

## Формирование нанокристаллов меди в фотохромных стеклах при электронном облучении и термообработке

© О.А. Подсвиров<sup>1</sup>, А.И. Сидоров<sup>2</sup>, В.А. Цехомский<sup>2</sup>, А.В. Востоков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: aisidorov@newmail.ru

(Поступила в Редакцию 15 декабря 2009 г.)

Экспериментально показано, что облучение электронами фотохромных стекол, содержащих ионы одновалентной меди, приводит к формированию в приповерхностных слоях стекла нанокристаллов металлической меди. Показано влияние состава стекла, режима электронного облучения и термообработки на амплитуду и спектральное положение плазмонного резонанса медных наночастиц. Предложена модель, объясняющая спектральный сдвиг плазмонного резонанса.

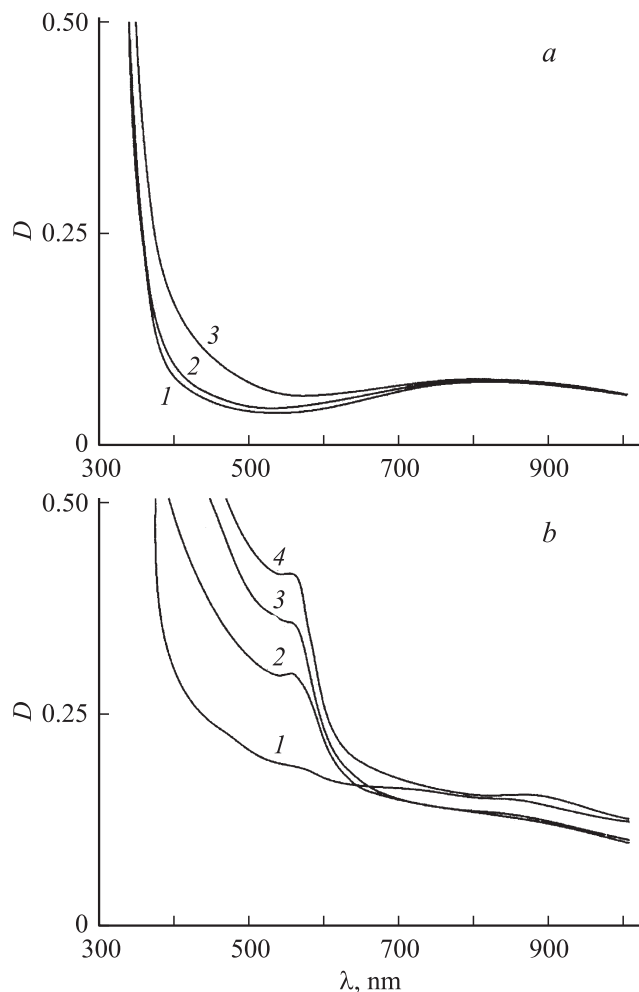
Плазмонные наноструктуры находят применение в интегральной оптике в качестве плазмонных волноводов, микрорезонаторов и других пассивных элементов [1]. Как правило, они формируются на поверхности подложки ионно-лучевым методом, с помощью фотолитографии либо ионным обменом (см., например, [2]). Стекла, содержащие ионы благородных металлов или меди, например фотохромные [3], мультихромные [4] и фототерморелаксационные [5], представляют интерес для формирования таких плазмонных структур. Обработка подобных стекол ультрафиолетовым излучением в сочетании с термообработкой позволяет выделить в объеме стекла металлическую фазу в виде нанокластеров различного размера и формы ( $\text{Ag}_n^0$ ,  $\text{Cu}_n^0$ ), а также вырастить на этих центрах нуклеации диэлектрические кристаллы в виде галогенидов серебра или меди. В работах [6–9] показано, что облучение электронами стекол, содержащих ионы серебра, в сочетании с термообработкой позволяет сформировать на поверхности стекла либо в приповерхностном слое наночастицы серебра размером 5–10 нм с высокой концентрацией. Важным фактором при этом является возникновение отрицательного заряда вблизи поверхности стекла, приводящего к полевой диффузии положительных ионов металла из объема стекла в облучаемую зону. В настоящей работе рассмотрена возможность использования электронно-лучевой и термической обработки для создания нанокластеров меди в тонком приповерхностном слое фотохромных стекол, содержащих ионы одновалентной меди непосредственно в стеклянной матрице, либо в нанокристаллах CuCl, предварительно сформированных в стекле.

