

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

На правах рукописи

ЖУРИХИНА Валентина Владимировна

ОПТИЧЕСКИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И СТРУКТУРЫ
НА ОСНОВЕ ИОНООБМЕННЫХ СТЕКОЛ

Специальность 01.04.04 – физическая электроника

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант д.ф.-м.н., профессор А.А. Липовский

Санкт-Петербург – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ИОННЫЙ ОБМЕН В СТЕКЛАХ	23
1.1. Моделирование процесса ионного обмена в стекле	24
1.1.1. <i>Уравнение двухкомпонентного ионного обмена в стекле</i>	25
1.1.2. <i>Уравнение трехкомпонентного ионного обмена в стекле</i>	27
1.1.3. <i>Примеры расчетов ионообменных профилей концентрации в стекле. Влияние нелинейности диффузии и электрического поля</i>	29
1.2. Экспериментальное исследование процесса ионного обмена в стеклах	32
1.2.1. <i>Подготовка образцов и методы исследования</i>	32
1.2.2. <i>Исследование изменения показателя преломления стеклянной матрицы при ионном обмене</i>	36
1.2.3. <i>Исследование зависимости коэффициента диффузии от концентрации</i>	39
1.2.4. <i>Исследование влияния состава стекла на характеристики ионообменного процесса</i>	42
1.3. Формирование ионообменных дифракционных структур в стекле	45
1.4. Выводы к Главе 1	53
ГЛАВА 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОНООБМЕННОГО ФОРМИРОВАНИЯ СТЕКЛОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ	56
2.1. Формирование металлических наночастиц в стекле при восстановлении металлов водородом	57
2.1.1. <i>Постановка задачи и построение физической модели</i>	58
2.1.2. <i>Граничные и начальные условия</i>	63
2.1.3. <i>Параметры, использованные для моделирования</i>	64
2.1.4. <i>Результаты моделирования</i>	65
2.1.5. <i>Влияние параметров ионного обмена на формирование наночастиц</i>	68
2.1.6. <i>Сравнение с экспериментом</i>	71
2.2. Формирование металлических наночастиц методом ионного обмена на основе стекол, содержащих восстановитель	73
2.2.1. <i>Постановка задачи и построение физической модели</i>	73
2.2.2. <i>Граничные и начальные условия</i>	75
2.2.3. <i>Параметры, использованные для моделирования</i>	76
2.2.4. <i>Результаты моделирования</i>	76
2.2.5. <i>Влияние параметров модели</i>	79
2.2.6. <i>Сравнение модели с экспериментом</i>	81

2.3. Выводы к Главе 2	83
ГЛАВА 3. ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТЕКЛОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ.....	85
3.1. Методика синтеза.....	87
3.2. Методика эксперимента.....	87
3.3. СМНК с серебряными наночастицами.....	89
3.4. СМНК с медными наночастицами.....	101
3.5. Наноккомпозиты с частицами двух металлов.....	105
3.6. Выводы к Главе 3.....	111
ГЛАВА 4. ЛИНЕЙНЫЕ И НЕЛИНЕЙНЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ.....	114
4.1. Диэлектрическая функция композитных сред. Теория эффективной среды.....	116
4.1.1. Границы диэлектрической проницаемости композитных сред.....	117
4.1.2. Приближение эффективной среды.....	121
4.1.2.1. Приближение эффективной среды Гарнетта.....	123
4.1.2.2. Приближение эффективной среды Бруггемана.....	125
4.1.2.3. Приближение эффективной среды Шенга.....	126
4.2. Частотная зависимость диэлектрических свойств СМНК. Спектры оптического поглощения.....	128
4.2.1. Линейная диэлектрическая проницаемость металла в модели ангармонических осцилляторов.....	129
4.2.2. Параметры модели.....	131
4.2.3. Зависимость линейной диэлектрической проницаемости металлических включений от их радиуса.....	133
4.2.4. Моделирование спектров оптического поглощения с использованием подхода эффективной среды.....	135
4.3. Построение модели оптической нелинейности стеклометаллических наноккомпозитов.....	138
4.3.1. Нелинейная восприимчивость металла.....	140
4.3.2. Оценка параметра нелинейности.....	144
4.3.3. Нелинейная восприимчивость композита.....	144
4.4. Исследование нелинейных оптических характеристик СМНК на основе серебра и меди.....	146
4.4.1. Нелинейная восприимчивость металлов.....	146
4.4.2. Фактор усиления локального поля.....	147
4.4.3. Нелинейная восприимчивость композита.....	151
4.5. Верификация построенной модели нелинейных свойств СМНК.....	153

4.6. Выводы к Главе 4	154
ГЛАВА 5. ПЛАЗМОН-ПОЛЯРИТОНЫ В СТЕКЛОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТАХ.....	156
5.1. ППП на границе двух сред: основные характеристики.....	157
5.2. ППП в СМНК без потерь.....	160
5.2.1. <i>СМНК с малым содержанием металла.....</i>	160
5.2.2. <i>СМНК с высоким содержанием металла.....</i>	163
5.2.3. <i>Дисперсия ППП в Друде-композитах.....</i>	166
5.2.4. <i>Области существования ППП в СМНК.....</i>	167
5.3. ППП в СМНК на основе благородных металлов.....	171
5.3.1. <i>СМНК на основе серебра, золота и меди.....</i>	171
5.3.2. <i>Дисперсия ППП в серебряном СМНК.....</i>	172
5.3.3. <i>Характеристики ППП в серебряном СМНК.....</i>	174
5.3.4. <i>Области существования ППП в серебряном СМНК. Влияние матрицы.....</i>	175
5.3.5. <i>ППП в СМНК на основе золота и меди.....</i>	178
5.4. Возбуждение ППП на границе композита.....	180
5.5. Выводы к Главе 5	183
ГЛАВА 6. ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНООСТРОВКОВЫХ ПЛЕНОК ПРИ ОТЖИГЕ ИОНООБМЕННОГО СТЕКЛА В ВОДОРОДЕ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ.....	185
6.1. Моделирование формирования наностровковых пленок.....	186
6.1.1. <i>Построение физической модели и формулировка уравнений.....</i>	186
6.1.2. <i>Результаты моделирования: образование и рост островковой пленки...</i>	189
6.2. Экспериментальные исследования наностровковых пленок.....	191
6.2.1. <i>Формирование наностровковых пленок на поверхности силикатного стекла.....</i>	191
6.2.2. <i>Формирование наностровковых пленок на поверхности фосфатного стекла.....</i>	196
6.3. Плазмонный резонанс в наностровковых пленках.....	197
6.3.1. <i>Металлическая полусфера на подложке.....</i>	198
6.3.1.1. <i>Аналитическая модель.....</i>	198
6.3.1.2. <i>Результаты вычислений.....</i>	201
6.3.2. <i>Металлическая полусфера с диэлектрическим покрытием.....</i>	205
6.3.2.1. <i>Аналитическая модель.....</i>	205
6.3.2.2. <i>Результаты вычислений.....</i>	208
6.4. Применение наностровковых пленок в рамановской спектроскопии.....	214

6.5. Выводы к Главе 6	217
ГЛАВА 7. ОПТИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ СМНК И ПОЛЯРИЗОВАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ СТЕКОЛ.....	219
7.1. Новые методики формирования оптических структур: поляризация ионообменных стекол и просветление СМНК.....	221
7.1.1. <i>Поляризация ионообменных стекол.....</i>	221
7.1.2. <i>Электро-полевое просветление СМНК.....</i>	225
7.2. Оптические волноводы на основе ионообменных стекол.....	228
7.3. Дифракционные решетки.....	235
7.3.1. <i>Дифракционные решетки на основе поляризованных ионообменных стекол.....</i>	235
7.3.2. <i>Решетки из наностровковых пленок.....</i>	243
7.3.3. <i>Дифракционные решетки на основе просветления СМНК.....</i>	244
7.4. Выводы к Главе 7	247
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	248
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	254
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	255

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

В последние десятилетия наблюдается повышенный интерес к исследованиям, направленным на изучение и практическое применение ионообменных технологий для создания оптических материалов и структур фотоники. Сюда относится большая группа работ по формированию элементов градиентной оптики на основе стекол [1], по исследованию и разработке методик ионного обмена, осуществляемого в стеклах с применением маскирующих покрытий и направленного на создание оптических волноводов [2], и ряд других, связанных с ионным обменом в сегнетоэлектрических кристаллах [3] и полимерных структурах [4].

Существенно, что приложения, связанные с использованием в оптике стекол, успешно конкурируют с теми, где используются кристаллические материалы – в первую очередь, в классической объемной, интегральной и волоконной оптике, глобально уступая только полупроводникам. Тем не менее, потенциал столь мощного технологического метода, как ионный обмен, для изготовления оптических элементов на основе стекол еще не полностью реализован. В большой степени это определяется отсутствием установленных связей между свойствами стекол и характеристиками изготавливаемых на их основе оптических структур, в частности, дифракционных решеток, для формирования которых ионный обмен до настоящего времени практически не применяется. Также крайне ограничено применение ионообменных технологий для получения новых оптических материалов и для придания принципиально новых свойств существующим. Это относится и к применению ионообменных технологий для получения на основе стекол наноструктурированных сред, к которым относятся нанокompозиты (стекла, содержащие кристаллические или аморфные наночастицы полупроводника, диэлектрика или металла), нанопористые среды, nanoостровковые пленки и др.

Бурный рост исследований в области оптических наноматериалов и нанокompозитов, возросший в последнюю декаду, обусловлен их существенно новыми уникальными свойствами, представляющими фундаментальный интерес и одновременно позволяющими обеспечить улучшение характеристик изготавливаемых на их основе приборных структур: более высокую эффективность генерации света [5], повышение чувствительности солнечных элементов [6] и различного рода датчиков [7], возрастание оптической нелинейности [8], Керровского электрооптического эффекта [9] и др. В

случае композитов, содержащих наночастицы металла – стеклометаллических нанокompозитов (СМНК) – и nanoостровковых металлических пленок, этот интерес обусловлен еще и перспективностью их использования в плазмонике, в частности, в связи с недавно продемонстрированным, но не описанным теоретически распространением поверхностных плазмон поляритонов в нанокompозитных средах [10, 11] и широким применением nanoостровковых пленок металлов в усиленной поверхностью Рамановской спектроскопии [7].

Несмотря на то, что первые нанокompозиты на основе стекол были получены с помощью ионного обмена с последующей термообработкой в водороде достаточно давно [12], до выполнения настоящей работы отсутствовали адекватные физические модели, систематически описывающие процессы ионообменного формирования и модификации новых материалов, а также их свойства – линейные и нелинейные оптические, плазмонные и др. Исключение здесь составляет резонанс поверхностных плазмонов, рассчитанный для свободных или помещенных в однородный диэлектрик наночастиц различных форм и конфигураций [13]. Однако, при этом до сих пор не был рассмотрен представляющий практический интерес случай широко распространенных полусферических наночастиц металла, размещенных на диэлектрических подложках (nanoостровковые пленки, в том числе покрытые тонким слоем диэлектрика для защиты от внешних воздействий).

Отсутствие физического описания рассматриваемых материалов и процессов и адекватных задачам фотоники методик их формирования и модификации существенно ограничивают применение и создание приборных оптических структур на их основе. Например, низкая механическая прочность, склонность к окислению (за исключением золота) и сульфидизации, а также слабая адгезия nanoостровков металла на поверхности подложек существенно лимитируют возможность структурирования nanoостровковых пленок металлов.

Анализ публикаций последних лет указывает на отсутствие общего подхода к описанию и разработке наноматериалов с металлическими частицами на основе ионообменных стекол и оптических структур на их основе. Для решения этой проблемы требуется проведение комплексных исследований, включающих моделирование, численные расчеты и экспериментальное исследование процессов получения таких наноматериалов, их свойств и характеристик, а также элементов и структур, изготавливаемых с использованием этих материалов. Ранее подобные исследования не проводились, в результате этого широкий круг вопросов оставался открытым. Таким

образом, создание **нового научного направления**, включающего в себя разработку физических моделей процессов ионообменного формирования стеклометаллических нанокompозитов и nanoостровковых пленок металлов, исследование и моделирование свойств таких нанокompозитов, необходимое для корректной оценки возможностей их применения и характеристик структур на их основе, и методы модификации, которые могут быть использованы для изготовления оптических структур на основе СМНК, является **актуальной и перспективной научной проблемой**.

Разработка на основе экспериментальных данных адекватных физических и численных моделей соответствующих процессов формирования, материалов и структур фотоники была основным приоритетом данной работы, определяющим ее цель.

Цель работы

Целью настоящей работы является проведение комплекса исследований, направленных на физическое моделирование и исследование процессов формирования, характеристик и свойств стеклометаллических нанокompозитов, nanoостровковых пленок и структур для оптики на основе ионообменных стекол, т.е. создание нового перспективного направления в физике и оптике композитных наноматериалов.

Для достижения поставленной цели решались задачи моделирования и верификации моделей, позволяющих решить ключевые проблемы разработки и формирования на основе ионообменных стекол новых оптических материалов и структур с заданными параметрами, задачи изготовления и экспериментального исследования разрабатываемых материалов и структур на их основе.

Основные задачи работы

- Построение физических моделей, описывающих формирование стеклометаллических нанокompозитов и nanoостровковых пленок на основе ионообменных стекол при восстановлении введенных в стекло ионов металлов и основные характеристики получаемых наноструктурированных сред: концентрационные профили наночастиц и их распределение по размерам. Выявление связи между этими характеристиками и условиями ионообменной обработки стекол. Численное моделирование процессов и характеристик наноматериалов. Экспериментальная верификация разработанных моделей и рассчитанных характеристик наноматериалов.

- Физическое моделирование существенных для использования в оптике и плазмонике свойств материалов с металлическими наночастицами, формируемых на

основе ионообменных стекол: комплексной диэлектрической функции и нелинейной оптической восприимчивости. Установление связи между характеристиками наноматериалов и их линейными и нелинейными оптическими свойствами, включая положение резонанса поверхностных плазмонов в nanoостровках, в том числе защищенных, т.е. с покрывающими слоями. Численное моделирование диэлектрических и оптических свойств наноматериалов. Экспериментальная верификация разработанных моделей и рассчитанных свойств наноматериалов.

- Анализ плазмон-поляритонных свойств наноматериалов с металлическими частицами: установление связи между составом и объемной долей металлических наночастиц и областью существования и дисперсионными характеристиками поверхностных плазмон-поляритонов, распространяющихся в рассматриваемых материалах; определение влияния характеристик стеклянной матрицы наноматериала на дисперсию и область существования поверхностных плазмон-поляритонов; оценка области локализации поверхностных плазмон-поляритонов; построение численной модели. Выработка рекомендаций по выбору металла, из которого состоят наночастицы, и матрицы стекла, в которое они внедрены.

- Разработка оптических структур на основе ионообменных стекол и изготовленных на их базе наноматериалов – стеклометаллических нанокомпозитов и nanoостровковых металлических пленок. Разработка методик изготовления, включая неразрушающую методику структурирования nanoостровковых пленок, и моделирование/исследование структур для фотоники, включая дифракционные решетки на основе стекол и нанокомпозитов, каналные оптические волноводы, изготавливаемые без использования масок, и структуры на основе nanoостровковых пленок: подложки для усиленного поверхностью Рамановского рассеяния, одномерные и двумерные решетки.

Методы исследования

Методика получения и исследования нанокомпозитов включала в себя синтез наночастиц и их диагностику с помощью электронно-зондового микроанализатора Camebax-Microbeam (Cameca, Франция), ВИМС-микрзонда CAMECA IMS7f (Cameca, Франция) и спектрофотометра Specord 50 (Analytik Jena AG, Германия), также в исследованиях применялась электронная микроскопия. При выполнении работы частично использовалось оборудование Центра коллективного пользования «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях» (<http://ckp.rinno.ru/>). Численное моделирование процессов формирования нанокомпозитов и nanoостровковых

пленок, а также их диэлектрических свойств проводилось на языке программирования C++, а также с использованием пакетов прикладных программ MATLAB и COMSOL.

Научная новизна работы

1. Разработана общая модель формирования стеклометаллических нанокompозитов и nanoостровковых пленок при отжиге в водороде стекол, содержащих восстанавливаемые ионы металла. Впервые выполнено комплексное исследование и получена детальная информация о профилях концентрации всех элементов, участвующих в процессах формирования и поляризации стеклометаллических нанокompозитов.

2. Впервые предложено описание процесса обнаруженного в экспериментах формирования квазипериодических слоев наночастиц металла при фазовом распаде твердого раствора нейтрального металла в стекле.

3. Впервые с помощью ионного обмена сформированы стеклометаллические нанокompозиты, содержащие одновременно наночастицы двух металлов, серебра и меди.

4. Впервые построена модель оптической нелинейности стеклометаллического нанокompозита, рассчитана спектральная карта оптической нелинейности и выполнены измерения оптической нелинейности в зависимости от длин волн излучения накачки и зондирующего излучения.

5. Впервые построена модель, описывающая плазмон-поляритонные свойства металл-диэлектрических нанокompозитов и выполнены расчеты дисперсионных характеристик и областей существования поверхностных плазмон поляритонов в нанокompозитах на основе серебра, золота и меди.

6. Впервые продемонстрировано применение обратной диффузии нейтральных атомов металла из ионообменного стекла для изготовления подложек для усиленного поверхностью Рамановского рассеяния.

7. Впервые рассчитано влияние концентрационной зависимости коэффициента диффузии на характеристики ионообменных дифракционных решеток и оценены предельно достижимые характеристики таких структур.

8. Впервые построена модель не использующего ионный обмен через маску процесса формирования канальных оптических волноводов с помощью поляризации легированных ионообменных стекол и выполнены численные расчеты.

9. Впервые с помощью термо-электрополевой печати изготовлены субмикронные дифракционные решетки на основе стеклометаллических нанокompозитов.

10. Предложена и реализована новая не повреждающая островковую пленку методика, позволяющая изготавливать одномерные и двумерные структуры, в том числе дифракционные решетки, на основе островковых пленок за счет формирования nanoостровков металла за счет обратной диффузии атомов металла из стекла, предварительно поляризованного с помощью структурированного электрода.

11. Впервые разработана и верифицирована модель, описывающая распределение электрического потенциала и поля вблизи полусферической металлической наночастицы, находящейся на диэлектрической подложке и покрытой тонким слоем другого диэлектрика при падении на нее световой волны, и определено влияние характеристик системы на спектральное положение резонанса поверхностных плазмонов.

Положения, выносимые на защиту

1. При формировании нанокомпозита посредством восстановления в водороде содержащихся в стекле ионов металла реализуется два не переходящих друг в друга сценария: 1) концентрация металлических наночастиц монотонно падает с глубиной; 2) образуются слои наночастиц.

2. Промежуточный отжиг в водороде между ионными обменами стекла в расплавах, содержащих ионы меди и ионы серебра, позволяет получить нанокомпозит, содержащий одновременно наночастицы серебра у поверхности и квазислои наночастиц меди в глубине.

3. Обратная диффузия серебра из стекла на поверхность при термообработке в водороде серебросодержащего стекла позволяет сформировать пленку, состоящую из полусферических nanoостровков, в которой наблюдается усиление рамановского рассеяния.

4. Оптическая нелинейность третьего порядка стекломаталлического нанокомпозита на основе меди при уходе от длины волны резонанса поверхностных плазмонов падает быстрее в зависимости от длины волны зондирующего пучка, чем в зависимости от длины волны накачки.

5. Нанокомпозиты на основе серебра могут поддерживать распространение поверхностных плазмон поляритонов при концентрациях наночастиц существенно меньших, чем нанокомпозиты на основе меди и золота. С уменьшением размеров наночастиц минимально необходимая для распространения поверхностных плазмон поляритонов концентрация наночастиц увеличивается. При высоких концентрациях

серебряных наночастиц спектральная область существования поверхностных плазмон поляритонов может разделяться на две.

6. Использование структурированного анодного электрода для поляризации ионообменных стекол позволяет получать одномодовые канальные волноводные структуры, а при последующей термообработке в водороде - выращивать на поверхности стекла воспроизводящие геометрию электрода структуры из островковой пленки.

7. Распределение электрического поля и положение резонанса поверхностных плазмонов в полусферических наночастицах металла, находящихся на поверхности диэлектрической подложки и покрытых тонким слоем другого диэлектрика, определяются аналитически решением уравнения Лапласа при введении зеркальных отражений полусферы и покрывающего слоя.

Практическая значимость

Практическая значимость работы определяется применимостью построенных теоретических моделей, разработанных материалов, результатов выполненных расчетов и проведенных экспериментальных исследований для разработки технологии изготовления оптических структур. Предложенные расчетные и экспериментальные методики применимы для создания элементов интегральной оптики, плазмонных волноводов, планарных дифракционных структур, фазовых масок, подложек для усиленного поверхностью Рамановского рассеяния и других оптических элементов.

Разработанная общая модель процесса фазового распада пересыщенного твердого раствора металла в стекле в процессе восстановления металла диффундирующим в стекло водородом с учетом процессов нуклеации и роста наночастиц и полученные экспериментальные данные позволяют проводить адекватное моделирование и выбор режимов формирования нанокompозитов и nanoостровковых пленок на поверхности стекол. Разработанная методика формирования nanoостровковых пленок с помощью обратной диффузии дает возможность многократного использования подложек для измерений усиленного поверхностью Рамановского рассеяния.

Разработанная физическая модель, позволяющая рассчитывать линейные и нелинейные характеристики стеклометаллических нанокompозитов в зависимости от их параметров, обеспечивает обратную связь с процессом изготовления нанокompозитов, необходимую для создания структур с заранее заданными характеристиками.

Предложенные методики электрополевого и ионообменного формирования структур, в частности, nanoостровковых, в сочетании с демонстрацией целого ряда

элементов, которые могут послужить прототипами устройств фотоники, показывают применимость разработанных материалов и подходов.

Таким образом, в настоящей работе развиты теоретические модели процессов формирования нанокompозитов и nanoостровковых пленок на основе стеклообразных материалов, обнаружены и объяснены новые закономерности и разработаны новые методы и структуры, позволяющие решить целый комплекс ключевых проблем создания новых оптических материалов и элементов.

