

## Массоперенос при термо-электрополевой модификации стеклометаллических нанокompозитов

© В.В. Афросимов,<sup>1</sup> Б.Я. Бер,<sup>1</sup> В.В. Журихина,<sup>2</sup> М.В. Заморянская,<sup>1</sup> Д.Ю. Казанцев,<sup>1</sup>  
Е.В. Колесникова,<sup>1</sup> А.А. Липовский,<sup>2</sup> В.Г. Мелехин,<sup>1</sup> М.И. Петров<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,

195251 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский академический университет—Научно-образовательный центр нанотехнологий РАН,

195220 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: melvol@hv.ioffe.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 9 апреля 2010 г.)

Выполнены комплексные исследования элементного состава и оптических характеристик стеклометаллических нанокompозитов, модифицированных с помощью термо-электрополевой обработки. Определены характер распределения серебра в стеклометаллическом нанокompозите, полученном на основе натриево-кальциевого силикатного стекла посредством серебряно-натриевого ионного обмена с последующим восстановлением серебра при термообработке в атмосфере водорода. Идентифицированы основные процессы переноса, протекающие в нанокompозите при термо-электрополевом воздействии.

### Введение

Диэлектрические среды, содержащие металлические наночастицы, являются привлекательными материалами для применения в фотонике [1]. Это обусловлено их уникальными оптическими свойствами, связанными с наличием поверхностных плазменных резонансов в спектре возбуждений. Сильная локализация электрических полей поверхностных плазмонов и усиление амплитуды поля за счет геометрии наночастицы радикально меняют свойства диэлектрической матрицы, в которую они помещены. Так, в последнее время явление сильной оптической нелинейности стеклометаллических нанокompозитов [2–4] привлекло большое внимание к этим уникальным материалам и к их возможному применению в нелинейной оптике. Перспективность таких нанокompозитов связана не только с высокими нелинейно-оптическими характеристиками и пикосекундным временем отклика [2,4], но и с возможностью их модификации для создания структур с заданными свойствами.

Недавние исследования показали, что серебряные [5,6], золотые [7] и медные [8] наночастицы, диспергированные в подповерхностной области стекла, частично или полностью растворяются при термо-электрополевом воздействии (приложении постоянного внешнего электрического поля к нагретому образцу нанокompозита). Это явление дает дополнительные возможности для использования таких материалов, поскольку электрополевое растворение позволяет контролировать локальное распределение наночастиц, следовательно и оптическую плотность нанокompозита [8,9], создавая при этом двумерную пространственную модуляцию коэффициента пропускания. В работах [8–10] изображение электрода с микронным, и даже субмикронным, разрешением было

„отпечатано“ в приповерхностной области нанокompозита. Однако несмотря на прикладное значение рассматриваемого эффекта для создания элементов фотонных структур сам процесс растворения до сих пор остается малоизученным.

В настоящей работе представлены результаты исследований термо-электрополевого воздействия на стеклометаллический нанокompозит с частицами серебра, полученный на основе натриево-кальциевого силикатного стекла (НКС) посредством ионного обмена и восстановления в атмосфере водорода.

### Экспериментальные образцы

В экспериментах исследовались образцы, изготовленные на основе промышленного НКС, измеренный химический состав которого представлен в табл. 1.

Описание всех использованных образцов представлено в табл. 2. Серия образцов А7, различающихся плотностью прошедшего заряда, выделена в отдельную табл. 3.

Помимо образцов исходного НКС, в дальнейшем обозначаемых как А1, в качестве реперных использовались образцы НКС, протравленные в течение 35 min в 10%-ном водном растворе плавиковой кислоты для удаления выщелоченного поверхностного слоя стекла (в дальнейшем — А9). Стеклومتаллические нанокompозиты на основе НКС формировались с помощью

Таблица 1. Состав исходного стекла

Оксид, mol.%	Ag <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	GaO	SiO <sub>2</sub>
Исходный образец	0	14.7	0.7	4.3	8.3	71.9

Таблица 2. Подготовленные образцы

Образец	Описание образца
A1	Исходное натриево-кальциевое силикатное стекло (НКС)
A2	Исходное НКС после электрополевой обработки с использованием тонкопленочного анодного Au-электрода при температуре 325°C и напряжении 400 V. Площадь электрода 70 mm <sup>2</sup>
A3	Исходное НКС после электрополевой обработки с использованием прижимного графитового анодного электрода при температуре 230°C и напряжении 600 V. Площадь электрода 1.5 cm <sup>2</sup>
A4	Исходное НКС после ионообменной обработки в расплаве 99.85NaNO <sub>3</sub> : 0.15AgNO <sub>3</sub> (молярные доли) при температуре 358°C в течение 13 min
A5	Образец A4 после термообработки в атмосфере водорода при температуре 300°C в течение 40 min
A5-1	Образец A4 после термообработки в атмосфере водорода при температуре 317°C в течение 37 min
A6	Образец A5 после электрополевой обработки с использованием тонкопленочного анодного Al-электрода при температуре 230°C и напряжении 600 V. Площадь электрода 2.7 cm <sup>2</sup>
A7 (серия)	Образец A5 после электрополевой обработки с использованием прижимного графитового анодного электрода при температуре 235°C и напряжении 600 V
A9	Исходное НКС после 35 min травления в 10%-ном водном растворе HF

Таблица 3. Электрический заряд, прошедший через образцы серии A7

Образец	Прошедший заряд, mC/cm <sup>2</sup>
A7-1	0
A7-2	7.9
A7-3	20.9
A7-4	30.8
A7-5	47.1
A7-6	117.2
A7-7	202.2
A7-8	326.3
A7-9	17.0

ионного обмена серебро-натрий в слоевом расплаве с составом 99.85NaNO<sub>3</sub> : 0.15AgNO<sub>3</sub> (молярные доли) при температуре 358°C в течение 13 min (образец A4) с последующей термообработкой в восстановительной атмосфере водорода при температуре 300°C в течение 40 min (образец A5). Как и ожидалось [11], данные электронной микроскопии (рис. 1) свидетельствуют о том, что термообработка в водороде НКС, подвергнутого серебряно-натриевому ионному обмену, приводит к формированию наночастиц серебра в подповерхностном слое образца<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Для исследований с помощью электронной микроскопии концентрации серебра в расплаве и время ионообменной обработки были увеличены с целью получения более крупных частиц.