Исследования проводились с двумя типами образцов. Первый тип — стекла, содержащие ионы меди непосредственно в стеклянной матрице. Стекла имели следующий исходный состав:  $\text{SiO}_2\text{—Na}_2\text{O—B}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$  с малыми добавками NaCl и оксидов меди. Такие стекла содержат ионы одновалентной и двухвалентной меди в составе оксидов. Второй тип — стекла аналогичного исходного состава, но прошедшие термообработку при

температуре 560°C в течение 50 h. В результате термообработки в таких стеклах формируются нанокристаллы CuCl, имеющие размер 30–50 нм. При этом большая часть ионов одновалентной меди концентрируется в нанокристаллах CuCl. Объемная концентрация нанокристаллов CuCl в стекле составляет 0.1–0.2%. Образование нанокристаллов CuCl приводит к возникновению в стекле фотохромного эффекта — обратимому потемнению стекла при освещении излучением видимой и ультрафиолетовой областей спектра [3]. Облучение электронами проводилось на сканирующем сильноточном электронном микроскопе JEED-2 с энергией электронов  $E = 10$  и  $20$  keV. Плотность электронного тока составляла  $j = 40\text{--}50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , доза электронного облучения варьировалась от  $Q = 5$  до  $50 \text{mC}/\text{cm}^2$ . Время облучения в зависимости от дозы и плотности электронного тока изменялось от 100 до 1250 s. Облучение проводилось при комнатной температуре, однако расчет показывает, что при  $E = 20$  keV и  $j = 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  приповерхностный слой стекла толщиной  $1 \mu\text{m}$  нагревается до 150°C. Диаметр облученной зоны был равен 2 mm. Для удаления поверхностного заряда образцы покрывались слоем Al толщиной 50 nm, который после облучения удалялся травлением в растворе KOH. Термообработка стекол проводилась в печи с программным управлением (Neibotherm) в следующем режиме: нагрев — 1 h, термообработка при 520°C — 1 h, инерционное охлаждение — 4 h. В таком режиме было проведено два цикла термообработок. Измерения спектров оптической плотности образцов проводились на спектрофотометре Carry-500.

На рис. 1, а показаны спектральные зависимости оптической плотности стекла первого типа после электронного облучения. Для сравнения на рисунке приведен спектр оптической плотности стекла до облучения (кривая I).

Из рисунка видно, что электронное облучение приводит к незначительным изменениям спектральных характеристик стекла первого типа. Воздействие электронов



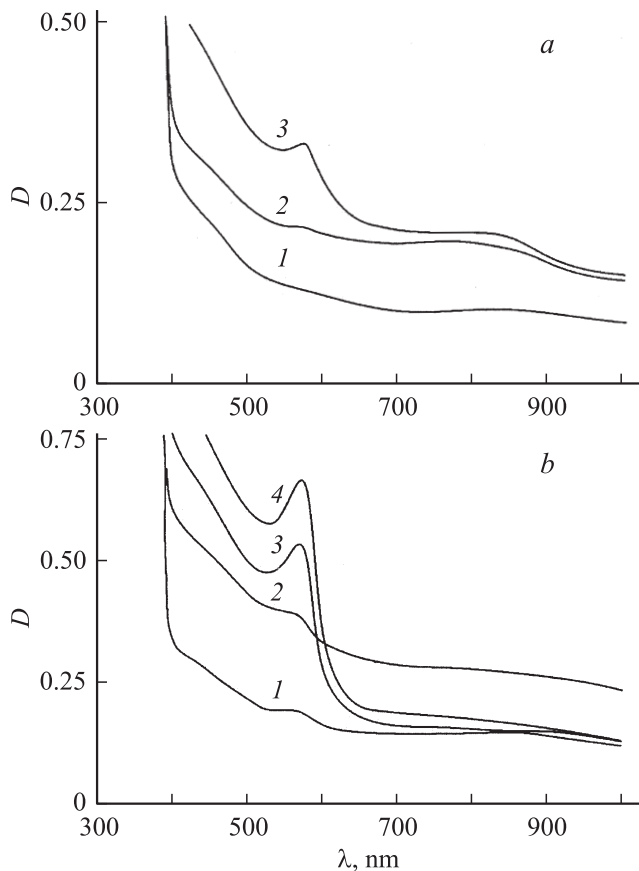
**Рис. 1.** Спектральные зависимости оптической плотности стекла первого типа. *a* — до (1) и после электронного облучения дозами 5 (2) и 50 мС/см<sup>2</sup> (3) при энергии электронов  $E = 20$  keV; *b* — после электронного облучения и двух термообработок.  $E$ , keV и  $Q$ , мС/см<sup>2</sup>: 1 — 10 и 5, 2 — 10 и 50, 3 — 20 и 5, 4 — 20 и 50.

