

06;07;10

Влияние электронного облучения на формирование нанокластеров серебра в фототерморефрактивных стеклах

© *А.В. Востоков, А.И. Игнатьев, Н.В. Никоноров,
О.А. Подсвилов, А.И. Сидоров, А.В. Нащекин,
Р.В. Соколов, О.А. Усов, В.А. Цехомский*

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: aisidorov@newmail.ru

Поступило в Редакцию 21 апреля 2009 г.

Представлены результаты экспериментального исследования динамики формирования нанокристаллов серебра в приповерхностных слоях фототерморефрактивных стекол, содержащих ионы Ag, при воздействии электронного луча. Показано, что электронное облучение приводит к полевой диффузии ионов Ag⁺ и появлению первичных нанокластеров Ag. Определена роль наноструктур типа ядро–оболочка в формировании первичных нанокластеров и дальнейшем росте наночастиц металлического серебра, обладающих плазмонным резонансом.

PACS: 81.16.Rf

Фототерморефрактивные (ФТР) стекла, содержащие ионы металла или металлические наночастицы, представляют большой практический интерес в связи с возможностью управления их оптическими свойствами в широких пределах. Нанокристаллы серебра играют определяющую роль в формировании окраски полихромных стекол и фотоситаллов, а также в модификации оптических свойств ФТР-стекол [1,2]. Как правило, инициирование процесса возникновения нанокристаллов серебра осуществляется ультрафиолетовым облучением стекла [3,4]. Однако при этом нанокристаллы серебра формируются во всем объеме стекла либо в толстом приповерхностном слое в зависимости от длины волны воздействующего излучения. В то же время для таких научно-технических направлений, как нанооптика и плазмоника [5], люминес-

центное детектирование биомолекул [6], необходимо создание высокой концентрации нанокристаллов серебра в тонких приповерхностных слоях. Предварительные эксперименты [7] показали перспективность электронно-лучевой обработки для создания двумерных металлических наноструктур на поверхности и вблизи поверхности стекол, содержащих ионы серебра или меди. В данной работе обсуждается один из механизмов начальной стадии формирования нанокластеров серебра при электронном облучении.

В работе использовались ФТР-стекла, изготовленные в СПб ГУ ИТМО. Стекла имели следующий исходный состав: $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ag}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{Br}-\text{F}$. Концентрация Ag_2O составляла 0.5 wt.%. Облучение проводилось электронами с энергией 20 keV при плотности электронного тока $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Доза облучения варьировалась в диапазоне $Q = 10-50 \text{ mC}/\text{cm}^2$. Диаметр облучаемой зоны был равен 2 mm. Облучение электронами проводилось на сканирующем электронном микроскопе JEVD-2 при комнатной температуре. Для обеспечения стока поверхностного заряда стекло покрывалось слоем Al толщиной 190 nm, который затем удалялся химическим травлением. Спектральные зависимости оптической плотности облученных зон измерялись на спектрофотометре Cary 500 в спектральном интервале 250–600 nm.

На рис. 1, *a* и *b* (кривая 1) показаны спектральные зависимости оптической плотности D облученной зоны для различных доз облучения. Для сравнения показана спектральная характеристика исходного ФТР-стекла (кривая 1 на рис. 1, *a*). Из рисунка видно, что при увеличении дозы облучения электронами оптическая плотность образца растет. При этом появляется ряд полос поглощения на $\lambda = 273 \text{ nm}$ и в спектральном интервале 250–256 nm. Полоса поглощения на $\lambda = 309 \text{ nm}$ вызвана ионами Ce^{2+} , присутствующими в исходном стекле. При ультрафиолетовом и γ -облучении в ФТР-стеклах формируются нейтральные атомы Ag^0 , дающие полосу поглощения на $\lambda = 345 \text{ nm}$, а также молекулярные ионы Ag_2^+ с полосой поглощения на $\lambda = 310 \text{ nm}$ и Ag_3^+ , Ag_3^{2+} , Ag_4^{2+} с полосой поглощения на $\lambda = 280 \text{ nm}$ [4,8]. Из спектров, показанных на рисунке, следует, что концентрация указанных частиц в облученной зоне после воздействия электронного пучка мала. Причиной этого может быть ионизация атомов Ag^0 и разрушение нестабильных молекулярных ионов энергетичными электронами. Термообработка ФТР-стекла после облучения электронами (520°C , 2–4 h) приводит к уменьшению опти-