Исходные стекла и стекла с наночастицами серебра (образец A5) подвергались электрополевой обработке, которую в случае стекол также называют термической поляризацией, или термическим полингом. В этих экспериментах к разогретым до температуры 250–300°C образцам с помощью прижимных (графит или кремний с напыленным слоем хрома) или нанесенных термическим испарением (алюминий, золото) электродов прикладывалось постоянное напряжение от 200 до 1200 V, что

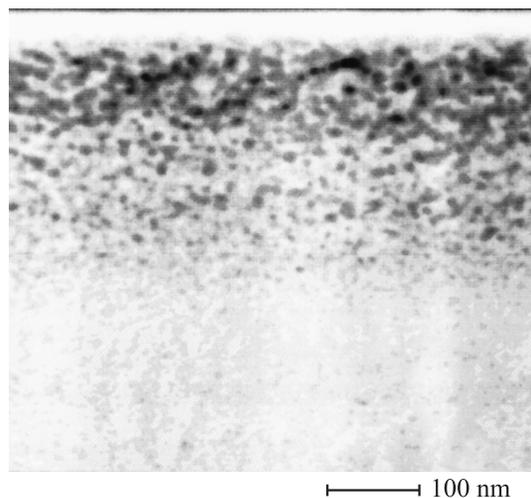
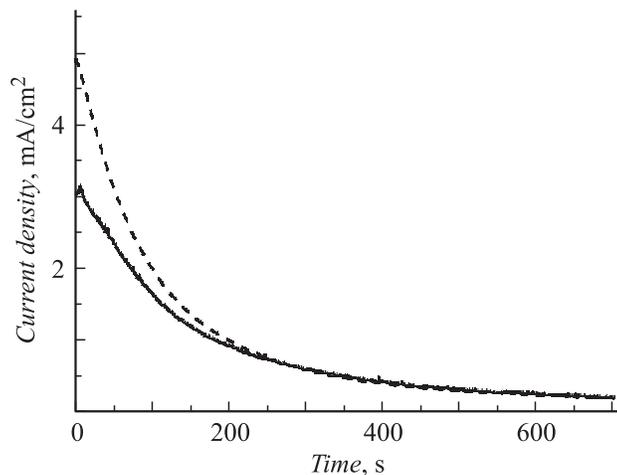


Рис. 1. ТЕМ-изображение образца НКС, подвергнутого процедуре серебряно-натриевого ионного обмена, после термообработки в атмосфере водорода.



**Рис. 2.** Зависимости от времени тока поляризации образца A1 (пунктир) и A5=1 (сплошная кривая). Толщина образцов 1 mm, приложенное напряжение 1000 V, температура 250°C. Обозначения кривых соответствуют обозначениям образцов.

приводило к протеканию через них электрического тока с начальной плотностью до 3 mA/cm<sup>2</sup>, спадающего до нулевого значения в течение 10–30 min, в зависимости от температуры и приложенного напряжения. Характерные временные зависимости тока, протекающего через образцы при электрополевой обработке, представлены на рис. 2.

## Методы и результаты исследований

### 1. Оптические исследования

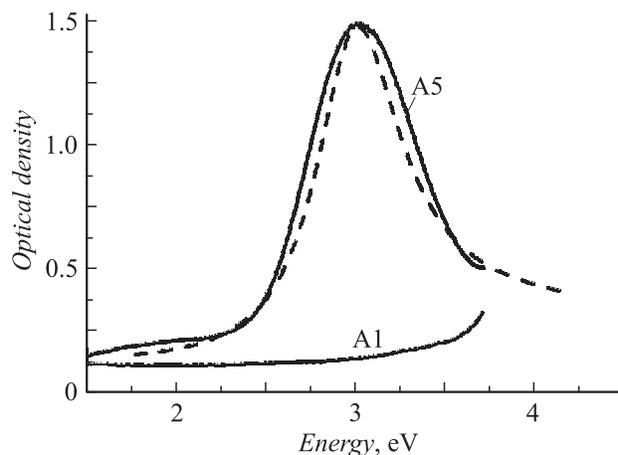
Образец A4 был исследован методом модовой спектроскопии, поскольку вследствие высокой поляризуемости ионов серебра замена даже части содержащихся в стекле ионов натрия на серебро приводит к увеличению локального показателя преломления ионообменной области и соответственно к формированию градиентного планарного оптического волновода. Определенная по данным модовой спектроскопии оптических волноводов, формирующихся в приповерхностной области стекла после ионного обмена (образец A4), глубина легирования стеклянной подложки ионами серебра составила около 2.5 μm по уровню половинной концентрации. Термообработка легированных серебром образцов A4 в атмосфере водорода приводила к их окрашиванию, проявляющемуся в спектрах оптического поглощения образца A5 в виде пика поглощения с центром в области 3 eV (см. рис. 3), возрастающего с увеличением длительности термообработки. На рисунке также представлен спектр исходного НКС — образца A1.

Спектральное положение этого пика позволило идентифицировать его как пик поглощения поверхностных плазмонов, характерный для наночастиц серебра.