Личный вклад автора

Вклад автора в выбор направления исследований, постановку задач, планирование и проведение эксперимента был определяющим. Все вошедшие оригинальные результаты получены либо самим автором, либо при его непосредственном участии.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались на международных, всероссийских и региональных конференциях, в том числе: Glass-metal nanocomposites: Materials, fabrication and applications, EMRS Fall Meeting (Warsaw, Poland, 2014); 1st International School and Conference Saint-Petersburg OPEN (St.-Petersburg, Russia, 2014); International conference Nanomeeting-2013 (Minsk, Belarus, 2013); Российской молодежной конференции по физике и астрономии «Физика. СПб» (С.-Петербург, 2013); International Scientific and Technical Conference Nanotechnologies of Functional Materials (Saint Petersburg, Russia, 2012); International Conference «Nanomaterials: Applications & Properties» (Alushta, Ukraine, 2012); Международной Балтийской Школе по Физике Твердого тела и Магнетизму (Светлогорск, Россия, 2012); 5th Finnish-Russian Photonics and Laser Symposium - PALS 2011 (St.-Petersburg, Russia, 2011); Sixteenth Annual International Conference on Composites/Nano Engineering (ICCE-16) (Kunming, China, 2008); Политехническом симпозиуме «Молодые ученые – промышленности Северо-Западного региона» (Санкт-Петербург, 2007); 11th International Venturing Seminar RUSSIAN TECHNOLOGIES FOR INDUSTRY, Nanotechnologies in Electronics, Energetic, Ecology and medicine (St.Petersburg, Russia, 2007); SPIE European Symposium on Optics and Optoelectronics (Prague, Czech Republic, 2007); 4th international Workshop DIFTRANS-07 (Sofiyivka (Uman), Ukraine, 2007); Diffusion Fundamentals II, Basic Principles of Theory, Experiment and Application (L'Aquila, Italy, 2007); International Congress on Glass 2007 (Strasbourg, France, 2007); IXth Seminar on diffusion and thermodynamics of materials (Brno,

Czech Republic, 2006); International Conference on Nanoscience and Technology (Basel, Switzerland, 2006); International Education and Science Cooperation (Saint Petersburg, Russia, 2006); 1st International Symposium on Innovations in Advanced Materials for Optics and Electronics (La Rochelle, France, 2006); International Symposium on Glass in connection with the Annual Meeting of the International Commission on Glass (ISG/ICG' 2005) (Shanghai, China, 2005).

Публикации

Материалы диссертации опубликованы в 51 работе [14 – 64], в том числе в 30 статьях в реферируемых отечественных и зарубежных изданиях, входящих в список ВАК [14 – 43], и 21 труде отечественных и международных конгрессов, конференций и семинаров [44 – 64]. Также результаты исследований, проведенных в работе, вошли в материалы учебного пособия «Элементы оптики твердого тела и твердотельных нанокomпозитов», написанного в соавторстве с Липовским А.А. [65].

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения и списка цитируемой литературы (283 наименования, включая публикации автора). Материал изложен на 279 страницах машинописного текста, содержит 172 рисунка и 19 таблиц. В каждой главе диссертации изложению научных результатов предшествует краткий обзор литературы по соответствующей тематике.

В настоящем введении дано краткое изложение рассматриваемой проблемы, обоснована актуальность темы и сформулирована цель работы. Приведены основные положения, выносимые на защиту, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также кратко изложено содержание диссертации.

В первой главе диссертации «Ионный обмен в стеклах» рассмотрены общие модели ионообменного процесса и связь получаемых при ионном обмене профилей концентрации диффузанта и перепадов показателя преломления с составом стекла и концентрационной зависимостью коэффициента диффузии. Впоследствии металлические ионы, введенные в стекло при ионном обмене, могут быть восстановлены до нейтрального состояния, и на базе таких стекол возможно формирование стеклометаллических нанокomпозитов, содержащих наноразмерные металлические частицы. При этом профиль концентрации металлических ионов в стекле определяет

размер и концентрацию металлических наночастиц в нанокompозите, изготавливаемом на основе этого стекла. В рамках диссертационной работы рассмотрены процессы двух- и трехкомпонентного ионного обмена металлических ионов в стеклянной матрице с учетом внешнего и формирующегося из-за отличий подвижностей участвующих ионов локального электрического поля и нелинейности диффузии, т.е. зависимости эффективных подвижности ионов от их концентрации. Показано, что выбором подходящего состава (или модификацией существующего) стекла можно добиться формирования заданных распределений профилей концентрации ионов в стекле и/или обеспечить желаемые параметры формируемых оптических структур.

Далее в Главе 1 представлены результаты выполненного экспериментального исследования ионного обмена серебро-натрий и медь-натрий и ионообменных характеристик стекол – нелинейности коэффициента диффузии и энергии активации диффузионного процесса, профилей концентрации и перепада показателя преломления, формирующихся при ионном обмене, связи состава ионообменной ванны с концентрацией диффузанта и изменением показателя преломления на поверхности стекла. В дальнейшем эти стекла использованы для формирования стеклометаллических нанокompозитов и nanoостровковых пленок. Здесь также приведены результаты моделирования дифракционных структур, формируемых при ионном обмене через маску, в том числе и с использованием электростимулированного ионного обмена и оценены предельные характеристики структур, которые могут быть изготовлены по этой методике.

Вторая глава диссертации «Моделирование ионообменного формирования стеклометаллических нанокompозитов» посвящена моделированию процесса формирования наночастиц металла в объеме стекла, а также процессов формирования наночастиц в объеме и nanoостровков на поверхности ионообменного стекла при реактивной диффузии водорода. Также рассмотрен процесс формирования наночастиц при введении в стекло, содержащего ионы восстановителя (ионы переменной валентности), способных к восстановлению ионов. В основе формирования и наночастиц, и nanoостровков лежит фазовый распад пересыщенного твердого раствора металла в стекле. Формирование островков связано также с обратной диффузией металла на поверхность стекла, являющуюся сильным стоком. Этот подход позволяет сформировать представляющие наибольший интерес для применений в оптике и плазмонике медные и серебряные наночастицы, что и определяет привлекательность использования фазового распада для изготовления СМНК и островковых пленок.

В диссертационной работе построены физические модели, учитывающие реактивный характер диффузии при фазовом распаде, и выполнено численное моделирование ионообменного формирования стеклометаллических нанокомпозитов и nanoостровковых пленок. При этом исследовано влияние концентрации восстановителя, вводимого в состав стекла при синтезе, на параметры формируемых СМНК. Для стекол, не содержащих восстановителя, рассмотрено влияние параметров процесса отжига в водороде: температуры, начальных концентраций участвующих в процессе реагентов, их коэффициентов диффузии. В этом случае удастся обеспечить существенно более высокую концентрацию наночастиц в стекле.

Помимо построения общей модели формирования наночастиц и nanoостровков, в диссертационной работе впервые предложено физическое объяснение ранее обнаруженному в экспериментах формированию слоев металлических наночастиц в стекле. Показано, что при реактивной диффузии водорода в стекло, содержащее восстанавливаемые ионы, возможно либо формирование нанокомпозита, концентрация металлических наночастиц в котором монотонно падает с глубиной, либо многослойного нанокомпозита, при этом в каждом слое размер наночастиц увеличивается при удалении от поверхности стекла. Тот или другой сценарий процесса определяется концентрацией и соотношением коэффициентов диффузии участвующих в рассматриваемом процессе реагентов. В частности, установлено, что коэффициент диффузии нейтрального серебра является критичным для формирования слоистой структуры нанокомпозита: его увеличение приводит к формированию слоистой структуры и к росту расстояний между слоями, а начальное распределение ионов серебра в стекле задает характер формируемой слоистой структуры, позволяя, в том числе, получать эквидистантные слои. Результаты численных расчетов по разработанным моделям сравниваются с известными экспериментальными данными, наблюдается хорошее совпадение.

Третья глава диссертации «Изготовление и экспериментальные исследования стеклометаллических нанокомпозитов» представляет использованные методики синтеза нанокомпозитов, исследования их характеристик и результаты исследований. Для формирования серебряных наночастиц использовался ионный обмен серебро-натрий, который проводился из расплава смеси нитратов серебра и натрия. В большей части экспериментов использовались натрий-кальциевые силикатные (НКС) стекла. Соотношение серебра и натрия в расплаве, температура и длительность ионного обмена варьировались в широких пределах. Для формирования медных наночастиц

использовался ионный обмен медь-натрий в эвтектическом расплаве смеси сульфатов меди и натрия, в этом случае варьировалась только длительность ионообменной обработки. В результате термообработки ионообменных стекол в водороде формировались стекло-металлические наноконпозиты.

Также в Главе 3 представлены результаты экспериментов по формированию СМНК, содержащих одновременно наночастицы двух металлов, серебра и меди, при использовании двухступенчатого ионного обмена.

Изготовленные образцы исследовались с помощью вторично-ионной масс-спектрометрии, Резерфордского обратного рассеяния, электронно-зондового микроанализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и абсорбционной спектроскопии. В результате была получена информация о характеристиках образцов, установлена связь этих характеристик с режимами изготовления образцов и завершена верификация моделей процессов формирования рассматриваемых наноматериалов. В частности, на основании данных вторично-ионной масс-спектрометрии, свидетельствующих о наличии нескольких максимумов концентрации меди в глубине образца с наночастицами двух металлов, сделан вывод о формировании квазислоистой структуры, т.е. формировании нескольких областей, содержащих наночастицы, под поверхностью стекла. Проведенные в диссертационной работе исследования позволили установить связь между условиями синтеза и характеристиками наноконпозитов, а также разработать воспроизводимую методику получения наноконпозитов с заданными параметрами.

В четвертой главе диссертации «Линейные и нелинейные диэлектрические свойства стеклометаллических наноконпозитов» сравниваются различные подходы к описанию эффективной среды и моделируется дисперсия диэлектрических свойств материалов, содержащих металлические нановключения. Диэлектрическая функция металла при этом моделируется в приближении ангармонического осциллятора. Также рассматривается влияние размеров нановключений на характеристики СМНК. Далее строится модель нелинейной восприимчивости наноконпозитных сред с учетом усиления локального поля в окрестности металлической наночастицы и рассматривается влияние размера наночастиц на спектральные характеристики и амплитуду нелинейной диэлектрической восприимчивости третьего порядка. В частности показано, что при увеличении размеров наночастиц сужается спектральный диапазон области высокой оптической нелинейности и возрастает ее амплитуда. Продемонстрированная зависимость знака нелинейности от длины световой волны и размера наночастиц позволяет объяснить противоречивость

экспериментальных данных, представленных в литературе. Здесь же приводятся результаты экспериментальных исследований оптической нелинейности нанокompозитов. Измеренные с использованием фемтосекундных импульсов в режиме “pump-probe” спектральные карты нелинейной диэлектрической восприимчивости сравниваются с рассчитанными согласно разработанной модели. Продемонстрировано хорошее совпадение результатов расчетов и эксперимента.

В пятой главе диссертации «Плазмон-поляритоны в стеклометаллических нанокompозитах» на основе модели эффективной среды проведен теоретический анализ распространения поверхностных плазмон-поляритонов (ППП) в композите Друде без потерь и определены частотные области существования ППП в зависимости от объемной доли металла и диэлектрической проницаемости стеклянной матрицы. Показано, что в композитах с малым содержанием металла существует одна зона существования ППП, которая расширяется при увеличении содержания металла в композите. В СМНК с высокой объемной долей металла существуют две зоны существования ППП, разделенные запрещенной зоной. Возникновение второй зоны связано с резонансом поверхностных плазмонов на границе металл-диэлектрик.

Далее в рамках диссертации проводится анализ распространения ППП в нанокompозитах на основе реальных металлов – серебра, золота и меди, при этом используются известные из литературы экспериментальные данные о дисперсии комплексной диэлектрической функции этих металлов. Показано, что только композиты с наночастицами серебра достаточно близки по своим характеристикам к Друде-композитам (композиты, характеристики которых могут быть рассчитаны с использованием диэлектрической функции металла Друде), то есть способны к поддержанию распространения ППП при малом объемном содержании металла. При уменьшении размера металлических наночастиц нижняя граничная концентрация металла, при которой возможно существование ППП, увеличивается. При высоких концентрациях металлических наночастиц для композитов на основе серебра, как и для Друде-композита, характерно появление новой запрещенной для ППП области на карте, построенной в координатах частота-объемная доля металла. Верхняя граничная концентрация, при которой эта область появляется, близка к чистому металлу для Друде-композита, а для реальных металлов сдвигается в сторону меньших объемных долей металла.

Для представляющих наибольший интерес СМНК с серебром также исследовано влияние диэлектрических характеристик матрицы, в которую заключены металлические

наночастицы, на свойства ППП, рассчитаны длины распространения и области поперечной локализации ППП. Показано, что при уменьшении диэлектрической проницаемости матрицы запрещенная для существования ППП область в районе высоких концентраций металла исчезает.

В этой же главе проведен анализ условий возбуждения ППП на границе СМНК при использовании решеточного ввода. Рассчитаны углы падения, обеспечивающие возбуждение ППП на границе композитов с различной объемной долей металла и воздуха, и найдены длины волн и периоды дифракционных решеток, обеспечивающие возбуждение ППП на границе СМНК-воздух при нормальном падении.

В шестой главе диссертации «Формирование металлических nanoостровковых пленок при отжиге ионообменного стекла в водороде и их исследование» рассматривается образование nanoостровковых металлических пленок на поверхности стекол. В рамках диссертационной работы разработана новая методика формирования самоорганизующихся металлических nanoостровков на поверхности ионообменных стекол при термической обработке таких стекол в атмосфере водорода. Обработка в атмосфере водорода, восстанавливающая ионы металла, приводит не только к образованию наночастиц в объеме ионообменного стекла, но и к формированию nanoостровков металла на его поверхности. В Главе 6 приведены результаты, относящиеся к моделированию роста островков на поверхности стекла при термообработке в водороде.

В диссертационной работе впервые построена модель, описывающая рост nanoостровков металла в результате реактивной диффузии. Показано, что увеличение коэффициента диффузии водорода приводит к уменьшению толщины формирующейся nanoостровковой пленки, а коэффициент диффузии нейтрального серебра практически не влияет на эффективную толщину пленки на начальном этапе роста nanoостровков. В то же время начальная концентрация ионов серебра в стекле существенно влияет на конечную эффективную толщину nanoостровковой пленки.

В Главе 6 также приведены результаты экспериментальных исследований морфологии и оптических свойств формирующихся островков и nanoостровковых пленок с помощью атомно-силовой микроскопии, электронной микроскопии и спектроскопии оптического поглощения. Показано, что формирующиеся на поверхности стекла наночастицы имеют полусферическую форму. В экспериментах по исследованию nanoостровковых пленок, сформированных на поверхности подложек из силикатного и фосфатного стекол при обратной диффузии серебра, обнаружено, что термообработка

ионообменного силикатного стекла в водороде при 150°C позволяет получить наивысшую концентрацию наностроек серебра, а повышение температуры приводит к появлению менее многочисленных крупных наностроек; увеличение длительности отжига в водороде при фиксированной температуре приводит к увеличению размеров наностроек. Продемонстрировано удовлетворительное совпадение результатов моделирования и экспериментальных данных. Установлена связь между оптическими характеристиками наностроек пленок и режимами их формирования.

Впервые построена электродинамическая модель полусферического островка на поверхности подложки, включая островок, покрытый защитным диэлектрическим слоем. Выполненные расчеты позволили определить характер распределения электрического поля падающей световой волны в окрестности наночастицы и положение пика плазмонного резонанса в зависимости от толщины и показателя преломления покрывающего слоя и от показателя преломления подложки. Сравнение результатов расчетов с измеренными положениями плазмонного резонанса в серебряных наностроек пленках, покрытых слоями двуокиси титана различной толщины, продемонстрировало хорошее совпадение, которое подтверждает правомерность модели.

Также в этой главе демонстрируется применимость стекол с наностроек пленками, формирующимися в результате обратной диффузии серебра при отжиге стекла на его поверхности, в качестве подложек для усиленного поверхностью Рамановского рассеяния. Продемонстрированы высокое усиление Рамановского сигнала и, в случае фосфатных стекол, в состав которых входит серебро, возможность многократного использования одних и тех же подложек, поскольку после удаления наностроек они снова могут быть многократно сформированы на поверхности стекла при его термообработке в водороде.

Седьмая глава диссертации «Оптические структуры на основе стекло-металлических нанокмозитов и поляризованных ионообменных стекол» посвящена методикам формирования, а также моделированию и экспериментальному исследованию оптических структур на основе СМНК и ионообменных стекол. К числу рассматриваемых в настоящей работе методик относятся поляризация ионообменных стекол и электро-полевое просветление СМНК.

В большинстве случаев для создания тех или иных структур для фотоники необходима локальная модификация оптических материалов, к которым относятся, в том числе, и рассматриваемые в настоящей работе стекла, стеклометаллические нанокмозиты и островковые пленки. Эта модификация традиционно проводится на

стадии ионного обмена в стекле (обмен через литографически нанесенную маску), однако латеральные диффузионные потоки «размывают» структуру и делают крайне неэффективным формирование структур субмикронного масштаба. Поляризация ионообменных стекол с помощью профилированного электрода перспективна для формирования двумерного распределения показателя преломления в ионообменном стекле и одномерных и двумерных структур на основе островковых пленок. Электро-полевое просветление СМНК использует поляризацию уже сформированного нанокompозита с помощью профилированного анодного электрода и также позволяет получить высокое пространственное разрешение по сравнению с разрешением, достижимым чисто ионообменными методами.

При поляризации ионообменного стекла с помощью профилированного анодного электрода ионы, введенные в него при ионном обмене, под выступами электрода уходят вглубь подложки, формируя при этом требуемое распределение показателя преломления. Это дает возможность использования такого подхода для изготовления оптических волноводов, фазовых дифракционных решеток и фазовых транспарантов. При отжиге таких структур в водороде оказывается возможным подобрать такой режим термообработки, при котором ушедшие вглубь ионы не восстанавливаются. Соответственно, на поверхности этого участка стекла не происходит формирования nanoостровков металла. В отличие от литографических методов, такой подход не требует проведения литографии по сформированным и крайне чувствительным к внешним воздействиям островковым пленкам, но в то же время позволяет осуществлять тиражирование при многократном применении одного и того же анодного электрода.

Электро-полевое просветление СМНК также использует поляризацию с помощью профилированного анодного электрода. Это позволяет локально растворить металлические наночастицы в областях под выступами электрода, т.е. сформировать структуру с профилем оптического пропускания, воспроизводящим профиль поверхности электрода.

В Главе 7 после краткого описания процессов поляризации ионообменных стекол и электро-полевого просветления СМНК приводятся результаты моделирования формирования оптических волноводов при поляризации ионообменных стекол по разработанной методике и результаты экспериментов по применению поляризации стекол для формирования одномерных и двумерных структур из островковых пленок. Также здесь представлены экспериментальные результаты, относящиеся к

формированию субмикронных дифракционных решеток из СМНК с помощью электрополевого просветления.

В Заключении приводятся основные выводы работы, которые также даны в конце каждой главы.

ГЛАВА 1

ИОННЫЙ ОБМЕН В СТЕКЛАХ

В течение последних десятилетий ионный обмен в стекле широко используется для изготовления различных элементов микро-, нано- и интегральной оптики [66, 67]. Принцип этой методики заключается в замене ионов, содержащихся в матрице стекла, на ионы из внешнего источника, обычно, солевого расплава [68]. Такая замена приводит к модификации механических, диэлектрических и оптических характеристик стекла, в частности, показателя преломления [69]. Диффузионная методика может применяться для различных типов промышленных стекол и широкого набора допирующих ионов, являясь, таким образом, достаточно гибкой и перспективной технологией.

Современное инженерное использование процесса ионного обмена в стекле началось в 1960-х годах, когда замена ионов натрия в стекле на ионы большего радиуса (например, серебра) применялась для повышения механической прочности стекла [70, 71]. Такой процесс, называемый также «ионной набивкой», впоследствии нашел применение в фотонике, где использовался для увеличения термической стойкости лазерных стекол [72].

После получения в 1972 году первого планарного волновода на основе ионного обмена $\text{Na}^+ - \text{Tl}^+$ [73] началось интенсивное исследование этой технологии для формирования ионообменных оптических волноводов в стекле, поверхностных [74, 75] и заглубленных [76, 77], дифракционных элементов [43, 78], микролинз [79], разветвителей светового сигнала [39, 80] и др. В основном, при изготовлении таких структур используется ионный обмен $\text{Na}^+ - \text{Ag}^+$, являющийся не токсичным и обеспечивающий достаточно высокое (~ 0.08) изменение показателя преломления. Кроме того, процесс обмена проводится для ионов Cu^+ , Cs^+ , Rb^+ , K^+ и Li^+ [67].

Методика ионного обмена также может применяться для формирования волноводов в стеклах, содержащих полупроводниковые квантовые точки [81]. При термической обработке стекол, содержащих соответствующие элементы, в них образуются полупроводниковые квантовые точки, например, PbS или PbSe [82]. Эта технология проще и дешевле эпитаксии, что определяет ее преимущества. При последующей ионообменной обработке таких стекол в них могут быть сформированы волноводы, не

только каналирующие излучение, но и содержащие в себе квантовые точки, т.е. являющиеся активной средой.

Кроме формирования структур интегральной оптики, метод ионного обмена используется для введения в стекло ионов металла, которые зачастую невозможно внедрить при синтезе. Впоследствии металлические ионы в стекле могут быть восстановлены до нейтрального состояния, и на базе таких стекол возможно формирование стеклометаллических нанокомпозитов, содержащих наноразмерные металлические частицы [12, 17]. При этом профиль концентрации металлических ионов в стекле определяет в дальнейшем размер и концентрацию металлических наночастиц в нанокомпозите, изготавливаемом на основе этого стекла [16]. Поэтому перед рассмотрением процесса формирования металлических наночастиц в стекле необходимо детальное рассмотрение предшествующего этому процесса ионного обмена. Вследствие этого в рамках диссертационной работы рассмотрен процесс двух- и трехкомпонентного ионного обмена металлических ионов в стеклянной матрице с учетом внешнего и локального электрического поля и нелинейности диффузии, т.е. зависимости подвижности и, соответственно, коэффициента диффузии ионов от их концентрации.

1.1. Моделирование процесса ионного обмена в стекле

В процессе ионного обмена содержащиеся в матрице положительно заряженные ионы заменяются ионами из внешнего источника, которым может служить солевой расплав или тонкая металлическая пленка [83], нанесенная на стеклянную подложку. В присутствии внешнего электрического поля скорость и глубина диффузии увеличиваются, поскольку в обмене участвуют заряженные частицы. Электростимулированный ионный обмен обычно применяется в тех случаях, когда необходимо обеспечить преимущественное движение ионов в одном направлении, например, при формировании дифракционных решеток [40, 41].

На практике при ионном обмене обычно осуществляется замена ионов Na^+ и Li^+ в стекле на ионы K^+ , Li^+ , Cu^+ , Ag^+ из внешнего источника. Вследствие большой подвижности ионов Na^+ , они могут легко заменяться на другие моновалентные ионы в стекле. Скорость ионообменного процесса зависит от размеров и подвижностей участвующих в обмене ионов, температуры, химического состава стекла и других параметров.