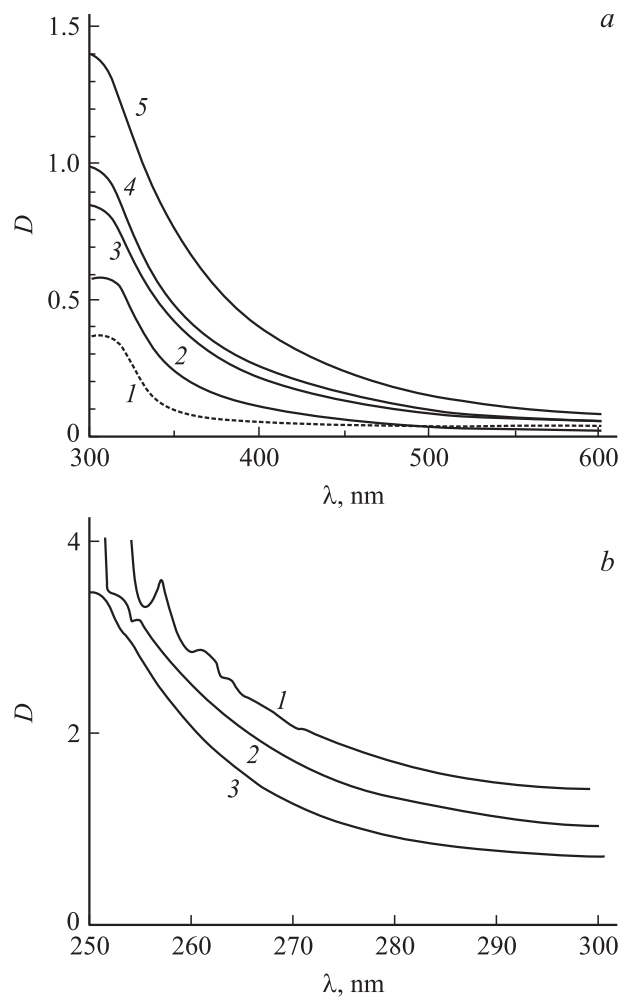


Рис. 1. Влияние облучения электронами и термообработки на спектральные зависимости оптической плотности ФТР-стекла. *a:* 1 — исходное ФТР-стекло; 2 — $Q = 10 \text{ mC/cm}^2$; 3 — 20; 4 — 30; 5 — 50. *b:* $Q = 50 \text{ mC/cm}^2$; 1 — до термообработки; 2 — термообработка 520°C , 2 h; 3 — 520°C , 4 h.

ческой плотности в спектральном интервале 250–340 nm и появлению плазмонной полосы поглощения на $\lambda = 420$ nm (рис. 1, *b*, рис. 2, *a*). Последнее указывает на образование металлических наночастиц Ag.

Для объяснения наблюдаемых эффектов предлагается следующая модель. Существенное увеличение оптической плотности ФТР-стекла в результате облучения электронами может быть связано с увеличением светорассеяния. Сечение светорассеяния для наночастиц пропорционально $1/\lambda^4$ [9]. Из рис. 2, *a* следует, что зависимость $D(\lambda)$ хорошо описывается функцией $F(\lambda) \sim 1/\lambda^4$ (ср. кривые 1 и 3). При электронном облучении в приповерхностном слое ФТР-стекла образуется отрицательно заряженная область, в которую благодаря полевой диффузии из объема стекла движутся положительные ионы Ag^+ . Эффекты полевой диффузии при электронном облучении наблюдаются и в стеклах, содержащих ионы K^+ [10]. В результате полевой диффузии существенно повышается концентрация серебра в зоне облучения. При этом начинают формироваться нанокластеры серебра, состоящие из десятков-сотен атомов Ag, еще не обладающих металлическими свойствами и не дающих плазмонного резонанса. Известно, что кластеры Ag_n при $n > 10$ уже обладают хорошей стабильностью [8]. Благодаря высокой плотности, по сравнению с окружающим стеклом, такие кластеры захватывают электроны и заряжаются отрицательно. При этом формируется локальное электрическое поле, инициирующее полевую диффузию ионов Ag^+ из окружающего стекла в объем вокруг нанокластера. В результате вокруг нанокластера Ag формируется оболочка из стекла с повышенной концентрацией ионов серебра и более высоким показателем преломления, чем у исходного стекла [11]. Такая наноструктура, имеет более высокое светорассеяние, чем металлический нанокластер без оболочки, что приводит к повышению оптической плотности в коротковолновой части спектра. При термообработке ионы Ag^+ в оболочке переходят в нейтральное состояние и диффундируют на нанокластер, увеличивая его размер. Увеличение размера приводит к возникновению металлических свойств у ядра и появлению плазмонного резонанса. Показатель преломления оболочки при этом уменьшается, что снижает сечение рассеяния всей наноструктуры в коротковолновой области спектра. Численное моделирование сферической наночастицы с оболочкой проводилось в дипольном квазистатическом приближении [9]. При расчетах учитывалось влияние размерных эффектов на диэлектрическую проницаемость наночастиц Ag [12]. Результаты численного