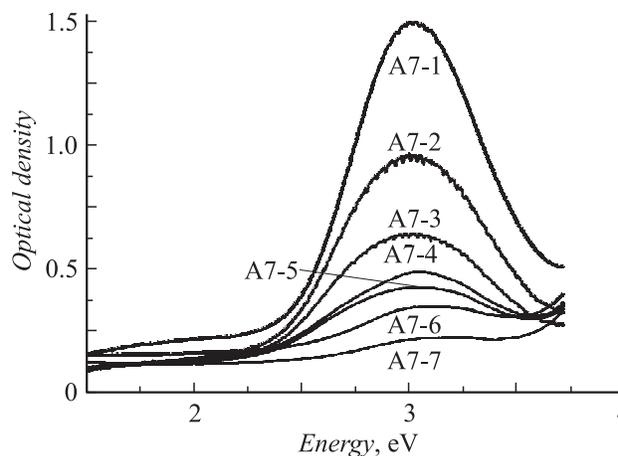
Согласно расчетам, выполненным в рамках стандартной модели [12], такой пик поглощения соответствует нанокомпозиту, содержащему частицы серебра радиусом ~ 2 nm.

Результатом электрополевой модификации исследуемого нанокомпозита (серия A7) было уменьшение и исчезновение пика плазмонного поглощения при увеличении прошедшего через образец электрического заряда (см. рис. 4), проявляющееся в оптическом просветлении образцов и связанное с растворением наночастиц серебра в прианодной области стекла [13].

Характерное время просветления нанокомпозитов во всех случаях было существенно меньше времени полного спадания тока поляризации, что хорошо коррелирует с отношением толщины области, в которой локализованы наночастицы (200–300 nm по результатам моделирования), и толщины области поляризации многокомпонентных стекол, которая, по данным [14], может составлять несколько микрометров. В результа-



**Рис. 3.** Спектры оптического поглощения образцов A1 (исходное НКС), A5 и расчетный спектр поглощения стеклометаллического нанокомпозита, содержащего частицы серебра радиусом 2 nm (пунктир).



**Рис. 4.** Спектры оптического поглощения образца серии A7.

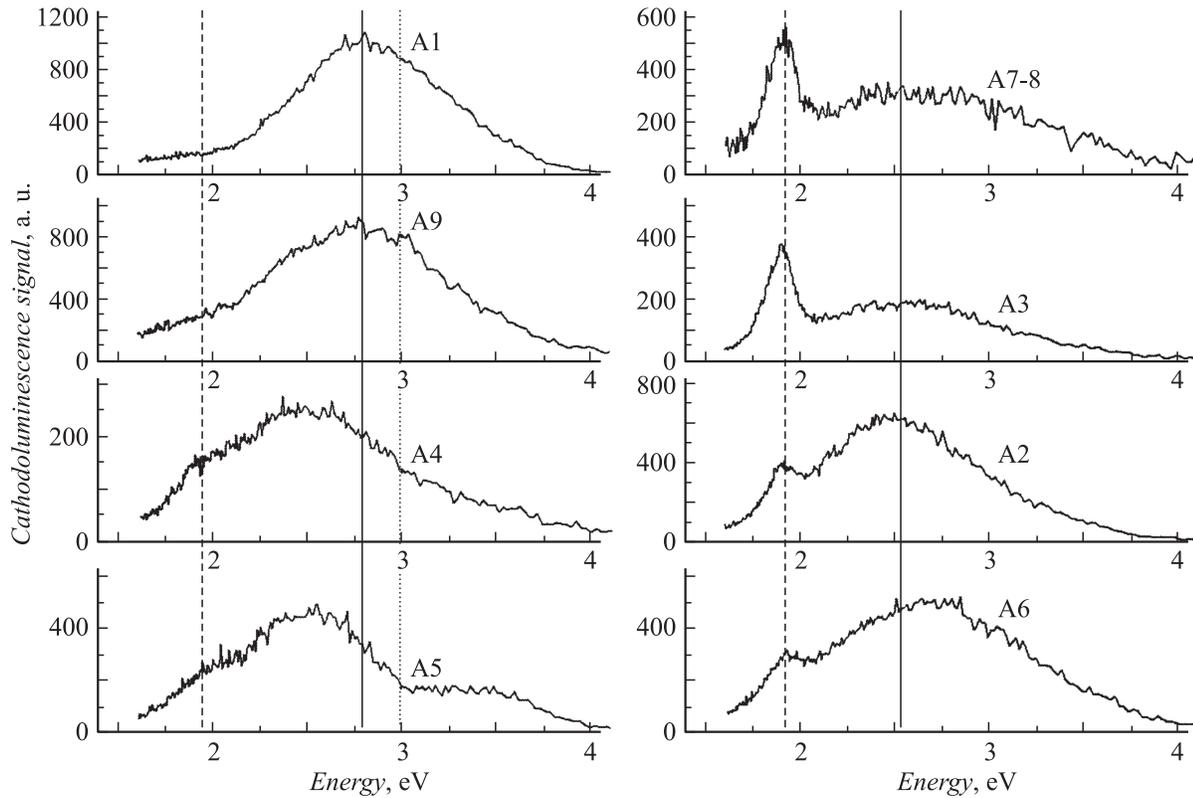


Рис. 5. Спектры катодолуминесценции образцов A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7-8 и A9.

те электрополовой обработки стекол, не содержащих наночастиц, наблюдались падение показателя преломления в подповерхностной (прианодной) области стекла, которое было нами зарегистрировано с помощью интерферометрии, и нарушение центральной симметрии в этой области, которое проявилось в генерации второй гармоники излучения неодимового лазера с длиной волны 1060 nm, падающего под углом на поверхность образца.

В дальнейшем используется термин „подповерхностная область“ имеется в виду область стекла, которая модифицируется в результате ионного обмена, формирования наночастиц и/или электрополовой обработки. Для области вблизи поверхности образца, в которой состав/свойства стекла исходно отличаются от таковых в объеме стекла, например из-за выщелачивания или механической обработки, будет использоваться термин „приповерхностная область“. В рассматриваемом случае размер подповерхностной области составляет единицы микрометров. Как в случае исходного НКС, так и в случае стеклометаллических нанокмозитов обработка образцов в электрическом поле приводила к формированию на поверхности образца пространственного рельефа, повторяющего форму электрода [15]. Все вышперечисленное свидетельствует о протекании процессов массо- и зарядопереноса<sup>2</sup> при электрополовой

обработке стекол и нанокмозитов, а также о существенной модификации свойств прилежащей к анодному электроду подповерхностной области исследованных образцов.

