

05;06;07;12

Отжиг эксимерным лазером силикатного стекла с ионно-синтезированными наночастицами серебра

© А.Л. Степанов,^{1,2} В.Ф. Валеев,² В.И. Нуждин,² В.В. Базаров,² И.А. Файзрахманов²¹ Лазерный центр Ганновера, 30419 Ганновер, Германия² Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского РАН,

420029 Казань, Россия

e-mail: a.stepanov@lzh.de anstep@kfti.knc.ru

(Поступило в Редакцию 24 июля 2008 г.)

Исследовано воздействие излучения KrF эксимерного лазера на композиционный слой из натриево-кальциевого силикатного стекла с наночастицами серебра в зависимости от числа лазерных импульсов наносекундной длительности. Наночастицы серебра синтезированы методом ионной имплантации. Путем измерения оптического поглощения композиционных слоев установлено, что с увеличением числа лазерных импульсов происходит монотонное уменьшение размеров наночастиц серебра. Методом обратного резерфордского рассеяния обнаружено, что при лазерном отжиге происходит диффузия серебра в глубь стекла, а также частичное испарение металла с поверхности образца. Наблюдаемое уменьшение размеров наночастиц серебра обсуждается с точки зрения одновременного плавления как наночастиц серебра, так и матрицы из стекла вследствие поглощения лазерного излучения.

PACS: 41.75.Cn, 61.80.Ba, 78.40.q, 81.20.n

В настоящее время композиционные метаматериалы, содержащие металлические наночастицы (МН), рассматриваются как основа для создания новых фотонных сред с перспективой их применения в области оптоэлектроники и нелинейной оптики [1]. Параллельно с поиском и развитием современных технологий по синтезу наночастиц значительное внимание на практике уделяется разработке методик контроля и управления размером МН. Это обусловлено тем, что такие свойства МН, как квантовый размерный эффект [2], одноэлектронная проводимость [3] и др., необходимые для различных приложений, наблюдаются до определенного размера МН. Однако реальные образцы состоят из большого ансамбля МН и поэтому степень разброса МН по размерам становится одним из доминирующих параметров, определяющих оптические свойства композиционного материала [4]. Одним из известных способов контролируемой модификации МН в различных диэлектрических средах является термический отжиг, который позволяет управлять размером частиц и распределением их по размерам путем их плавления [5].

Относительно недавно было показано, что для этой цели можно использовать лазерный отжиг, см. обзор [6]. В качестве примера можно привести эксперименты по импульсному облучению Nd:YAG-лазером водных растворов с коллоидами благородных металлов [7–9], желатиновых слоев с агрегатами частиц серебра [1,10], металл-полимерных наноструктур [11], фотохромных алюмино-силикатных стекл с МН [12], оптических волноводов на основе натрий-калиевого силикатного стекла (НКСС) с металлическими кластерами [13].

Основной особенностью ранее проведенных экспериментов по лазерному отжигу сред с МН является то, что лазерное воздействие осуществлялось на значениях длины волны от 400 до 900 nm, соответствующих

спектральной области оптической прозрачности использованных диэлектрических матриц (SiO₂, Al₂O₃, водные растворы и т.д., рис. 1) вблизи поверхностного плазмонного резонансного (ППР) поглощения МН [7–13]. При этом считалось, что лазерное излучение поглощается исключительно МН, а влияние матрицы на процесс отжига композиционного материала незначительно. Относительно недавно [14,15] был предложен несколько иной режим лазерного отжига, при котором силикатное стекло с ионно-синтезированными МН облучалось мощными импульсами эксимерного лазера на длине волны 193 или 248 nm, т.е. в области фундаментального поглощения НКСС (край поглощения расположен вблизи $\lambda = 330$ nm, рис. 1). При этом было обнаружено уменьшение коэффициента отражения композиционно-

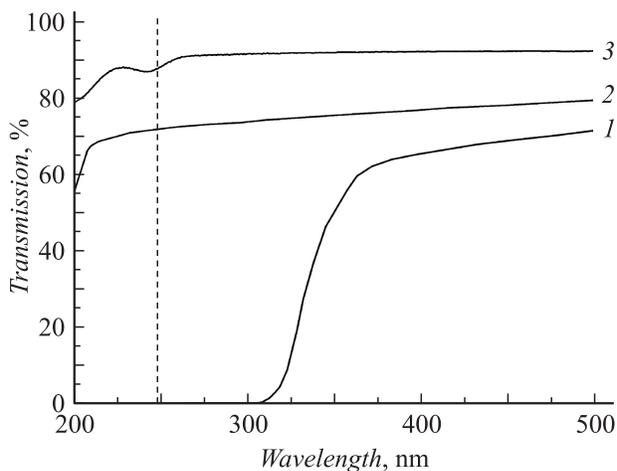


Рис. 1. Спектры пропускания диэлектриков: 1 — НКСС, 2 — SiO₂ и 3 — Al₂O₃. Вертикальным пунктиром показана длина волны излучения KrF-лазера.

