

06;07

Модификация приповерхностных слоев фоточувствительных стекол при электронно-лучевой обработке

© Н.В. Никоноров, А.И. Сидоров, В.А. Цехомский, А.В. Нащекин,
О.А. Усов, О.А. Подсвилов, С.В. Поплёвкин

Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

Поступило в Редакцию 31 июля 2008 г.

Электронно-лучевая обработка фоточувствительных силикатных стекол, содержащих ионы серебра или меди, приводит к формированию в приповерхностном слое металлических наночастиц. Характеристики этого слоя зависят от типа ионов металла, предварительной и последующей термообработки, а также от распределения заряда и условий стока электронов по поверхности. Пространственный профиль распределения заряда может приводить к формированию линзоподобных структур толщиной 200–400 nm.

PACS: 81.16.Rf

Двумерные плазмонные структуры находят применение в интегральной оптике в качестве плазмонных волноводов, микрорезонаторов и других пассивных элементов [1]. Как правило, они формируются на поверхности подложки ионно-лучевым методом либо с помощью фотолитографии, либо ионным обменом (например, [2]). Фоточувствительные гетерогенные стекла (ФЧГС), например, фотохромные [3], мультихромные [4] и фототерморефрактивные стекла [5] представляют интерес для формирования плазмонных структур, так как они исходно содержат ионы металлов (Ag^+ , Cu^+). Обработка ФЧГС ультрафиолетовым излучением в сочетании с термообработкой позволяет выделить в объеме стекла металлическую фазу в виде нанокластеров различного размера и формы (Ag_n° , Cu_n°), а также вырастить на этих центрах нуклеации диэлектрические кристаллы в виде галогенидов серебра (AgBr) или меди (CuCl). Достоинством электронно-лучевой обработки

является возможность создания металлических нанокластеров в тонком приповерхностном слое. В настоящей работе рассмотрена возможность использования электронно-лучевой и термической обработки для создания металлических нанокластеров в тонком приповерхностном слое ФЧГС.

В работе исследовались следующие образцы фоточувствительных стекол ФЧГС:

№ 1. Силикатное стекло $15\text{Na}_2\text{O}-5\text{ZnO}-4\text{Al}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2-5\text{NaF}-1\text{KBr}-0.01\text{Ag}_2\text{O}-0.01\text{CeO}_2$ (mol.%). Образец исходно представлял собой бесцветное и прозрачное стекло.

№ 2. Силикатное стекло аналогичного состава, что и для образца № 1, но прошедшее предварительную термическую обработку при $T = 540^\circ\text{C}$ в течение 2 h. В результате обработки стекло приобрело слабую сиреневую окраску, связанную с формированием нанокристаллов AgBr, а также с образованием незначительного количества наночастиц металлического серебра [3].

№ 3. Фотохромное стекло марки ФХС-7 [6], содержащее нанокристаллы CuCl. Образец исходно представлял собой прозрачное стекло со слабовыраженной желто-зеленой окраской.

Облучение образцов ФЧГС электронами проводилось при комнатной температуре на сканирующем электронном микроскопе CamScan Series 4 DV100 при энергии электронов 20 keV и токе 2 nA. Доза облучения составляла 11.4 mC/cm^2 . Размер облучаемой зоны был равен $270 \times 350\ \mu\text{m}$. Для обеспечения стока заряда облучаемая зона окружалась кольцевым электродом, расположенным на расстоянии 200–300 μm . После облучения проводилась термическая обработка образцов при $T = 540^\circ\text{C}$ в течение 2 h.

Электронно-лучевое воздействие на образец № 1 не привело к появлению видимых изменений поверхности. Однако при последующей термической обработке образца произошло потемнение облученной зоны и появление на ней трех интерференционных колец (рис. 1, а). Изображения получены с помощью оптического микроскопа Nikon Eclipse LV150. По мере удаления от центра облученной зоны ширина интерференционных колец и расстояние между ними уменьшаются. Наблюдается также широкая интерференционная полоса, окружающая облученную зону по внешнему периметру.