#### Локальная катодолуминесценция

Катодолуминесцентные исследования проводились на оптическом спектрометре, состыкованном с рентгеноспектральным микроанализатором Camebax [16]. Возбуждение катодолуминесценции осуществлялось фокусированным электронным пучком диаметром менее 1  $\mu\text{m}$ . Область генерации катодолуминесценции, как правило, заметно превышает область торможения электронов в образце и может составлять несколько микрометров. Регистрация излучения в данном эксперименте проводилась в видимом диапазоне спектра.

Результаты исследования катодолуминесценции образцов представлены на рис. 5. Пунктиром на спектрах люминесценции обозначено положение пика, соответствующее немостиловому кислороду (NBOHC-центр) [17]. Небольшое количество таких оборванных связей появляется сразу же после ионного обмена серебро–натрий и остается практически тем же после восстановления нейтрального серебра, что, вероятно, говорит о замещении серебра водородом в этой цепочке при восстановлении. Центральный пик в районе 2.8 eV, возможно образованный двумя максимумами люминесценции, скорее всего, связан (как и в кварцевом стекле)

<sup>2</sup> Проводимость рассматриваемых стекол носит ионный характер.

с двухкоординированным кремнием. Пунктирная линия, проведенная по уровню энергии 3 eV, соответствует поглощению относительно широкополосного излучения люминесценции поверхностными плазмонами наночастиц серебра, поскольку его положение коррелирует с пиком поглощения поверхностных плазмонов и наблюдается только в образце А5, в котором присутствуют наночастицы серебра. Как видно из рис. 5, наиболее существенные изменения в спектре катодолуминесценции как стекла, так и нанокompозита происходят при электрополевом воздействии с использованием прижимного анода (А3 и А7-8), и они связаны с изменением относительной интенсивности полос 1.9 и 2.8 eV, принадлежащих немолекулярному кислороду и двухкоординированному кремнию.

## 2. Исследование элементного состава образцов

В рамках настоящей работы изменения состава, происходящие в подповерхностной области образцов стекол и нанокompозитов в результате электрополевой обработки, были исследованы с помощью трех локальных методов: электронно-зондового микроанализа, вторично-ионной масс-спектрометрии и рассеяния ионов средних энергий.

### Электронно-зондовый микроанализ

Электронно-зондовый микроанализ выполнялся на микроанализаторе Camebax-Microbeam (Cameca, Франция), снабженном четырьмя волновыми рентгеновскими спектрометрами. Этот метод позволяет на количественном уровне определять состав локальной области диаметром приблизительно в 1  $\mu\text{m}$ . Глубина анализируемого микрообъема зависит от энергии электронного пучка и может меняться от 50 nm до нескольких микрометров [18]. Для элементов, содержание которых целые проценты, относительная точность микроанализа составляет 2%. Метод позволяет с указанной точностью определять элементы с атомным номером больше 11 (Na). Легкие элементы (от бора до натрия) данным методом определяются с точностью не выше 10–20%. Водород и литий методом электронно-зондового микроанализа определить невозможно. В связи с этим при выполнении исследований легкие элементы (кислород) рассчитывались по стехиометрии.

Элементный микроанализ проводился при следующих условиях: ток электронного зонда 10 nA, энергия варьровалась в диапазоне от 6 до 20 KeV, что позволило менять область генерации рентгеновского излучения по глубине от 0.2 до 2  $\mu\text{m}$ . В качестве эталонных образцов использовались оксиды стехиометрического состава SiO<sub>2</sub>, MgO, CaSiO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>[AlSiO<sub>4</sub>]<sub>6</sub>.

Состав образцов в приповерхностной области (в at.%), определенный электронно-зондовым микроанализом при энергии зондирующего электронного пучка 10 keV, приведен в табл. 4. Этой энергии соответствует область генерации рентгеновского излучения с максимумом на

Таблица 4. Данные измерений состава образцов (at.%)

Образец	Ag	Na	Al	Mg	Ca	Si	O
A1	0.0	7.5	0.5	1.5	2.8	26.2	61.3
A2	0.0	0.0	0.6	1.5	2.0	30.6	65.4
A3	0.0	0.0	0.5	1.7	2.7	30.0	65.1
A4	2.1	6.2	0.5	1.5	3.0	26.1	61.6
A5	2.7	5.6	0.5	1.5	3.0	26.2	60.5
A6	0.0	0.0	2.1	1.4	1.8	29.5	65.2
A7-8	0.1	0.0	0.5	1.5	2.8	29.9	65.0
A9	0.0	10.2	0.5	1.5	2.9	24.9	60.0

глубине  $\sim 100$  nm с глубиной по половинному уровню  $\sim 300$  nm. Электронно-зондовый анализ показал, что после проведения ионного обмена около 30% ионов натрия оказываются замещенными на ионы серебра (образцы А4 и А1 в табл. 4). В результате электрополевой обработки подповерхностная область образцов А2, А3, А6 и А7-8 оказалась обедненной подвижными щелочными ионами и ионами серебра. В образцах А2 и А6 с напыленным анодом уменьшилось также содержание ионов кальция (приблизительно на 30%), несмотря на их малую подвижность [14], что может свидетельствовать о более высокой напряженности электрического поля вблизи блокирующего анода по сравнению с прижимным, которые не блокируют инжекцию из атмосферы более подвижных по сравнению с кальцием ионов водорода.