го материала, предположительно вследствие изменения размеров МН. Однако несмотря на первые интересные результаты [14,15] имеется ряд принципиальных вопросов в понимании механизмов модификации структурных и морфологических параметров композиционных материалов с МН при воздействии на них мощными импульсами эксимерного лазера. В частности, представляется актуальным исследовать процесс лазерного отжига метаматериалов с ионно-синтезированными МН в зависимости от количества прикладываемых лазерных импульсов, что и является основной задачей настоящей работы.

1. Методика эксперимента

Синтез наночастиц серебра в НКСС был осуществлен имплантацией ионов Ag^+ с энергией 60 keV и дозой $3\text{--}4 \cdot 10^{16} \text{ ion/cm}^2$ при плотности тока в ионном пучке $10 \mu\text{A/cm}^2$ по методике, подробно описанной в работе [16]. Лазерная обработка имплантированного образца $\text{Ag} : \text{НКСС}$ проводилась различным числом импульсов (от 1 до 20) эксимерного KrF-лазера ($\lambda = 248 \text{ nm}$) с длительностью 25 ns, с частотой следования 1 Hz при плотности энергии в импульсе 0.25 J/cm^2 . Длина волны лазерного излучения лежала в области фундаментального поглощения НКСС (край поглощения расположен $\sim 330 \text{ nm}$). Спектры оптического поглощения были измерены на двулучевом спектрометре Perkin Elmer Lambda 19. Экспериментальные спектры пропускания сопоставлялись с расчетными спектрами экстинкции, полученными в рамках классической теории взаимодействия электромагнитной волны со сферической частицей (теорией Ми) по методике, представленной в работе [17]. Распределение атомов серебра по глубине в стекле было определено методом обратного Резерфордского рассеяния (ОРР) на электростатическом ускорителе Ван де Графф.

2. Модификация металлических наночастиц в зависимости от числа лазерных импульсов

Лазерное облучение 20 импульсами исходной подложки НКСС не вызывало изменения пропускания в видимом спектральном диапазоне. Оптические спектры пропускания имплантированного образца $\text{Ag} : \text{НКСС}$ до и после импульсной лазерной обработки представлены на рис. 2. Все спектры $\text{Ag} : \text{НКСС}$ характеризуются наличием селективных полос поглощения за счет эффекта ППР в наночастицах серебра [1,4,7]. Из рис. 2 следует, что с ростом числа лазерных импульсов интенсивность полосы пропускания в области ППР поглощения имплантированного образца $\text{Ag} : \text{НКСС}$ монотонно возрастает от 17 в минимуме до 35% после 20 импульсов, а минимум пропускания синфазно смещается в коротковолновую область спектра от 480 до 470 nm.

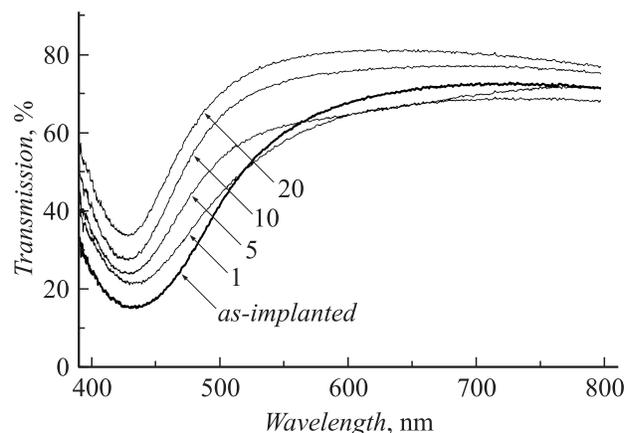


Рис. 2. Спектры оптического пропускания НКСС, содержащего ионно-синтезированные наночастицы серебра, после воздействия различным числом импульсов лазерного излучения (цифры у кривых соответствуют числу импульсов).

Согласно теории Ми [17,18], наблюдаемый сдвиг спектрального положения минимума на спектре пропускания, связанного с ППР поглощением МН, свидетельствует о том, что импульсная лазерная обработка имплантированных образцов $\text{Ag} : \text{НКСС}$ ведет к уменьшению среднего размера МН. Из сравнения расчетных спектров экстинкции с экспериментальными полосами ППР поглощения (рис. 2) следует, что после облучения 20 лазерными импульсами $\text{Ag} : \text{НКСС}$ средний размер наночастиц серебра уменьшается примерно в два раза от $\sim 20 \text{ nm}$ (для исходного имплантированного образца) до $\sim 10 \text{ nm}$. Поскольку оптические ППР спектры ионно-синтезированных наночастиц серебра представляют собой суперпозицию полос поглощения от МН различного размера, то регистрируемое уменьшение ширины полосы поглощения после лазерного облучения указывает на сужение функции распределения наночастиц серебра по размерам.

Для анализа причин уменьшения интенсивности ППР поглощения $\text{Ag} : \text{НКСС}$ при лазерном отжиге (рис. 2) следует учесть результаты работ [13,19], в которых было высказано предположение о том, что при облучении SiO_2 с наночастицами серебра лазером Nd : YAG в области прозрачности стекла и вблизи ППР поглощения МН ($\lambda = 532 \text{ nm}$), происходит окисление МН. Известно, что окисление МН приводит к уменьшению интенсивности ППР поглощения [4]. Для проверки такой возможности в настоящей работе было проведено моделирование спектров экстинкции частиц сложного состава серебряное ядро—оболочка Ag_2O (рис. 3) с использованием теории Ми [17].

