

УДК 535.32/58

ИМПЛАНТАЦИЯ В КВАРЦЕВОЕ СТЕКЛО ПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР, ОБРАЗОВАННЫХ ЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

© 2009 г. Л. А. Агеев, К. С. Белошенко, Е. Д. Маковецкий, В. К. Милославский

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, 61077 Харьков, Украина

E-mail: Leonid.A.Ageev@univer.kharkov.ua

Поступила в редакцию 23.04.2009 г.

Исследованы образцы кварцевого стекла с тонкой фоточувствительной пленкой AgCl–Ag, приготовленной последовательными испарениями AgCl ($h_{\text{AgCl}} \approx 35$ нм) и Ag ($h_{\text{Ag}} \approx 8$ нм) в вакууме. Под действием p -поляризованного лазерного пучка ($\lambda = 532$ нм, $P = 25$ мВт), при угле падения $\varphi = 20^\circ$ в пленке получена периодическая структура с периодом $d = 375$ нм, образованная частицами Ag. После удаления AgCl в фиксаже структура остается на поверхности стекла. Последующее облучение пучком CO₂-лазера ($\lambda = 10.6$ мкм, $P \approx 20$ Вт) привело к имплантации структуры в стекло с сохранением ее периода d и частичным сохранением связанного с ней дихроизма. Имплантация подтверждена высокой механической и химической стойкостью внедренной структуры. Обсужден возможный механизм имплантации, учитывающий термоэлектронную эмиссию, ионный перенос массы Ag, наличие свободных полостей в кварцевом стекле и дефектов в его структурной сетке.

PACS: 78.20.Ci

ВВЕДЕНИЕ

Окрашивание диэлектриков мельчайшими металлическими частицами известно давно. Однако интерес к этой проблеме сохраняется в связи с развитием оптики наноразмерных структур и нелинейной оптики [1, 2]. Обзор работ, опубликованных примерно до 1995 г. и посвященных оптике металлических кластеров, содержится в монографии [2]. В ней, в частности, отмечается, что внедрение кластеров в оптическое кварцевое стекло (КС) представляет собой непростую задачу. В [2] указан только один метод – совместное вакуумное напыление металла и кварца [3]. Однако в более поздних работах удалось реализовать метод ионной имплантации и золь-гель-технология для внедрения Ag в КС [4, 5]. Известна также методика химического внедрения частиц в специально приготовленный мезопористый кварц [6].

Помимо проблемы имплантации, представляют интерес работы, посвященные модификации имплантированных металлических наночастиц в диэлектриках под действием лазерного излучения [7]. В работе [8] исследовано действие пучка от Ag⁺-лазера на допированное ионами Ag⁺ силикатное стекло. Показано, что при этом на поверхности стекла образуются цепочки из частиц Ag и связанный с ними слабый дихроизм. В работе [9] методом магнетронного напыления на стеклянные подложки приготовлены пленки SiO₂, содержащие Ag. Наноструктурирование Ag в пленке, приводившее к появлению плазменной полосы поглощения, достигалось отжигом образца или путем комбинирования отжига и лазерного облу-

чения (гармоники неодимового лазера) – при действии p -поляризованного пучка с $\lambda = 532$ нм обнаружено формирование периодического поверхностного рельефа с периодом $\approx \lambda$.

Наряду с отмеченными работами лишь недавно реализована термостимулированная имплантация изотропного коллоидного Ag в оптическое КС путем облучения тонкой островковой пленки Ag на поверхности стекла непрерывным пучком CO₂-лазера ($\lambda = 10.6$ мкм, $P \approx 30$ Вт) [10, 11]. В настоящей работе продолжены подобные исследования и показана возможность внедрения в КС анизотропных (периодических) серебряных структур, фотоиндуцированных в фоточувствительной пленке AgCl–Ag на поверхности кварца.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

В эксперименте использовались пластины КС марки КУ толщиной примерно 1.5–2 мкм. На поверхность пластины в вакууме термическим способом напылялась пленка AgCl толщиной $h \approx 35$ нм и затем на нее наносилась островковая пленка Ag толщиной меньше 10 нм. Пленка AgCl–Ag обладает фоточувствительностью к действию излучения видимого диапазона спектра. При облучении непрерывным линейно поляризованным лазерным пучком в ней можно индуцировать периодические структуры (ПС), связанные с волноводными свойствами пленки [12–14].

Формирование ПС происходит под действием одного лазерного пучка. В эксперименте приготовленный образец облучался непрерывным p -

поляризованным пучком ($\lambda = 532$ нм, $P \approx 25$ мВт) при угле падения $\varphi = 20^\circ$. От λ и φ зависит период d ПС.

Исследования проводились на облученных участках пленки с площадью примерно 10 мм². Этот размер определяется сечением используемого лазерного пучка. Время экспозиции для формирования ПС зависит от интенсивности (Вт/см²) действующего пучка и при указанной выше мощности составляло ~ 10 мин. При этом ПС развивались до стадии насыщения.

