion baths. *Applied Optics* 25 (1986), Nr. 19, S. 3373 - 3378
- /Hug40_1/ Huggins, M.L. u.a.: The Density of Silicate Glasses as a Function of Composition. *Journal of the Optical Society of America* 30 (1940), S. 420 - 430
- /Hug40_2/ Huggins, M.L. u.a.: The Refractive Index of Silicate Glasses as a Function of Composition. *Journal of the Optical Society of America* 30 (1940), S. 495 - 504
- /Hug40_3/ Huggins, M.L. u.a.: The Dispersion of Silicate Glasses as a Function of Composition. *Journal of the Optical Society of America* 30 (1940), S. 514 - 518
- /Hug42/ Huggins, M.L. u.a.: The Dispersion of Silicate Glasses as a Function of Composition II. *Journal of the Optical Society of America* 32 (1942), Nr. 11, S. 635 - 650
- /Hug43/ Huggins, M.L. u.a.: Calculation of Density and optical constants of a glass from its composition in weight percentage. *Journal of the American Ceramic Society* 26 (1943), Nr. 1, S. 4 - 11
- /Hug72/ Huggins, M.L.: The structon theory, applied to borate glasses. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 80 (1972), S. 473 - 480
- /Hül94/ Hülsenberg, D. u.a.: New Glasses for Microsystem Technologies. *Proceedings: Microsystem Technologies* 94, Berlin, 1994, S. 259 - 268
- /Isa68/ Isard, J.O.: The mixed alkali effect in glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1 (1969), S. 235 - 261
- /Kar91/ Karthe, W.: *Integrierte Optik*. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., 1991

- /Kir02/ Kirchheim, R.: Volume changes caused by alkali ions in borate, germanate and silicate glasses and their relation to cation mobility. *Glass Science and Technology* 75 (2002), Nr.6, S. 294 - 303
- /Kis62/ Kistler, S.S.: Stresses in glass produced by nonuniform exchange of monovalent ions. *Journal of the American Ceramic Society* 45 (1962), Nr. 2, S. 59 - 68
- /Kuc73/ Kuchikyan, L.M. u.a.: *Wave Guides*. Moskau: Energia, 1973
- /Lil84/ Lilienhof, H.-J.: Ionenausgetauschte Wellenleiter in Glas für vielwellige optische Komponenten. Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH, 1984, Fortschritts-Berichte VDI, Reihe 9, Nr. 40
- /Lor06/ Lorentz, H.A.: *Theory of electrons*. Leipzig: Teubner, 1906
- /Maz57/ Mazurin, O.V. u.a.: Neutralization Reduction of electrical conductivity in silica glasses. *Soviet Phys.-Tech. Phys.* 2 (1957), S. 243 - 254
- /Mes99/ Messerschmidt, B.: *Mikrooptische Gradientenindexkomponenten hoher numerischer Apertur – Physikalische Aspekte der Ionenaustauschprozesse, Modellierung und Charakterisierung*. Jena, Universität, Promotion, 1999
- /Mor38/ Morey, G.W.: *The Properties of Glass*. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1938
- /Nik99/ Nikonorov, N.V. u.a.: Ion-exchanged glasses in integrated optics: the current state of research and prospects (a review). *Glass Physics and Chemistry* 25 (1999), Nr. 1, S. 16 - 55
- /Pac02/ Pacholik, F.: *Mikrostrukturierbarkeit in Abhängigkeit vom Dotandenzusatz in einem Alkalialumosilikatglas*. Ilmenau, Technische Universität, Diplomarbeit, 2002, mit wesentlichem Anteil von Dipl.-Ing. Hecht-Mijic durch wissenschaftliche Betreuung der Arbeit