приводит к небольшому увеличению оптической плотности в спектральном интервале 400–600 нм и сдвигу ультрафиолетовой полосы поглощения в сторону больших длин волн. Широкая полоса поглощения в спектральном интервале 600–1000 нм связана с наличием в стекле ионов двухвалентной меди. Термообработка приводит к существенному увеличению оптической плотности в спектральном интервале 400–500 нм и появлению полосы поглощения на длине волны 560 нм. Цвет облученной области стекла при этом изменяется от светло-желтого до красно-коричневого. Повторная термообработка (рис. 1, *b*) слабо влияет на спектральное положение и амплитуду этой полосы поглощения. Полоса поглощения на  $\lambda = 560$  нм соответствует плазмонному резонансу наночастиц металлической меди [10]. Таким образом, электронное облучение и термообработка приводят к формированию наночастиц меди в тонком при-

поверхностном слое стекла. Процессы, происходящие при этом, аналогичны процессам, происходящим при формировании наночастиц серебра в фототермохромных стеклах с ионами серебра [9]. Воздействие электронов на ионы меди в тонком слое стекла (0.7–1  $\mu\text{m}$  для  $E = 10$  keV и 2–3  $\mu\text{m}$  для  $E = 20$  keV) приводит к их восстановлению до нейтральных атомов. Отрицательный заряд в приповерхностном слое стекла формирует электрическое поле с напряженностью 30–50 кВ/см, которое вытягивает к поверхности новые порции положительных ионов меди из объема стекла. В результате диффузии атомов меди при термообработке формируются наночастицы металлической меди. Часть атомов меди на поверхности коллоидной частицы меди при термообработке окисляется до  $\text{Cu}_2\text{O}$ , что приводит к увеличению поглощения в спектральном интервале 400–500 нм. Основным отличием данных процессов от процессов в фототермохромных стеклах с ионами серебра являются существенно меньшая подвижность и коэффициент диффузии ионов и атомов меди по сравнению с ионами и атомами серебра. Поэтому эффекты полевой и термической диффузии в стеклах с ионами меди проявляются значительно слабее. В результате концентрация медных наночастиц, формируемых в приповерхностном слое, меньше, чем серебряных наночастиц в случае фототермохромных стекол. Это подтверждается относительно малой амплитудой полосы поглощения, связанной с плазмонным резонансом наночастиц меди (рис. 1, *b*).

При воздействии электронов на стекла, содержащие нанокристаллы  $\text{CuCl}$  (стекла второго типа), слабая полоса поглощения, связанная с плазмонным резонансом наночастиц меди, появляется уже в процессе облучения (рис. 2, *a*). Максимум полосы поглощения соответствует  $\lambda = 575$  нм. В результате термообработок происходит увеличение амплитуды полосы поглощения и сдвиг ее максимума на  $\lambda = 570$  нм (рис. 2, *b*). Необходимо отметить, что температура термообработки превышает температуру плавления  $\text{CuCl}$ , равную 430 °С для массивного  $\text{CuCl}$ , которая уменьшается при уменьшении размера наночастиц. Как и в первом случае, повторная термообработка слабо влияет на спектральное положение и амплитуду плазмонной полосы поглощения. Как и в предыдущем случае, часть атомов меди при термообработке окисляется до  $\text{Cu}_2\text{O}$ , что приводит к увеличению поглощения в спектральном интервале 400–500 нм.

