

07

Оптическое просветление ионообменных стекол с наночастицами меди под действием электрического поля

© А.А. Липовский, В.Г. Мелехин, В.Д. Петриков

С.-Петербургский государственный политехнический университет

E-mail: lipovskii@mail.ru

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

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

Поступило в Редакцию 1 ноября 2005 г.

В ионообменных стеклах, содержащих наночастицы меди, при воздействии постоянного электрического поля и температуры наблюдалось растворение наночастиц вблизи положительного электрода. При этом изначально красный образец в приповерхностной области под положительным электродом становится прозрачным, поэтому эффект легко наблюдается невооруженным глазом. Одной из особенностей этого эффекта, представляющей интерес для практического применения, является локальная зависимость оптической плотности приповерхностного слоя от формы и рельефа электрода, что приводит к формированию изображения внутренней поверхности электрода на поверхности образца. Обсуждаются условия, необходимые для проявления эффекта.

PACS: 18.20.-e, 78.55.Qr

Композитные оптические материалы, содержащие металлические наночастицы, являются перспективными материалами для нелинейной оптики и фотоники вследствие больших электрических полей, возникающих вблизи поверхности наночастиц при возбуждении поверхностных плазмонов, а также вследствие возможности взаимных фотон-плазмонных превращений [1–5]. Кроме того, такие материалы перспективны для лазерного формирования микрооптических структур [6]. Наночастицы металлов формируются в стеклах в результате восстановления водородом ионов, как правило Ag^+ , внедренных в стекло в результате ионообменной обработки в расплавах, содержащих эти ионы солей. Далее происходит фазовый распад пересыщенного твердого раствора металлического серебра в стекле, в результате

которого и формируются наночастицы. Для целого ряда практических приложений важное значение имеет возможность локального изменения свойств ансамбля наночастиц. Одной из таких перспективных возможностей является обнаруженное недавно в ионообменных стеклах с наночастицами серебра явление распада и растворения наночастиц в области положительного электрода при совместном воздействии температуры и электрического поля [7,8]. Авторами был предложен качественный механизм процесса распада наночастиц, который состоит в следующем. Проводимость натриево-силикатных стекол при температурах около 300°C определяется катионами натрия, поэтому при приложении электрического поля вблизи положительного электрода образуется обедненный носителями заряда слой и формируется область сильного поля — это хорошо известный эффект поляризации стекол [9]. Согласно [8], проводимость ансамбля наночастиц, находящихся в области сильного поля, обусловлена термополювым током электронов, при этом эмиссия электрона из наночастицы приводит к появлению у нее положительного заряда. Нейтрализация заряженной наночастицы может происходить либо путем перехода электрона с соседней незаряженной наночастицы, и тогда первая является промежуточным звеном в переносе заряда, либо путем термополевой эмиссии иона серебра в матрицу стекла (здесь важную роль может играть поляризация матрицы стекла вблизи поверхности наночастицы) и последующей его миграции к отрицательному электроду, при этом наночастица теряет массу. В случае многократного повторения этого процесса возможно полное разложение нейтральной наночастицы на катионы серебра. Отметим, что количественного анализа предложенного механизма пока нет.

Аналогичный эффект нами был обнаружен в ионообменных стеклах, содержащих наночастицы меди. Технология получения наночастиц меди в ионообменных стеклах описана в работе [10]. В эксперименте использовались пластинки толщиной 3–5 mm из натриево-силикатного стекла К8 с составом SiO_2 (73.72%) — B_2O_3 (9.88%) — Na_2O (10.73%) — K_2O (4.27%) — BaO (1.28%) — As_2O_3 (0.12%) в молярных процентах. После проведения ионного обмена Na^+ , $\text{K}^+ \rightarrow \text{Cu}^+$ в расплаве смеси $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{CuSO}_4$ при температуре 570°C в течение 30 min и последующей термообработки при температуре 500°C в течение 30 min в атмосфере водорода пластинки в приповерхностной области с обеих сторон окрашивались в красный цвет, при этом в объеме стекло оставалось бесцветным. Причиной окрашивания образцов является восстановление