Неожиданным является факт проникновения в стекло алюминия под действием электрического поля (А6). Это свидетельствует о возможности электродиффузии алюминия из напыленной пленки, и такой анод не является блокирующим в условиях данного эксперимента, хотя и предотвращает инжекцию ионов из атмосферы. Существенно, что содержание натрия, измеренное для исходного стекла, поверхностный слой которого был снят посредством травления в разбавленной плавиковой кислоте (А9), превышало содержание натрия в необработанном кислотой стекле (А1) на 25%. Это говорит о том, что поверхность стекла выщелочена, и в подповерхностной области натрий частично заменен на водород. Причиной этого является воздействие полировки в водной среде и взаимодействие стекла с абсорбированной на поверхности водой [19].

Результаты выполненных при различных значениях энергии и соответственно глубины проникновения в подложку, электронного пучка измерений концентрации серебра и натрия (в at.%) в образце А5 приведены в табл. 5. Эти измерения показали, что при изменении энергии электронного пучка от 6 до 20 keV и соответственно глубины области генерации рентгеновского излучения от  $\sim 130$  до 900 nm измеренное в нанокompозите содержание серебра спадает от максимального (у поверхности) до примерно вдвое меньшего (в глубине), по сравнению с содержанием серебра в стеклах, подвергнутых операции ионного обмена. Содержание

**Таблица 5.** Данные о концентрациях серебра и натрия в образце А5, полученные при различных энергиях зондирующего пучка электронов

Энергия электронного пучка, keV	Положение области максимума генерации рентгеновского излучения, nm	Глубина области генерации по уровню 50%, nm	Ag, at.%	Na, at.%
6	45	130	4.6	3.7
10	100	300	2.7	5.6
15	200	560	1.4	5.4
20	320	900	0.1	7.7

натрия при этом увеличивается до величины, близкой к величине, измеренной для исходного стекла. Концентрации остальных анализируемых элементов при изменении энергии зондирующего пучка остаются на одном и том же уровне.

### Вторично-ионная масс-спектрометрия

Поскольку в процесс электрополевой модификации образцов оказывается вовлеченным водород, а профили концентрации участвующих в этом процессе элементов не являются монотонными, для получения более подробной информации о распределении в субповерхностной области образцов атомов и ионов, вовлеченных в процесс модификации, была использована вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС).

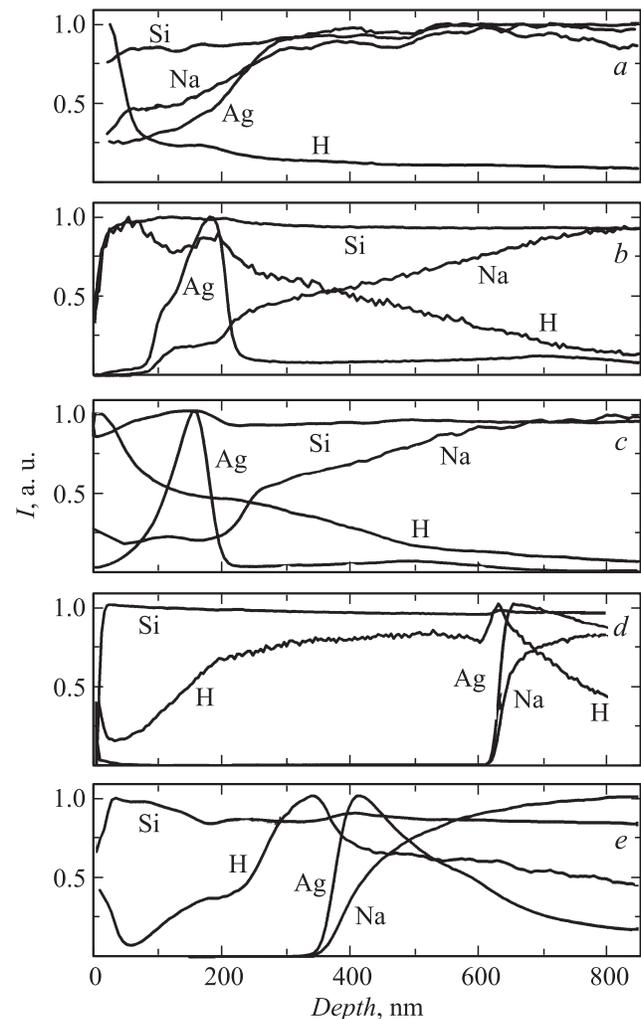
ВИМС-профилерование проводилось с использованием ВИМС-микронзонда CAMECA IMS7f. Распределения по глубине серебра и натрия определялись при бомбардировке мишени первичными ионами  $O_2^+$  и регистрации вторичных положительных ионов  $^{23}Na^+$ ,  $^{107}Ag^+$  и иона  $^{28}Si^+$  матрицы стекла. Распределение по глубине водорода определялось при бомбардировке мишени первичными ионами  $Cs^+$  и регистрации вторичных отрицательных ионов  $^1H^-$  и ионов  $^{16}O^-$  и  $^{28}Si^-$  матрицы стекла. Во всех режимах профилирования образцов зарядка мишени подавлялась ее непрерывным облучением потоком медленных электронов из источника NFG. Шкала глубин профиля травления определялась путем измерения кратера травления с помощью механического профилометра AMBIOS XP-1.

Нормированные на единицу распределения концентраций элементов в зависимости от глубины, отсчитываемой от поверхности образца, представлены на рис. 6.

Измеренные зависимости свидетельствуют о стабильности результатов измерений начиная с глубины около 50 nm, на которой концентрации кремния и кислорода, в рассматриваемом случае не зависящие от глубины, выходят на постоянный уровень. Наличие минимумов концентрации серебра и натрия вблизи поверхности образцов и немонотонная зависимость концентрации водорода также свидетельствуют о наличии нарушенного (выщелоченного) слоя толщиной около 100 nm непосредственно под поверхностью. При этом повышенная концентрация серебра, соответствующая сформиро-

ванным металлическим наночастицам, локализована на глубине около 200 nm в слое толщиной около 100 nm.