Действительно, наличие оксидной оболочки ведет к уменьшению интенсивности ППР поглощения (рис. 3). Однако, как видно из рисунка, наличие оболочки из Ag_2O на поверхности серебряных наночастиц ведет к смещению спектров экстинкции ППР в длинноволновую область спектра, т.е. противоположное от наблю-

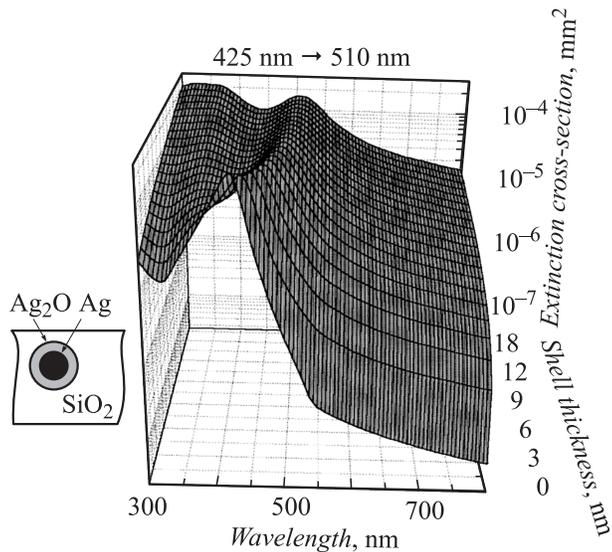


Рис. 3. Расчетные спектры оптической экстинкции наночастиц серебра размером 10 nm с оболочкой из оксида серебра, находящихся в матрице силикатного стекла, в зависимости от толщины оболочки.

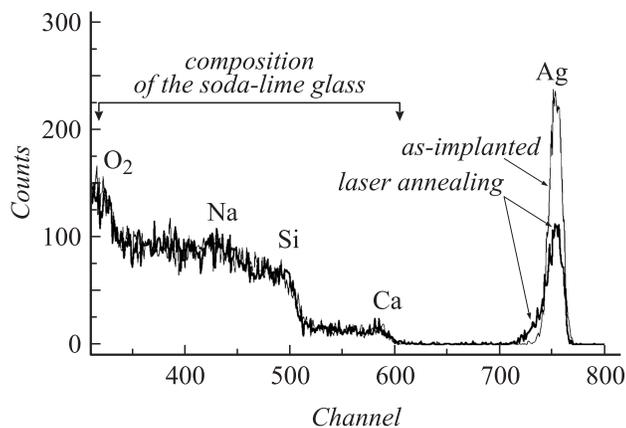


Рис. 4. Спектры обратного резерфордского рассеяния НКСС, содержащего ионно-синтезированные наночастицы серебра, до и после воздействия 5 импульсами лазерного излучения.

даемого в эксперименте смещения (рис. 2). Поэтому для данных условий эксперимента по лазерному отжигу (длина волны лазерного излучения лежит в области фундаментального поглощения стекла) наиболее вероятной причиной изменения оптических спектров является уменьшение размеров МН, а не образование у них оксидной оболочки.

Уменьшение интенсивности полосы ППР поглощения при лазерном отжиге можно объяснить как уменьшением размеров МН, так и уменьшением фактора заполнения серебром имплантированного слоя. Для оценки такой возможности методом ОРР были проведены измерения профиля распределения по глубине атомов

серебра в образце Ag : НКСС после отжига 5 лазерными импульсами.

На рис. 4 приведены спектры ОРР образца Ag : НКСС до и после лазерного отжига. Из рисунка видно, что в результате лазерного отжига происходит заметное изменение профиля распределения серебра по глубине в НКСС по сравнению с исходным образцом. Во-первых, наблюдается уменьшение концентрации серебра в максимуме распределения по глубине, а его положение не изменяется. Таким образом, лазерный отжиг 5 импульсами ведет к уменьшению концентрации серебра вблизи поверхности образца. Аналогичное изменение спектров ОРР при отжиге эксимерным лазером наблюдалось в кварцевом стекле, имплантированном ионами серебра и висмута [20–23]. В этих работах было высказано предположение об испарении части имплантированных атомов с поверхности образца при лазерном отжиге, что может иметь место и при наших условиях отжига, поскольку наблюдается уменьшение общей интегральной площади под ОРР спектром серебра (рис. 4). Помимо понижения концентрации в максимуме примесного профиля также происходит его уширение, что указывает на диффузию атомов серебра от поверхности НКСС в объем образца. Очевидно, что повышение диффузионной подвижности атомов серебра обусловлено разогревом стеклянной матрицы под действием мощных лазерных импульсов. Кроме того, известно, что с повышением температуры увеличивается предел растворимости атомов примеси в стекле. Поэтому значительное повышение температуры стеклянной матрицы должно вызывать частичное растворение наночастиц серебра. Это в свою очередь ведет к тому, что приповерхностный слой стекла оказывается насыщенным атомами серебра. Возникает существенный градиент концентрации примеси, что также способствует диффузии примеси в глубь образца. Таким образом, из наблюдаемых данных ОРР можно заключить, что воздействие мощными импульсами эксимерного лазера на композиционный материал типа Ag : НКСС ведет к разогреву его приповерхностного слоя с ионно-синтезированными МН, достаточно, чтобы стимулировать процессы разрушения частиц и диффузии примеси.