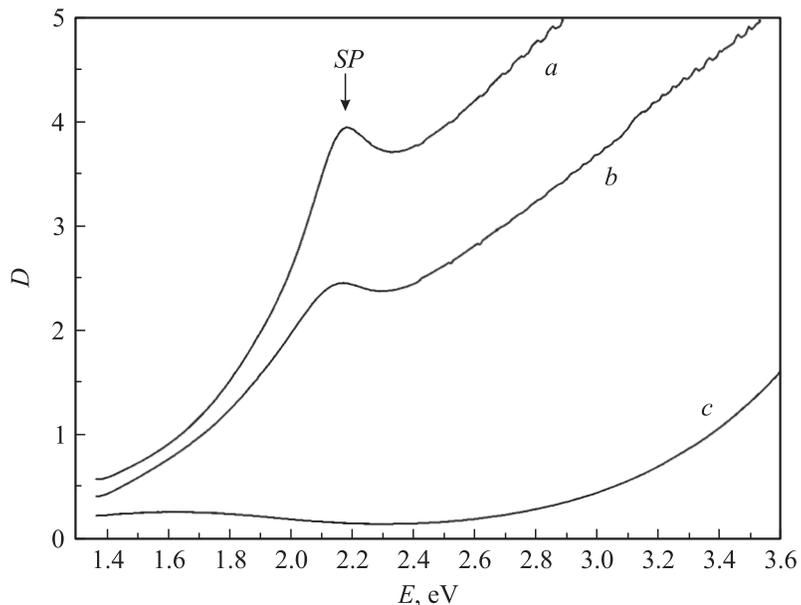


Рис. 1. Спектры пропускания образца в отсутствии электрического поля (*a*) при одностороннем просветлении (*b*) и при двустороннем просветлении (*c*). *SP* — полоса поглощения поверхностных плазмонов в наночастицах меди.

диффундирующим в стекло водородом ионов меди до нейтральных атомов и их последующая кластеризация, т. е. формирование металлических наночастиц, что связано с низкой растворимостью металлической меди в матрицах оксидных стекол. В спектрах пропускания образцов после проведенной процедуры появляется полоса поглощения в области 2.2 eV, соответствующая поверхностным плазмонам в наночастицах меди (рис. 1, *a*). Эта полоса и использовалась в качестве быстрого индикатора формирования наночастиц меди в исследуемых образцах. Присутствие в спектре только одной полосы, а не двух, как в случае частиц эллипсоидальной формы [11], свидетельствовало о том, что образовавшиеся частицы имели форму, близкую к сферической. При проведении экспериментов в электрическом поле применялись прижимные электроды из никелевой фольги (использовались электроды и



Рис. 2. Изображение поверхности образца под положительным электродом (в качестве электрода использовалась монета) при просветлении в электрическом поле. Фотоснимок сделан со стороны отрицательного электрода.

из других металлов, таких как нержавеющая сталь, медь и обычная сталь, однако тип металла не оказывал заметного влияния на характер процесса). Чтобы выяснить, какое значение имеет ориентация электрического поля (тока) относительно слоя наночастиц в приповерхностной области для появления эффекта растворения, были использованы две различные геометрии приложения электрического поля к образцам. В первом случае поле прикладывалось к электродам, расположенным на противоположных сторонах пластинки (поле и ток перпендикулярны слою наночастиц в промежутке между электродами), во втором — к электродам, расположенным планарно на одной из поверхностей пластины с расстоянием 5 mm между краями электродов (направление поля в промежутке между электродами параллельно слою наночастиц). Образец с прикрепленными к нему электродами помещался в печь, где нагревался до температуры 300°C, и на него подавалось напряжение. После подачи напряжения 1–1.5 kV ток в цепи быстро возрастал до 50–100 μA , а затем медленно уменьшался до единиц микроампер в