Существенно, что в нанокompозите профиль концентрации натрия (рис. 6, a) отличается от профиля его концентрации после ионного обмена (рис. 6, b). Это свидетельствует об участии натрия в процессах переноса, приводящих к формированию наночастиц ме-



**Рис. 6.** Распределение концентраций элементов в образцах А4 (a), А5 (b), А7-9 (c — 17 mC/cm<sup>2</sup>), А7-4 (d — 30.8 mC/cm<sup>2</sup>) и А6 (e — 12.4 mC/cm<sup>2</sup>).

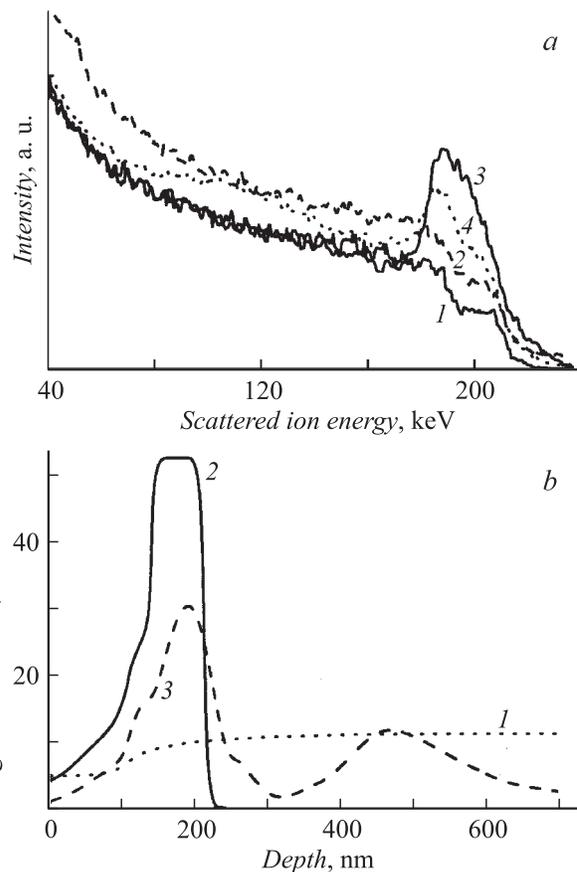
таллического серебра. Образцы, подвергнутые термо-электрополевой обработке с использованием прижимного анода (рис. 6, *c, d*) и отличающиеся величиной плотности прошедшего заряда, демонстрируют падение концентрации ионов серебра и натрия вблизи поверхности стекла до нулевого уровня. При этом обедненная ионами серебра и натрия область имеет достаточно резкую границу в виде фронта, крутизна которого растет по мере его продвижения в глубь образца. Концентрация водорода становится практически постоянной в обедненной серебром и натрием области (рис. 6, *d*). При этом водород, скорее всего, заполняет оставленные серебром и натрием вакансии в матрице стекла и следует непосредственно за фронтом серебра и натрия. Скачки сигнала в области фронта для кремния и кислорода связаны, по-видимому, не с изменением их концентрации, а с изменением в окружении этих элементов, поскольку связи Si-O-(Na,Ag) перед фронтом сменяются связями Si-O-H за фронтом. Область вблизи поверхности обеднена водородом вследствие того, что находящаяся в этом слое стекла вода разлагается под действием поля, а образующиеся при этом ионы водорода (гидрония) дрейфуют в глубь образца.

**Рассеяние ионов средних энергий**

Исследование поверхностного слоя образцов, позволяющее получить информацию об абсолютном значении концентрации серебра, было выполнено с использованием метода рассеяния ионов средних энергий (РИСЭ, MEIS). РИСЭ является вариантом широко известного метода обратного резерфордского рассеяния (RBS) [20]. В отличие от RBS, использующего ионы MeV энергий, в методе РИСЭ используются ионы с энергиями в диапазоне десятки-сотни килоэлектрон-вольт, в нашем случае — это диапазон 50–250 keV. Как правило, используются ионы H<sup>+</sup>, He<sup>+</sup> и, в ряде случаев, N<sup>+</sup>. В данной работе использовались ионы H<sup>+</sup> с энергией 242 keV, рассеиваемые на угол 170°. Эти параметры (тип иона, энергия, угол) обеспечивали для исследуемых образцов рабочий диапазон глубин до 700 nm.

Пучок зондирующих ионов имел энергетический разброс менее 50 eV, угловую расходимость менее 0.05° и размер (на образце) 1 × 1 mm. Ионы, рассеянные от образца, регистрировались полупроводниковым спектрометрическим детектором с энергетическим разрешением 3.4 keV, что соответствовало разрешению по глубине на поверхности образца около 20 nm.

На рис. 7, *a* приведены полученные методом РИСЭ энергетические спектры обратнорассеянных ионов H<sup>+</sup> от нескольких образцов: исходного НКС (кривая 1, образец А1), НКС с введенным посредством ионного обмена серебром (кривая 2, образец А4), образца со сформированными наночастицами серебра (кривая 3, образец А5) и образца нанокompозита после электрополевой модификации (кривая 4, образец А7-9). Отметим, что спектры 2, 3 и 4, соответствующие стеклу с введенным в него серебром, существенно отличаются от



**Рис. 7.** *a* — спектры обратного рассеяния ионов H<sup>+</sup> с энергией 242 keV для исследованных образцов НКС: 1 — А1, 2 — А4, 3 — А5, 4 — А7-9. *b* — концентрационные профили серебра: 1 — А4; 2 — А5; 3 — А7-9.