Периодические структуры, полученные в пленке AgCl–Ag, фиксировались путем растворения AgCl в фиксаже (раствор гипосульфита) [13]. После фиксирования, промывки водой и высушивания образца ПС, образованная серебром, остается на подложке. Затем участки с ПС облучались непрерывным пучком от CO₂-лазера ($\lambda = 10.6$ мкм). При мощности пучка $P \approx 20$ Вт и времени экспозиции порядка 1 мин облучаемый участок нагревался так, что возникало практически белое свечение пленки серебра, и в этот момент облучение прекращали. После облучения серебро с поверхности кварца удалялось путем стирания влажной и затем сухой мягкой чистой тканью. При этом в месте облучения остается пятно с желтой окраской в проходящем белом свете, что является признаком имплантации серебра в приповерхностный слой КС. Указанная окраска характерна для коллоидных частиц Ag. Проникновение серебра в кварц подтверждается высокой прочностью облученного участка не только к простирке тканью, но и к более грубым механическим воздействиям (например, к царапанию швейной иглой). Также высока химическая стойкость этого участка – сколь угодно длительное действие насыщенных паров йода не приводит к превращению Ag в прозрачное соединение AgI, тогда как серебро, находящееся на поверхности подложки, полностью иодируется. Однако если подействовать на образец 50%-ным раствором серной кислоты, то имплантированное серебро почти полностью удаляется – могут оставаться лишь мелкие участки, устойчивые к такому воздействию. На таких участках сохраняется дифракция света, характерная для ПС, образованной частицами Ag. Там, где серебро растворилось, наблюдается более слабая дифракция, связанная с периодической деформацией кварца, которая сохраняет “память” о ПС после удаления Ag. Заметим, что в отличие от рассматриваемого случая имплантации ПС имплантированный в КС мелкодисперсный изотропный коллоид Ag является устойчивым и к действию кислоты [10, 11].

Исследования периодов и строения ПС выполнялись дифрактометрическим и микроскопическим методами. Дифракционные измерения выполнялись путем наблюдения дифракции ла-

зерного пучка ($\lambda = 532$ нм) от ПС в отражении по автоколлимационной схеме [13]. Структура поверхности кварца изучалась с помощью атомного силового микроскопа (AFM). Применялся также просвечивающий электронный микроскоп (ТЕМ) для исследования ПС на поверхности вспомогательных образцов, приготовленных на обычном стекле (типа К-8).

На всех стадиях, начиная от приготовления пленки AgCl–Ag и включая имплантацию ПС в КС, выполнялись измерения спектров оптической плотности в поляризованном свете с помощью приспособленного для таких измерений спектрофотометра СФ-26.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Известно [12, 13], что ПС в пленках AgCl–Ag образуются за счет переноса серебра в минимумы интерференции. Интерференция возникает при взаимодействии падающего пучка с рассеянной в пленке волноводной TE₀-модой. При указанной выше толщине пленки AgCl и при развитии ПС до насыщения эффективный показатель преломления моды равен показателю преломления кварцевой подложки $n_c = 1.46$. Период d ПС при действии p -поляризованного пучка подчиняется формуле

$$d = \lambda / \sqrt{n_c^2 - \sin^2 \varphi}. \quad (1)$$

При $\lambda = 532$ нм и $\varphi = 20^\circ$ из (1) получаем $d = 375$ нм. Указанные условия выбраны в связи с тем, что ПС, формируемые p -поляризованным пучком, наиболее близки к совершенным дифракционным решеткам [12, 13].

После индуцирования ПС и фиксирующей обработки образца выполнялись измерения периода d . При измерениях лазерный пучок проходил через экран с отверстием и падал на ПС под таким углом, при котором дифрагированный пучок порядка -1 дифракции в отражении попадал на экран (рис. 1а). Общий вид пучка на экране указывает на несовершенство ПС по сравнению с идеальной дифракционной решеткой. Максимальная яркость сосредоточена в малой области 4 пересечения двух симметричных, сравнительно слабых дугообразных полос. Однако площадь области 4 максимальной яркости не сильно отличается от площади сечения измерительного лазерного пучка 3, падающего на ПС. Такая концентрация яркости указывает на довольно высокую линейность и параллельность штрихов, образующих ПС. В то же время наличие полос в картине дифракции свидетельствует о существовании отклонений от строгой линейности и параллельности. Период ПС определялся путем измерения угла автоколлимации φ_0 , при котором точка макси-