течение 30–50 min. В результате в обеих геометриях происходило полное просветление образца непосредственно под положительным электродом в месте контакта, тогда как у отрицательного электрода никаких заметных изменений обнаружено не было. Спектр образца при одностороннем просветлении приведен на рис. 1, *b*. Отметим, что в случае электродов, нанесенных на противоположные стороны пластинки после одностороннего просветления при переключении полярности источника питания и увеличении напряжения, происходит просветление и другой стороны пластинки и структура в спектре пропускания, связанная с поверхностными плазмонами, полностью исчезает (рис. 1, *c*). В планарной геометрии никаких заметных изменений в оптической плотности в промежутке между электродами обнаружено не было (просветление происходит только непосредственно под электродом), что означает отсутствие эффекта просветления при приложении поля вдоль слоя с наночастицами, т. е. вдоль поверхности подложки. Действительно, толщина слоя наночастиц составляет несколько микрон и очень мала по сравнению с величиной промежутка между электродами (5 mm) при планарном расположении электродов, поэтому поле в промежутке между электродами в слое наночастиц с хорошей степенью точности можно считать параллельным поверхности. В области под электродом силовые линии поля должны быть перпендикулярны к поверхности электрода (строго говоря, это не совсем так, поскольку по электроду протекает ток) и поэтому поле под электродом ориентировано перпендикулярно слою наночастиц. Таким образом, для существования эффекта просветления необходимо, чтобы электрическое поле имело ненулевую проекцию на направление, перпендикулярное слою наночастиц. К этому условию нужно добавить наличие достаточной концентрации наночастиц для появления электронного тока в ансамбле наночастиц в допробойном режиме (это достигается выбором длительности ионного обмена, а также температурой и длительностью термообработки в водороде) и необходимостью определенной температуры (около 300°C для натриево-силикатных стекол) для появления ионной проводимости стекол.

Эффект просветления обладает интересной особенностью: область просветления повторяет не только форму электрода, но и его профиль, обращенный к поверхности образца. Для примера на рис. 2 приведен снимок поверхности образца, полученный в эксперименте с использованием монеты в качестве положительного электрода. Как

видно на снимке, области непосредственного контакта монеты и образца просветляются сильнее, чем области, не имеющие непосредственного контакта. Возможно, что поверхностные состояния и накопление заряда на поверхности образца могут быть тому причиной.

Несмотря на отсутствие достаточной ясности в понимании окислительно-восстановительных реакций, протекающих в процессе просветления под действием электрического поля, этот эффект открывает возможности для локального воздействия с помощью электрического поля на пространственное распределение концентрации в ансамбле металлических наночастиц, а следовательно на оптическую плотность и проводимость, и может быть использован для создания различных микроструктур и рисунков в подповерхностной области ионообменных стекол либо методом копирования профиля электрода, либо методом сканирования электрода в форме иглы по заданной программе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 04-02-19950 ИЦ 2004-а).

Список литературы

- [1] *Kreibig U., Vollmer M.* Optical Properties of Metal Clusters. Berlin: Springer, 1995. 553 p.
- [2] *Shalaev V.M.* Optical Properties of Nanostructured Random Media. Berlin: Springer, 2002. 550 p.
- [3] *Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L., Schatz G.C.* // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 668–677.
- [4] *Chakraborty P.* // J. Mat. Sci. 1998. V. 33. N 9. P. 2235–2249.
- [5] *Krenn J.R.* // Nature Mater. 2003. V. 2. P. 210–211.
- [6] *Rosenblum M., Antonov I., Iancu D.* et al. // Optical Materials. 2003. V. 24. N 1–2. P. 401–410.
- [7] *Deparis O., Kazansky P.G., Abdolvand A.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. N 6. P. 872–874.
- [8] *Podlipensky A., Abdolvand A., Seifert G.* et al. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. N 46. P. 17699–17702.
- [9] *Kazansky P.G., Pruneri V.* // J. Opt. Soc. Amer. B. 1997. V. 14. N 11. P. 3170–3179.
- [10] *Kaganovskii Yu., Lipovskii A., Rosenblum M.* // Functional materials. 1999. V. 6. N 2. P. 221–228.
- [11] *Moskovits M.* // Rev. Mod. Phys. 1985. V. 57. N 3. Part 1. P. 783–826.