1.1.1. Уравнение двухкомпонентного ионного обмена в стекле

Процесс ионного обмена управляется градиентом концентрации участвующих в процессе ионов и внешним электрическим полем. Градиент концентрации связан с потоком диффундирующих ионов следующим соотношением (первый закон Фика) [84]

$$\mathbf{J} = -D\nabla C, \quad (1.1)$$

где \mathbf{J} - поток ионов, D - коэффициент самодиффузии и C - концентрация.

Поток ионов в электрическом поле \mathbf{E} определяется выражением

$$\mathbf{J}_E = \mu C \mathbf{E}, \quad (1.2)$$

где μ - подвижность, связанная с коэффициентом диффузии соотношением Эйнштейна

$$\mu = \frac{eD}{HkT}, \quad (1.3)$$

e – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, T - абсолютная температура, H – постоянная Хавена, значения которой лежат в диапазоне от 0.1 до 1 [85]. Следует отметить, что даже в отсутствие внешнего электрического поля в процессе диффузии возникает локальное электрическое поле в результате отличия подвижностей ионов, участвующих в обмене.

Подставляя поток в уравнение непрерывности

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla \mathbf{J}, \quad (1.4)$$

получаем уравнение диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla(D\nabla C - \mu C \mathbf{E}). \quad (1.5)$$

В процессе ионного обмена может участвовать неограниченное число компонент. Естественно, аналитическое рассмотрение процесса с увеличением числа компонент усложняется. Самый простой случай – это двухкомпонентный обмен, когда допирующие ионы из расплава (обозначим их индексом a) заменяют ионы матрицы (обозначим их индексом b). Для каждого типа ионов справедливо уравнение (1.5), поэтому можно записать

$$\frac{\partial C_{a,b}}{\partial t} = \nabla \left(D_{a,b} \nabla C_{a,b} - \frac{e}{HkT} D_{a,b} C_{a,b} \mathbf{E} \right). \quad (1.6)$$

В предположении электронейтральности стекла должны выполняться следующие соотношения: 1) общая концентрация ионов постоянна

$$C_a + C_b = C_0, \quad (1.7)$$

2) дивергенция общего потока равна нулю (за исключением границ, где находится источник ионов)

$$\nabla \cdot (\mathbf{J}_a + \mathbf{J}_b) = 0. \quad (1.8)$$

Исходя из этих соотношений, можно показать, что локальное поле \mathbf{E} связано с общим потоком ионов \mathbf{J}_0 следующим образом [86]

$$\frac{e\mathbf{E}}{HkT} = \frac{\mathbf{J}_0}{C_0 D_b} \frac{1}{1 - \alpha C} - \frac{\alpha \nabla C}{1 - \alpha C}, \quad (1.9)$$

где введены новые переменные

$$C = \frac{C_a}{C_0}, \alpha = 1 - \frac{D_a}{D_b}.$$

Подставляя выражение для локального поля в уравнение диффузии, получаем соотношение для концентрации диффундирующего иона в случае двухкомпонентной диффузии

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} = & \frac{D_a}{1 - \alpha C} \left(\nabla^2 C - \frac{e\mathbf{E}}{HkT} \nabla C \right) \\ & + \nabla D_a \frac{1 - C}{1 - \alpha C} \left(\nabla C - \frac{e\mathbf{E}}{HkT} C \right) \\ & + \nabla D_b \frac{C(1 - \alpha)}{1 - \alpha C} \left(\nabla C - \frac{e\mathbf{E}}{HkT} (1 - C) \right). \end{aligned} \quad (1.20)$$

В случае, когда коэффициенты диффузии не зависят от концентрации и $\nabla D_a = \nabla D_b = 0$, уравнение сводится к виду

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \left(\nabla^2 C - \frac{e\mathbf{E}}{HkT} \nabla C \right), \quad (1.21)$$

где \mathbf{E} – внешнее электрическое поле.

Таким образом, в случае двухкомпонентного ионного обмена достаточно решить уравнение для одного из компонентов. Распределение второго определяется из условия электронейтральности стекла.

В общем случае процесс диффузии нелинейный, т.е. подвижности участвующих в процессе ионов зависят от концентрации этих ионов. Зависимость коэффициента

диффузии от концентрации может быть определена из экспериментального концентрационного профиля диффундирующего иона с помощью методики Больцмана – Матано [87]. Уравнения, описывающие процесс нелинейной ионообменной диффузии в стекле, решаются численно с учетом найденной концентрационной зависимости коэффициента взаимодиффузии. При этом задача может быть как одномерной (обычно связанной с формированием планарных оптических волноводов или градианов [33]), так и двумерной (связанной с формированием канальных волноводов, фазовых дифракционных решеток или микролинз [37, 40]).

Двухкомпонентную диффузию необходимо, в частности, рассматривать при анализе ионного обмена серебро-натрий, приводящего к проникновению ионов Ag^+ вглубь стекла. На основе стекол, содержащих ионы серебра, при их последующем отжиге в водороде формируются стеклосеребряные наноконкомпозиты. Подробнее о формировании наноконкомпозитов будет написано в Главе 2.

1.1.2. Уравнение трехкомпонентного ионного обмена в стекле

В общем случае в процессе ионного обмена может участвовать и большее число ионов. Рассмотрим случай трехкомпонентного ионного обмена на примере взаимной диффузии ионов Cu^+ и Cu^{2+} , содержащихся в расплаве CuSO_4 , и Na^+ в стекле. Такой ионный обмен может применяться для последующего формирования медных наночастиц в стеклах. Поскольку расплав CuSO_4 содержит как одновалентные, так и двухвалентные ионы меди, при моделировании диффузии необходимо учитывать три иона – Cu^+ , Cu^{2+} и Na^+ .

Будем рассматривать случай, когда коэффициенты диффузии не зависят от концентрации. Уравнения для потоков обмениваемых ионов запишутся в виде:

$$J_{\text{Cu}^+} = -D_{\text{Cu}^+} \nabla C_{\text{Cu}^+} + \frac{eD_{\text{Cu}^+}}{kT} E C_{\text{Cu}^+}, \quad (1.22)$$

$$J_{\text{Cu}^{2+}} = -D_{\text{Cu}^{2+}} \nabla C_{\text{Cu}^{2+}} + \frac{2eD_{\text{Cu}^{2+}}}{kT} E C_{\text{Cu}^{2+}}, \quad (1.23)$$

$$J_{\text{Na}^+} = -D_{\text{Na}^+} \nabla C_{\text{Na}^+} + \frac{eD_{\text{Na}^+}}{kT} E C_{\text{Na}^+}. \quad (1.24)$$

Предполагая, что выполняется условие локальной электронейтральности, можно написать следующие выражения для потоков и концентраций:

$$J_{\text{Cu}^+} + 2J_{\text{Cu}^{2+}} + J_{\text{Na}^+} = 0, \quad (1.25)$$

$$C_{\text{Cu}^+} + 2C_{\text{Cu}^{2+}} + C_{\text{Na}^+} = C_0, \quad (1.26)$$

где C_0 – концентрация ионов натрия в исходной матрице стекла. Тогда выражение для локального электрического поля запишется в виде:

$$\frac{e\mathbf{E}}{kT} = \frac{D_{Cu^+}\nabla C_{Cu^+} + 2D_{Cu^{2+}}\nabla C_{Cu^{2+}} + D_{Na^+}\nabla C_{Na^+}}{D_{Cu^+}C_{Cu^+} + 4D_{Cu^{2+}}C_{Cu^{2+}} + D_{Na^+}C_{Na^+}}. \quad (1.27)$$

Подставляя это выражение в (1.22) и (1.23), можем выразить потоки одно- и двухвалентных ионов меди следующим образом:

$$\mathbf{J}_{Cu^+} = -D_{11}\nabla C_{Cu^+} - D_{12}\nabla C_{Cu^{2+}}, \quad (1.28)$$

$$\mathbf{J}_{Cu^{2+}} = -D_{21}\nabla C_{Cu^+} - D_{22}\nabla C_{Cu^{2+}}, \quad (1.29)$$

где:

$$D_{11} = \frac{D_{Cu^+}(4D_{Cu^{2+}} - 2D_{Na^+})C_{Cu^{2+}} + D_{Cu^+}D_{Na^+}C_0}{(D_{Cu^+} - D_{Na^+})C_{Cu^+} + (4D_{Cu^{2+}} - 2D_{Na^+})C_{Cu^{2+}} + D_{Na^+}C_0}, \quad (1.30a)$$

$$D_{12} = \frac{-D_{Cu^+}(D_{Cu^{2+}} - D_{Na^+})C_{Cu^+}}{(D_{Cu^+} - D_{Na^+})C_{Cu^+} + (4D_{Cu^{2+}} - 2D_{Na^+})C_{Cu^{2+}} + D_{Na^+}C_0}, \quad (1.30б)$$

$$D_{22} = \frac{D_{Cu^{2+}}(D_{Cu^+} - D_{Na^+})C_{Cu^+} + 2D_{Cu^{2+}}D_{Na^+}C_{Cu^{2+}} + D_{Cu^{2+}}D_{Na^+}C_0}{(D_{Cu^+} - D_{Na^+})C_{Cu^+} + (4D_{Cu^{2+}} - 2D_{Na^+})C_{Cu^{2+}} + D_{Na^+}C_0}, \quad (1.30в)$$

$$D_{21} = \frac{-2D_{Cu^{2+}}(D_{Cu^{2+}} - D_{Na^+})C_{Cu^{2+}}}{(D_{Cu^+} - D_{Na^+})C_{Cu^+} + (4D_{Cu^{2+}} - 2D_{Na^+})C_{Cu^{2+}} + D_{Na^+}C_0}. \quad (1.30г)$$

Изменение концентрации одно- и двухвалентной меди находится из уравнения непрерывности:

$$\frac{\partial C_{Cu^{2+}}}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_{Cu^{2+}}, \quad (1.31)$$

$$\frac{\partial C_{Cu^+}}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_{Cu^+}. \quad (1.32)$$

Таким образом, в случае трехкомпонентного ионного обмена для определения концентрационных профилей участвующих в обмене компонентов необходимо решать два уравнения: (1.31) и (1.32) с учетом начальных и граничных условий. Распределение третьего компонента диффузии, как и в случае двухкомпонентного ионного обмена, находится из условия электронейтральности стекла.

В общем случае уравнения, описывающие процесс двух- и трехкомпонентной

ионообменной диффузии в стекле, решаются численно при условии предварительного экспериментального определения нелинейности диффузии. Далее будут приведены примеры расчетов концентрационных профилей в одномерном и двумерном случаях и рассмотрено влияние электрического поля и нелинейности диффузии на процесс ионного обмена.

1.1.3. Примеры расчетов ионообменных профилей концентрации в стекле. Влияние нелинейности диффузии и электрического поля.

Аналитическое решение уравнения двухкомпонентного ионного обмена (1.21) существует только для одномерного случая при условии постоянного коэффициента диффузии. Для постоянной концентрации на границе

$$C(x = 0, t) = C_0$$

этим решением будет комбинация функции ошибок, являющейся решением уравнения термодиффузии, и экспоненты, отвечающей за дрейф в электрическом поле [84]

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - \mu_a Et}{2\sqrt{D_a t}} \right) + \exp \left(\frac{\mu_a Et}{D_a} \right) \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x + \mu_a Et}{2\sqrt{D_a t}} \right) \right]. \quad (1.33)$$

На Рисунке 1.1 приведен профиль концентрации $C(x)$ для двухкомпонентного ионного обмена, рассчитанный по формуле (1.33). При расчетах были выбраны следующие параметры: время диффузии 250 секунд, коэффициент диффузии $D=2 \cdot 10^{-3}$ мкм²/сек [88].

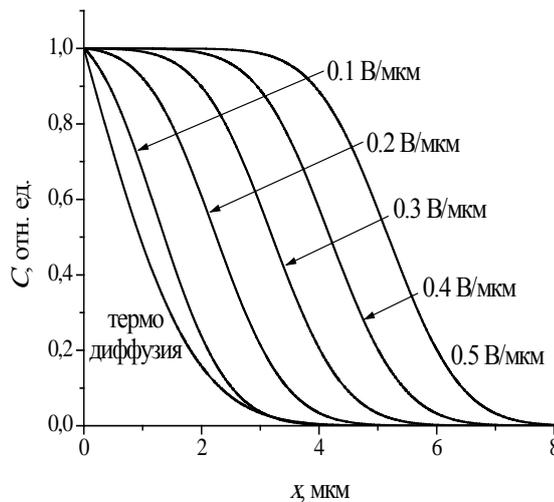


Рисунок 1.1 – Профили концентрации диффузанта в случае термо- и электродиффузии. Величина приложенного электрического поля указана на графике

Расчеты проводились для термодиффузии и для электростимулированной диффузии при внешнем электрическом поле $E=0,1-0,5$ В/мкм. С ростом приложенного электрического поля возрастает глубина диффузии, форма профиля при этом становится более близкой к ступенчатой функции. Отношение эффективной глубины проникновения к диффузионному размытию профилей определяется величиной приложенного поля и коэффициентом диффузии.

Для трехкомпонентного ионного обмена аналитического решения системы (1.31) - (1.32) не существует даже для линейного случая. Распределение концентраций компонентов, участвующих в ионном обмене, можно найти численно. Результаты, полученные при численном решении задачи в отсутствие внешнего электрического поля для трехкомпонентного обмена Cu^{2+} , $\text{Cu}^+ - \text{Na}^+$, приведены на Рисунке 1.2. Коэффициенты диффузии для Cu^{2+} , Cu^+ и Na^+ принимались постоянными и равными 10^{-4} , 10^{-2} и 10^{-1} мкм²/с [89], соответственно. Концентрационные профили, рассчитанные для диффузии в течение 1 часа, представляют собой функцию ошибок для Cu^{2+} и функцию, близкую к функции Гаусса, для ионов Cu^+ . Численное моделирование было выполнено при помощи пакета прикладных программ MATLAB.

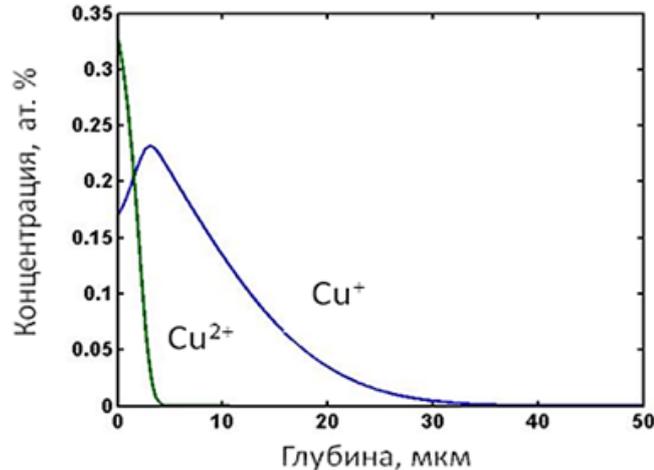


Рисунок 1.2 – Распределение концентраций ионов двух- и одновалентной меди при трехкомпонентном ионном обмене

Влияние нелинейности диффузии на процесс ионного обмена иллюстрируется Рисунком 1.3, на котором построены одномерные профили концентрации для электростимулированного ($E=0,2$ В/мкм) ионного обмена $\text{Na}^+ - \text{Ag}^+$ в стекле с постоянным коэффициентом диффузии (обозначено M), а также в стеклах PLK и ULK, демонстрирующих нелинейный характер диффузии [41]. Описание стекол PLK и ULK и зависимости коэффициента диффузии от концентрации в этих стеклах приведено в

следующем параграфе. Из рисунка видно, что нелинейность диффузии влияет не только на форму профиля, но также и на скорость ионообменного процесса.

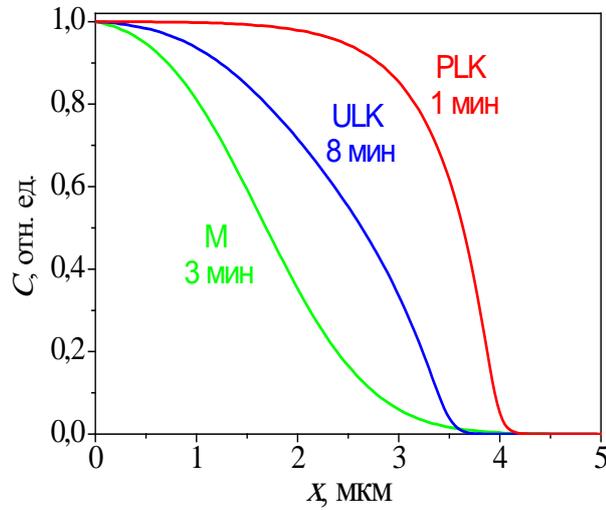


Рисунок 1.3 – Влияние нелинейности коэффициента диффузии на процесс ионного обмена

Для иллюстрации расчетов двумерной диффузии на Рисунке 1.4 представлены профили концентрации для ионного обмена, проведенного через одиночную щель шириной 3 микрона. Расчет был проведен как для стекол с нелинейностью, так и с постоянным коэффициентом диффузии. Продолжительность ионного обмена подбиралась таким образом, чтобы для различных типов стекол эффективная глубина диффузии была одинаковой. Величина внешнего электрического поля составляла 0,3 В/мкм. Из Рисунка 1.4, как и из Рисунка 1.3, видно, что в случае ионного обмена в стекле с нелинейной зависимостью $D(C)$ наблюдается более резкий спад профиля концентрации по сравнению со стеклом с линейным характером диффузии.

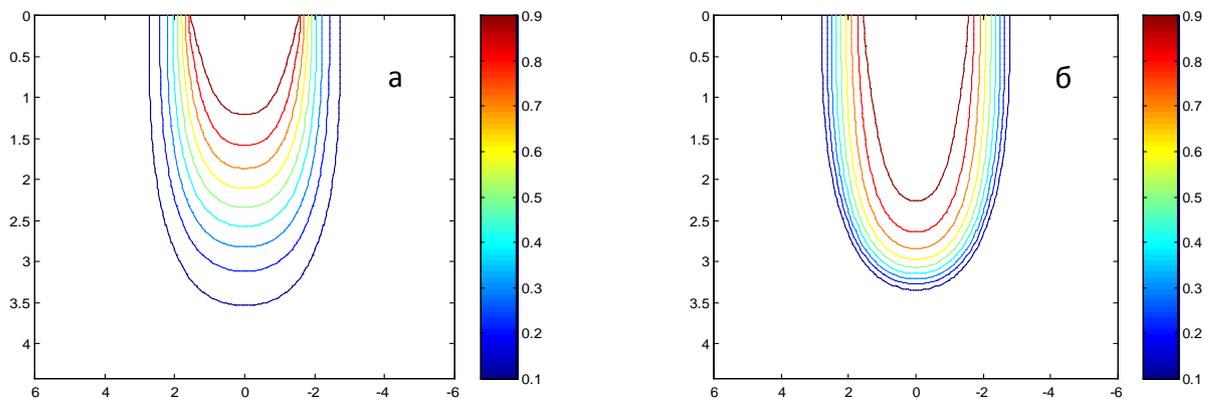


Рисунок 1.4 - Двумерные нормированные профили концентрации в случае (а) линейной электродиффузии в стекле M с постоянным коэффициентом диффузии и (б) нелинейной электродиффузии в стекле PLK (координаты указаны в микронах)

Таким образом, для корректного описания ионообменного процесса необходима информация о численном значении коэффициента диффузии и его зависимости от концентрации, которая может быть получена из экспериментальных исследований концентрационных профилей. Моделирование процесса ионного обмена позволит определить параметры диффузии, необходимые для формирования заданного распределения концентрации диффундирующего иона и, в дальнейшем, характеристики стеклометаллического нанокompозита.

Экспериментальные исследования распределения концентрации обмениваемых ионов могут быть проведены с помощью непосредственных измерений концентрации (обычно разрушающими методами) или при использовании оптических измерений. Оптические измерения базируются на том факте, что во многих случаях при ионном обмене связь между изменением показателя преломления и концентрацией диффузанта оказывается линейной [37]. Для проведения оптических измерений необходима информация об изменении ПП матрицы при ионном обмене, которая тоже может быть получена из эксперимента. Таким образом, экспериментальное исследование процесса ионного обмена в стекле является важным этапом для последующего моделирования ионообменных структур и нанокompозитов на основе ионообменных стекол.

1.2. Экспериментальное исследование процесса ионного обмена в стеклах

1.2.1. Подготовка образцов и методы исследования

В работе было проведено исследование серебряно-натриевого и медно-натриевого ионного обмена в стандартном промышленном натриево-кальциево-силикатном (НКС) стекле. Состав использованных в эксперименте стекол был определен с помощью электронно-зондового анализа при энергии зондирующего электронного пучка 10 КэВ (соответствует глубине анализа 0,3 мкм) - см. Таблицу 1.1. Размеры использованных образцов $15 \times 25 \times 1$ мм³.

Ионный обмен проводился в расплаве смеси солей NaNO_3 и AgNO_3 , а также в эвтектическом расплаве смеси солей CuSO_4 и Na_2SO_4 . Керамический тигель, содержащий расплав, находился в термостатированной шахтной печи (с температурой, поддерживаемой с точностью 1⁰С) при рабочей температуре. Схема эксперимента представлена на Рисунке 1.5. Для достижения однородности ионного обмена образец периодически извлекался из расплава на 1-2 сек, что предотвращало образование на

поверхности образца газовых пузырей, возникающих при частичном разложении расплава и препятствующих однородному обмену. Температуры расплава и образца все время поддерживались на постоянном уровне.

Таблица 1.1 - Состав по анализу исходного и обработанного в расплаве смеси нитратов серебра и натрия образцов (поверхность)

Оксид, мол %	Ag ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂
Исходный образец	0	16,8	0,6	3,9	8,6	70,0
После ионного обмена	8,0	8,7	0,6	4,0	8,4	70,0

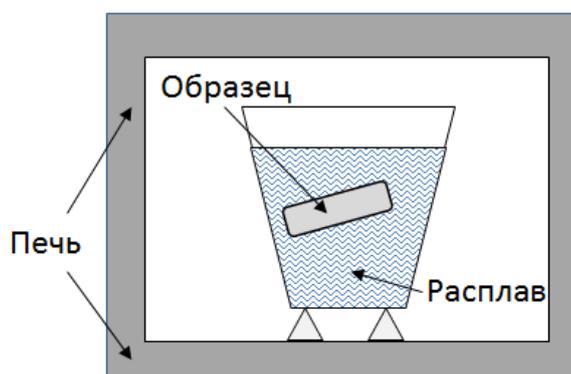


Рисунок 1.5 -Схема процесса ионного обмена

После обмена в расплаве смеси нитратов серебра и натрия (молярная концентрация AgNO₃ 1.5%, температура обработки 350°С, длительность процесса 13 мин), было проведено повторное измерение состава образца вблизи поверхности подложки. Эти измерения показали, что в процессе серебро-натриевого ионного обмена даже при низком молярном содержании серебра в используемой ионообменной ванне примерно 50% натрия в стекле обменивается на серебро (см. Таблицу 1.1).