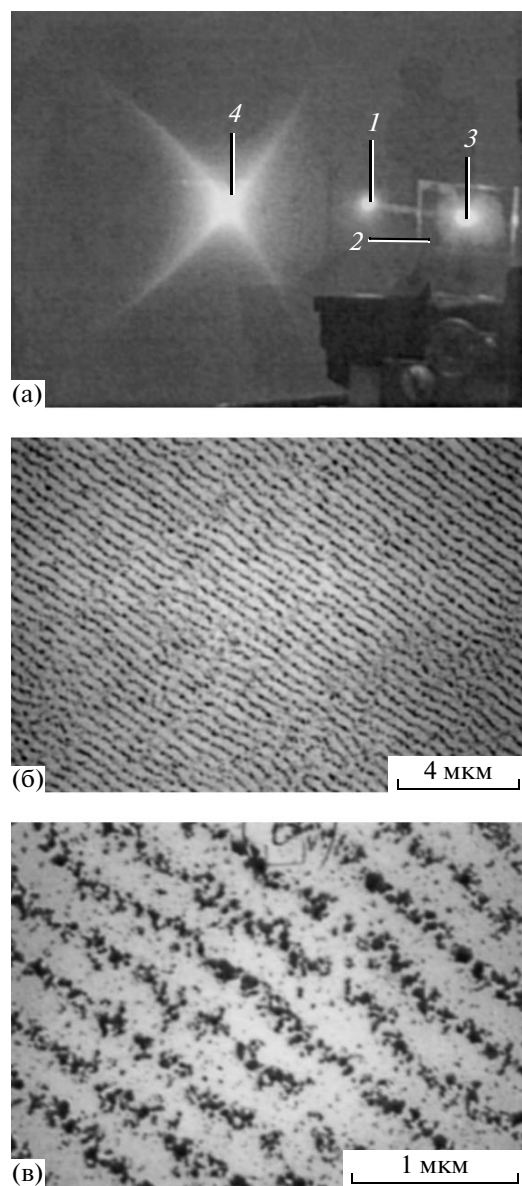


Рис. 1. Дифракция от ПС и ТЕМ-изображения ПС (ПС получены на стекле К-8: а) 1 – отверстие в экране для прохождения лазерного пучка к образцу (лазер за экраном), 2 – образец на гониометре, 3 – участок с ПС на образце, освещенный лазерным пучком, 4 – изображение на экране пучка дифракции порядка -1 в отражении от ПС (угол падения лазерного пучка на ПС $\varphi = 35^\circ$); б, в) – ТЕМ-изображения ПС с периодом $d = 371$ нм.

мальной яркости в картине дифракции совпадает с падающим навстречу лазерным пучком 1. При этом

$$d = \lambda / 2 \sin \varphi_a. \quad (2)$$

Измерения d дали совпадение с расчетным значением d по (1) в ошибкой, не превышающей ± 0.5 нм.

Строение ПС исследовано с помощью ТЕМ на вспомогательном образце: стекле К-8 ($n_c = 1.52$) с такой же пленкой AgCl–Ag, как и на кварце. Для получения примерно того же периода, что и на кварце, облучение проводилось при угле падения лазерного пучка $\varphi = 30^\circ$. Расчет по (1) и измерения после фиксирования дали $d = 371$ нм. Препарат для ТЕМ был приготовлен путем напыления на фиксированный образец тонкой угольной пленки, последующим отделением пленки вместе с ПС от подложки с помощью желатина, растворением желатина на поверхности подогретой воды и вылавливанием угольной пленки с ПС на предметную сетку ТЕМ. Общий вид ПС на площади примерно 200 мкм^2 показан на рис. 1б. Поскольку развитие ПС происходит за счет возбуждения в пленке AgCl–Ag волноводной моды ТЕ-типа, то направление штрихов совпадает с направлением поляризации E_0 индуцирующего лазерного пучка [12, 13]. Более детально строение штрихов показано на рис. 1в. Видно, что штрихи ПС состоят из скоплений и отдельных частиц Ag преимущественно сферической формы, средний размер которых составляет ~ 10 нм. Между штрихами находится довольно много мельчайших частиц с размерами < 10 нм. Рисунок 1б показывает общий вид ПС и ее несовершенство, как дифракционной решетки – хорошо видны отклонения штрихов от линейности и нарушения их параллельности. Эти несовершенства определяют вид картины дифракции на рис. 1а.

Как указано выше, имплантация ПС в приповерхностный слой КС происходит под действием пучка от CO_2 -лазера. После имплантации проведены исследования поверхности кварца с помощью АФМ. Результаты показаны на рис. 2а, 2б. Исследования на площадке $10 \times 10 \text{ мкм}$ (рис. 2а) показывают наличие периодического рельефа поверхности с тем же периодом $d = 375$ нм, который имела ПС на поверхности кварца до имплантации. Точное значение d найдено по дифракции от участка с внедренной в кварц ПС, при этом вид картины дифракции практически такой же, как и на рис. 1а. На фотографиях (рис. 2а, 2б) светлые области соответствуют выступам, темные – впадинам на поверхности кварца. Средняя высота рельефа по порядку величины составляет примерно 10 нм. Важно подчеркнуть, что все детали рельефа соответствуют деформированной поверхности кварца, тогда как частицы серебра находятся под этой поверхностью и не видны непосредственно в изображении, создаваемом АФМ.