3. Взаимодействие лазерных импульсов с композиционным метаматериалом

Облучение на длине волны эксимерного лазера 248 nm (5 eV) попадает непосредственно в спектральную область фундаментального поглощения НКСС (рис. 1). Поскольку ширина запрещенной зоны данного стекла составляет ~ 3.5 eV, излучение лазера порождает в нем электронно-дырочные пары посредством прямого возбуждения электронов из валентной зоны в зону проводимости. На той же длине волны лазерное излучение поглощается и наночастицами серебра за счет

межзонных электронных переходов, подобно диэлектрику, а также дополнительно вследствие возбуждения собственных электронов проводимости [24]. При этом энергия поглощаемых МН фотонов практически немедленно трансформируется в тепло [25], тогда как в стекле на начальном этапе происходят только в основном рост числа межзонных электронных переходов и соответственно увеличение концентрации электрон-дырочных пар [24]. В металлах время межэлектронных столкновений составляет порядка 10^{-14} – 10^{-13} с, а электрон-фононная релаксация протекает обычно на один-два порядка медленнее [25,26]. Так, например, для наночастиц серебра и золота экспериментально измеренная величина электрон-электронной релаксации составляет примерно 2–2.5 ps [27,28]. В неметаллических материалах межзонные релаксационные электронные переходы происходят в области времен от 10^{-12} до 10^{-6} с [29].

Таким образом, большинство характерных значений времени намного меньше длительности применяемого лазерного импульса (25 ns). Следовательно, при воздействии лазерного излучения наносекундной длительности на НКСС с МН основным процессом является разогрев композиционного материала (и стекла, и металла). Поэтому можно ожидать такие последовательные процессы, как нагрев приповерхностного слоя стекла, его плавление и/или испарение (абляция) в интервале длительностей импульсов от наносекунд до микросекунд. Поскольку энергия в лазерном импульсе была заметно меньше величины, соответствующей порогу абляции для используемых НКСС (5 J/cm^2 для эксимерного лазера при 248 nm [30]), то в настоящем эксперименте предполагается отсутствие испарения композиционного материала.

Оптические свойства синтезированного в настоящей работе композиционного материала можно описать в рамках теории эффективной среды [1,4]. МН в нашем случае настолько малы (толщина скин-слоя для серебра в ультрафиолете составляет порядка нескольких десятков микрон [31]), что на длине волны используемого лазерного излучения частицы оказываются фактически прозрачными и не рассеивают свет [4]. При таком подходе композиционный материал считается гомогенным, что позволяет применить для него законы геометрической оптики, например, оценить оптическую глубину проникновения (α^{-1}) лазерного импульса в среду, где α — линейный коэффициент поглощения. На данной толщине НКСС происходит поглощение основной доли лазерного излучения, которое трансформируется в тепло матрицы. Значение α^{-1} для НКСС, по оценкам [20], составляет несколько микрон, что значительно перекрывает толщину имплантированного слоя ($\sim 60 \text{ nm}$) в образце Ag : НКСС. В общем случае разогрев материала при поглощении лазерного импульса определяется совместным действием источника тепла, его диффузионным перераспределением и потерями тепла на переизлучение и конвекцию.

Процесс нагрева матрицы вследствие импульсного лазерного облучения принято также характеризовать длиной тепловой диффузии [24], которая выражается как

$$l(\tau) = \sqrt{\frac{\xi \tau}{\rho C_p}}, \quad (1)$$

где ξ — коэффициент теплопроводности, ρ — плотность, C_p — теплоемкость и τ — длительность лазерного импульса. Поскольку концентрация серебра в образце Ag : НКСС относительно мала (фактор заполнения серебром менее 0.01 [32]), то термические параметры имплантированного слоя с приемлемой точностью определяются параметрами матрицы стекла [22]. Для рассматриваемого случая $\tau = 25 \text{ ns}$ величина $l(\tau)$ для НКСС составляет примерно 115 nm ($\xi = 0.011 \text{ W/cm} \cdot \text{K}$ [33], $\rho = 2.47 \text{ g/cm}^3$, $C_p = 0.84 \text{ J/g} \cdot \text{K}$ [34]). Таким образом, при наносекундных значениях длительности импульсно-го лазерного воздействия толщина поглощающего слоя НКСС заметно превышает длину тепловой диффузии ($l(\tau) < \alpha^{-1}$). Из этого можно заключить, что вклад тепловой диффузии в процесс разогрева Ag : НКСС во время действия лазерного импульса незначителен. К тому же величина α^{-1} полностью перекрывает толщину имплантированного слоя в НКСС.