Главным отличием стекол второго типа от стекол первого типа является высокая концентрация ионов меди в нанокристаллах  $\text{CuCl}$  и малая их концентрация в стеклянной матрице. Поэтому процессы, происходящие при электронном облучении и термообработке, сосредоточены в основном в нанокристаллах  $\text{CuCl}$ . При этом заряд стекла электронами и процессы полевой и термической диффузии в объеме стекла становятся несущественными. Облучение электронами приводит к восстановлению ионов меди до нейтральных атомов непосредственно в нанокристаллах  $\text{CuCl}$  и образованию



**Рис. 2.** Спектральные зависимости оптической плотности стекла второго типа. *a* — до и после электронного облучения; *b* — после электронного облучения и двух термообработок. Обозначение кривых на частях *a* и *b* то же, что на рис. 1.

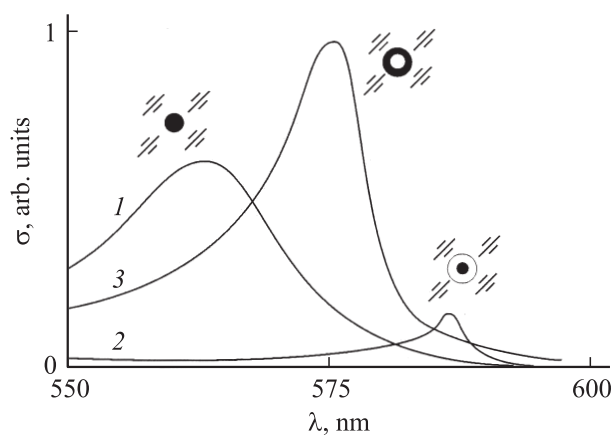
металлических наночастиц меди. Данный процесс является необратимым, несмотря на возможность обратного процесса — окисления атомов меди ионами хлора. Возможной причиной отсутствия такого процесса является выход избыточных ионов хлора на поверхность нанокристалла и его взаимодействие с ионами натрия с образованием NaCl. Вероятность данной реакции может существенно повышаться при электронном облучении, так как ионы  $\text{Na}^+$  имеют высокую подвижность и отрицательный заряд электронов в стекле вытягивает их к поверхности, увеличивая их концентрацию в приповерхностном слое. В процессе термообработки происходит термодиффузия атомов меди как внутри нанокристалла CuCl, так и в окружающем его стекле. В результате диффузии образуются нанокластеры металлической меди в области максимальной концентрации атомов меди — вблизи нанокристаллов CuCl. Можно предположить, что рост нанокластеров меди в процессе термообработки происходит как за счет атомов меди из нанокристалла CuCl, так и за счет притока атомов меди из объема стекла.

Таким образом, диффузия атомов меди при термообработке после электронного облучения приводит к

увеличению объема металлической меди внутри полости в стекле, которую занимает нанокристалл CuCl, и к увеличению амплитуды полосы плазмонного резонанса.

Для выяснения возможных причин спектрального сдвига полосы плазмонного резонанса в стеклах второго типа после термообработки было проведено численное моделирование спектров сечения поглощения наночастиц меди в области плазмонного резонанса. Расчеты проводились в дипольном квазистатическом приближении [11] для сферических наночастиц следующих конфигураций: наночастица меди в стекле (показатель преломления стекла  $n = 1.5$ ); наночастица меди, окруженная оболочкой из CuCl ( $n = 1.9$ ), в стекле; и наночастица CuCl, окруженная оболочкой из меди, в стекле. При расчетах использовались оптические константы меди из [12]. Результаты расчета показаны на рис. 3.