спектра исходного стекла (кривая 1). Вычитание спектра 1 из спектров 2, 3 и 4 позволило, с привлечением данных о плотности и элементном составе материала, определить зависимость абсолютной концентрации серебра по глубине образца. Правомерность операции вычитания спектров основана на том, что тормозная способность среды и, следовательно шкала глубин, слабо зависят от наличия или отсутствия примеси серебра в изучаемых в настоящей работе концентрациях. Расчеты, выполненные для образца А7-9, показали, что расхождение в тормозных способностях составило менее 2%. Полученные зависимости для образцов А4, А5 и А7-9 представлены на рис. 7, *b* кривыми 1, 2 и 3 соответственно. Индексы на кривых те же, что и на рис. 7, *a*. На зависимости концентрации серебра от глубины, соответствующей НКС после ионного обмена (образец А4, кривая 1, рис. 7, *b*), хорошо видна приповерхностная выщелоченная область стекла, в которой концентрация серебра существенно меньше, чем в объеме образца. Причина такого распределения заключается в том, что в этой области концентрация натрия исходно была меньше, чем в объеме стекла, в результате чего в нее вошло меньшее

количество серебра. По данным РИСЭ, толщина этой области составляет примерно 100 nm.

Распределение серебра после формирования наночастиц (образец А5, кривая 2, рис. 7, *b*) показывает, что ширина пика концентрации составляет около 70 nm, а максимальное значение концентрации приблизительно в 5 раз превышает концентрацию после ионного обмена (кривая 1 на рис. 7, *b*). Это свидетельствует о значительной роли восходящей диффузии ионов серебра в процессе формирования наночастиц. Измеренная методом РИСЭ кривая 2 на рис. 7, *b* близка по форме к зависимости, полученной методом ВИМС (рис. 6, *b*). Измерения обоими методами (РИСЭ и ВИМС) показывают падение концентрации серебра в слоях, лежащих глубже области формирования наночастиц (0–200 nm).

На этапе электрополевой модификации (растворения наночастиц) зависимость концентрации серебра от глубины (образец А7-9, рис. 7, *b*, кривая 3) демонстрирует уход серебра в глубь образца.

## Обсуждение результатов

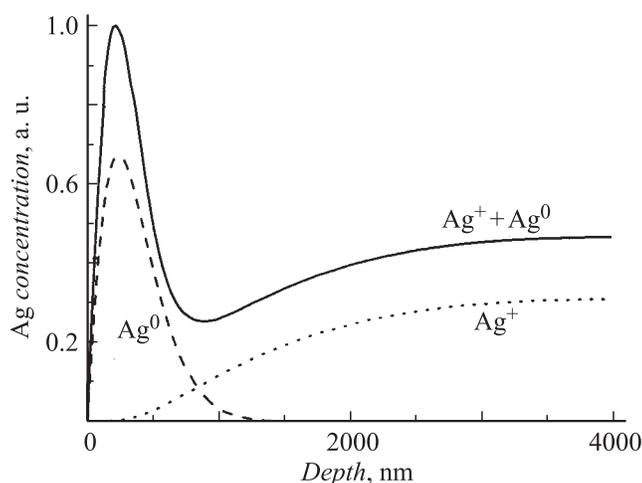
В соответствии с существующей моделью процесса восстановления водородом ионов серебра в нейтральное состояние с последующим формированием наночастиц [11] наночастицы должны быть локализованы в прилегающем к поверхности образца слое толщиной 100–200 nm. При этом ионы серебра являются ловушками для диффундирующего в стекло водорода, а формирующиеся наночастицы — ловушками для образующихся в реакции восстановления нейтральных атомов серебра. Характерный для этого процесса суммарный профиль концентрации серебра, рассчитанный по методике [11], представлен на рис. 8. Как видно из рис. 8, наночастицы серебра локализованы только в области ширины пика суммарной концентрации серебра вблизи поверхности подложки, а серебро в глубине остается не

восстановленным. При моделировании предполагалось равномерное распределение ионов серебра в образце перед термообработкой в водороде, по этой причине на рис. 8 концентрация в глубине образца стремится не к нулю (как в эксперименте на рис. 6, *a*), а к заданной при моделировании величине.

Исследования образца А5 методами электронно-зондового микроанализа, вторично-ионной масс-спектрометрии и рассеяния ионов средних энергий показали качественное согласие измеренного профиля концентрации серебра в стеклометаллическом нанокompозите с профилем, полученным в результате моделирования (рис. 8). Существенно, что, по данным метода рассеяния ионов средних энергий, концентрация серебра в максимуме в 5 раз превышает концентрацию серебра в этой же области стеклянной подложки после введения в нее серебра с помощью ионного обмена. Это свидетельствует о возникновении потока ионов серебра, направленного из более глубоких областей стекла к поверхности в процессе восстановления серебра водородом. Поскольку коэффициент диффузии водорода в ионной форме или в форме ионов гидрония в стеклах на 3 порядка ниже коэффициентов диффузии натрия и серебра [21], можно сделать вывод о том, что определяющую роль в процессе формирования рассматриваемого нанокompозита играют ионы натрия, содержащиеся в матрице стекла. После нейтрализации ионного серебра водородом и образования малоподвижных ионов водорода (или гидрония) возникает дефицит концентрации ионного серебра, который компенсируется за счет установления встречных потоков ионов серебра (к поверхности подложки) и натрия (от поверхности подложки). Следует также заметить, что узкое распределение наночастиц по глубине свидетельствует о малости коэффициента диффузии нейтрального серебра.

Выполненные с помощью ВИМС и РИСЭ эксперименты позволили оценить толщину исходно выщелоченной (обедненной ионами натрия и, после ионного обмена, ионами серебра) области у поверхности стекла. Размер этой области составляет около 100 nm, что следует в дальнейшем учитывать при моделировании рассматриваемых процессов.

Изучение катодлюминесценции показало, что в приповерхностном слое исследованных образцов присутствуют дефекты, характерные также и для кварцевого стекла — двухкоординированный кремний (полоса люминесценции 2.8 eV) и немостиковый кислород (полоса люминесценции 1.9 eV). Интенсивность полосы 2.8 eV падает после замены ионов натрия в стекле на ионы серебра или обработки исходных стекол в электрическом поле, а также после формирования металлических наночастиц, т.е. образования нанокompозита. Интенсивность полосы 1.9 eV, наоборот, увеличивается после электрополевой обработки как исходного стекла, так и нанокompозита. Необходимо отметить, что эти изменения могут быть зарегистрированы только с помощью локальной методики наблюдения люминесценции, т.е.