Для оценки возрастания температуры мишени при воздействии на нее лазерного импульса можно воспользоваться соотношением, выведенным из общего решения теплового уравнения для полубесконечной среды, подвергнутой лазерному облучению с гауссовым распределением интенсивности в поперечном сечении светового пучка [35]:

$$T \approx \frac{F_{\text{laser}}(1 - R_{\text{surf}})}{l(\tau)\rho C_p} + T_0, \quad (2)$$

где F_{laser} — флюенс одиночного импульса, R_{surf} — оптическое отражение, T_0 — начальная температура мишени. Соотношение (2) выведено при следующих условиях: $l(\tau) < \alpha^{-1}$; поток тепла строго перпендикулярен облучаемой поверхности образца; большой диаметр лазерного пучка ($\sim 0.5 \text{ cm}$, как в настоящем эксперименте) [35]. Используя значение R_{surf} НКСС на длине волны 248 nm [36], можно оценить температуру поверхности стекла при поглощении одного импульса лазерного излучения, которая составила порядка 800° C . Она оказалась выше температуры плавления НКСС ($\sim 700^\circ \text{ C}$ [36]). Экспериментальным доказательством плавления НКСС служат наблюдения в оптическом микроскопе: поверхность стекла после лазерного воздействия слегка оплавляется и приобретает волнистую форму. Поэтому можно заключить, что трансформация в тепло энергии лазерного излучения происходит в относительно тонкой поверхностной области стекла, содержащей и имплантированный слой, что ведет к быстрому разогреву и плавлению в этой области.

Из полученных данных (рис. 2) следует, что в результате лазерного воздействия на композиционный метаматериал Ag : НКСС наносекундными импульсами

происходит уменьшение размеров МН. Как следует из публикаций, например [8–13], уменьшение размеров МН под воздействием мощного лазерного излучения может происходить в результате их разогрева и последующего плавления либо фотофрагментации. Однако механизм фотофрагментации МН, находящихся в прозрачной среде (стекло или раствор), экспериментально наблюдался лишь, когда длина волны лазерного излучения находилась вблизи ППР частиц, т. е. только при условии коллективного возбуждения электронов проводимости [8–13]. В настоящем эксперименте отстройка длины волны лазерного излучения от длины волны ППР наночастиц серебра была достаточно велика (более чем на 200 nm в коротковолновую область спектра), что существенно снижает сечение поглощения МН (в основном происходит межзонное поглощение, как в „объемном“ материале [4]) и соответственно эффективность фотоэмиссии электронов с МН приобретение частицами поверхностного заряда под действием лазерного излучения сокращается [37].

Уменьшение размеров МН может происходить и по другой причине, а именно в результате нагрева и плавления стеклянной матрицы. Кроме того, поскольку температура плавления МН существенно уменьшается по сравнению с „объемным“ металлом [5,38,39] и может быть даже ниже температуры плавления стекла, то при этом возможно также плавление МН. Так, в случае серебра температура плавления объемного материала уменьшается с 960 до $\sim 500^\circ\text{C}$ при уменьшении размеров частиц до менее 50 nm [40].

Ионно-синтезированные МН заметно меньше 50 nm [15–17]. Более того, в работе [41] высказано предположение, что в условиях разогретой матрицы точка плавления МН может быть еще ниже. Также, как известно, ионно-синтезированные МН, формирующиеся в объеме стекла, находятся под давлением окружающей матрицы [42], что дополнительно понижает температуру плавления МН [43]. Таким образом, все приведенные выше данные позволяют полагать, что при разогреве стеклянной матрицы до температуры $\sim 800^\circ\text{C}$ будет происходить также плавление МН. Поэтому при указанных параметрах лазерного излучения образуется жидкий расплав стекла с жидкими МН, которые за время существования расплава частично растворяются в стекле. После окончания лазерного импульса расплавленный слой быстро (за время $\sim 5\tau$) застывает. При этом скорость движения фронта „кристаллизации“ расплава может составить несколько метров в секунду. Благодаря этому в приповерхностной области стекла возникает высокая (сверх предела растворимости) концентрация атомов серебра.

Интересно отметить, что в целом плавление наночастиц в композиционном слое не является тривиальным. Здесь имеют место несколько последовательных этапов: миграция поверхностных атомов (поверхностное „преплавление“), структурные флуктуации (квазиплавление) и существование смешанных жидких поверхностных и

твердых внутри объемных фаз [44,45]. Поэтому плавление наночастиц происходит поэтапно во времени. Кроме того, как было уже отмечено, температура плавления МН зависит от их размера. Поэтому при лазерном отжиге наиболее мелкие частицы в имплантированном слое будут плавиться в первую очередь и могут полностью раствориться в окружающей матрице, тогда как крупные МН могут лишь уменьшиться в размере. Это означает, что при лазерном отжиге материалов с ионно-синтезированными МН разброс наночастиц по размерам в целом сохраняется. При этом распределение по размерам становится несколько уже и средний размер МН меньше, чем в исходном имплантированном образце.

4. Совместный лазерный и термический отжиг

Одна из задач, актуальных в прикладном отношении, связана с повышением однородности распределения по размерам МН, которые синтезируются методом ионной имплантации [6]. Как было показано выше, НКСС с ионно-синтезированными наночастицами серебра можно подвергнуть воздействию мощных импульсов лазера, результатом которого является уменьшение среднего размера МН. Однако при этом сохраняется неоднородность распределения частиц по размеру — как по глубине их залегания, так и по поверхности образца. При наносекундном отжиге образцов Ag : НКСС эксимерным лазером благодаря очень быстрому охлаждению расплавленного слоя образуется композиционный слой, представляющий собой метастабильный пересыщенный твердый раствор стекло–атомы металла (Ag) с включениями МН. Представляет интерес исследовать влияние термического отжига на такой метастабильный композиционный слой с точки зрения изменения функции распределения МН по размерам. Можно полагать, что термический отжиг такого композита способен привести к восстановлению наночастиц серебра с более узкой функцией распределения по размерам, по сравнению с имплантированным стеклом. Поэтому были проведены эксперименты по термическому отжигу образцов Ag : НКСС, которые предварительно подвергались лазерному отжигу.