Измерения распределения концентрации содержащихся в стекле и участвующих в ионном обмене ионов проводились методом электронно-зондового микроанализа. Электронно-зондовый микроанализ выполнялся на микроанализаторе Camebax-Microbeam (Cameca, Франция) на базе Центра коллективного пользования «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях» (<http://ckp.rinno.ru/>). Результаты измерений концентрации серебра после ионного обмена в расплаве,

содержащем 5 мол.% AgNO_3 , при температуре 350°C и длительности процесса 13 минут представлены на Рисунке 1.6.

Профиль полной концентрации меди (одновалентной и двухвалентной) в стекле после ионного обмена в эвтектическом расплаве смеси солей CuSO_4 (46 мол.%) и Na_2SO_4 (54 мол.%) при 535°C в течение одного часа представлен на Рисунке 1.7.

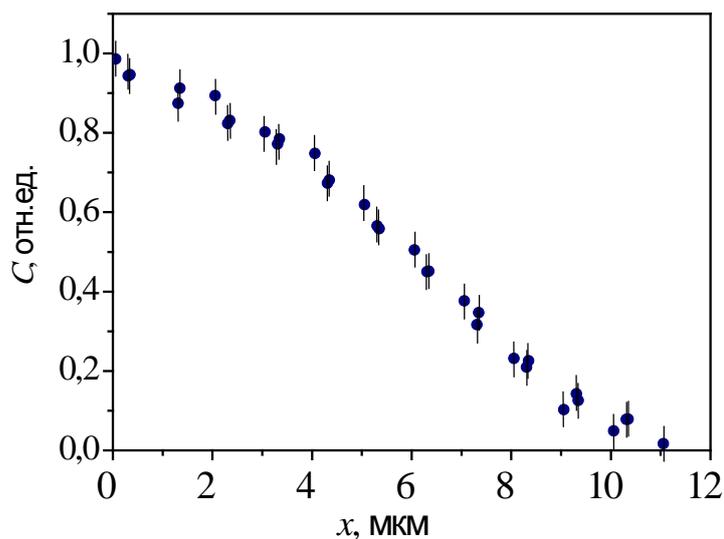


Рисунок 1.6 - Концентрация серебра в стекле после проведения ионного обмена. Измерения проведены с помощью электронно-зондового микроанализа поперечного среза образца

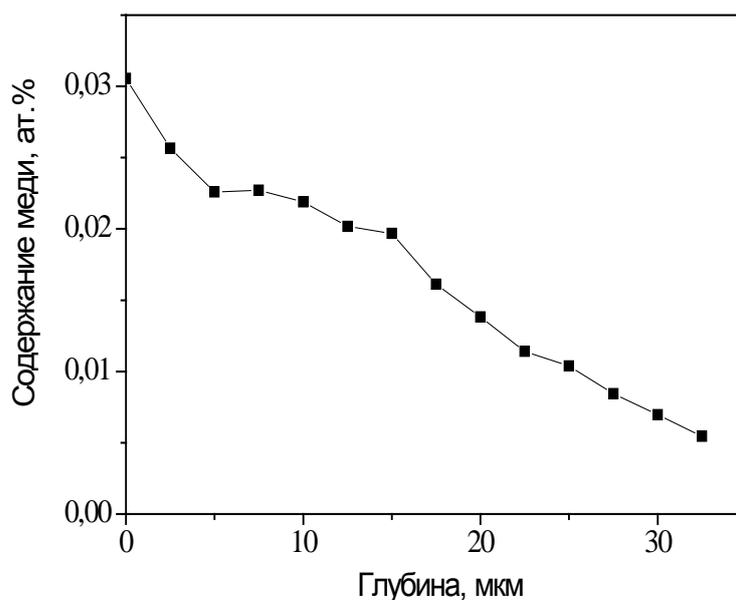


Рисунок 1.7 - Профиль концентрации меди, измеренный с помощью электронно-зондового микроанализа поперечного среза образца

Поскольку электронно-зондовый микроанализ не позволяет различить валентное состояние меди, распределения одно- и двухвалентных ионов меди рассчитывались на основании данных рис. 1.7 численно с использованием методики, предложенной в [89] и подхода, описанного в параграфе 1.1.2. Результаты расчетов представлены на Рисунке 1.8. Из рисунка видно, что распределение двухвалентной меди имеет пик на поверхности образца, тогда как максимум концентрации одновалентной меди лежит в подповерхностной области.

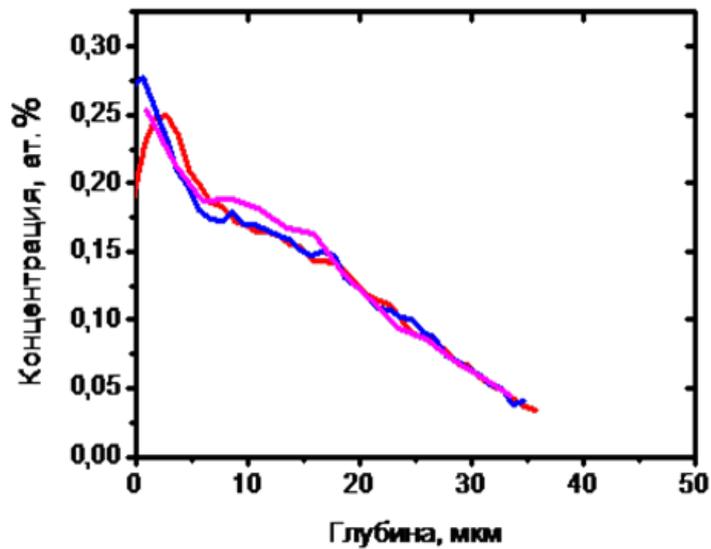


Рисунок 1.8 - Профиль концентрации одновалентной (красная линия), двухвалентной (фиолетовая линия) и суммарной (синяя линия) меди в стекле после ионного обмена

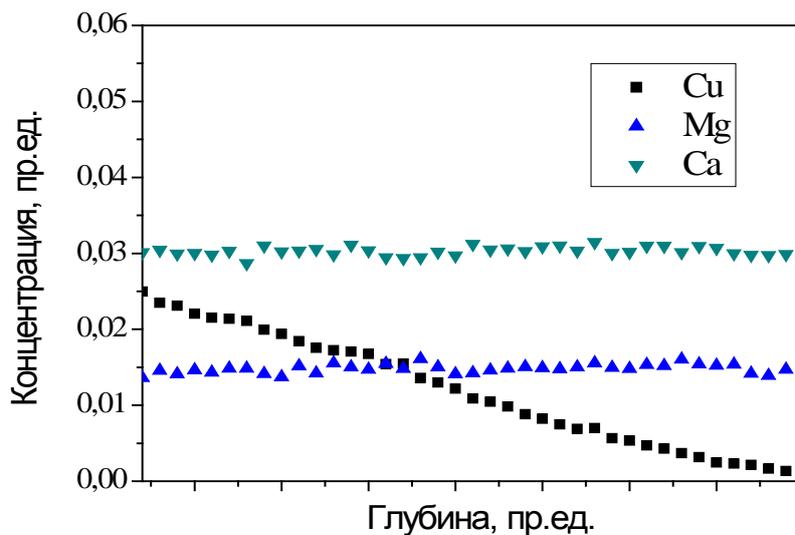


Рисунок 1.9 -Профили концентрации меди, магния и кальция. Измерения проведены с помощью электронно-зондового микроанализа поперечного среза образца

Существенно, что из всех ионов, содержащихся в стекле, в ионообменном процессе участвуют только ионы натрия – см. Рисунок 1.9, где на фоне изменения концентрации ионов меди наблюдаются постоянные уровни концентрации двухвалентных ионов магния и кальция, входящих в состав исходного стекла.

1.2.2. Исследование изменения показателя преломления стеклянной матрицы при ионном обмене

Одной из важнейших характеристик ионного обмена является концентрация обмениваемых ионов, которая может быть определена на основе измерений изменения показателя преломления, вызванного заменой ионов матрицы стекла допирующими ионами [37]. Оптические измерения являются оперативными и неразрушающими, поэтому ими удобно пользоваться для исследования образцов. Чтобы построить профиль распределения концентрации на основе измерений показателя преломления, необходимо знать связь между этими величинами. Исследование такой связи было проведено в рамках настоящей работы.

Для экспериментального исследования формирования профиля показателя преломления в процессе ионного обмена при выполнении работы были проведены серии экспериментов по обмену серебро-натрий для различных условий диффузии. В первой серии экспериментов был проведен ионный обмен трех одинаковых образцов при температурах 326⁰С, 349⁰С и 376⁰С в расплаве смеси нитратов серебра и натрия с молярной концентрацией AgNO₃ 5%. Продолжительность обработки составляла 40 минут для каждого образца. Во второй серии экспериментов был проведен ионный обмен серебро-натрий в расплавах смеси нитратов серебра и натрия с различным содержанием AgNO₃. Температура ионного обмена составляла 358⁰С, а длительность обработки – 120 минут. Данные о составе солевых ванн, использованных для проведения ионного обмена, представлены в Таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Условия проведения ионного обмена

Образец	Серия I			Серия II					
	A01	A02	A03	A04	A05	A06	A07	A08	A09
AgNO ₃ в расплаве, мол%	5%	5%	5%	0,5%	1,5%	2,5%	3,5%	7,5%	10%
Продолжительность обработки, мин	40	40	40	120	120	120	120	120	120
Температура, °С	326	349	376	358	358	358	358	358	358

После проведения ионного обмена для каждого из образцов методом призмного ввода излучения были измерены эффективные показатели преломления TE-мод планарных оптических волноводов, сформированных в стеклянных подложках в результате диффузии ионов серебра. Измеренные модовые спектры этих образцов использовались в дальнейшем для определения профиля показателя преломления по алгоритму, предложенному в работе White и Heidrich [90]. Восстановленные профили показателя преломления для образцов A01, A02 и A03 представлены на Рисунке 1.10.

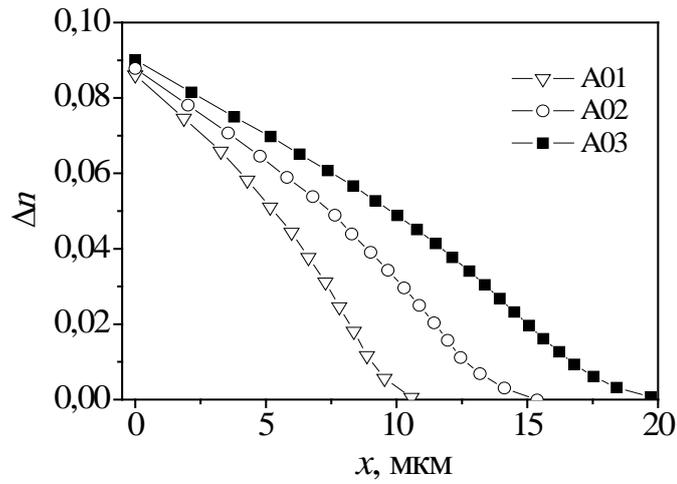


Рисунок 1.10 – Профили изменения показателя преломления образцов A01, A02 и A03, обработанных в ионообменной ванне при температурах 326°C, 349°C и 376°C, соответственно

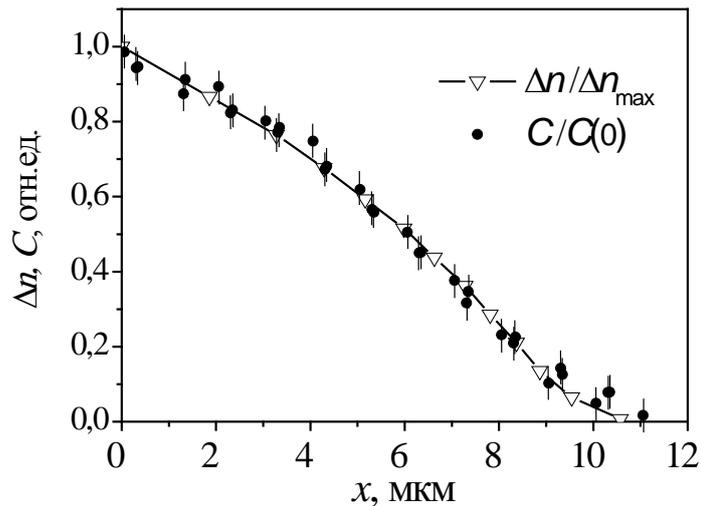


Рисунок 1.11 – Нормированный профиль изменения показателя преломления и профиль концентрации серебра в образце A01. Профиль концентрации измерялся с помощью электронно-зондового микроанализа

На Рисунке 1.11 представлены нормированные профили концентрации и изменения показателя преломления для образца А01. Видно, что графики совпадают, т.е. существует линейная связь между концентрацией серебра в стекле и изменением показателя преломления.

Таким образом, результирующее значение показателя преломления в ионообменном стекле можно записать в виде:

$$n = n_s + \Delta n_{max} \cdot C, \quad (1.34)$$

где n_s – показатель преломления исходного стекла, C – нормированная концентрация допирующих ионов, Δn_{max} – максимальное изменение показателя преломления, которое достигается при проведении ионного обмена (измеряется экспериментально).

Линейная связь между Δn и C позволяет использовать оптические измерения для определения профиля концентрации, формирующегося в результате диффузии. Существенно, что оптические измерения, в отличие от измерений концентрации, являются оперативными и не разрушают исследуемые образцы.

Зависимость максимального изменения показателя преломления от содержания ионов серебра в расплаве представлена на Рисунке 1.12.

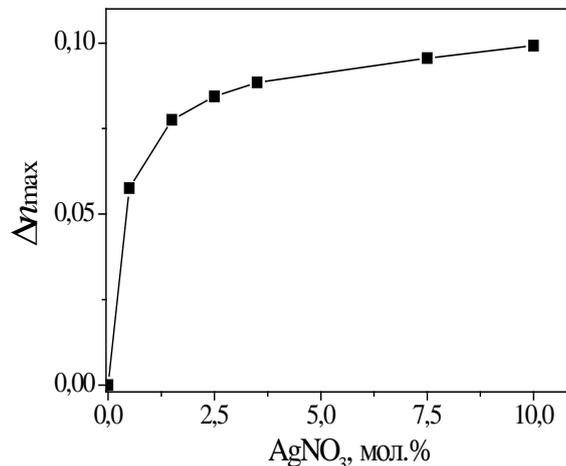


Рисунок 1.12 – Зависимость изменения показателя преломления на поверхности подложки от концентрации нитрата серебра в ионообменной ванне

Из Рисунка 1.12 видно, что при малых концентрациях нитрата серебра в расплаве максимальный перепад показателя преломления Δn_{max} быстро увеличивается с увеличением содержания серебра, однако при достижении концентрации серебра в расплаве порядка 5% рост максимального перепада показателя преломления

существенно замедляется. Замедление роста показателя преломления связано с тем, что при достижении некоторой концентрации ионов серебра в расплаве происходит замена большей части ионов натрия в приповерхностном слое стекла на ионы серебра, и дальнейшее увеличение показателя преломления за счет ионного обмена несущественно. Максимальное увеличение ПП в исследуемых образцах составляет 0.1.

1.2.3. Исследование зависимости коэффициента диффузии от концентрации

В общем случае коэффициент диффузии и подвижность ионов зависят от температуры процесса и концентрации обмениваемых ионов. Влияние зависимости $D(C)$ на процесс ионного обмена уже было продемонстрировано в параграфе 1.1.3. Температура также определяет скорость диффузионного процесса. Таким образом, нелинейность и температурную зависимость коэффициента диффузии необходимо учитывать при моделировании процесса ионного обмена и расчете параметров формируемых образцов и структур.

В случае взаимной диффузии двух компонентов коэффициент диффузии D зависит как от температуры T , так и от концентрации диффузанта C , $D=D(C,T)$, что усложняет анализ полученных данных. Однако, во многих случаях (см., например [41]), при этом возможно представление функции $D(C,T)$ в виде произведения сомножителей, зависящих только от концентрации, $D_0(C)$, и только от температуры:

$$D(C,T) = D_0(C) \exp(-E_A / kT), \quad (1.35)$$

где E_A – энергия активации процесса, k – постоянная Больцмана, T – температура в градусах Кельвина.

Наиболее часто применяемый на практике метод определения зависимости $D(C)$ – это метод Больцмана-Матано [87]. По этой методике коэффициент в уравнении планарной термической диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_0(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1.36)$$

можно найти, проведя измерения экспериментального профиля распределения концентрации для одномерной диффузии при фиксированной температуре. При этом зависимость $D_0(C)$ определяется соотношением [87]

$$D_0(C) = -\frac{1}{2t} \cdot \frac{dx}{dC} \int_{C_s}^C x(C') dC', \quad (1.37)$$

где t – продолжительность диффузии, x – расстояние от границы, C_s – поверхностная концентрация входящих ионов. Производная dx/dC и значение интеграла вычисляются численно, исходя из экспериментальных данных.

Метод Больцмана-Матано применим для автомоделных зависимостей $C(x)$, т.е. для случая, когда экспериментальные графики совпадают в координатах $C(y)$, $y=xt^{-1/2}$, для разных времен диффузии t [87], если диффузия проводилась при одной и той же температуре. Если диффузия проводилась при разных температурах одно и то же время, то для изменения показателя преломления получим

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \frac{\partial}{\partial x} \left(D_0(\Delta n) \frac{\partial \Delta n}{\partial x} \right), \quad (1.38)$$

или

$$\frac{1}{\exp(-E_A/kT)} \frac{\partial \Delta n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_0(\Delta n) \frac{\partial \Delta n}{\partial x} \right), \quad (1.39)$$

т.е. при применимости представления коэффициента диффузии в виде (1.35) изменение температуры ионного обмена эквивалентно изменению времени в $\exp(-E_A/kT)$ раз. Тогда автомоделность профилей показателя преломления должна проверяться по совпадению графиков в координатах $x/\sqrt{\exp(-E_A/kT)} = x \exp(E_A/2kT)$. Если применимо представление (1.35) и профиль показателя преломления подчиняется уравнению (1.36), то существует такая величина E_A , при которой профили показателя преломления, полученные за одинаковое время при различных температурах, совпадут в координатах $x \exp(E_A/2kT)$.

Профили показателя преломления образцов А01, А02 и А03, построенные в координатах $x \exp(E_A/2kT)$, совпадают при значении энергии активации $E_A=0.78$ эВ (см. Рисунок 1.13). Это подтверждает возможность подстановки в уравнение диффузии (1.36) изменения показателя преломления, а не концентрации, а также правомерность представления коэффициента диффузии в виде (1.35). Точность определения энергии активации, оцененная по максимальному рассогласованию профилей, составила $\pm 0,02$ эВ. Незначительное отличие профилей показателя преломления, заметное для наибольших глубин, по-видимому, связано с отклонением температуры ионообменной ванны от заданной.

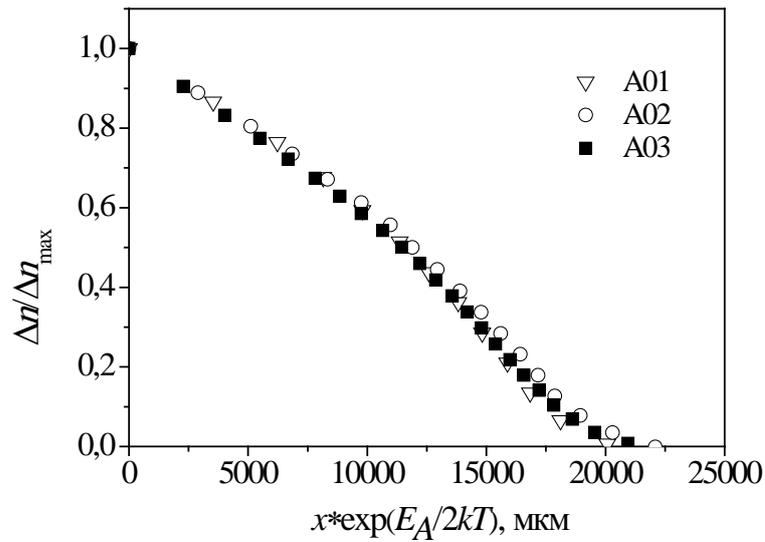


Рисунок 1.13 – Нормированные профили концентрации серебра и изменения показателя преломления для образцов A01, A02 и A03, построенные в приведенных координатах $x \exp(E_A / 2kT)$

Поскольку концентрация и изменение показателя преломления связаны линейно, коэффициент диффузии $D(\Delta n)$ может быть представлен в виде

$$D(\Delta n, T) = D_0(\Delta n) \exp(-E_A / kT). \quad (1.40)$$

Тогда, соответственно, можно определить связь коэффициента диффузии и перепада показателя преломления $D(\Delta n)$, а не концентрации $D(C)$. Этот метод был предложен в работе J.Linares et al. [41]. Использовать в качестве аргумента показатель преломления во многих случаях удобнее, так как в результате измерений модового спектра получаем профиль $\Delta n(x)$, а не концентрации.

По методу Больцмана-Матано с помощью реализованного в оболочке MATLAB алгоритма по профилям показателя преломления для образцов A01, A02 и A03 была определена функция $D_0(\Delta n)$, которая на отрезке $\Delta n \in [0, 0.09]$ аппроксимировалась полиномом 6-й степени

$$D_0(\Delta n) = \sum_{i=0}^6 a_i (\Delta n)^i \quad (1.41)$$

с коэффициентами $a_0 = 2.24498 \cdot 10^4$, $a_1 = 4.90849 \cdot 10^5$, $a_2 = 9.03685 \cdot 10^6$, $a_3 = -7.89903 \cdot 10^8$, $a_4 = 2.62193 \cdot 10^{10}$, $a_5 = -3.13217 \cdot 10^{11}$, $a_6 = 1.20349 \cdot 10^{12}$, мкм²/с.

Пользуясь линейной связью между концентрацией и перепадом показателя преломления, по функции $D(\Delta n)$ можно построить график зависимости $D(C)$. На Рисунке

1.14 представлены рассчитанные по методу Больцмана-Матано функции $D(C)$ для образцов А04 - А09, изготовленных при различных концентрациях серебра в ионообменных ваннах (см. Таблицу 1.2). Из приведенных зависимостей видно, что коэффициент диффузии возрастает с ростом концентрации диффундирующих ионов серебра.