На рис. 2б показан участок, полученный при сканировании площади $3 \times 3 \text{ мкм}$. Видно, что поверхность содержит образования, похожие на “вулканы”. В центре этих образований находятся “кратеры”, глубина которых (по данным АФМ) может достигать 40 нм. Стенки “вулканов” высту-

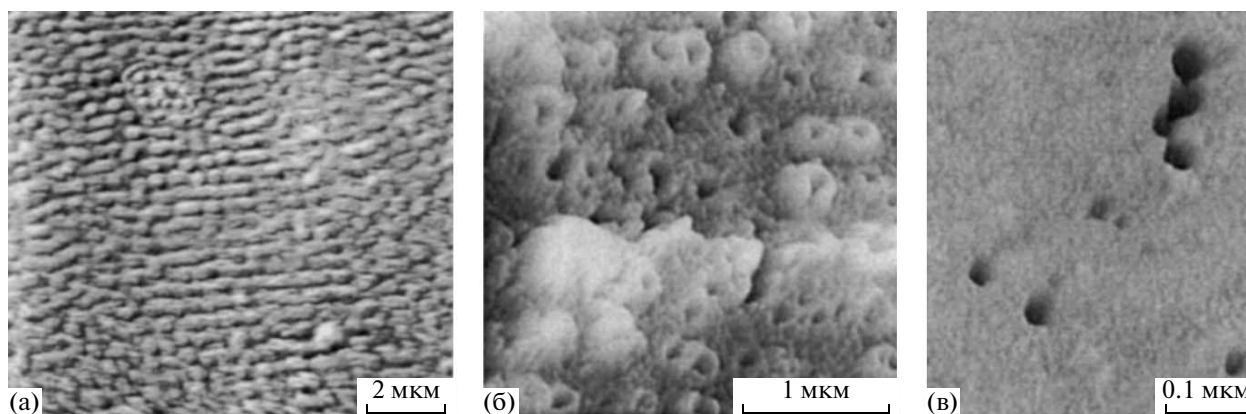


Рис. 2. AFM-изображения поверхности кварцевого стекла: а, б – участки с имплантированной ПС ($d = 375$ нм), изображения получены при сканировании площадей 100 и 9 $\mu\text{м}^2$ соответственно; в – чистая поверхность стекла, изображение получено при сканировании площади 1 $\mu\text{м}^2$.

пают над поверхностью на величину ~ 10 нм. Следует считать, что эти “вулканические” образования являются местами, где произошло внедрение частиц серебра в приповерхностный слой кварца.

На рис. 2в показан фрагмент AFM-изображения чистой поверхности кварца, полученный на малой площадке 1×1 $\mu\text{м}$. Специально выбран участок, на котором видны дефекты поверхности в виде круглых ямок диаметром в несколько десятков нанометров. Глубина их по данным AFM составляет примерно 40 нм. Края ямок не выступают над поверхностью. Сама поверхность имеет рельеф, средняя высота которого ~ 1 нм. Вопрос о плотности таких дефектов не исследовался, но встречаются они довольно редко. Можно предположить, что ямки могут образовываться в результате скопления естественных пустот, присущих кварцевому стеклу [16].

На рис. 3 показаны спектры оптической плотности ($D = \ln(T^{-1})$, T – коэффициент пропускания). Кривая 1 (рис. 3а) соответствует не облученной лазерным пучком пленке $\text{AgCl}-\text{Ag}$ сразу после ее приготовления. Наличие максимума в районе $\lambda \approx 470-480$ нм и монотонное уменьшение $D(\lambda)$ с ростом λ указывают на то, что напыленная на поверхность AgCl пленка Ag имеет строение, промежуточное между мозаичным и коллоидным. О наличии мелких сферических гранул, образующих двумерный коллоид на поверхности AgCl , свидетельствует максимум D , связанный с плазменным резонансом в гранулах.

Известно, что облучение пленки $\text{AgCl}-\text{Ag}$ красным светом приводит к образованию коллоидных частиц, распределенных в объеме поликристаллической пленки AgCl , и максимум полосы плазменного резонанса при этом попадает в интервал $500-550$ нм, а в районе длины волны облучения образуется спектральный провал [12, 13]. Линейно поляризованный зеленый ($\lambda = 532$ нм)

лазерный пучок, с помощью которого формировалась ПС, также приводит к образованию коллоида, но одновременно “выжигает” в коллоидной полосе поглощения поляризованный спектральный провал в районе своей длины волны, которая близка к длине волны максимума коллоидной полосы в композитной системе $\text{AgCl}-\text{Ag}$. Спектры оптической плотности, измеренные в поляризованном свете, показаны кривыми 2 и 3 (рис. 3а). Кривая 2 соответствует ориентации поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{E}_0$, где \mathbf{E} – направление поляризации измерительного пучка, \mathbf{E}_0 – индуцирующего ПС лазерного пучка. Спектр 3 измерен при $\mathbf{E} \perp \mathbf{E}_0$. Минимум в спектре 2 соответствует поляризованному провалу в поглощении в районе длины волны действующего лазерного пучка. Провал имеет двойственную природу – в начале облучения он развивается за счет “выжигания дыры” в неоднородно уширенной полосе коллоидного поглощения, после достижения пороговой экспозиции зарождения ПС (≈ 10 Дж см^{-2}) он усиливается из-за переноса серебра в минимумы интерференции по мере развития ПС [13]. Сильное различие спектров 2 и 3 соответствует фотоиндуцированному линейному дихроизму (эффект Вейгерта, давно известный в фотографии [15]). Максимальный дихроизм достигает величины $\Delta D = D_{\perp} - D_{\parallel} \approx 0.5$.