Воздействие электронного луча на образец № 2 сразу привело к потемнению поверхности. Последующая термическая обработка привела

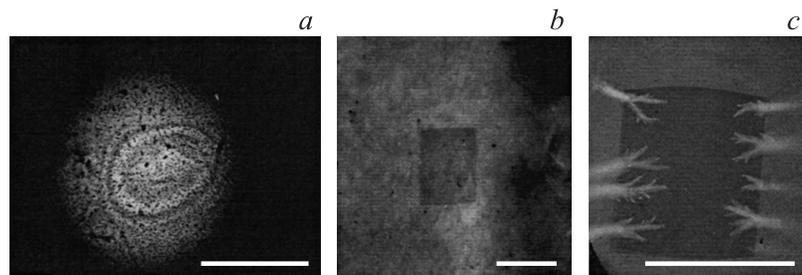


Рис. 1. Изображения поверхности образцов после облучения электронами и термической обработки: *a* — № 1, *b* — № 2, *c* — № 3. Масштаб — $300\ \mu\text{m}$.

к увеличению оптического поглощения в облученной зоне (рис. 1, *b*). Интерференционные кольца на данном образце не наблюдаются, однако на краях облученной зоны потемнение более сильно, чем в центре. При облучении электронами образца № 3 также произошло увеличение поглощения в приповерхностном слое облученной зоны. Кроме того, в данном случае возникли ярко выраженные дендритоподобные ветви, образовавшиеся в результате металлизации поверхности при стоке электронов и направленные с краев облученной зоны к кольцевому электроду (рис. 1, *c*). Последующая термическая обработка увеличила коэффициент поглощения в облученной зоне. Потемнение облученной зоны в данном случае равномерно, а интерференционные кольца отсутствуют.

В образце № 1 под действием электронного луча в приповерхностном слое формируются нейтральные атомы Ag^0 . Расчет показывает, что торможение электронов при начальной энергии 20 keV происходит на расстоянии от поверхности $2.6\ \mu\text{m}$. При последующей термообработке в результате диффузии атомов Ag^0 возникают нанокластеры серебра — Ag_n^0 , что приводит к увеличению коэффициента поглощения. Так как исходный образец имеет низкую проводимость, то электронный луч заряжает поверхность. В результате этого в облученной зоне формируется поле, тормозящее и отклоняющее электроны (рис. 2, *a*, кривая *I*). Приведенная на рисунке зависимость напряженности электрического поля $E(x)$ — качественная.

Это приводит к тому, что граничная часть облучаемой зоны подвергается воздействию большего количества электронов, имеющих