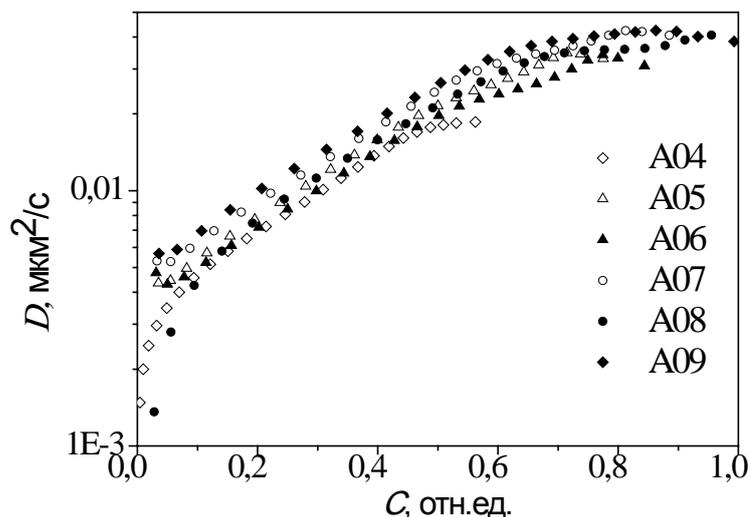


Рисунок 1.14 – Зависимость коэффициента диффузии от концентрации серебра при температуре 358°С для различных концентраций нитрата серебра в ионообменной ванне

Вообще говоря, эти графики должны продолжаться друг друга по мере увеличения концентрации серебра C . Из Рисунка 1.14 видно, что в пределах погрешности эксперимента это выполняется. Погрешность определения коэффициента диффузии, которая может быть связана с нестабильностью температуры в процессе ионного обмена (до 5°С), составляет 0,005 мкм²/с.

Таким образом, эксперименты, выполненные по разработанной методике, позволили определить зависящий от концентрации коэффициент диффузии, связь между концентраций диффузанта и составом ионообменной ванны, подтвердить линейность и определить коэффициент связи между концентрацией серебра и изменением показателя преломления в ионообменной области натрий-кальций-силикатного стекла, а также энергию активации диффузии.

1.2.4. Исследование влияния состава стекла на характеристики ионообменного процесса

Зависимость коэффициента диффузии от концентрации определяет форму диффузионного профиля. В принципе, выбором соответствующего коэффициента

диффузии можно добиться формирования структуры с заданным профилем концентрации. Проблема состоит в том, как повлиять на нелинейность диффузии и получить нужную зависимость $D(C)$.

Концентрационная зависимость коэффициента диффузии определяется тем, какие ионы участвуют в обменном процессе, и составом стеклянной матрицы. Таким образом, варьирование состава стекла представляет собой способ управления распределением диффундирующих ионов в стекле, и, соответственно, параметрами формируемых в дальнейшем нанокompозитов или оптических структур.

Для исследования влияния состава матрицы на процесс ионного обмена в работе проводились исследования взаимной диффузии Ag^+Na^+ в стекле типа ЛК 1552 (см. Таблицу 1.3). Часть образцов ЛК 1552 подвергалась предварительному высокотемпературному ионному обмену в расплаве $NaNO_3$. Ожидалось, что в результате такой обработки находящиеся в стекле ионы Li^+ будут заменены ионами Na^+ из расплава. Для проверки замены ионов лития на ионы натрия проводилось взвешивание образцов до и после обработки. Взвешивание показало, что обработанные образцы содержат не более 0.5 мол.% Li_2O и 19.7 мол.% Na_2O , т.е. практически все ионы лития были замещены ионами натрия. Необработанные образцы обозначались ULK, обработанные - PLK.

Таблица 1.3 – Состав стекла ЛК 1552, использовавшегося в эксперименте

	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	Zr_2O	As_2O_3	Li_2O	Na_2O
мол. %	60.0	6.0	10.0	3.7	0.1	10.2	10.0

В необработанном стекле в процессе ионного обмена будут участвовать три иона – Ag^+ , Na^+ и Li^+ . В обработанном стекле, не содержащем литий, ионный обмен будет проходить только между серебром и натрием. Таким образом, в стекле с предварительной обработкой будет наблюдаться другой характер нелинейности. Радиусы ионов серебра, натрия и лития составляют 1.26Å , 0.95Å и 0.65Å , соответственно [91]. Радиус ионов серебра почти в два раза больше радиуса ионов лития, что затрудняет их взаимную диффузию, поэтому следует ожидать, что в обработанном стекле диффузия будет проходить быстрее.

На Рисунке 1.15 приведены профили изменения показателя преломления в стеклах ULK и PLK, определенные с помощью модовой спектроскопии, а также результаты электронного микроанализа концентрации ионов Ag^+ в стекле PLK. Время ионного обмена составляло 90 минут, температура процесса 340°C . Из рисунка видно, что

нормированные профили концентрации и изменения показателя преломления совпадают. Последнее подтверждает наличие линейной связи между концентрацией диффузанта и профилем показателя преломления. Как и ожидалось, диффузия в обработанном стекле PLK происходит быстрее – за одно и то же время ионы серебра проникают на большую глубину. Кроме того, оба стекла, ULK и PLK, демонстрируют нелинейный характер диффузии.

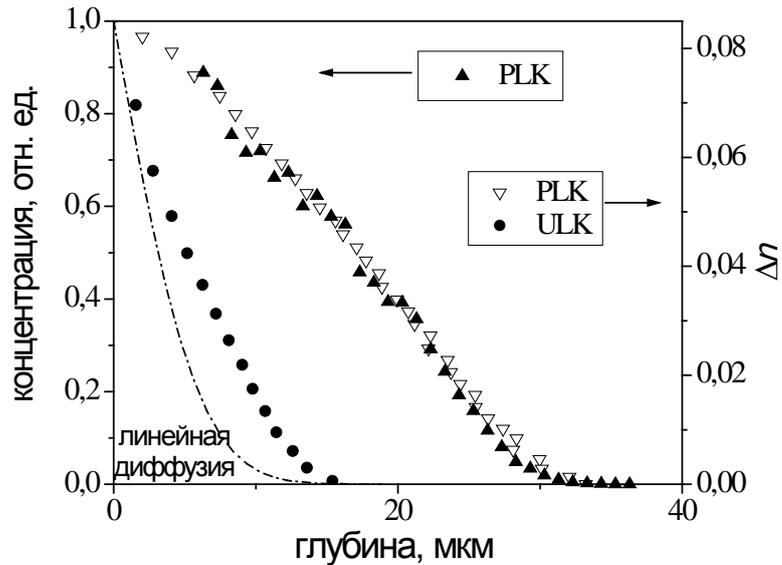


Рисунок 1.15 – Экспериментальные профили концентрации диффундирующего иона в стеклах ULK и PLK. Для сравнения пунктирной линией приведен профиль в случае линейной диффузии. Для стекла PLK также построен график изменения показателя преломления.

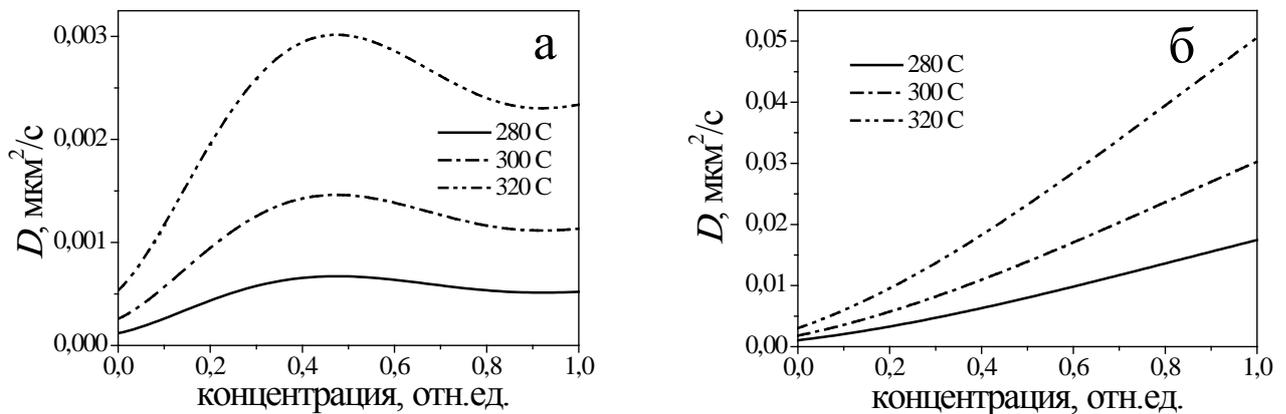


Рисунок 1.16 – Зависимость коэффициента диффузии от концентрации в стекле ULK (а) и PLK (б)

Для определения зависимости $D(C)$ использовался метод Больцмана-Матано, который применим к обоим стеклам, поскольку было установлено [41], что профили $C(x)$ в подложках ULK и PLK автомодельны. Изменение коэффициента диффузии с изменением концентрации для различных температур демонстрируется Рисунком 1.16(а) для стекла ULK и Рисунком 1.16(б) для стекла PLK.

Таким образом, выбор стекла для проведения ионного обмена является мощным инструментом для управления характеристиками формируемых ионообменных структур и нанокompозитов на их основе.

1.3. Формирование ионообменных дифракционных структур в стекле

Одним из преимуществ изготовления оптических элементов с помощью ионного обмена является плоская поверхность таких структур, что является большим преимуществом при их соединении в единую систему. Вследствие этого ионообменная методика широко применяется для изготовления таких элементов фотоники, как оптические волноводы, микролинзы, граданы и дифракционные решетки [39, 41, 43, 67].

Для получения дифракционных решеток с заданными характеристиками (например, дифракционной эффективностью в различных порядках) необходимо моделирование процесса их формирования, т.е. процесса диффузии через маску с параллельными щелями. Такое моделирование было проведено в рамках диссертационной работы.

Принципиальная схема ионообменного формирования фазовой дифракционной решетки представлена на Рисунке 1.17.

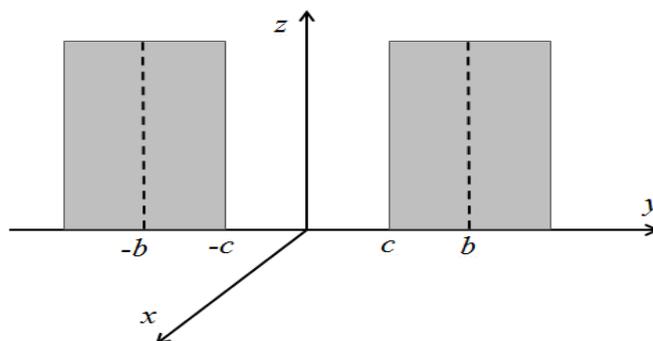


Рисунок 1.17 – Маска, используемая для изготовления дифракционных решеток методом ионного обмена

Диффузия ионов из расплава происходит в полупространство $x \geq 0$ через маску, расположенную вдоль плоскости zy . Период маски – $d=2b$, ширина щели $2c$, отношение ширины щели к периоду (скважность решетки) – $a=c/b, a \leq 1$.

Моделирование распределения концентрации диффундирующего иона позволяет найти профиль показателя преломления и рассчитать эффективность дифракции на сформированной ионообменной решетке [41]. Фазовый набег $\phi(y)$ световой волны, распространяющейся нормально поверхности стекла с дифракционной решеткой определяется соотношением

$$\phi(y) = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^h \Delta n(x, y) dx, \quad (1.42)$$

где h - толщина решетки, x - направление распространения волны, y - направление изменения показателя преломления. В режиме дифракции Рамана-Ната (приближении тонких решеток), когда параметр Брегга

$$\alpha = \frac{\lambda h}{nd^2} \ll 1, \quad (1.43)$$

комплексные амплитуды дифракционных порядков определяются коэффициентами разложения функции прохождения $t(y) = \exp(i\phi(y))$ в ряд Фурье [92]:

$$T_m = \frac{1}{d} \int_0^d \exp(i\phi(y)) \cdot \exp(-i2\pi my/d) dy. \quad (1.44)$$

Временные зависимости эффективности дифракции в различных порядках будут определяться соотношением [92]

$$\eta_m = |T_m|^2. \quad (1.45)$$

Величина $\Delta\phi = \phi(y)_{\max} - \phi(y)_{\min}$ может быть использована для приближенной оценки фазового контраста дифракционной решетки. Для тонкой решетки максимальная эффективность дифракции в первом порядке равна 34% и наблюдается при величине $\Delta\phi = \pi$.

По формулам (1.42), (1.44) и (1.45) вычислялись величина фазового набег $\Delta\phi$ и эффективность дифракции в первом порядке для решеток, полученных в стекле типа Corning 0211 термическим ионным обменом $\text{Na}^+ - \text{Ag}^+$. Период маски составлял 4 микрона. Данные для расчета, $\Delta n = 0.049$, $D = 2 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$, были взяты из литературы [88].

На Рисунке 1.18 приведена временная зависимость разности $\Delta\phi = \phi(y)_{\max} - \phi(y)_{\min}$ для решеток с разной шириной щели. Максимальный фазовый набег достигается при

соотношении щель/период 0.3-0.4. В случае большой щели "краевая диффузия" приводит к сглаживанию диффузионного профиля и, соответственно, фазового набега. При узкой щели амплитуда $\phi(y)$ падает, и опять имеет место уменьшение $\Delta\phi$. Расчеты показали, что для решеток малого периода (в частности 4 мкм) значение фазового набега π не достигается ни при какой скважности.

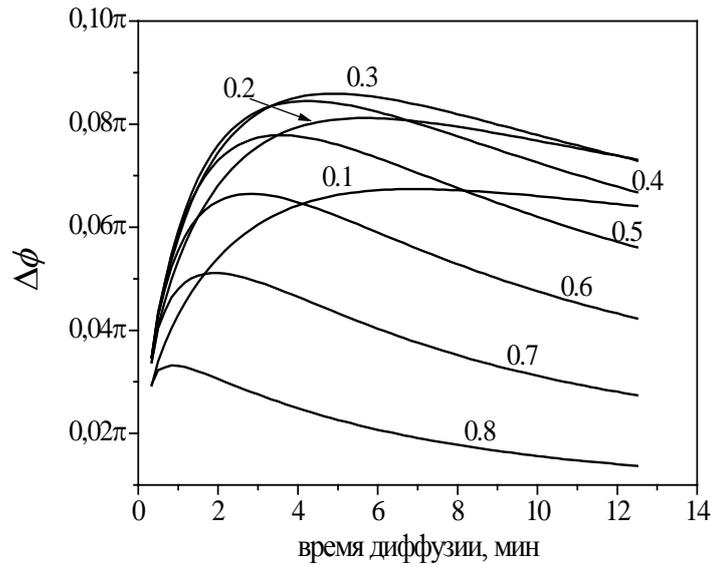


Рисунок 1.18 – Зависимость фазового набега от времени диффузии для решеток с различной скважностью. Период решетки 4 микрона

Зависимость эффективности дифракции в первом порядке η_1 от времени ионного обмена для решеток различного периода представлена на Рисунке 1.19. Из рисунка видно, что с увеличением периода возрастает и эффективность дифракции в первом порядке.

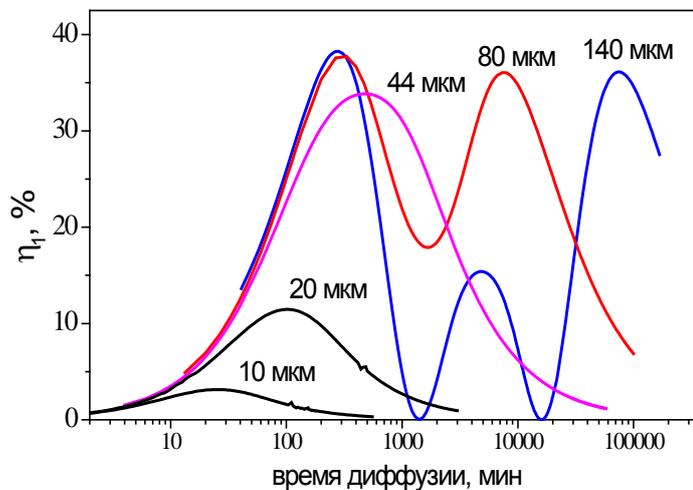


Рисунок 1.19 – Эффективность дифракции в первом порядке в зависимости от времени для решеток различного периода. Скважность маски равна 0,4.

Эффективность дифракции в первом порядке достигает своего максимального значения 34% при периоде решетки $d = d_\pi = 44$ микрона. Дальнейшее увеличение периода приводит к увеличению максимальной величины фазового набега, которое в этом случае превышает π , в результате чего кривая $\eta_1(t)$ имеет, по меньшей мере, 2 максимума при $\Delta\phi = \pi$. Помимо этого, в зависимости $\eta_1(t)$ могут появляться дополнительные максимумы с меньшей амплитудой, соответствующие $\Delta\phi = \pi + 2\pi n$. Для решеток меньшего периода, 4-8 микрон, полученных термическим ионным обменом, эффективность дифракции в первом порядке составляет около 1%. Чтобы увеличить эту величину, необходимо модифицировать процесс диффузии с помощью приложения внешнего электрического поля [40] и/или использования нелинейного ионообменного процесса [41, 42].

Нелинейный характер диффузии наблюдается в стеклах ULK и PLK, состав которых приведен в параграфе 1.2.4, Таблица 1.3. Для вычисления параметров дифракционных решеток, сформированных в этих стеклах методом термического ионного обмена, в PLK и ULK стекле были рассчитаны двумерные профили концентрации серебра при диффузии через периодическую маску. Расчет фазового набега дифракционной решетки проводился для подложки PLK, ULK и подложки типа М, демонстрирующей линейную диффузию и имеющей то же значение $\Delta n_{max} = 0,085$, что и стекло PLK и ULK.

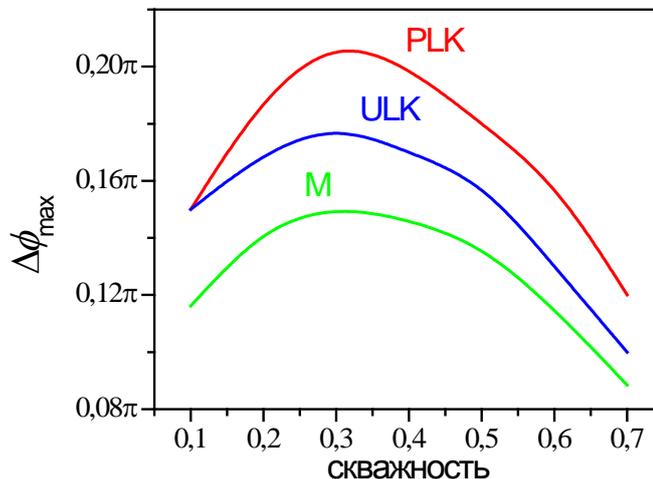


Рисунок 1.20 – Максимальный фазовый набег в зависимости от скважности маски в различных стеклах

Зависимость максимального фазового набега $\Delta\phi_{max}$ для стекол PLK, ULK и М для решеток с периодом 4 мкм и различной шириной щели представлена на Рисунке 1.20. Наибольшая величина $\Delta\phi$ достигается в стекле PLK за счет выпуклой формы профиля

концентрации. Соотношение щель/период, для которого достигается максимум фазового контраста, для всех типов стекол остается таким же, как и в случае линейной диффузии – 0,3-0,4. Для решеток малого периода (расчеты на Рисунке 1.20 приведены для периода 4 микрона), $\Delta\phi_{max} \ll \pi$ для любого типа используемого стекла.

Эффективную глубину диффузии $depth$, при которой достигается фазовый набег π , можно оценить из соотношения (1.42). Воспользуемся для приближенного интегрирования формулой прямоугольного треугольника с катетами $depth$ и Δn_{max} . Тогда $\Delta\phi = (2\pi/\lambda) \cdot \Delta n_{max} \cdot depth/2$. Подставив $\Delta\phi = \pi$, получаем $depth = \lambda/\Delta n_{max} = 13$ мкм для $\lambda = 0,63$ мкм и $\Delta n_{max} = 0,049$ (характерная величина для ионного обмена $Na^+ - Ag^+$ в стекле типа Corning 0211) и $depth = 7,5$ мкм при $\Delta n_{max} = 0,085$ (значение изменения показателя преломления в стеклах PLK и ULK). Используя термическую диффузию, невозможно получить дифракционную решетку с периодом 4-8 микрон с такой эффективной глубиной, поскольку боковая диффузия приведет к сглаживанию концентрационного профиля. Необходимо ускорить движение частиц от поверхности вглубь образца по сравнению с движением перпендикулярно поверхности. Такого эффекта можно добиться приложением к системе внешнего электрического поля.

В первом приближении глубина проникновения диффундирующего иона в сильных полях пропорциональна величине внешнего поля. Поэтому можно ожидать, что максимальное значение фазового набега в первом приближении также будет пропорционально величине электрического поля E .

На Рисунке 1.21 изображена зависимость максимума фазового набега от величины внешнего электрического поля. Расчет проводился для решеток со скважностью 0,4, сформированных в стекле Corning 0211 [88]. Действительно, в первом приближении можно считать, что зависимость между величиной приложенного поля и максимальным фазовым набегом линейна – см. Рисунок 1.21. Однако с ростом приложенного поля увеличивается и вероятность электрического пробоя стекла; кроме того, вследствие омического нагрева повышается температура образца. Допустимые в эксперименте значения внешнего электрического поля лежат в диапазоне 0,1 – 0,5 В/мкм.