Спектры 1 ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{E}_0$) и 2 ($\mathbf{E} \perp \mathbf{E}_0$) на рис. 3б измерены после фиксирования образца. Строение ПС, образованной серебром и остающейся на поверхности кварцевой подложки после фиксирования, примерно соответствует строению, показанному на рис. 1б, 1в. Причины измерения спектров 1, 2 (рис. 3б) по сравнению со спектрами 2, 3 (рис. 3а) связаны со следующими обстоятельствами. При фиксировании в процессе растворения AgCl в фиксаже частично вымывается серебро, находившееся в объеме пленки AgCl , что приво-

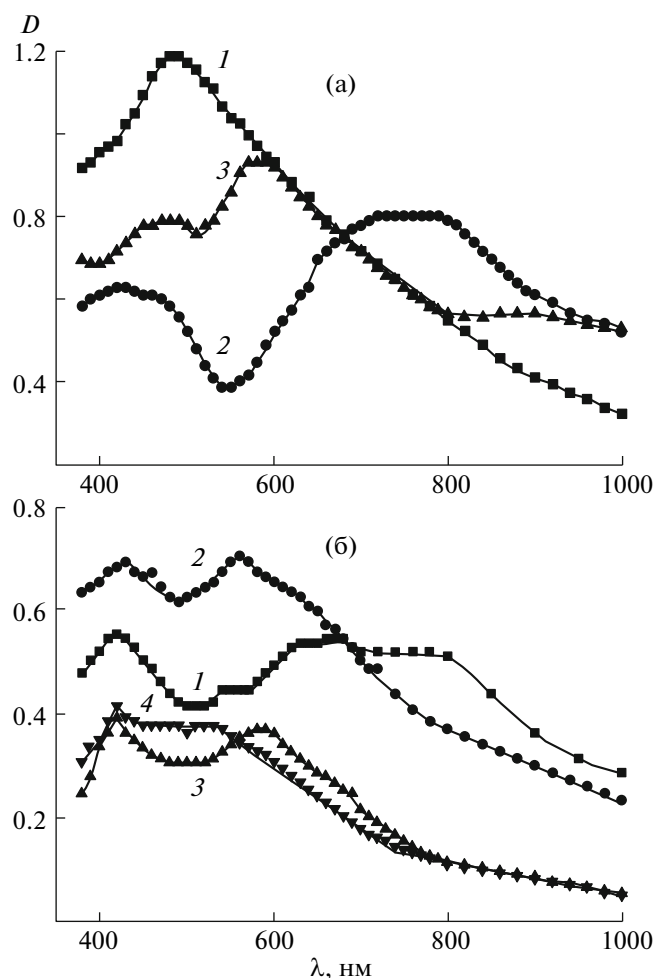


Рис. 3. Спектры оптической плотности: а: 1 – спектр исходного образца КС с пленкой AgCl–Ag на поверхности, 2, 3 – после облучения лазерным пучком ($\lambda = 532$ нм) с направлением поляризации \mathbf{E}_0 , измерения в поляризованном свете (\mathbf{E}) при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{E}_0$ (2) и $\mathbf{E} \perp \mathbf{E}_0$ (3). б: 1, 2 – после фиксирования, измерения при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{E}_0$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{E}_0$ соответственно, 3, 4 – после имплантации, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{E}_0$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{E}_0$ соответственно.

дит к уменьшению оптической плотности и дихроизма. Сдвиги экстремумов в спектрах в коротковолновую сторону, главным образом, связаны с уменьшением диэлектрической постоянной среды, окружающей частицы Ag.

Наконец, спектры 3 ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{E}_0$) и 4 ($\mathbf{E} \perp \mathbf{E}_0$) (рис. 3б) измерены после термостимулированной имплантации ПС в кварц под действием пучка CO_2 -лазера. Строение поверхности кварца после имплантации показано на рис. 2а, 2б. Из сравнения спектров 1, 2 и 3, 4 видно, что имплантация приводит к уменьшению оптической плотности, размытию экстремумов в спектрах и уменьшению дихроизма. Здесь следует отметить, что имплантация происходит при температуре $T \sim 1000$ – 1300°C , которая выше температуры плавления серебра (960.8°C). Поэтому термостимулирован-

ная трансформация строения пленки Ag и связанное с этим размытие спектров, казалось бы, должны иметь место. Скорее следует удивляться тому, что сохраняются основные особенности в спектрах 3, 4 по сравнению со спектрами 1, 2, и тому, что сохраняется периодичность в имплантированной структуре (рис. 2а).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Структурными элементами КС являются кремний-кислородные тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (рис. 4а) [16–18]. Структурная сетка КС образована тетраэдрами, соединенными друг с другом вершинами через атомы кислорода. Пространственный каркас КС отличается от геометрически правильной решетки кристаллического кварца отсутствием дальнего порядка в расположении и ориентации тетраэдров (рис. 4б). Основные искажения в структуре КС связаны с вариацией угла α связи Si–O–Si между соседними тетраэдрами и различием в положениях атомов кислорода на показанных на рис. 4а окружностях. В связи с соединением соседних тетраэдров через атомы кислорода в структуре КС существуют полости, ограниченные в пространстве мостиковыми атомами кислорода. На рис. 4б в плоской проекции показаны разные по размеру полости, ограниченные кольцами от 4 до 8 тетраэдров. Благодаря наличию свободных полостей КС обладает наиболее высокой газопроницаемостью по сравнению с другими силикатными стеклами.