Как было показано в работе [32], при низкоэнергетической имплантации в диэлектрики наиболее крупные МН формируются непосредственно у поверхности, а с увеличением глубины средний размер частиц монотонно уменьшается. При этом неоднородность распределения МН по размерам с глубиной приводит к неодинаковому отражению света для слоев, содержащих различные по размеру наночастицы, что проявляется в заметном расхождении между спектрами отражения, зарегистрированными со стороны имплантированной поверхности и со стороны стеклянной подложки [46].

Спектры оптического отражения имплантированного стекла Ag : НКСС, измеренные с обеих сторон образца, приведены на рис. 5, а. Отражение, зафиксированное

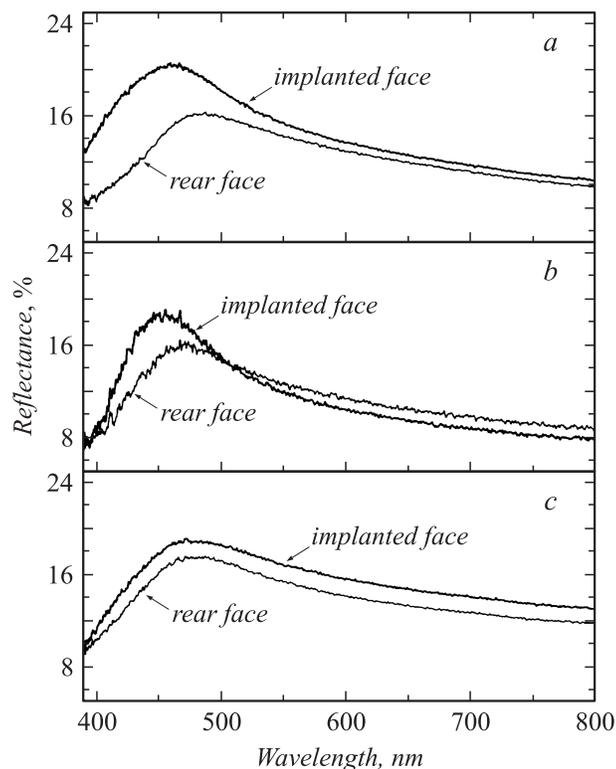


Рис. 5. Спектры оптического отражения образцов НКСС: *a* — после имплантации ионами серебра с энергией 60 keV и дозой $3 \cdot 10^{16}$ ion/cm²; *b* — после имплантации и лазерного отжига 5 импульсами с длительностью 25 ns с плотностью энергии 0.2 J/cm² (длина волны 248 nm); *c* — имплантированного образца и последовательно подвергнутого лазерной и термической обработке при 350° C в течение 1 h.

с имплантированной стороны образца, характеризуется широкой полосой с максимумом в области 460 nm, тогда как для обратной стороны максимум отражения находится в области значений длины волны 485 nm. Заметим, что в данном случае ионная имплантация была проведена при меньшей дозе ($3 \cdot 10^{16}$ ion/cm²), вследствие чего максимум ППР отражения в образце находится при более коротких волнах, чем на рис. 2.

Спектры оптического отражения имплантированных образцов после импульсной лазерной обработки представлены на рис. 5, *b*. Видно, что в результате лазерного воздействия происходит изменение обоих спектров отражения. Спектр, измеренный со стороны имплантированной поверхности, характеризуется более узкой полосой отражения по сравнению со спектром, измеренным от той же поверхности до лазерного отжига (рис. 5, *a*). Максимум отражения смещается в область коротких волн до 450 nm. Подобный сдвиг полосы отражения наблюдается и для спектра, регистрируемого со стороны подложки, при этом положение максимума оказывается около 475 nm. Однако несмотря на синфазное смещение полос в направлении УФ-области заметное спектральное различие между ними все же сохраняется, что свидетельствует о наличии неоднородного распределения

серебряных наночастиц по размерам с глубиной. Наблюдаемое смещение спектрального положения ППР максимумов в сторону коротких волн показывает в соответствии с оптическими свойствами малых металлических частиц, описываемых теорией Ми, что импульсная лазерная обработка имплантированных образцов стекла привела к уменьшению среднего размера серебряных металлических наночастиц до $\sim 5-10$ nm.