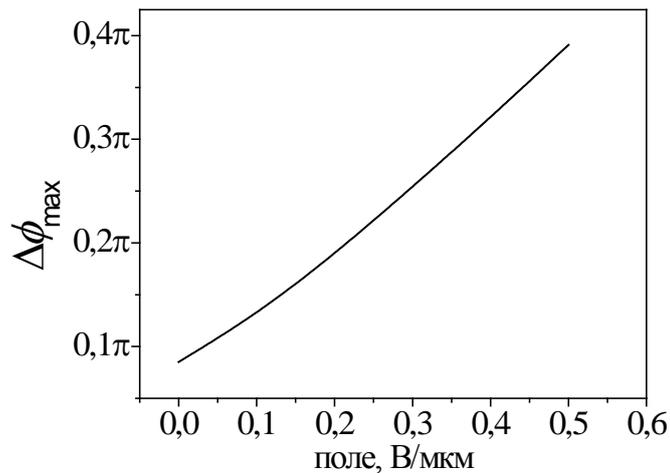


Рисунок 1.21 – Зависимость максимального фазового набега от величины приложенного поля, стекло Corning 0211

Для исследования формирования дифракционных решеток при электростимулированном ионном обмене в стеклах с нелинейным характером диффузии были проведены вычисления фазового набега и интенсивности дифракции в первом порядке для стекол PLK и ULK. Для оценки влияния нелинейности расчеты проводились также для модельного стекла М с линейным характером диффузии. Моделирование проводилось для маски с периодом 4 микрона и скважностью 0,4, температуры диффузии 300°С и величины приложенного поля 0,5 В/мкм. Постоянная Хавена H принималась равной единице. Как и в случае термодиффузии, наибольшая величина $\Delta\phi$ была получена в стекле PLK при наименьшем времени диффузии. Максимальная величина $\Delta\phi$, достигаемая при электростимулированном обмене, равна $\Delta\phi=0,76\pi$, что существенно превышает $\Delta\phi_{\max}=0,2\pi$ для случая термодиффузии. Период решетки d_{π} для которого в стекле PLK при $T=300^{\circ}\text{C}$ достигается $\Delta\phi=\pi$, рассчитывался численно и составлял 5 микрон (для термодиффузии в PLK $d_{\pi}=20$ мкм). Таким образом, приложение внешнего электрического поля позволяет получать эффективные дифракционные решетки малого периода.

На Рисунке 1.22 приведены результаты расчета дифракционных эффективностей решеток, сформированных с помощью электростимулированного ($E=0.5$ В/мкм) ионного обмена. Из рисунка видно, что, как и в случае термической диффузии, наибольшая эффективность дифракции в первом порядке достигается в стекле PLK. Кроме того, как и ожидалось, для всех типов исследуемых стекол максимальная эффективность дифракции существенно возрастает по сравнению с термодиффузией. Например, для стекла PLK

максимальная интенсивность дифрагированного пучка в первом порядке увеличивается с 2,5 до 23,6%; для стекла ULK - с 1,9 до 23,2%; для стекла М с 1,5% до 22,6%.

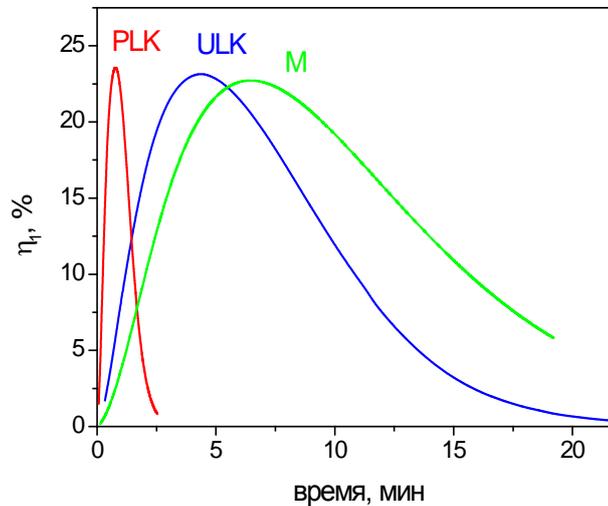


Рисунок 1.22 – Временная зависимость эффективности дифракции в первом порядке для электродиффузии в различных стеклах

Таким образом, электростимулированный ионный обмен в исследуемых стеклах позволяет сформировать дифракционные структуры, работающие в режиме Рамана-Ната, с эффективностью дифракции в первом порядке, достигающей 24%. При этом эффективностью дифракции можно управлять, меняя продолжительность ионного обмена.

В рамках диссертационной работы проводилось моделирование формирования ионообменной фазовой дифракционной решетки, использовавшейся в дальнейшем в 1:3 разветвителе для волоконной оптики [39], предназначенном для разделения исходного светового сигнала на три одинаковых по интенсивности. Принципиальная схема разветвителя представлена на Рисунке 1.23. Задача моделирования процесса изготовления дифракционной решетки сводилась к поиску режима ионного обмена, при котором формируемая решетка обеспечивала равные интенсивности света в нулевом и ± 1 ом дифракционных порядках.

Поскольку, как уже было показано, стекло PLK позволяет получить наиболее эффективные дифракционные решетки за меньшее время диффузии, именно оно было выбрано для моделирования дифракционной решетки для 1:3 разветвителя. Период решетки (61,6 микрона) выбирался в соответствии с параметрами оптических волокон и градианов, использовавшихся в системе. Расчеты проводились для диффузии сквозь маску со скважностью 0,4. Расчет дифракционных характеристик решетки для 1:3 разветвителя

проводился с учетом времени установления постоянной концентрации и микрорельефа на поверхности образца.

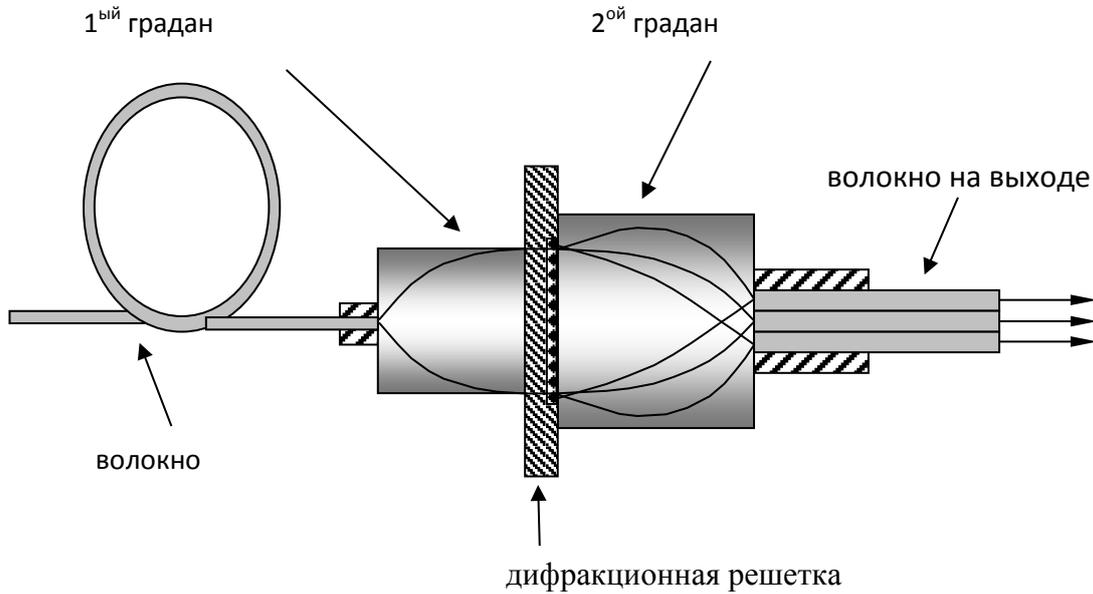


Рисунок 1.23 – Принципиальная схема 1:3 разветвителя

Временная зависимость величины η_1/η_0 приведена на Рисунке 1.24. Видно, что нужное соотношение $\eta_1 = \eta_0$ достигается в результате 15 минут ионного обмена.

На основании проведенных расчетов была изготовлена ионообменная дифракционная решетка, обеспечивающая равные интенсивности света в трех выходных оптических волокнах с отклонением измеренных дифракционных эффективностей от расчетных менее 1% [39].

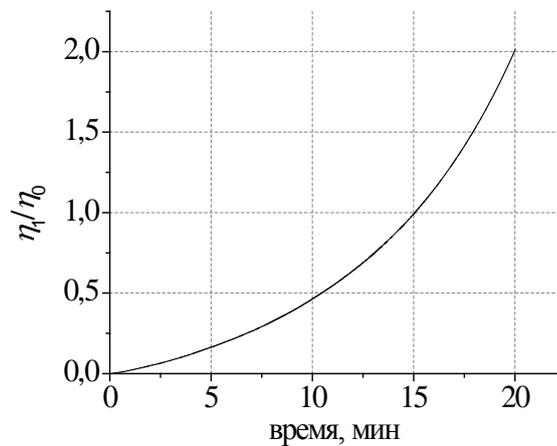


Рисунок 1.24 – Расчетная зависимость относительной эффективности дифракции в первом порядке от времени

Рассмотренные выше решетки относятся к тонким решеткам, работающим в режиме Рамана-Ната. Однако с точки зрения интегральной оптики и фотоники интерес представляют также решетки, работающие в режиме брегговской дифракции, при котором наибольшая интенсивность достигается при дифракции под определенным углом на определенной длине волны. В этом случае интенсивность дифракции для одного порядка может достигать 100%. Для реализации брегговского режима необходимо выполнение условия

$$\alpha = \frac{\lambda h}{nd^2} \gg 1. \quad (1.46)$$

Можно показать, что в случае дифракционных решеток, сформированных термическим ионным обменом, параметр Брега [38]

$$\alpha = \frac{\lambda}{16nL_x}, \quad (1.47)$$

где L_x – характерная глубина диффузии, $L_x \sim 5$ мкм. Для видимого диапазона $\lambda = 0,5$ мкм и характерного значения показателя преломления для стекла $n = 1,5$ параметр Брега $\alpha \ll 1$.

В случае электростимулированного ионного обмена обеспечивается большая глубина диффузии в направлении поля, и параметр Брега может быть оценен как [38]

$$\alpha = \frac{\lambda eE}{144HkTn}, \quad (1.48)$$

где E – внешнее поле. При температуре диффузии $T = 600K$ и постоянной Хавена $H = 0,5$ параметр Брега $\alpha \approx 0,09E$, где E измеряется в В/мкм. В этом случае для реализации режима Брега необходимы поля $E \approx 100$ В/мкм, превышающие значения электрического пробоя стекла. Тем не менее, при полях порядка 1 В/мкм можно получить промежуточный режим дифракции $\alpha \approx 0,1$, при котором до 80% падающего излучения дифрагирует в один порядок.

1.4. Выводы к Главе 1

Ионный обмен в стекле является гибкой методикой для внедрения в матрицу стекла ионов, которые не всегда могут быть введены при синтезе, и для формирования оптических структур с заданными параметрами. Гибкость методики определяется возможностью выбора как состава исходного стекла, так и режимов ионообменного

процесса. При этом состав исходного стекла также может быть оптимизирован при помощи ионного обмена. Изменение состава стекла влияет на нелинейность диффузии и определяет профиль концентрации диффундирующих ионов. Выбором подходящего состава (или модификацией существующего стекла) можно добиться формирования заданных распределений профилей концентрации в стекле и/или обеспечить желаемые параметры формируемых оптических структур.

Научная новизна представленных этой главе результатов состоит:

1. в детальном исследовании серебряно-натриевого и медно-натриевого ионного обмена в промышленных натриево-кальциево-силикатных стеклах, в результате которого:
 - для серебряно-натриевого обмена определены коэффициент диффузии, его зависимость от концентрации обмениваемых ионов, энергия активации, связь между составом используемой ионообменной ванны, профилем концентрации и показателя преломления ионообменного стекла;
 - для медно-натриевого обмена построена модель процесса трехкомпонентного ионного обмена Cu^+ , $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Na}^+$ и определены профили концентрации одно- и двухвалентной меди, показано, что двухвалентные ионы, входящие в состав стекла, в ионном обмене не участвуют;
2. в установлении связи между характером концентрационной зависимости коэффициента диффузии и типом формирующегося при ионном обмене профиля показателя преломления;
3. определении предельных параметров дифракционных решеток, которые могут быть изготовлены на основе термического и стимулированного электрическим полем ионного обмена, установлении связи между режимами ионного обмена и режимами дифракции (Раман-Натовский и промежуточный между Брегговским и Раман-Натовским, показана недостижимость режима дифракции Брегга), нахождении связи режимов диффузии и соотношения эффективностей дифракции в первом и нулевом порядках при дифракции Рамана-Ната.

Дальнейшая обработка стекол, в которые введены с помощью ионного обмена ионы металла, в восстанавливающей атмосфере может приводить к образованию наночастиц металла в стекле. Наночастицы металла обладают высокими нелинейными свойствами, которые многократно усиливаются в спектральной области резонанса поверхностных плазмонов на границе металл/диэлектрик. Кроме того, металлические наночастицы

обладают рядом других интересных особенностей, в частности, способностью усиливать сигнал Рамановского рассеяния. Формирование и исследование свойств металлических наночастиц в стекле будет рассмотрено далее в Главах 2 и 3.

ГЛАВА 2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОНООБМЕННОГО ФОРМИРОВАНИЯ СТЕКЛОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Наиболее распространенными способами формирования нанокomпозитов, представляющих собой диэлектрическую матрицу с внедренными в нее металлическими наночастицами, являются метод ионной имплантации [93, 94], золь-гель методика [95-97] и метод, основанный на фазовом распаде пересыщенного твердого раствора металла в стекле [34, 98]. Метод ионной имплантации обеспечивает возможность введения любого металла в любую диэлектрическую матрицу, точного регулирования толщины композитного слоя и содержания в нем металлических наночастиц. К недостаткам метода следует отнести сложность и высокую стоимость оборудования для проведения ионной имплантации, а также сравнительно малую толщину легированного слоя, не превышающую 1 мкм [99, 100]. Золь-гель технология позволяет получать наночастицы любого металла в заданной концентрации и обладает большой гибкостью в выборе материала матрицы, однако оптическое качество нанокomпозитов, сформированных с помощью этой методики, является невысоким [101, 102]. По сравнению с перечисленными методами методика фазового распада имеет ряд преимуществ: относительную простоту технологии, возможность изготовления образцов больших размеров и глубокого легирования образцов, низкую стоимость, а к ее недостаткам относятся ограничение предельной концентрации металлических наночастиц на уровне 10-20 процентов и ограниченный набор металлов, на основе которых могут быть сформированы наночастицы [17]. Тем не менее, этот метод позволяет сформировать представляющие наибольший интерес для применений в оптике и плазмонике медные и серебряные наночастицы, что и определяет привлекательность метода фазового распада в качестве технологии изготовления СМНК.

Восстановление металла до нейтрального состояния может происходить при термообработке стекол, содержащих ионы металла, в водороде [34] или при диффузии ионов металла в стекло, содержащее восстановитель, например, ионы железа Fe^{2+} [103] или церия Ce^{3+} [104]. Из-за низкой растворимости металла в стекле происходит распад пересыщенного твердого раствора, в результате чего в объеме и на поверхности стекла

образуются металлические наночастицы. Однако отсутствие адекватного физического описания происходящих при формировании наночастиц процессов не дает возможности управления концентрацией и размером формирующихся наночастиц при их формировании, т.е. выбора режимов, позволяющих получать стеклометаллические нанокомпозиты с заданными параметрами.

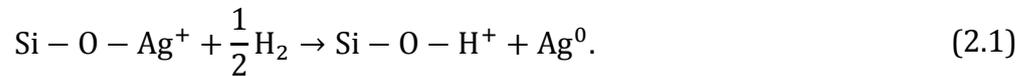
Первые модели формирования металлических наночастиц в стекле были предложены в работах [12, 105]. В работе [105] рассматривалось образование наночастиц серебра при восстановлении диффундирующих ионов серебра содержащимися в стекле ионами восстановителя. В работе [12] исследовалось формирование композитов на основе ионообменных стекол при последующем отжиге в водороде. В обеих работах были представлены модели формирования нанокомпозитов, которые, однако, не описывают рассматриваемые процессы адекватно. В частности, модель [105] не учитывает процессов образования и диффузии нейтральных атомов серебра и его диффузии, без учета которых экспериментальные данные, относящиеся к образованию частиц серебра, не могут быть интерпретированы корректно. В работе De Marchi и соавторов [12] не учитывается реакционный характер диффузии, что является принципиальным, т.к. именно он определяет область локализации и концентрацию наночастиц.

Таким образом, до настоящего момента отсутствует количественное описание процесса формирования металлических наночастиц в стекле. В настоящей работе на основе теории фазовых переходов рассмотрены процессы восстановления металлов водородом и содержащимся в стекле восстановителем с последующим образованием и ростом металлических наночастиц. Построена физическая модель и проведено численное моделирование ионообменного формирования стеклометаллических нанокомпозитов. Проведено численное моделирование и изучено влияние параметров отжига в водороде, таких как: температура, начальные концентрации участвующих в процессе реагентов, их коэффициенты диффузии на параметры формируемых СМНК.

2.1. Формирование металлических наночастиц в стекле при восстановлении металлов водородом

Перспективным методом получения нанокомпозитных материалов является отжиг стекла, содержащего ионы металла, например Ag^+ , в водородной атмосфере. При термообработке стекла в водороде под воздействием температуры водород диффундирует внутрь стекла и взаимодействует с ионами металла, восстанавливая их до

нейтрального состояния. В дальнейшем мы будем рассматривать ионы серебра, Ag^+ , подразумевая, что описание процесса не изменится при легировании стекла ионами других восстанавливаемых водородом металлов, например, ионами одновалентной меди, Cu^+ . Реакцию восстановления можно записать в виде:



Как показано в работе [34], в реакции восстановления принимает участие только один атом из молекулы H_2 . Второй атом диффундирует вглубь стекла, и при взаимодействии с другим ионом серебра, также восстанавливает его. Из-за малой растворимости нейтрального серебра в стекле происходит фазовый распад образующегося пересыщенного твердого раствора серебра в стекле, в результате которого образуются наночастицы металлического серебра, и происходит окрашивание образцов в желтый или коричневый цвет. При этом описание процесса фазового распада затруднено тем, что по мере восстановления серебра образуются ионы H^+ , которые характеризуются коэффициентом диффузии, отличающимся от коэффициента диффузии для ионов Ag^+ , и, поскольку должно соблюдаться условие электронейтральности в каждом элементе объема, диффузионные потоки Ag^+ и H^+ не являются независимыми. Также сложность представляет учет диффузионного потока Na^+ , содержащегося в объеме стекла. Как только из-за разности потоков ионов возникает объемный заряд, появляется локальное электрическое поле, которое тормозит более быстрые ионы, и ускоряет более медленные так, что объемный заряд не накапливается. В приближении локальной электронейтральности стекла можно считать, что диффузионные потоки Ag^+ , Na^+ и H^+ сумме дают нуль.

2.1.1. Постановка задачи и построение физической модели

За основу модели, описывающей процесс формирования металлических частиц в стекле, была взята модель, разработанная автором диссертации совместно с Ю.Кагановским и А.Липовским [34], которая была дополнена уравнениями, описывающими появление и рост наночастиц серебра (в упомянутой модели [34] число центров роста считалось постоянным), а также уравнением, описывающим диффузию и дрейф ионов Na^+ под действием внутренних электрических полей. При анализе предполагалось, что характерная глубина проникновения водорода внутрь стекла (несколько микрон) намного меньше размеров используемых в экспериментах образцов

(несколько миллиметров), и решалась задача о диффузии ионов серебра в полупространство $x > 0$.

Для диффундирующего в стекло водорода можно записать уравнение, которое описывает изменение концентрации нейтральных атомов водорода в элементе объема. В нем учитываются диффузия нейтрального водорода, а также уменьшение концентрации вследствие восстановления серебра:

$$\frac{\partial C_{H^0}}{\partial t} = D_{H^0} \frac{\partial^2 C_{H^0}}{\partial x^2} - k_1 C_{H^0} C_{Ag^+}. \quad (2.2)$$

Здесь k_1 характеризует скорость реакции восстановления (2.1), зависящую от сечения взаимодействия ионов серебра и водорода, C_{H^0} и C_{Ag^+} – концентрации нейтрального водорода и серебра, соответственно, D_{H^0} – коэффициент диффузии водорода, t – время, x – координата, отсчитываемая вглубь подложки.

Изменение концентрации ионов водорода определяется диффузией и дрейфом под действием внутреннего электрического поля E , возникающего за счет разницы диффузионных потоков ионов серебра, натрия и водорода. Кроме того, концентрация ионов водорода увеличивается при восстановлении серебра согласно реакции (2.1):

$$\frac{\partial C_{H^+}}{\partial t} = D_{H^+} \frac{\partial^2 C_{H^+}}{\partial x^2} + k_1 C_{H^0} C_{Ag} - \mu_{H^+} \frac{\partial (C_{H^+} E)}{\partial x}. \quad (2.3)$$

Здесь C_{H^+} и μ_{H^+} – концентрация и подвижность ионов водорода, которую через соотношение Эйнштейна можно представить в виде

$$\mu_{H^+} = D_{H^+} \frac{e}{kT},$$

где e – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, T – температура, D_{H^+} – коэффициент диффузии ионов водорода.

Для концентрации ионов серебра можно записать аналогичное уравнение, так как она изменяется за счет диффузии и дрейфа в электрическом поле и уменьшается за счет восстановления серебра водородом:

$$\frac{\partial C_{Ag^+}}{\partial t} = D_{Ag^+} \frac{\partial^2 C_{Ag^+}}{\partial x^2} - k_1 C_{H^0} C_{Ag^+} - \mu_{Ag^+} \frac{\partial (C_{Ag^+} E)}{\partial x}, \quad (2.4)$$

$$\mu_{Ag^+} = D_{Ag^+} \frac{e}{kT}.$$

Здесь D_{Ag^+} и μ_{Ag^+} – коэффициент диффузии и подвижность ионов серебра, соответственно.

Концентрация ионов натрия меняется только вследствие диффузии и дрейфа под действием локального электрического поля, поэтому для нее можно записать следующее уравнение:

$$\frac{\partial C_{Na^+}}{\partial t} = D_{Na^+} \frac{\partial^2 C_{Na^+}}{\partial x^2} - \mu_{Na^+} \frac{\partial (C_{Na^+} E)}{\partial x},$$

$$\mu_{Na^+} = D_{Na^+} \frac{e}{kT}.$$
(2.5)

Здесь D_{Na^+} , μ_{Na^+} , C_{Na^+} - коэффициент диффузии, подвижность и концентрация ионов натрия, соответственно.