Полости в КС определяют его более низкую плотность ρ_c и показатель преломления n_c по сравнению с кристаллическим кварцем (ρ_k, n_k) [19]: $\rho_c = 2.202$ г/см³, $\rho_k = 2.646$ г/см³, $n_c = 1.461$, $n_k = 1.551$ (n взяты для $\lambda = 0.53$ мкм, n_k дано как среднее значение для обыкновенной и необыкновенной волн). Возможность термостимулированного внедрения частиц Ag под действием пучка CO_2 -лазера, по-видимому, следует связывать с полостями и с наличием в КС других структурных дефектов [16].

В случае имплантации изотропного коллоида Ag в КС была использована модель среды с эффективной диэлектрической проницаемостью ε_{ef} и ее анализ на основе формулы Максвелла–Гарнета (МГ) [10, 11]. Такая модель должна быть пригодна и для описания чистого КС. В предположении, что полости в КС имеют $\varepsilon = 1$, формула МГ запишется так:

$$\frac{\varepsilon_{\text{ef}} - \varepsilon_k}{\varepsilon_{\text{ef}} + 2\varepsilon_k} = q \frac{1 - \varepsilon_k}{1 + 2\varepsilon_k}, \quad (3)$$

ε_{ef} должна совпадать с n_c^2 , q – фактор заполнения КС полостями,

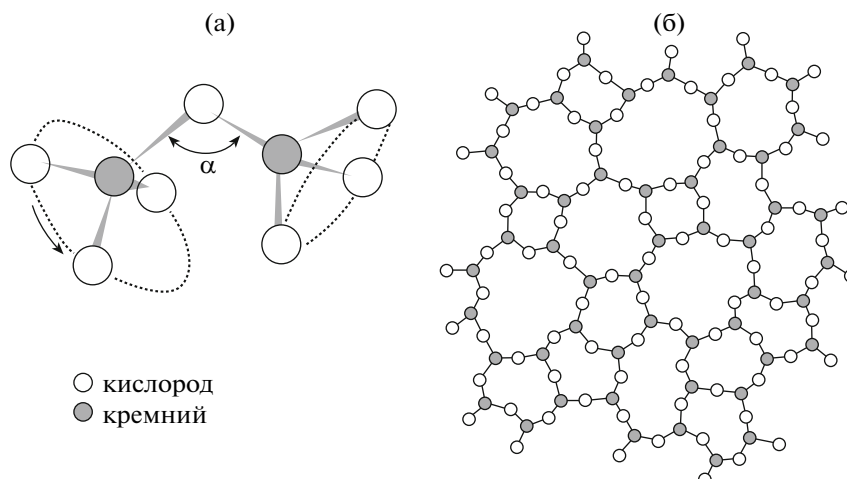


Рис. 4. Структурные элементы и структурная сетка КС: а – два кремний-кислородных тетраэдра, б – проекция на плоскость непрерывной беспорядочной сетчатой структуры КС.

$$q = NV, \quad (4)$$

N – концентрация полостей, V – объем полости. Считая, что различие плотностей кристаллического кварца и стекла определяется наличием полостей в КС, можно найти величину q , используя соотношение

$$\rho_c/\rho_k = 1 - q.$$

Приведенные выше значения ρ дают $q = 0.168$. Теперь из (3) можно вычислить показатель преломления КС

$$\varepsilon_{\text{ef}} = n_c^2 = \frac{\varepsilon_k[1 + 2\varepsilon_k - 2q(\varepsilon_k - 1)]}{1 + 2\varepsilon_k + q(\varepsilon_k - 1)}. \quad (5)$$

Вычисления по (5) дают $n_c = 1.457 \approx 1.46$, что с точностью до двух знаков после запятой совпадает с табличным значением n_c . Этот результат указывает на справедливость применения модели МГ для сравнительного описания кристаллического кварца и КС.