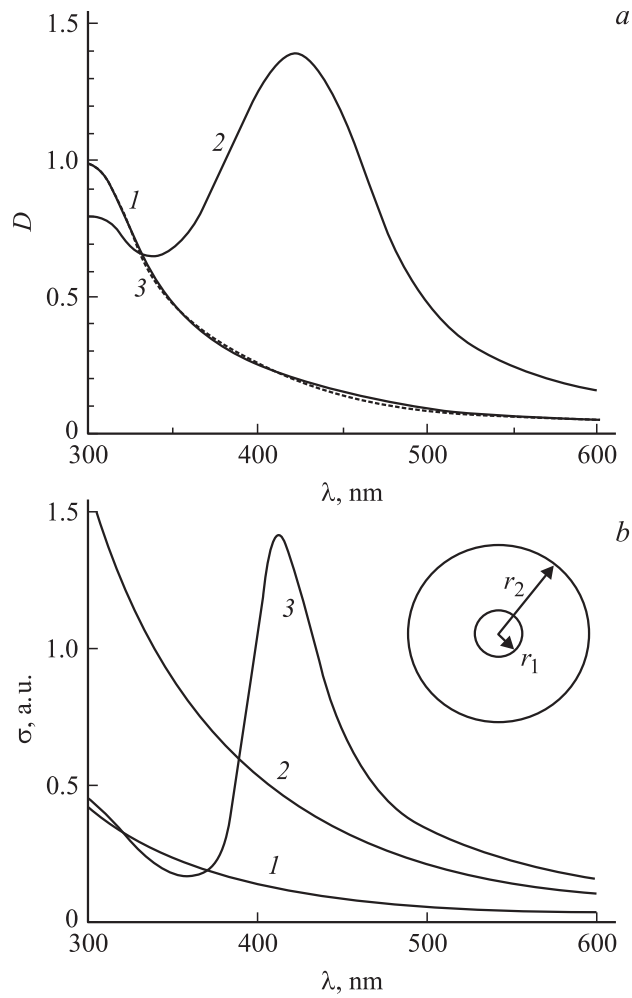


Рис. 2. *a* — спектральные зависимости оптической плотности ФТР-стекла при $Q = 50 \text{ mC/cm}^2$: 1 — после облучения электронами, 2 — после термообработки при 520°C , 2 h; 3 — расчетная зависимость $F(\lambda) \sim 1/\lambda^4$. *b* — расчетные спектральные зависимости сечения рассеяния наноструктур с ядром из Ag: 1 — $r_1 = 0.25 \text{ nm}$, $r_2 = 40 \text{ nm}$, $\Delta n = 10^{-5}$; 2 — $r_1 = 0.25 \text{ nm}$, $r_2 = 100 \text{ nm}$, $\Delta n = 10^{-5}$; 3 — $r_1 = 1 \text{ nm}$, $r_2 = 100 \text{ nm}$, $\Delta n = 0.7 \cdot 10^{-5}$. На вставке — геометрия наночастицы.

моделирования показаны на рис. 2, *b*. Из рисунка видно, что малое увеличение показателя преломления оболочки относительно показателя преломления окружающего стекла ($\Delta n = 10^{-5}$) приводит к существенному увеличению светорассеяния в коротковолновой области спектра. К аналогичному результату приводит увеличение радиуса оболочки. Следует отметить, что уменьшение показателя преломления оболочки относительно показателя преломления окружающего стекла ($\Delta n < 0$) практически не влияет на светорассеяние.

Таким образом, особенностью формирования нанокластеров серебра в ФТР-стеклах при электронном облучении являются эффекты полевой диффузии ионов Ag^+ из объема стекла. Это позволяет существенно увеличить концентрацию наночастиц Ag в приповерхностных слоях даже при низкой концентрации ионов серебра в исходном стекле.

Список литературы

- [1] *Stokey S.D., Beall G.H., Pierson J.S.* // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. N 10. P. 5114.
- [2] *Глебов Л.Б., Никоноров Н.В., Паньшева Е.И., Петровский Г.Т., Саввин В.В., Туниманова И.В., Цехомский В.А.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 314. № 4. С. 849.
- [3] *Начаров А.П., Никаноров Н.В., Сидоров А.И., Цехомский В.А.* // Физ. и хим. стекла. 2008. Т. 34. № 6. С. 912.
- [4] *Kreibig U.* // Appl. Phys. 1976. V. 10. P. 255.
- [5] *Zayats A.V., Smolyaninov I.I., Maradudin A.A.* // Phys. Reports. 2005. V. 408. P. 131.
- [6] *Nashchekin A.V., Sidorova A.I., Turoverov K.K., Usov O.A., Brunkov P.N.* // Intern. Conf. „Light Energy Conversion in Photosynthesis“. Pushino, 2008. P. 222.
- [7] *Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Цехомский В.А., Нащекин А.В., Усов О.А., Подсвилов О.А., Поплевкин С.В.* // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 7. С. 35.
- [8] *de Lamaestre R.E., Bea H., Bernas H., Belloni J., Marignier J.L.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 205431.
- [9] *Борен К., Хафмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами, М.: Мир, 1986. 664 с.
- [10] *Gedeon O., Zetek J., Jurek K.* // J. Non-Cryst. Sol. 2008. V. 354. P. 1169.
- [11] *Никоноров Н.В., Петровский Г.Т.* // Физ. и хим. стекла. 1999. Т. 125. № 1. С. 21.
- [12] *Hövel H., Fritz S., Hilger A.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 18178.