Локальное электрическое поле можно определить исходя из условия электронейтральности [34]. Общая концентрация ионов должна быть постоянной:

$$C_{Ag^+} + C_{Na^+} + C_{H^+} = C_0.$$
(2.6)

Сумма потоков ионов серебра, натрия и водорода должна быть равна нулю:

$$J_{Ag^+} + J_{Na^+} + J_{H^+} = 0.$$
(2.7)

Из уравнения (2.6) нетрудно получить:

$$\nabla(C_{Ag^+} + C_{Na^+}) = -\nabla C_{H^+},$$
(2.8)

и для потоков ионов можно записать:

$$J_{Ag^+} = -D_{Ag^+} \left(\nabla C_{Ag^+} - \frac{eE}{kT} C_{Ag^+} \right),$$

$$J_{Na^+} = -D_{Na^+} \left(\nabla C_{Na^+} - \frac{eE}{kT} C_{Na^+} \right),$$

$$J_{H^+} = -D_{H^+} \left(\nabla C_{H^+} - \frac{eE}{kT} C_{H^+} \right).$$
(2.9)

Подставляя потоки (2.9) в (2.7), получим выражение для локального электрического поля:

$$E = \frac{kT D_{Ag^+} \nabla C_{Ag^+} + D_{Na^+} \nabla C_{Na^+} + D_{H^+} \nabla C_{H^+}}{e D_{Ag^+} C_{Ag^+} + D_{Na^+} C_{Na^+} + D_{H^+} C_{H^+}}.$$
(2.10)

Если при этом предположить, что коэффициенты диффузии ионов натрия и серебра равны, $D_{Ag^+} = D_{Na^+}$, то выражение для поля упростится:

$$E = -\frac{kT}{e} \frac{\alpha \nabla C_i}{1 - \alpha C_i}.$$
(2.11)

Здесь

$$\alpha = 1 - \frac{D_{Ag^+}}{D_{H^+}}, C_i = \frac{C_{Ag^+} + C_{Na^+}}{C_0}.$$

Подставляя полученное уравнение для поля в (2.4) и (2.5), получим окончательные уравнения для концентраций ионов серебра и натрия:

$$\frac{\partial C_{Ag^+}}{\partial t} = D_{Ag^+} \frac{\partial^2 C_{Ag^+}}{\partial x^2} - k_1 C_{H^0} C_{Ag^+} + D_{Ag^+} \frac{\partial \left(C_{Ag^+} \frac{\alpha \nabla C_i}{1 - \alpha C_i} \right)}{\partial x}, \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial C_{Na^+}}{\partial t} = D_{Na^+} \frac{\partial^2 C_{Na^+}}{\partial x^2} + D_{Na^+} \frac{\partial \left(C_{Na^+} \frac{\alpha \nabla C_i}{1 - \alpha C_i} \right)}{\partial x}. \quad (2.13)$$

Критический радиус наночастицы, соответствующий стабильному зародышу (если радиус меньше критического, наночастица растворяется, если больше – растет), определяется из термодинамики и может быть записан в виде [106]

$$R_{cr}(\xi) = \frac{2\gamma\omega}{kT \ln(\xi)}, \quad (2.14)$$

где γ – поверхностное натяжение на границе серебро – стекло, ω – атомный объем серебра, $\xi = C_{Ag0}/C_{Ag0}^0$ – пересыщение твердого раствора серебра в стекле, а C_{Ag0}^0 – растворимость серебра в стекле.

Рассмотрим рост наночастицы за счет диффузионного потока нейтрального серебра. Чтобы найти поток и, соответственно, скорость роста, $V_r = \partial R / \partial t$ сферической наночастицы необходимо решить трёхмерную задачу. Как показано в [34], скорость роста наночастицы может быть описана соотношением

$$V_r = \frac{D_{Ag^0}}{R} \left(C_{Ag0} - C_{Ag0}^0 \left(1 + \frac{2\gamma\omega}{RkT} \right) \right) \quad (2.15)$$

где R – радиус наночастицы. Это дает возможность сформулировать уравнение, описывающее изменение концентрации нейтрального серебра C_{Ag0} :

$$\frac{\partial C_{Ag0}}{\partial t} = D_{Ag0} \frac{\partial^2 C_{Ag0}}{\partial x^2} + k_1 C_{H^0} C_{Ag^+} - k_2 C_{Ag0} \ln(\xi) \frac{4\pi}{3\omega} R_{cr}^3 \exp\left(-\frac{k_3}{\ln^2(\xi)}\right) - \int_0^\infty 4\pi R^2 V_r N dR, \quad (2.16)$$

где k_2 – скорость нуклеации, а k_3 – безразмерная постоянная, $k_3 = 16\pi(\gamma/kT)^3 \cdot \omega^2/3$ [107]. Это уравнение имеет более сложный вид по сравнению с предыдущими, поскольку учитывает диффузию (первый член в правой части), восстановление серебра (второе слагаемое, источник), образование наночастиц (третье слагаемое, сток) и их рост

(четвертое слагаемое, сток). В выражении для количества зародышей, образующихся в единицу времени, показатель экспоненты представляет собой отношение энергии, необходимой для образования наночастицы критического радиуса, и тепловой энергии kT . Количество зародышей зависит от таких параметров, как пересыщение твердого раствора ξ , температура T , поверхностное натяжение наночастицы γ , критический радиус R_{cr} , концентрация нейтрального серебра C_{Ag0} и коэффициенты k_2 и k_3 . В четвертом слагаемом, описывающем рост уже образовавшихся частиц, $N=N(x,R,t)$ – функция распределения наночастиц по размерам, описывающая концентрацию частиц радиуса R на глубине x в момент времени t .

Последнее уравнение, которое следует рассмотреть – это уравнение непрерывности функции распределения наночастиц N в пространстве размеров, которое описывает образование и рост наночастиц [106],

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \frac{\partial(NV_r)}{\partial R} = k_2 C_{Ag0} \ln \xi \cdot \exp\left(-\frac{k_3}{\ln^2(\xi)}\right) \delta(R - R_{cr}), \quad (2.17)$$

где правая часть описывает нуклеацию наночастиц критического радиуса R_{cr} . Необходимо отметить, что именно функция N определяет оптические и плазмонные свойства нанокompозита.

Таким образом, здесь сформулирована система уравнений, описывающая процесс формирования наночастиц в объеме стекла, содержащего ионы серебра, при отжиге в водородной атмосфере:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{Ag^+}}{\partial t} &= D_{Ag^+} \frac{\partial^2 C_{Ag^+}}{\partial x^2} - k_1 C_{H^0} C_{Ag^+} + D_{Ag^+} \frac{\partial \left(C_{Ag^+} \frac{\alpha \nabla C_i}{1 - \alpha C_i} \right)}{\partial x}, \\ \frac{\partial C_{Na^+}}{\partial t} &= D_{Na^+} \frac{\partial^2 C_{Na^+}}{\partial x^2} + D_{Na^+} \frac{\partial \left(C_{Na^+} \frac{\alpha \nabla C_i}{1 - \alpha C_i} \right)}{\partial x}, \\ \frac{\partial C_{H^0}}{\partial t} &= D_{H^0} \frac{\partial^2 C_{H^0}}{\partial x^2} - k_1 C_{H^0} C_{Ag^+}, \\ \frac{\partial C_{Ag0}}{\partial t} &= D_{Ag0} \frac{\partial^2 C_{Ag0}}{\partial x^2} + k_1 C_{H0} C_{Ag^+} - k_2 C_{H0} \ln(\xi) \frac{4\pi}{3\omega} R_{cr}^3 \exp\left(-\frac{k_3}{\ln^2(\xi)}\right) - \int_0^\infty 4\pi R^2 V N dR, \\ \frac{\partial N}{\partial t} + \frac{\partial(NV_r)}{\partial R} &= k_2 C_{Ag0} \ln \xi \cdot \exp\left(-\frac{k_3}{\ln^2(\xi)}\right) \delta(R - R_{cr}), \\ R_{cr}(\xi) &= \frac{2\gamma\omega}{kT \ln(\xi)}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

2.1.2. Граничные и начальные условия

В начале процесса формирования композита водород присутствует только вблизи поверхности стекла, и его концентрация в объеме равна нулю. Также, поскольку процессы происходят в тонком приграничном слое, концентрацию атомов водорода на больших расстояниях от поверхности можно считать равной нулю. На границе, через которую идет диффузия, концентрация водорода поддерживается постоянной. При этом она не может превышать растворимость нейтрального водорода в стекле C_1 :

$$C_{H^0}(0, t) = C_1, \quad C_{H^0}(\infty, t) = 0, \quad C_{H^0}(x, 0) = 0. \quad (2.19)$$

Начальная концентрация ионов серебра в стекле определяется предварительным ионным обменом серебро – натрий. Чтобы определить влияние начального распределения ионов Ag^+ в образце на характеристики формирующихся нанокompозитов, в работе проводилось моделирование формирования СМНК для трех случаев: 1) начальная концентрация ионов серебра постоянна и определяется концентрацией немостиковых атомов кислорода в стекле (соответствует длительному ионному обмену, глубина проникновения ионов серебра ограничена только размерами образца); 2) начальная концентрация ионов серебра задается термическим ионным обменом, глубина проникновения определяется временем диффузии; 3) начальный профиль распределения Ag^+ имеет гауссо-подобную форму, что соответствует двухстадийному ионному обмену серебро – натрий, натрий – серебро. В этом параграфе будет рассмотрен первый случай, результаты моделирования для двух других распределений будут представлены в параграфе 2.1.5.

В случае постоянной концентрации ионов серебра в образце в начальный момент времени величина C_{Ag^+} ограничена только концентрацией немостиковых атомов кислорода в стекле, ответственных за образование связей с натрием и серебром [34]. При этом часть связей занята ионами серебра, оставшиеся связи – ионами натрия. Поток ионов серебра и натрия через поверхность образца в любой момент времени равен нулю. На большом расстоянии от границы концентрация ионов серебра и натрия остается неизменной.

$$\frac{dC_{Ag^+}}{dx}(0, t) = 0, \quad C_{Ag^+}(\infty, t) = (1 - \eta)C_0, \quad C_{Ag^+}(x, 0) = (1 - \eta)C_0, \quad (2.20)$$

$$\frac{dC_{Na^+}}{dx}(0, t) = 0, \quad C_{Na^+}(\infty, t) = \eta C_0, \quad C_{Na^+}(x, 0) = \eta C_0. \quad (2.21)$$

Здесь C_0 – полная концентрация немостиковых атомов кислорода в стекле, η – доля ионов натрия в стекле, $(1 - \eta)$ – доля ионов серебра.

Концентрация свободных атомов Ag^0 в начале процесса равна нулю. Эти атомы также не выходят за пределы стекла и, кроме того, мы считаем, что на больших расстояниях от границы $C_{Ag^0} = 0$, т.е. реактивная диффузия происходит только в узком приграничном слое:

$$\frac{dC_{Ag^0}}{dx}(0, t) = 0, \quad C_{Ag^0}(\infty, t) = 0, \quad C_{Ag^0}(x, 0) = 0. \quad (2.22)$$

Для концентрации частиц серебра N и объемной концентрации нейтрального серебра f были выбраны такие же граничные и начальные условия, как и для концентрации свободных атомов Ag^0 :

$$\frac{dN}{dx}(0, t) = 0, \quad N(\infty, t) = 0, \quad N(x, 0) = 0; \quad (2.23)$$

$$\frac{df}{dx}(0, t) = 0, \quad f(\infty, t) = 0, \quad f(x, 0) = 0. \quad (2.24)$$

2.1.3. Параметры, использованные для моделирования

Численные значения параметров, использовавшиеся при моделировании, приведены в Таблице 2.1. Коэффициенты диффузии существенным образом зависят от температуры и их значения для нейтрального серебра, ионного и молекулярного водорода отсутствуют в литературе, поэтому они были проварьированы в широких пределах. Неизвестные коэффициенты k_1, k_2 и k_3 также варьировались в широких пределах для анализа возможных распределений наночастиц.

Таблица 2.1 – Параметры, использованные при компьютерном моделировании[34]

D_{Ag^+} , нм ² /с	D_{H^0} , нм ² /с	D_{Na^+} , нм ² /с	D_{Ag^0} , нм ² /с	$\frac{\gamma\omega}{kT}$, нм	C_1 , нм ⁻³	C_0 , нм ⁻³	k_1 , нм ³ /с	k_2 , с ⁻¹	k_3	η
10-10 ³	10-10 ²	10-10 ³	1-10 ²	0.5-5	0.5-10	0.01- 0.3	10 ⁻⁵ -10 ⁻²	10 ³ -10 ⁸	0.1-500	0

Для решения системы уравнений использовался метод неявных разностных схем, реализованный на языке C++.

2.1.4. Результаты моделирования

В результате проведения численного моделирования были найдены распределения концентраций ионов серебра, водорода, натрия, атомов водорода, серебра и наночастиц и их объемной концентрации по глубине, а также распределение частиц серебра по размерам на заданной глубине. Численное решение системы уравнений показало, что, в зависимости от параметров процесса, возможны два качественно различных решения: равномерное распределение частиц по глубине и так называемые слои Лизеганга, наблюдающиеся при химических взаимодействиях [108, 109]. Отличие этих распределений иллюстрируется Рисунками 2.1 и 2.2. Компьютерное моделирование также показало, что развитие того или иного сценария однозначно определяется параметрами процесса, и перехода одного типа распределения в другое с течением времени не происходит.

Какой из сценариев формирования наночастиц реализуется, зависит от ряда параметров, наиболее существенным из которых является соотношение скоростей нуклеации и роста наночастиц, определяемых поверхностной энергией наночастиц и коэффициентом диффузии нейтрального серебра, соответственно. Это соотношение зависит от исходных концентраций участвующих в процессе роста реагентов и от пересыщения твердого раствора нейтрального серебра в стекле. Моделирование выявило, что коэффициент диффузии нейтрального серебра D_{Ag0} в большой степени определяет распределение наночастиц, что иллюстрируется Рисунком 2.2. Переход от регулярного распределения наночастиц к формированию слоев Лизеганга происходит при увеличении коэффициента диффузии нейтрального серебра, также с его ростом увеличивается расстояние между слоями наночастиц. Это объясняется увеличением «потребления» наночастицами нейтрального серебра: чем выше коэффициент диффузии, тем быстрее и с больших расстояний поступает атомное серебро на наночастицы.

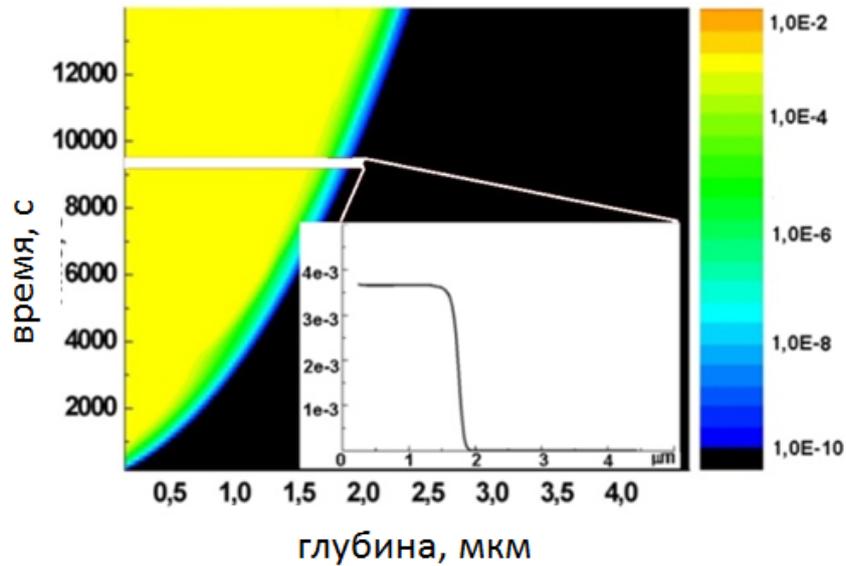


Рисунок 2.1 – Зависимость объемной доли серебра (обозначена цветом), содержащегося в наночастицах, от расстояния от поверхности стекла и времени обработки при равномерном равномерное распределении наночастиц, полученном при $D_{Ag0} = 7 \text{ нм}^2/\text{с}$. Вставка показывает сечение распределения, т.е. распределение по глубине, для времени обработки в водороде 150 минут.

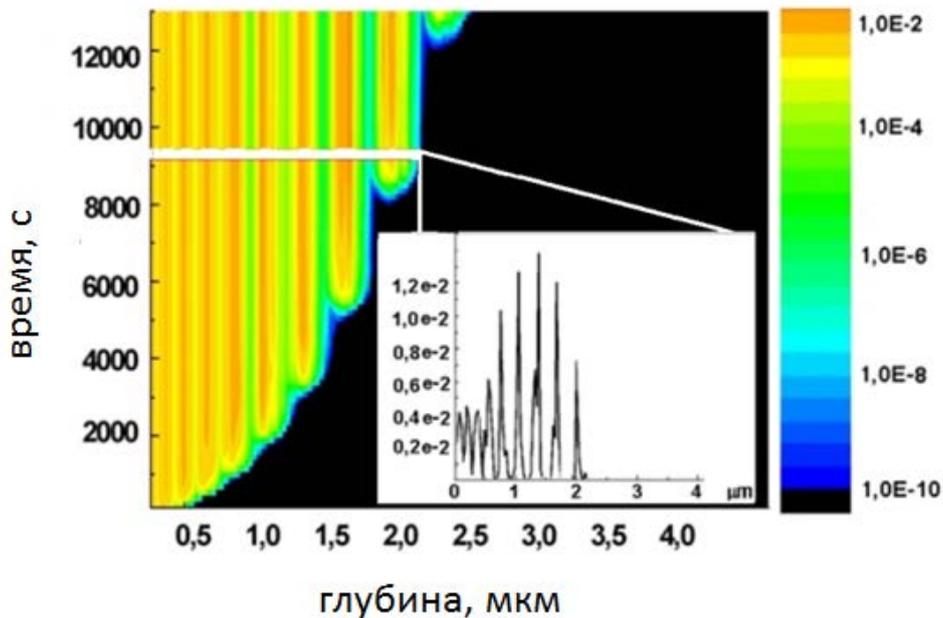


Рисунок 2.2 – Зависимость объемной доли серебра (обозначена цветом), содержащегося в наночастицах, от расстояния от поверхности стекла и времени обработки при формировании слоев Лизеганга ($D_{Ag0} = 130 \text{ нм}^2/\text{с}$). Вставка показывает сечение распределения, т.е. распределение по глубине, для времени обработки в водороде 150 минут.

Зависимость объемной доли серебра, содержащегося в наночастицах, от глубины показана на Рисунке 2.3. Наблюдается участок, в котором в данный момент времени идет активное образование наночастиц (совпадает с максимумом концентрации атомарного серебра), затем, когда фронт взаимодействия водорода и ионов серебра уходит глубже, все атомарное серебро осаживается на частицы и пересыщение спадает, образование зародышей прекращается. На этом рисунке четко прослеживается переход от однородного формирования наночастиц к образованию слоев Лизеганга с увеличением коэффициента диффузии нейтрального серебра.

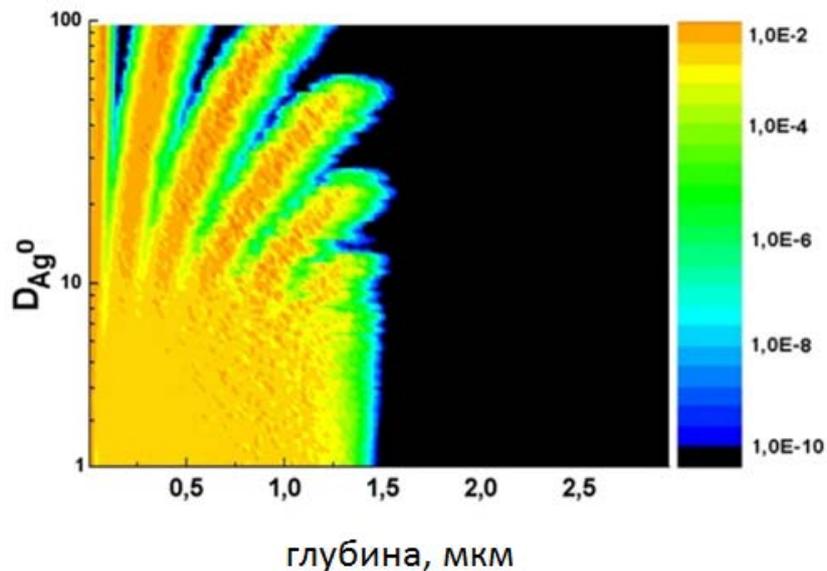


Рисунок 2.3 – Зависимость объемной доли серебра (обозначена цветом), содержащегося в наночастицах, от расстояния от поверхности стекла и коэффициента диффузии нейтрального серебра D_{Ag^0}

Распределение наночастиц по размерам в режиме формирования слоев Лизеганга иллюстрируется Рисунком 2.4, на котором видна тонкая структура слоев. В каждом слое размер наночастиц увеличивается с увеличением расстояния от поверхности подложки. Это связано с тем, что фронт реактивной диффузии всегда находится глубже, чем формирующийся слой наночастиц, и диффузионный поток нейтрального серебра, распределение которого имеет колоколообразную форму [34], направлен в сторону поверхности стекла. Зазор между последующими слоями увеличивается по мере удаления от поверхности стекла. Таким образом, наночастицы, находящиеся с удаленной от поверхности стороны слоя, потребляют больше атомного серебра, чем находящиеся с другой стороны. Такой характер распределения характерен для структур типа Лизеганга, и он связан с падением пересыщения в направлении вглубь стекла в силу уменьшения концентрации восстановителя (водорода) в этом направлении.

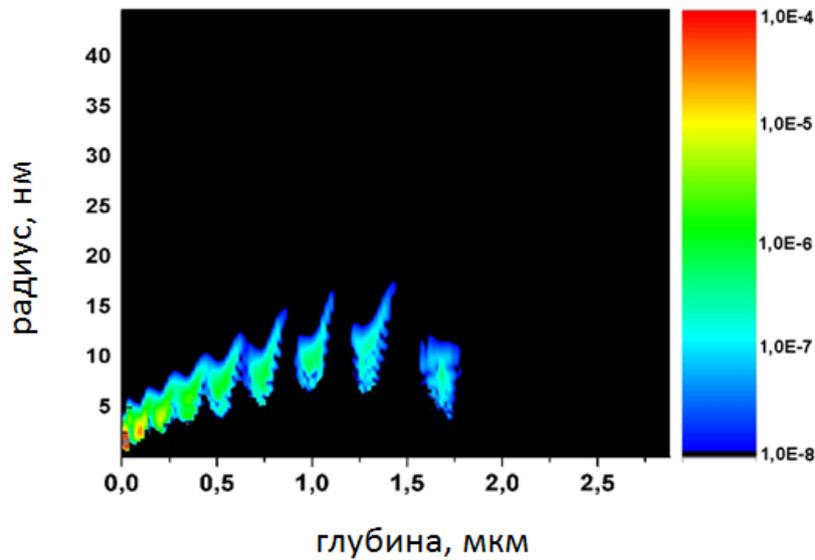


Рисунок 2.4 – Распределение наночастиц по радиусу (концентрация наночастиц обозначена цветом) от расстояния от поверхности стекла

2.1.5. Влияние параметров ионного обмена на формирование наночастиц

Рассмотрим теперь влияние начальной концентрации ионов серебра в образце на формирование наночастиц. Как уже говорилось ранее, концентрация ионов Ag^+ определяется параметрами ионного обмена. В этом параграфе будут рассмотрены случаи термического ионного обмена, когда профиль концентрации имеет форму функции ошибок, и двухстадийного ионного обмена, приводящего к формированию гауссоподобного распределения концентрации. Начальные профили концентрации серебра, для которых проводилось моделирование, представлены на Рисунке 2.5. Моделирование проводилось для параметров, приведенных в Таблице 2.1.