В [10, 11] высказано предположение о том, что имплантация частиц Ag связана с термодиффузией электронов и ионов Ag^+ в КС. Ловушками электронов служат границы полостей в КС. Ионы Ag^+ затем рекомбинируют с электронами, и внутри полости образуются атомы Ag, которые в свою очередь являются ловушками для электронов. В итоге происходят заполнение полостей атомами Ag и образование в полостях металлических гранул. Оценки [10, 11] показали, что средний радиус гранул составляет примерно 3 нм. Будем считать, что полости в КС являются сферами. В соответствии с (4) величина q определяется либо объемом полостей V с радиусом a , либо их концентрацией N . При большом V (т.е. при $a \sim \lambda$) должно наблюдаться светорассеяние. Однако КС не рассеивает даже в УФ области спектра. Поэтому должно выполняться неравенство $a \ll \lambda$. Будем

считать, что при имплантации радиус гранул Ag совпадает с радиусом полостей, т.е. $a \approx 3$ нм. Тогда средний объем полости $V = 4\pi a^3/3 \approx 10^{-19} \text{ см}^3$. При $q = 0.168$ из (4) находим концентрацию полостей $N = 1.68 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Далее, предполагая некоторую самоорганизацию в структуре КС, можно найти среднее расстояние S между центрами соседних сферических полостей: $S = N^{-1/3} \approx 1.2 \times 10^{-6} \text{ см} = 12 \text{ нм}$. Отсюда следует, что соседние полости разделены промежутками примерно в 6 нм.

Сделанная оценка размеров полостей должна соответствовать реальной структуре КС. В [16] приведены данные о возможных размерах полостей, которые получены из исследований растворимости в КС различных газов. По этим данным размеры (диаметры) находятся в пределах ≈ 0.2 – 1.0 нм, что почти на порядок величины меньше по сравнению с нашей оценкой. Полости формируются пространственными кольцами из тетраэдров SiO_4 . Разброс в размерах определяется числом тетраэдров, образующих кольцо (рис. 4б). Методы компьютерного моделирования структуры КС предсказывают существование больших полостей, образованных 7- и 8-членными кольцами. Доля таких полостей составляет примерно 28%. В [16] отмечаются также работы по изучению диффузии молекул O_2 через пленку SiO_2 , растущую на кремнии. Авторами этих работ высказано предположение о наличии дефектов в виде каналообразных полостей, образованных крупными (7- и 8-членными) кольцами и ориентированными перпендикулярно границам пленки. Предполагается, что каналообразные полости характерны и для массивного КС.

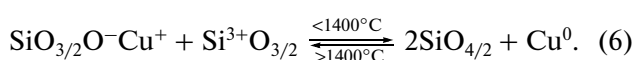
Редкие и глубокие ямки, обнаруженные на чистой поверхности КС (рис. 2в), могли бы соответствовать только что упомянутым каналообраз-

ным полостям, если бы не слишком большой диаметр ямок ($\approx 50\text{--}80$ нм). Поэтому обсуждать вопрос о происхождении и их роли в механизме имплантации серебра в КС пока что не представляется возможным.

Несоответствие нашей оценки размеров полостей литературным данным заставляет предположить, что при имплантации серебра возможна диффузионная коагуляция полостей, приводящая к их существенному укрупнению. Диффузию может стимулировать различие локальных температур поверхности в местах, где находятся расплавленные частицы Ag, и в промежутках между ними — если считать, что частицы Ag являются кристаллическими, то при их плавлении температура поддерживается постоянной, близкой к температуре плавления Ag. В то же время в промежутках между частицами температура может быть существенно выше. Градиент температуры может способствовать диффузии пустот в приповерхностном слое КС и их коагуляции в местах расположения частиц Ag. Расширение пустот способствует образованию в них частиц Ag с радиусами в несколько нанометров.

Следует также отметить, что имплантация приводит к деформации поверхности КС с образованием поверхностного рельефа как в случае имплантации изотропного коллоида [10, 11], так и в рассматриваемом здесь случае внедрения периодической серебряной структуры (рис. 2а, 2б). Этот факт указывает на существенную деформацию структурной сетки КС вблизи поверхности в результате внедрения частиц Ag. Эта деформация, по-видимому, сопровождается разрывом кислородных мостиков между тетраэдрами, что приводит к увеличению размеров пустот и к увеличению концентрации дефектов в самой структурной сетке КС.

В области температур отжига и размягчения КС ($1000\text{--}1300^\circ\text{C}$), при которых происходит имплантация, наиболее вероятными дефектами структурной сетки являются не насыщенные кислородом структурные группы типа $\text{Si}^{3+}\text{O}_{3/2}$, $\text{Si}^{2+}\text{O}_{2/2}$ и т.п. С такими дефектами связывают окрашивание коллоидной медью КС, синтезированного в восстановительных условиях и подвергнутого последующей термообработке [16]. При этом медь в виде примеси может содержаться в самом КС или попадать в него из нагревательных элементов и арматуры печи, в которой производится термообработка. Реакция окрашивания записывается в виде



Реакция обратима — при нагревании КС до $T \approx 1800^\circ\text{C}$ и быстром охлаждении стекло обесцвечивается из-за сдвига реакции (6) влево.