Оптические спектры отражения образцов, последовательно подвергнутых лазерному и термическому отжигу, представлены на рис. 5, *c*. Характерной особенностью оптических спектров, измеренных как со стороны имплантированной поверхности стекла, так и со стороны подложки, является практически полное их совпадение как по положению максимумов при 475 nm, так и по спектральному распределению в исследованной области спектра. Как было показано ранее [47], небольшое различие в значениях интенсивности полос может быть обусловлено толщиной стеклянной подложки и связанными с этим потерями света при регистрации отражения со стороны подложки. Наблюдаемое подобие спектров указывает на то, что в результате последовательной импульсной лазерной и термической обработки в приповерхностной области имплантированного стекла сформировался композиционный слой с равномерным распределением МН по глубине и при меньшем их разбросе по размерам. Толщина приповерхностного слоя, содержащего наночастицы серебра, после комбинированной (лазерной и термической) обработки была оценена из спектров ОРР и составила ~ 80 nm, что несколько превышает толщину имплантированного слоя.

Как отмечалось выше, сужение функции распределения МН по размерам при сохранении в слое фактора заполнения металлом должно приводить к увеличению коэффициента поглощения вблизи максимума ППР, что и наблюдается для исследуемого образца

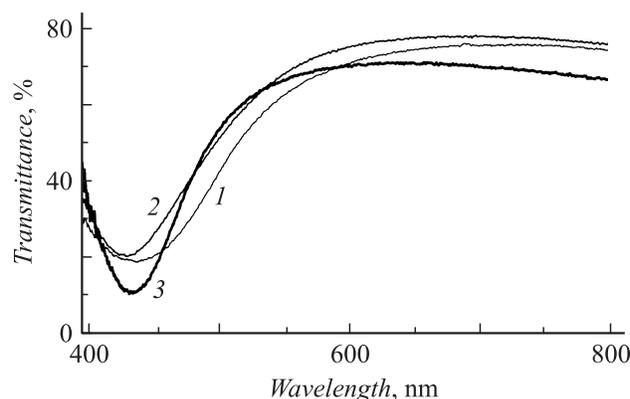


Рис. 6. Спектры оптического пропускания НКСС: *1* — имплантированного ионами серебра с энергией 60 keV и дозой $3 \cdot 10^{16}$ ion/cm²; *2* — после имплантации и лазерного отжига 5 импульсами с длительностью 25 ns с плотностью энергии 0.2 J/cm² (длина волны 248 nm); *3* — после имплантации и последовательно лазерного и термического отжига (350° C в течение 1 h).

Ag : НКСС (рис. 6). Из приведенных спектров оптического пропускания видно, что для имплантированного стекла интенсивность ППР поглощения заметно меньше, чем в аналогичном образце после последовательной лазерной и термической обработки. Из рис. 6 также видно, что минимум полосы пропускания композиционного стекла после комбинированной обработки лежит между более длинноволновым максимумом имплантированного стекла и более коротковолновым максимумом стекла после имплантации и лазерного воздействия. Согласно теории Ми, средний размер наночастиц Ag в стекле после окончательной термической обработки может составлять, по нашим оценкам, 5–10 nm.

Таким образом, в настоящей работе установлено, что лазерный отжиг синтезированных ионной имплантацией композитных слоев Ag : НКСС на длине волны, лежащей в области фундаментального поглощения стекла, приводит к формированию метастабильного пересыщенного твердого раствора стекло–металл с МН. Функция распределения МН при этом практически остается такой же широкой, что и у исходного материала. Последующий термический отжиг ведет к заметному сужению функции распределения МН по размерам, что имеет принципиальное значение в плане использования на практике ионно-лучевой технологии синтеза композиционных слоев и самих материалов в опто- и наноэлектронике.

Данная работа была поддержана ОФН РАН „Новые материалы и структуры“ и РФФИ (№ 04-02-97505-р).

А.Л. Степанов выражает признательность Немецкому научному фонду им. Александра Гумбольдта и Австрийскому научному фонду по программе им. Лизы Майтнер за финансовую поддержку.