Из рисунка видно, что для сферической наночастицы меди в стекле максимум плазмонного резонанса приходится на  $\lambda \approx 562$  nm. Именно такие наночастицы формируются при электронном облучении и термообработке в стеклах первого типа. При появлении диэлектрической оболочки с высоким показателем преломления максимум сдвигается в длинноволновую область спектра, а амплитуда резонанса уменьшается. Можно предположить, что на стадии электронного облучения стекол второго типа формируются наночастицы, имеющие такую структуру. В то же время трудно представить, что после термообработки каждый нанокристалл CuCl содержит всего одну наночастицу меди. Если же в нанокристалле CuCl содержится несколько наночастиц меди, разделенных малым расстоянием, то электромагнитное взаимодействие между ними должно было бы приводить к значительному уширению полосы плазмонного резонанса, изменению ее формы и уменьшению амплитуды [13]. В эксперименте же этого не наблюдается (рис. 2, *b*). В случае наночастицы, состоящей из диэлектрического ядра и оболочки из меди, плазмонный



**Рис. 3.** Расчетные спектральные зависимости сечения поглощения сферических наночастиц в стекле. 1 — наночастица меди, 2 — наночастица меди с оболочкой из CuCl; 3 — наночастица CuCl с оболочкой из меди.

резонанс также сдвигается в область больших длин волн. При этом его амплитуда увеличивается. Поэтому можно сделать вывод, что после электронного облучения и термообработки выше температуры плавления нанокристаллов CuCl выделение металлической меди происходит на поверхности нанокристалла либо на внутренней поверхности полости в стекле, в которой находится нанокристалл. Известно, что аналогичный процесс происходит при фотолизе галогенидов серебра — выделение металлического серебра на поверхности нанокристалла галогенида.

Таким образом, экспериментально показано, что при электронно-лучевой и термической обработке стекол, содержащих ионы меди, в приповерхностном слое стекла формируются наночастицы металлической меди. Данный эффект проявляется слабее, чем в случае стекол, содержащих ионы серебра, так как подвижность ионов меди в стекле мала. Амплитуда и спектральное положение плазмонного резонанса наночастиц определяются условиями их формирования и роста — непосредственно в стекле либо внутри нанокристаллов CuCl.

## Список литературы

- [1] A.V. Zayats, I.I. Smolyaninov, A.A. Maradudin. *Phys. Rep.* **408**, 131 (2005).
- [2] Yu. Kaganovskii, E. Mogilko, A. Ofir, A.A. Lipovskii, M. Rosenbluh. *Defect Diffusion Forum* **237–240**, 689 (2005).
- [3] A.V. Dotsenko, L.B. Glebov, V.A. Tsekhomsky. *Physics and chemistry of photochromic glasses*. CRC Press LLC (1998). 190 p.
- [4] Е.И. Панышева, И.В. Туниманова, В.А. Цехомский. *ФХС* **16**, 2, 239 (1990).
- [5] Н.В. Никоноров, Е.И. Панышева, И.В. Туниманова, А.В. Чухарев. *ФХС* **27**, 3, 365 (2001).
- [6] Н.В. Никоноров, А.И. Сидоров, В.А. Цехомский, А.В. Нащекин, О.А. Усов, О.А. Подсвилов, С.В. Поплевкин. *Письма в ЖТФ* **35**, 7, 35 (2009).
- [7] А.В. Востоков, А.И. Игнатъев, Н.В. Никоноров, О.А. Подсвилов, А.И. Сидоров, А.В. Нащекин, Р.В. Соколов, О.А. Усов, В.А. Цехомский. *Письма в ЖТФ* **35**, 17, 58 (2009).
- [8] A.V. Nashchekin, O.A. Usov, A.I. Sidorov, O.A. Podsvirov, N.V. Kurbatova, V.A. Tsekhomsky, A.V. Vostokov. *Proc. SPIE* **7394**, 73942J (2009).
- [9] O.A. Podsvirov, A.I. Sidorov, A.V. Vostokov, A.I. Ignatiev, N.V. Nikonov, A.V. Nashchekin, O.A. Usov, V.A. Tsekhomsky. *15th Int. Conf. of radiation effects in insulators. (REI-2009)*. Padova, Italy (2009).
- [10] В.В. Климов. *Наноплазмоника*. Физматлит, М. (2009). 480 с.
- [11] К. Борен, Д. Хафмен. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами*. Мир, М. (1986). 664 с.
- [12] В.М. Золотарев, В.Н. Морозов, Е.В. Смирнова. *Оптические постоянные природных и технических сред*. Справочник. Химия, Л. (1984). 216 с.
- [13] M. Quinten, U. Kreibitz. *Appl. Opt.* **32**, 30, 6173 (1993).