По-видимому, сходный химический процесс имеет место и для ионов Ag^+ . Следует также учесть, что имплантация происходит в тонкий (~ 100 нм [10, 11]) приповерхностный слой кварца. Поверхность может иметь грубые дефекты, что подтверждается наличием крупных ямок на чистой поверхности КС (рис. 2в). О реакции типа (6) косвенно свидетельствует образование кратеров в выступающих элементах поверхности (рис. 2б). Их образование может быть связано с тем, что расплавленное серебро хорошо растворяет кислород, который затем интенсивно выделяется при быстром затвердевании серебра [20]. В эксперименте образец после имплантации быстро выводился из-под пучка CO_2 -лазера и остывал на воздухе до $T \approx 100^\circ\text{C}$ за время порядка минуты. Таким образом, кроме заполнения пустот частицами Ag за счет термодиффузии электронов и ионов Ag^+ , следует также учитывать возможность протекания реакций типа (6), связанных с дефектами структурной сетки стекла и приводящих к образованию нейтральных атомов Ag.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод термостимулированной имплантации металлических частиц в КС с помощью пучка CO_2 -лазера имеет преимущества по сравнению с потенциальной возможностью имплантации путем нагревания образца в печи. Во-первых, при коэффициенте поглощения КС $\alpha \approx 400 \text{ см}^{-1}$ для $\lambda = 10.6$ мкм и мощности пучка $P \approx 20\text{--}20$ Вт легко и быстро достигается температура $>1000^\circ\text{C}$ в слое КС толщиной $\sim \alpha^{-1}$. Максимальная температура создается в области действия пучка, а не по всему объему образца. Градиенты температуры направлены как в глубину КС, так и в радиальных направлениях от оси пучка. Нагревание происходит в гораздо более чистой атмосфере, так как отсутствуют примеси, выделяемые нагревательными элементами и арматурой печи.

Обязательным условием для имплантации пленки Ag являются ее малая толщина (<10 нм) и островковое строение. В настоящей работе показано, что использование композитной фоточувствительной пленки $\text{AgCl}\text{--Ag}$ позволяет внедрить в кварц периодическую структуру, образованную малыми частицами серебра. Такие структуры подобны дифракционным решеткам с $d < \lambda$ и могут использоваться для ввода в кварц направляемых мод. Они могут также представлять интерес для исследований нелинейных оптических эффектов и комбинационного рассеяния света монослоями адсорбированных органических молекул.

Другие методы имплантации, отмеченные во введении, более сложны в реализации и не позволяют имплантировать в КС структуры с заранее заданным распределением частиц серебра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ганев Р.А., Ряснянский А.И., Степанов А.Л., Кодиров М.К., Усманов Т. // Опт. и спектр. 2003. Т. 95. № 6. С. 1034.
2. Kreibig U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1995. 529 p.
3. Hovel H., Fritz S., Hilder A., Kreibig U., Vollmer M. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 18178.
4. Antonello M., Arnold G.W., Battaglin G., Bertocello R., Cattaruzza E., Colombo P., Mattei G., Mazzoldi P., Trivillin F. // J. Mater. Chem. 1998. V. 8. P. 457.
5. Armelao L., Bertocello R., Cattaruzza E., Gialanella S., Gross S., Mattei G., Mazzoldi P., Tondello E. // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. P. 2401.
6. Cai W., Hofmeister H., Rainer T., Chen W. // J. Nanoparticle Res. 2001. V. 3. P. 443.
7. Stepanov A.L. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2003. V. 4. P. 123.
8. Nahal A., Khalesifard H.R.M., Mostafavi-Amjad J. // Appl. Phys. B. 2004. V. 79. P. 513.
9. Sendova M., Sendova-Vassileva M., Pivin J.C., Hofmeister H., Coffey K., Warren A. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2006. V. 6. № 3. P. 748.
10. Агеев Л.А., Милославский В.К., Маковецкий Е.Д. // Опт. и спектр. 2007. Т. 102. № 3. С. 489.
11. Ageev L.A., Miloslavsky V.K., Makovetsky E.D., Beloshenko K.S., Stronsky A.V. // Functional Materials. 2007. V. 14. № 1. P. 24.
12. Ageev L.A., Miloslavsky V.K. // Opt. Engin. 1995. V. 34. № 4. P. 960.
13. Агеев Л.А., Милославский В.К., Эльаишаб Х.И., Блоха В.Б. Учебные эксперименты и демонстрации по оптике. Учебное пособие. Харьков: ХНУ, 2000. 262 с.
14. Милославский В.К. Нелинейная оптика. Учебное пособие. Харьков: ХНУ, 2008. 312 с.
15. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972. 400 с.
16. Лeko В.К., Мазурин О.В. Свойства кварцевого стекла. Л.: Наука, 1985. 166 с.
17. Adalbert Feltz. Amorphe und Glasartige Anorganische Festkörper. Berlin: Akademie-Verlag, 1983. Перевод: Фельф А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 560 с.
18. Теория, технология и оборудование диффузионной сварки / Под ред. Бачина В.А. М.: Машиностроение, 1991. 352 с.
19. Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.И., Петров И.П. Оптические материалы для инфракрасной техники. М.: Наука, 1965. 336 с.
20. Свойства элементов. Справочник / Под ред. Дрица М.Е. М.: Metallurgia, 1985. 672 с.