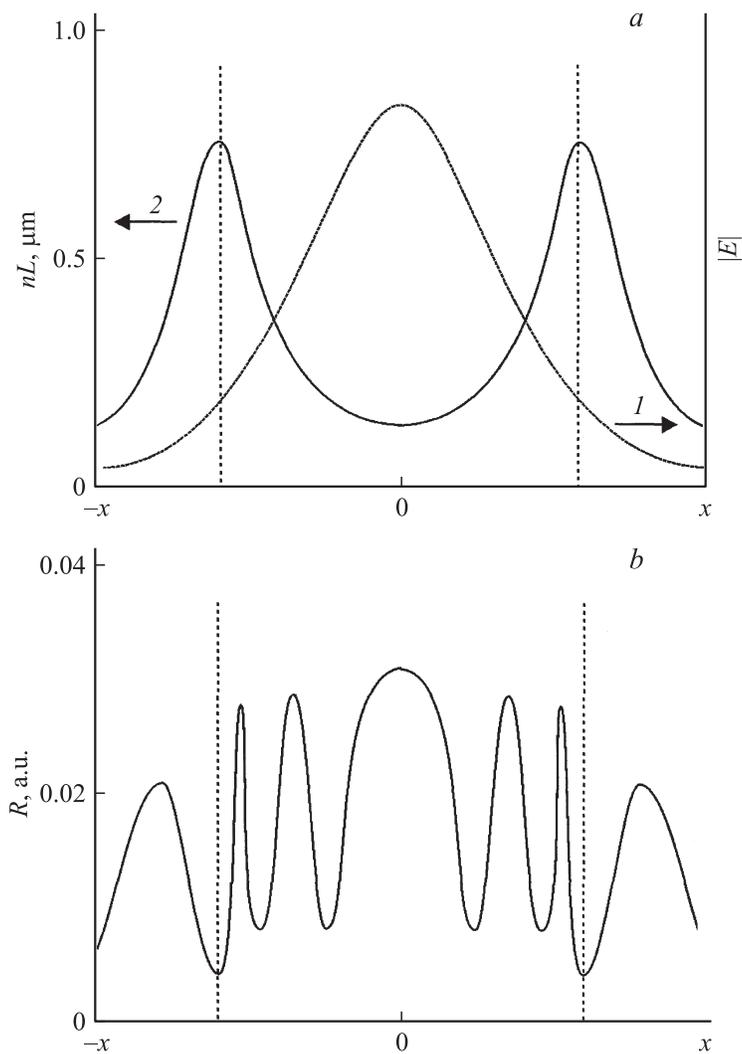


Рис. 2. *a* — распределение поля вблизи поверхности образца № 1 (*1*); расчетный профиль оптической толщины облученной зоны после термообработки (*2*). *b* — расчетная пространственная зависимость коэффициента отражения образца № 1 внутри и вблизи облученной зоны. Пунктиром показаны границы облученной зоны.

более высокую энергию. Поэтому результирующее распределение нанокластеров Ag_n° по толщине образца вблизи поверхности принимает линзообразную форму и имеет в центральной части минимальную толщину и минимальную концентрацию. По краям облученной зоны толщина линзы и концентрация нанокластеров максимальны. Вне облученной зоны также формируется некоторое количество нанокластеров, что связано как с воздействием электронов, отклоненных поверхностным зарядом, так и с диффузией серебра при последующей термообработке. Оптическая толщина линзообразной структуры имеет вид, схематично показанный на рис. 2, *a* (кривая 2). Расчетная пространственная зависимость коэффициента отражения ($\lambda = 0.6 \mu m$) для такой линзообразной структуры представлена на рис. 2, *b*. Центральному максимуму отражения соответствует оптическая толщина, равная 200 nm, на границе облученной зоны она достигает 800 nm. При расчете предполагалось, что показатель преломления стекла равен 1.45, а эффективный показатель преломления облученной зоны с нанокластерами Ag_n° равен 1.449.

Электронно-лучевая обработка образца № 2 сразу приводит к образованию в приповерхностном слое нанокластеров металлического Ag_n° в результате разложения наночастиц AgBr. Последующая термообработка вызывает коалесценцию нанокластеров, что повышает коэффициент поглощения. Наличие в исходном стекле полупроводниковых наночастиц AgBr и металлического серебра повышает его проводимость, поэтому в данном образце заряд поверхности электронным лучом влияет на пространственное распределение нанокластеров в меньшей степени, чем в образце № 1.

Аналогичные процессы происходят при электронно-лучевой и термической обработке в образце № 3, содержащем нанокристаллы CuCl. Однако в данном образце формирование нанокластеров Cu_n° происходит более интенсивно. Более того, при стекании заряда из облученной зоны происходит поверхностный перенос атомов меди, сопровождающийся возникновением металлических дендритов, облегчающих сток заряда. Поэтому в данном образце линзоподобная структура практически отсутствует.

Таким образом, электронно-лучевая и термическая обработка ФЧГС, содержащих серебро и медь, позволяет создавать в приповерхностном и поверхностном слоях металлические нанокластеры. Заряд поверхности электронным лучом и сток заряда оказывают сильное влияние на пространственное распределение нанокластеров, что позволяет фор-

мировать линзоподобные и проводящие металлические поверхностные микроструктуры. Полученные результаты могут найти применение в интегральной оптике для создания матриц микролинз, плазмонных волноводов и планарных оптических переключателей, а также для создания химических и биосенсоров на основе плазмонных наноструктур.

Список литературы

- [1] *Zayats A.V., Smolyaninov I.I., Maradudin A.A.* // Phys. Rep. 2005. V. 408. P. 131–314.
- [2] *Kaganovskii Yu., Mogilko E., Ofir A., Lipovskii A.A., Rosenbluh M.* Defect and Diffusion Forum. 2005. V. 237–240. P. 689–694.
- [3] *Dotsenko A.V., Glebov L.B., Tsekhomsky V.A.* Physics and Chemistry of Photochromic Glasses. CRC Press LLC, 1998. 190 p.
- [4] *Панышева Е.И., Туниманова И.В., Цехомский В.А.* // Физика и химия стекла. 1990. Т. 16. № 2. С. 239–244.
- [5] *Никоноров Н.В., Панышева Е.И., Туниманова И.В., Чухарев А.В.* // Физика и химия стекла. 2001. Т. 27. № 3. С. 365–376.
- [6] *Панышева Е.И., Цехомский В.А.* // Светотехника. 1984. № 11. С. 10–13.