**Рис. 8.** Расчитанные профили концентрации ионов серебра в нанокompозите (образец А5).

использованной в экспериментах катодолюминесценции, при которой высокоэнергетическое возбуждение локализовано в модифицированной области вблизи поверхности образца. Изменение интенсивности этих полос в процессе ионного обмена и электрополевого воздействия не имеет однозначной интерпретации, поскольку может быть связано как с изменением концентрации дефектов, так и с изменением эффективности каналов люминесценции. Если предположить малым изменение эффективности каналов люминесценции при модификации образцов, падение интенсивности полосы 2.8 eV можно было бы связать с уходом от поверхности ионов натрия при ионном обмене и электрополевой обработке, а увеличение интенсивности люминесценции на 1.9 eV — с увеличением концентрации немостиковых атомов кислорода в результате этой обработки.

Другим важным результатом является наблюдающийся при электрополевым воздействии резкий фронт в распределении концентрации ионов серебра и натрия, который движется в глубь подложки от анода по мере увеличения плотности прошедшего через образец электрического заряда (см. рис. 6, *c, d*). В процессе движения фронта связанный с наночастицами серебра пик его концентрации в приповерхностной области исчезает, что свидетельствует о растворении металлических частиц с переходом серебра в ионную форму. Факт растворения металлических частиц подтверждается также уменьшением оптического поглощения композита в области плазмонного резонанса.

## Заключение

В результате выполненных исследований определены характер распределения серебра в стеклометаллическом нанокompозите, полученном на основе натриево-кальциево-силикатного стекла путем серебряно-натриевого ионного обмена и восстановления в атмосфере водорода. Установлено, что основной причиной формирования слоя с высокой концентрацией нетрального серебра в приповерхностной области в процессе восстановления является ионообменная диффузия ионов серебра к поверхности. В процессе термоэлектрополевого воздействия на композит в прианодной области формируется распространяющаяся от анода область сильного поля, в которой происходит растворение металлических частиц серебра с переходом его в ионную форму. При этом из области сильного поля вместе с ионами серебра вытесняются ионы натрия, входящие в состав стекла, а из атмосферы и приповерхностного слоя вследствие разложения воды на их место инжектируются ионы водорода.

Полученные данные послужат основой для построения физической модели явления электрополевого просветления стеклометаллических нанокompозитов, необходимой для создания на основе таких композитов

структур с заданным пространственным распределением оптической плотности.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (проект № 2.2.1/988), РФФИ (проект № 08-02-00522) и мэрии Санкт-Петербурга (проект 53-24-2.4/04-05/107).

## Список литературы

- [1] Schmid G. Nanoparticles, From Theory to Applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- [2] Halte V., Guille J., Merle J.C., Perakis I., Bigot J.Y. // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60. N 16. P. 11 738–11 746.
- [3] Del Fatti N., Vallee F., Flytzanis C., Hamanaka Y., Nakamura A. // Chem. Phys. 2000. Vol. 251. N 1–3. P. 215–226.
- [4] Halonen M., Lipovskii A.A., Svirko Y.P. // Optics Express. 2007. Vol. 15. N 11. P. 68–6845.
- [5] Podlipensky A., Abdolvand A., Seifert G., Graener H., Deparis O., Kazansky P.G. // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. N 46. P. 17 699–17 702.
- [6] Deparis O., Kazansky P.G., Abdolvand A., Podlipensky A., Seifert G., Graener H. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85. N 6. P. 872–874.
- [7] Carvalho I.C.S., Mezzapesa F.P., Kazansky P.G., Deparis O., Kawazu M., Sakaguchi K. // Mat. Sci. & Eng. C=Biomimetic and Supramolecular Systems. 2007. Vol. 27. N 5–8. P. 1313–1316.
- [8] Липовский А.А., Мелехин В.Г., Петриков В.Д. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 6. С. 89–94.
- [9] Graener H., Abdolvand A., Wackerow S., Kiriyenko O., Hergert W. // Phys. Stat. Sol. A. 2007. Vol. 204. P. 3838–3847.
- [10] Lipovskii A.A., Kuittinen M., Karvinen P., Leinonen K., Melihin V.G., Zhurikhina V.V., Svirko Yu.P. // Nanotechnology. 2008. Vol. 19. N 41. P. 415 304.
- [11] Kaganovskii Yu., Lipovskii A., Rosenbluh M., Zhurikhina V. // J. Non-Cryst. Solids. 2007. Vol. 353. P. 2263–2271.
- [12] Kreibitz U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters. Berlin: Springer, 2002. 199 p.
- [13] Deparis O., Kazansky P.G., Podlipensky A., Abdolvand A., Seifert G., Graener H. // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 100. N 4. P. 044 318.
- [14] An H., Fleming S. // JOSA (B). 2006. Vol. 23. N 11. P. 2303–2309.
- [15] Брунков П.Н., Мелехин В.Г., Гончаров В.В., Липовский А.А., Петров М.И. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 23. С. 73–79.
- [16] Заморянская М.В., Конников С.Г., Заморянский А.Н. // ПТЭ. 2004. № 3. С. 1–8.
- [17] Skija L. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. Vol. 179. P. 51–69.
- [18] Попова Т.Б., Бакалейников Л.А., Заморянская М.В., Флегонтова Е.Ю. // ФТП. 2008. Т. 61. Вып. 4. С. 682–686.
- [19] Sinton C.W., LaCourse W.C. // Materials Research Bulletin. 2001. Vol. 36. N 13–14. P. 2471–2479.
- [20] Afrosimov V.V., Il'in R.N., Sakharov V.I., Serenkov I.T. // ФТП. 2007. Т. 41. Вып. 4. С. 497–500.
- [21] Doremus R.H. // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 87. N 23. P. 232 904-1-232 904-2.