- /Pan02/ Pannhorst, W.: Fachgespräch im Rahmen der Veranstaltung „Neueste Entwicklungen auf dem Glasgebiet, Reihe: Werkstoffkolloquium am Institut für Werkstofftechnik der TU Ilmenau, 27.06.2002
- /Pop88/ Popp, P.: Kationenleitende Gläser für die Herstellung optisch inhomogener Medien. Jena, Universität, Dissertation, 1988
- /Pos89/ Poszner, T.: Herstellung von Multimodewellenleitern durch Ag^+ - Na^+ -Ionenaustausch im Spezialglas 25c und deren optische Charakterisierung. Jena, Universität, Dissertation, 1989
- /Pos91_1/ Poszner, T. u.a.: Stripe waveguides with matched refractive index profiles fabricated by ion exchange in glass. Journal of Applied Physics 70 (1991) Nr. 4, S. 1966 - 1974
- /Ram88_2/ Ramaswamy, R.V. u.a.: Recent advances in ion-exchanged optical waveguides and components. Journal of Modern Optics 35 (1988) S. 1049-1067
- /Raw80/ Rawson, H.: Properties and Applications of Glass. Glass Science and Technology, Band 3. Amsterdam: Elsevier, 1980
- /Ric83/ Richter, E.: Zum Kalium/Natrium-Ionenaustausch von Natrium-Alumosilikat- und Natrium-Calciumsilikatgläsern mit Salzschnmelzen. Rossendorf: Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Kernforschung, 1983
- /Rit81/ Ritter, D.: Planare optische Verteilerstrukturen für Glasfasersysteme. Hagen, Fernuniversität-Gesamthochschule, Dissertation, 1981
- /Rot84/ Rothhardt, M.: Brechzahlprofilmessungen an planaren optischen Wellenleitern mit Hilfe von Nahfeldverfahren. Jena, Universität, Diplomarbeit, 1984
- /Sch01/ Produktspezifikation Borofloat 33 der Fa. Schott, 2001
- /Sch02_1/ Internetinformation der Fa. Schott: Flexible and rigid fiber optic components. Website: www.schott.com/fiberoptics, Bereich Healthcare, 2002
- /Sch02_2/ Lieferschein der Fa. Schott: Optisches Glas N-LAF34, 2002

- /Sch88/ Scholze, H.: Glas. Natur, Struktur und Eigenschaften. 3. Aufl. Berlin: Springer, 1988
- /Sch94_1/ Schmidt, K.: Spezielle Verfahren der Mikrostrukturierung von Glas. Ilmenau, Technische Universität, Dissertation, 1994
- /Sch94_2/ Schmidt, P.F.: Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse. Renningen-Malmsheim: expert-Verlag, Kontakt & Studium, Band 444: Meßtechnik, 1994
- /Sto62/ Stookey, S.D.: Ultra-high strength glasses by ion exchange and surface crystallization. In: Advances in Glass Technology. New York: Plenum 1962, S. 397 - 411
- /Str97/ Straube, B.: Beitrag zur Entwicklung strukturierbarer Gläser für die Mikrosystemtechnik. Aachen: Shaker, 1997
- /Vog92/ Vogel, W.: Glaschemie. 3. Aufl. , Berlin: Springer, 1992
- /Völ81/ Völksch, G. u.a.: Über Experimente zur Probenveränderung bei der Röntgenmikroanalyse von Gläsern aus dem System $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$. Silikattechnik 32 (1981), Nr. 2, 52 - 54
- /Vol88/ Volf, M.B.: Mathematical Approach to Glass. Glass Science and Technology, Band 9. Amsterdam: Elsevier, 1988
- /Wey54/ Weyl, W.A.: Coloured Glasses. Sheffield: The Society of Glass Technology, 1954
- /Win43/ Winter, A.: Transformation region of glass. Journal of the American Ceramic Society 26 (1943), S. 189 - 200
- /Yam82/ Yamagishi, T. u.a.: Fabrication of a new gradient-index rod lens with high performance. Journal of Non-Crystalline Solids 47 (1982) S. 283ff
- /You40/ Young, J.C. u.a.: Effect of composition and other factors on specific refraction and dispersion of glasses. J. Res. Nat. Bur. Stand. 25 (1940), S. 759 - 782

-
- /ZGU01/ Fa. Zentrum für Glas- und Umweltanalytik: Chemische Analyse des Glases FS21. Prüfbericht zum Laborauftrag Nr. 091, Ilmenau, 2001
- /ZGU02/ Fa. Zentrum für Glas- und Umweltanalytik: Chemische Analyse von Glas- und Salzproben. Prüfbericht zum Laborauftrag Nr. 569, Ilmenau, 2001