Список литературы

- [1] *Sarychev A., Shalaev V.* Electrodynamics of metamaterials. NY: World Sci. Publ., 2007. 247 p.
- [2] *Haglund R.F., jr.* Handbook of optical properties. Vol. II. Optics of small particles, interfaces and surfaces / Ed. by R.E. Hummel and P. Wissmann. NY: CRC Press, 1998. P. 191–222.
- [3] Nanoparticles: From theory to application / Ed. by G. Sshmid. Berlin: Wiley-VCH, 2004.
- [4] *Kreibig U., Vollmer M.* Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer, 1995. 234 p.
- [5] *Mei Q.S., Lu K.* Prog. Mater. Sci. 2007. Vol. 52. P. 1175–1262.
- [6] *Stepanov A.L., Hole D.E.* / Resent research development in applied physics. Kuala, India: Transworld Research Network, 2002. P. 1–26.
- [7] *Карпов С.В., Попов А.К., Раутиан С.Г., Сафонов В.П., Слабко В.В., Шалаев В.М., Штокман М.И.* // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. С. 528–531.
- [8] *Takami A., Yamada H., Nakano K., Koda S.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1996. Vol. 35. P. L781–L783.
- [9] *Воронов В.В., Казакевич П.В., Симакин А.В., Шафеев Г.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 80. С. 811–813.
- [10] *Карпов С.В., Слабко В.В.* Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2003. 265 с.
- [11] *Martin J., Kiesow A., Heilmann A., Wannemacher R.* // Appl. Opt. 2001. Vol. 40. P. 5726–5730.
- [12] *Akella A., Honda T., Liu A., Hesselink L.* // Opt. Lett. 1997. Vol. 22. P. 967–969.
- [13] *Gonella F., Mattei G., Mazzoldi P., Cattaruzza E., Arnold G.W., Battaglin G., Calvelli P., Polloni R., Bertoncetto R., Haglund R.F., jr.* // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 69. P. 3101–3103.
- [14] *Wood R.A., Townsend P.D., Skelland N.D., Hole D.E., Barton J., Afonso C.N.* // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 79. P. 5754–5757.
- [15] *Stepanov A.L., Hole D.E., Bukharaev A.A., Townsend P.D.* // Appl. Surf. Sci. 1998. Vol. 136. P. 298–305.
- [16] *Степанов А.Л., Хайбуллин И.Б., Таунсенд П., Холл Д., Бухараев А.А.* Пат. РФ № 2156490.2000.
- [17] *Stepanov A.L.* // Metal-Polymer nanocomposites / Ed. by L. Nikolais and G. Garotenuto. Danvers: John Wiley & Sons Publ., 2004.
- [18] *Mie G.* // Ann. Phys. 1908. Vol. 25. P. 377–445.
- [19] *Osborne D.H., jr., Haglund R.F., jr., Gonella F., Garrido F.* // Appl. Phys. B. 1998. Vol. 66. P. 517–521.
- [20] *Townsend P.D., Olivares J.* // Appl. Surf. Sci. 1997. Vol. 109/110. P. 275–282.
- [21] *Park S.Y., Isobe T., Senna M.* // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 73. P. 2688–2689.
- [22] *Crespo-Sosa A., Schaaf P., Reyes-Esqueda J.A., Seman-Harutian J.A., Oliver A.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. Vol. 40. P. 1890–1895.
- [23] *Tsang W.M., Adikaari A.A.D.T., Stolojan V., Silva S.R.P.* // J. Vac. Sci. Technol. B 2008. Vol. 26. P. 860–866.
- [24] *Baüerle D.* Laser processing and chemistry. Berlin: Springer, 1996. 375 p.
- [25] *Govorov A.O., Richardson H.H.* // Nanotoday. 2007. Vol. 2. P. 30–38.
- [26] *Bigot J.-Y., Merle J.-C., Cregut O., Daunois A.* // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 75. P. 4702–4706.
- [27] *Bigot J.-Y., Halté V., Cregut O., Daunois A.* // Chem. Phys. 2000. Vol. 251. P. 181–203.
- [28] *Roberti T.W., Smith B.A., Zhang J.Z.* // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 102. P. 3860–3866.
- [29] *Ahmadi T.S., Logunov S.L., El-Sayed M.A.* // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 100. P. 8053–8056.
- [30] *Buerhop C., Blumenthal B., Weissmann R., Lutz N., Biermann S.* // Appl. Surf. Sci. 1990. Vol. 46. P. 430–434.
- [31] *Блейкмор Дж.* Физика твердого тела. М.: Мир, 1988. 608 с.
- [32] *Nistor L.C., van Landuyt J., Barton J.D., Hole D.E., Skelland N.D., Townsend P.D.* // J. Non-Cryst. Solids. 1993. Vol. 162. P. 217–224.
- [33] *Lide D.R.* Handbook of Chemistry and Physics. London: CRC Press, 1994. 320 p.
- [34] *Kaye G.W.C., Laby T.H.* Tables of Physical and Chemical Constants. London: Longman, 1973. 189 p.
- [35] *Grigoropolus C.P.* Laser Ablation and Desorption: Experimental Methods in Physical Science / Ed. by J.C. Miller, R.F. Haglund. San Diego: Academic Press, 1998.
- [36] *Izumitani T.S.* Optical glass. NY: American Institute of Physics, 1986. 170 p.

- [37] *Kamat P.V., Flumiani M., Harland G.V.* // J. Phys. Chem. B. 1998. Vol. 102. P. 3123–3128.
- [38] *Peters K.F., Chung Y.-W., Cohen J.* // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 71. P. 2391–2393.
- [39] *Jiang Q., Zhang S., Zhao M.* // Mater. Chem. Phys. 2003. Vol. 82. P. 225–227.
- [40] *Castro T., Reifemberger R., Choi E., Andres R.P.* // Phys. Rev. B. 1990. Vol. 42. P. 8548–8557.
- [41] *Yeshchenko O.A., Dmitruk I.M., Alexeenko A.A., Dmytruk A.M.* // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 75. P. 085434-1-10.
- [42] *Dubiel M., Hofmeister H., Tan G.L., Schicke K.-D., Wendler E.* // Eur. Phys. J. D. 2003. Vol. 24. P. 361–364.
- [43] *Rösner H., Wide G.* // Scripta Mater. 2006. Vol. 55. P. 119–122.
- [44] *Marks L.D.* // Rep. Prog. Phys. 1994. Vol. 57. P. 603–649.
- [45] *Ercolessi F., Andreoni W., Tosatti E.* // Phys. Rev. Lett. 1991. Vol. 66. P. 911–914.
- [46] *Stepanov A.L., Hole D.E., Townsend P.D.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2000. Vol. 161. P. 913–916.
- [47] *Степанов А.Л., Холл Д., Попков В.Н.* // Письма в ЖТФ. 2001. Вып. 27. С. 57–63.