Проведенные расчеты показали, что как и в случае постоянной концентрации ионов серебра, возможно формирование наночастиц по двум различным сценариям – равномерное распределение и слоистая структура. Определяющим фактором, ответственным за развитие того или иного сценария, является коэффициент диффузии атомов серебра. При низких значениях $D_{\text{Ag}0}$ формируется равномерное распределение наночастиц, увеличение этой величины приводит к образованию слоев наночастиц (см. Рисунок 2.3).

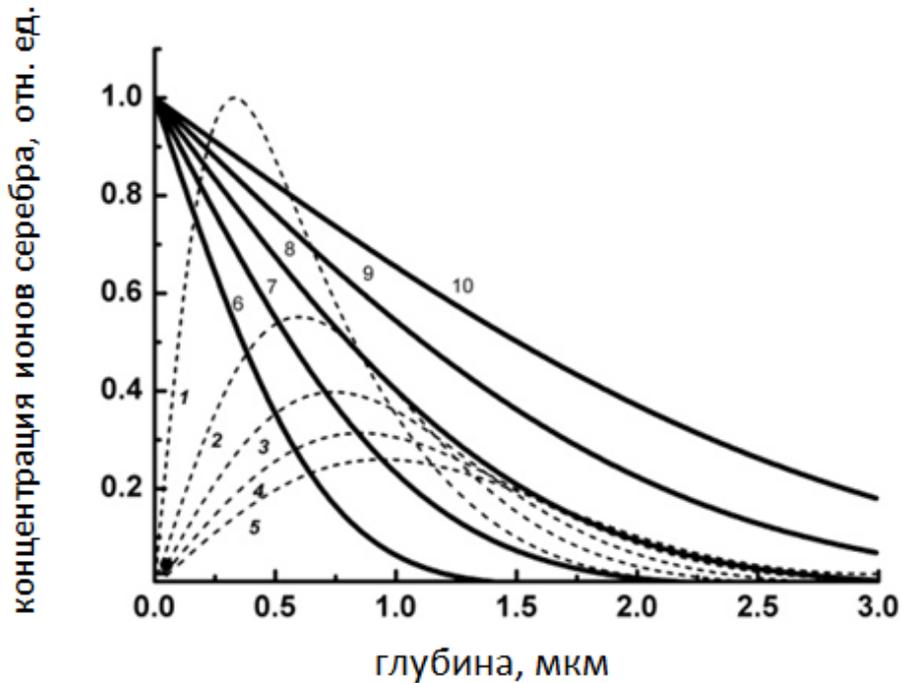


Рисунок 2.5 – Распределения концентрации ионов серебра в образце в начальный момент времени (до обработки в атмосфере водорода). Сплошные линии – термический ионный обмен с продолжительностью от 30 до 270 секунд; штрихованные линии – двухстадийный ионный обмен: от 20 до 330 секунд обратной диффузии после 5 минут ионного обмена.

Формирование квазислоистой структуры демонстрируется Рисунок 2.6 для спадающего профиля концентрации и Рисунок 2.7 для гауссо-подобного начального распределения ионов серебра. Из рисунков видно, что в случае термодиффузии увеличение времени ионного обмена приводит к формированию более выраженных и более узких слоев наночастиц металла. Расстояние между слоями при этом уменьшается (Рисунок 2.6). Для заглубленных ионообменных профилей ситуация обратная: с увеличением времени обратной диффузии расстояние между слоями увеличивается. Это явление может быть использовано для формирования эквидистантных слоев наночастиц металла.

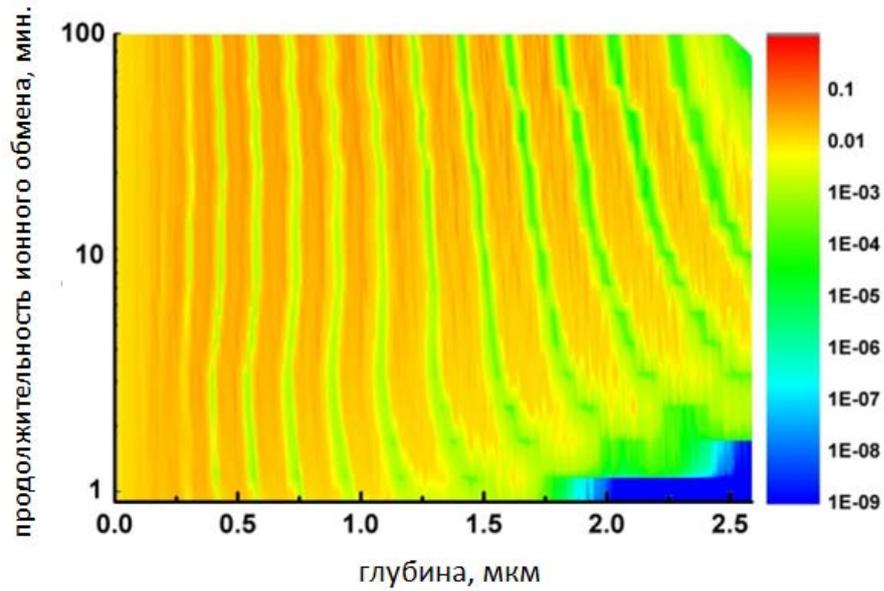


Рисунок 2.6 – Распределение объемной доли серебряных наночастиц для различного времени ионного обмена в случае термической диффузии

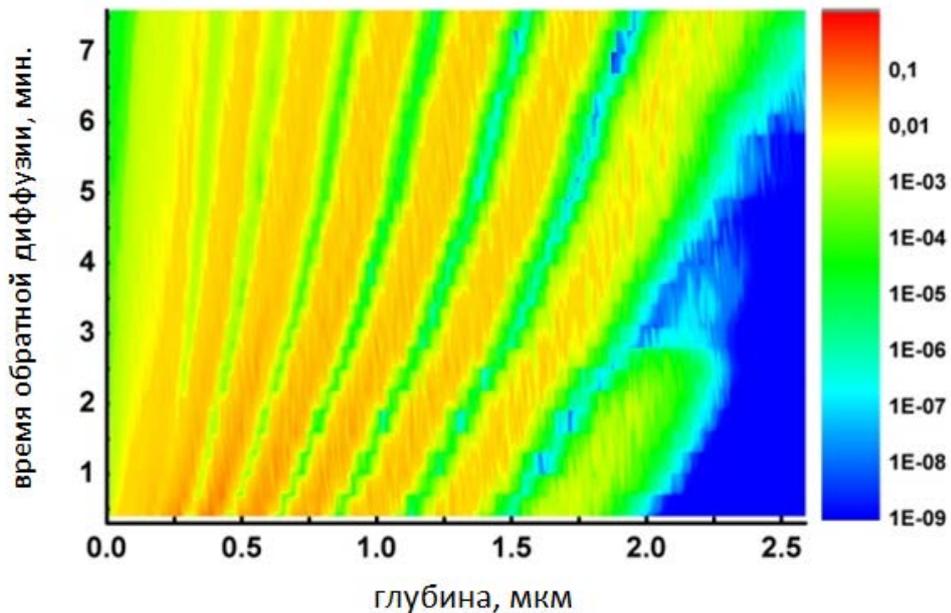


Рисунок 2.7 – Распределение объемной доли серебряных наночастиц для различного времени ионного обмена в случае заглубленного профиля концентрации ионов серебра

На Рисунке 2.8 представлено распределение наночастиц по размерам для СМНК, сформированного при использовании заглубленного профиля концентрации ионов серебра в стекле. Для первых трех слоев размер наночастиц увеличивается от слоя к слою, далее формируются слои наночастиц приблизительно одного размера.

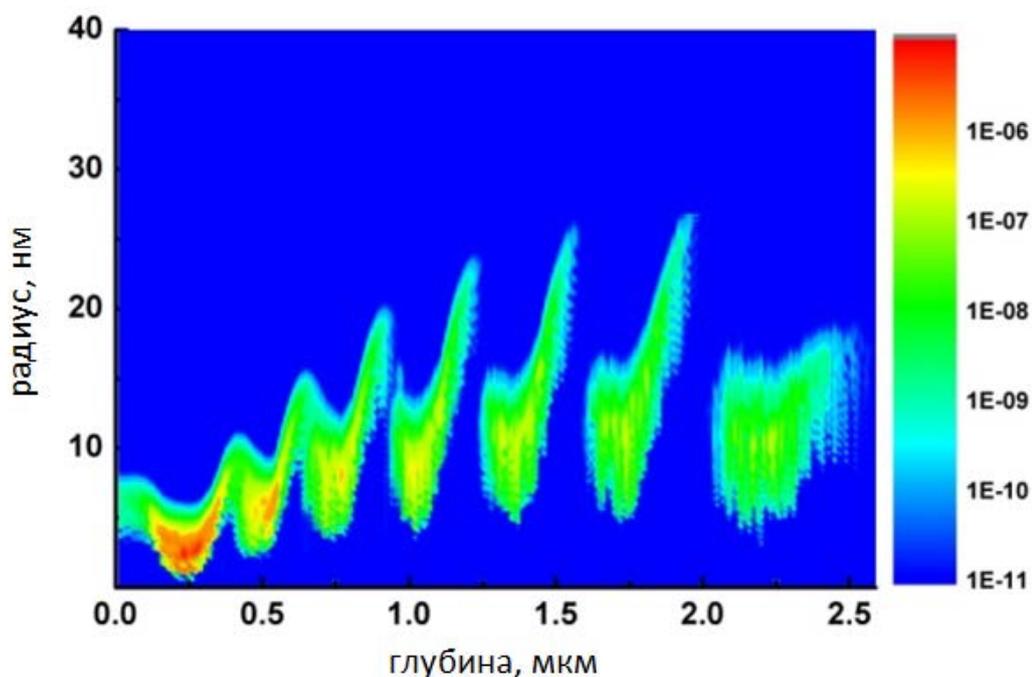


Рисунок 2.8 – Распределение наночастиц по размерам для заглубленного профиля (прямая диффузия – 5 минут, обратная – 7 минут)

Таким образом, меняя параметры ионного обмена, можно управлять распределением наночастиц металла в изготавливаемых СМНК. В зависимости от параметров процесса возможно формирование как равномерного распределения, так и слоистой структуры. При этом глубина, на которой находится максимум концентрации частиц металла, а также расстояние между слоями наночастиц зависят от условий предварительной ионообменной обработки. Подбором параметров ионного обмена можно добиться формирования эквидистантных слоев наночастиц, представляющих интерес с точки зрения практических приложений.

2.1.6. Сравнение с экспериментом

Оба режима формирования наночастиц, как равномерное, так и слоистое, наблюдались в экспериментах [108, 109]. С целью проверки разработанной модели было выполнено сравнение полученных численных результатов с экспериментальными данными из работы [108]. Моделирование проводилось для постоянной начальной концентрации ионов серебра в стекле. Используемые параметры модели представлены в Таблице 2.2, коэффициенты k_1 , k_2 , и k_3 использовались как подгоночные величины.

Таблица 2.2 – Параметры, использованные при сравнении с экспериментом [108]

D_{Ag^+} , нм ² /с	D_{H_2O} , нм ² /с	D_{Na^+} , нм ² /с	D_{Ag_0} , нм ² /с	$\frac{\gamma\omega}{kT}$, нм	C_1 , нм ⁻³	C_0 , нм ⁻³	k_1 , нм ³ /с	k_2 , с ⁻¹	k_3
20	35	20	7	1.2	6	0.2	$2 \cdot 10^{-3}$	10^7	45

Результаты сравнения иллюстрируются Рисунком 2.9, наблюдается хорошее совпадение модели с экспериментом. Здесь сохранена оригинальная нумерация слоев [108] для слоя с “ n ” до “ $n+7$ ”, хотя моделирование показывает, что слой “ n ” определенно является вторым.

Рассчитанные положения всех слоев соответствуют экспериментальным, за исключением расчетного слоя между слоями “ $n+6$ ” и “ $n+7$ ”, который не наблюдался в эксперименте. При этом стоит отметить, что положения первых шести слоев [108] соответствуют ожидаемым и, как и должно быть в случае слоев Лизеганга, расстояние между соседними слоями увеличивается в m раз, где m – постоянная [110]. В то же время положение последнего слоя “ $n+7$ ” не подчиняется этому правилу. Таким образом, можно предположить, что “ $n+7$ ”-й слой сформировался в конце процесса, когда образец был извлечен из печи, где он отжигался, или же подача водорода была прекращена. В этом случае поток атомного серебра должен был измениться, что и привело к отличию условий формирования слоя “ $n+7$ ” от условий формирования остальных слоев.

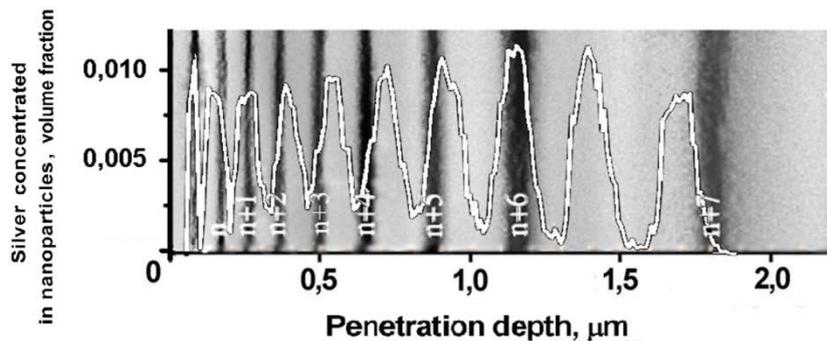


Рисунок 2.9 – Сравнение результатов моделирования (белая сплошная кривая) с экспериментально определенной зависимостью концентрации серебра в наночастицах от расстояния от поверхности подложки, представленной в работе [108] (фотография)

2.2. Формирование металлических наночастиц методом ионного обмена на основе стекол, содержащих восстановитель

Кроме рассмотренного выше отжига в атмосфере водорода, существует еще один способ восстановления ионов металла до нейтрального состояния – диффузия ионов металла в стекло, содержащее восстановитель. Таким восстановителем могут являться ионы железа, олова или церия [103 - 105].

В рамках диссертационного исследования была построена модель образования наночастиц серебра при восстановлении диффундирующих в стекло ионов серебра содержащимися в стекле ионами восстановителя и определены пространственные распределения концентрации серебра и радиуса формирующихся наночастиц в зависимости от длительности и температуры ионообменной обработки. Аналогичные процессы исследовались в работе A.Berger [105], в которой в качестве восстановителя использовались содержащиеся в стекле ионы Fe^{2+} . Разработанная в [105] модель качественно соответствует полученным автором экспериментальным данным, согласно которым объемная концентрация серебра в наночастицах не зависит от расстояния до поверхности образца, а радиус частиц увеличивается при удалении от поверхности. К недостаткам модели [105] следует отнести то, что в ней не учтен вклад нейтральных атомов металла в процесс реактивной диффузии. Это не позволяет получить корректное описание образования металлических наночастиц. Из расчетов [105], в частности, следует, что критический размер наночастицы увеличивается с температурой, что не совпадает с данными, полученными в работе [106].

2.2.1. Постановка задачи и построение физической модели

За основу физической модели процессов формирования наночастиц металла была взята модель A.Berger [105], дополненная недостающими уравнениями образования и диффузии нейтральных атомов серебра. Как и в предыдущем параграфе, решалась задача о диффузии ионов в полупространство $x > 0$.

Изменение концентрации C_{Ag^+} ионов серебра со временем происходит за счет диффузии и реакции восстановления серебра церием

$$\frac{\partial C_{Ag^+}}{\partial t} = D_{Ag^+} \frac{\partial^2 C_{Ag^+}}{\partial x^2} - k_1 C_{Ag^+} C_r, \quad (2.25)$$

где C_r – концентрация восстановителя, в рассматриваемом случае иона Ce^{3+} . Коэффициент k_1 , как и ранее, определяет скорость химической реакции и зависит от скорости диффузии ионов и площади сечения взаимодействия ионов и восстановителя.

Изменение концентрации ионов восстановителя C_r можно описать уравнением

$$\frac{\partial C_r}{\partial t} = -k_1 C_{Ag^+} C_r \quad (2.26)$$

Из-за больших размеров ионов восстановителя, Fe^{2+} или Ce^{3+} , можно пренебречь их самодиффузией и считать эти ионы неподвижными. Тогда концентрация восстановителя уменьшается только вследствие реактивной диффузии, т.е. перехода ионов в другое валентное состояние.

Изменение концентрации атомов нейтрального серебра C_{Ag^0} описывается следующим уравнением:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{Ag^0}}{\partial t} = & D_{Ag^0} \frac{\partial^2 C_{Ag^0}}{\partial x^2} + k_1 C_{Ag^+} C_r \\ & - k_2 C_{Ag^0} \ln(\xi) \frac{4\pi}{3\omega} R_{cr}^3 \exp\left(-\frac{k_3}{\ln^2(\xi)}\right) \\ & - \int_0^{\infty} 4\pi R^2 V_r N dR \end{aligned} \quad (2.27)$$

где R – размер частицы, R_{cr} – критический радиус образующегося зародыша (см.(2.14)), ξ – пересыщение твердого раствора нейтрального серебра, γ – коэффициент поверхностного натяжения, а ω – объем, занимаемый одним атомом серебра в кристаллической решетке, $\omega = a^3/4$, где $a = 4.0862 \text{ \AA}$ [34]. Как и ранее, введено обозначение V_r для скорости роста частицы за счет диффузионного потока:

$$V_r = \frac{\partial R}{\partial t} = \frac{D_{Ag^0}}{R} \left(C_{Ag^0} - C_{Ag^0}^0 \left(1 + \frac{2\gamma\omega}{RkT} \right) \right). \quad (2.28)$$

Первый член уравнения (2.27) описывает диффузию нейтрального серебра. Несмотря на малость коэффициента диффузии нейтрального серебра по сравнению с коэффициентом диффузии ионов Ag^+ , диффузия Ag^0 должна учитываться при моделировании. Второй член в уравнении (2.27) описывает реакцию восстановления ионов Ag^+ , третий – образование наночастиц нейтрального серебра, а четвертый – рост наночастиц. Смысл коэффициентов k_2 и k_3 такой же, как и в параграфе 2.1.1.

Изменение концентрации $N(R,x,t)$ наночастиц серебра заданного радиуса записывается с помощью уравнения непрерывности в пространстве размеров:

$$\frac{\partial N(R, x, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R}(NV_r) = k_2 C_{Ag0} \ln \xi \cdot \exp\left(-\frac{k_3}{\ln^2(\xi)}\right) \delta(R - R_{cr}) \quad (2.29)$$

Таким образом, мы имеем систему уравнений, описывающую формирование наночастиц в процессе реактивного ионного обмена:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_{Ag+}}{\partial t} = D_{Ag+} \frac{\partial^2 C_{Ag+}}{\partial x^2} - k_1 C_{Ag+} C_r \\ \frac{\partial C_r}{\partial t} = -k_1 C_{Ag+} C_r \\ \frac{\partial C_{Ag0}}{\partial t} = D_{Ag0} \frac{\partial^2 C_{Ag0}}{\partial x^2} + k_1 C_r C_{Ag+} - k_2 C_{H0} \ln(\xi) \frac{4\pi}{3\omega} R_{cr}^3 \exp\left(-\frac{k_3}{\ln^2(\xi)}\right) - \int_0^\infty 4\pi R^2 V_r N dR, \\ \frac{\partial N(R, x, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial R}(NV_r) = k_2 C_{Ag0} \ln \xi \cdot \exp\left(-\frac{k_3}{\ln^2(\xi)}\right) \delta(R - R_{cr}) \\ R_{cr}(x, t) = \frac{2\gamma\omega}{kT \ln(\xi)} \end{array} \right. \quad (2.30)$$

2.2.2. Граничные и начальные условия

При моделировании использовались следующие начальные и граничные условия:

$$C_{Ag+}(0, t) = C_0, \quad C_{Ag+}(\infty, t) = 0, \quad C_{Ag+}(x, 0) = 0; \quad (2.31)$$

$$\frac{dC_r}{dx}(0, t) = 0, \quad C_r(\infty, t) = C_{r0}, \quad C_r(x, 0) = C_{r0}; \quad (2.32)$$

$$\frac{dC_{Ag0}}{dx}(0, t) = 0, \quad C_{Ag0}(\infty, t) = 0, \quad C_{Ag0}(x, 0) = 0; \quad (2.33)$$

$$\frac{dN}{dx}(0, R, t) = 0, \quad N(\infty, R, t) = 0, \quad N(x, R, 0) = 0. \quad (2.34)$$

В начальный момент времени ионы серебра в объеме отсутствуют (2.31). На границе концентрация ионов серебра поддерживается постоянной, $C_0 = const$. Поскольку процессы диффузии происходят в сравнительно тонком приграничном слое, концентрацию ионов серебра на больших расстояниях от поверхности можно считать равной нулю.

Восстановитель в нулевой момент времени равномерно распределен по объему стекла (2.32). Поток восстановителя через поверхность отсутствует.

В начале процесса атомы Ag^0 еще не образовались, их концентрация равна нулю (2.33). Эти атомы образуются только в узком приграничном слое и не выходят за пределы стекла.

Для наночастиц серебра (2.34) используются такие же граничные и начальные условия, как и для свободных атомов Ag^0 .

2.2.3. Параметры, использованные для моделирования

Для численного анализа построенной физической модели процесса формирования наночастиц при диффузии ионов металла в стекло, содержащее ионы восстановителя, были разработаны алгоритмы решения сформулированной безразмерной системы дифференциальных уравнений в частных производных с поставленными граничными условиями, использующие метод разностных схем, реализованный на языке C++.

Численные значения параметров, использовавшиеся при моделировании, приведены в Таблице 2.3. Начальные концентрации C_{r0} и C_0 были выбраны порядка 10^{18} см^{-3} и 10^{21} см^{-3} , соответственно [105]. Коэффициент диффузии ионов серебра D_{Ag+} выбирался $\sim 10^{-3} \text{ мкм}^2/\text{с}$ в соответствии с [34]. Точное значение коэффициента диффузии атомарного серебра неизвестно, поэтому при вычислениях он варьировался в пределах $5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ мкм}^2/\text{с}$.

Таблица 2.3 – Используемые при моделировании численные значения параметров

$\frac{D_{Ag+},}{\text{мкм}^2/\text{с}}$	$\frac{D_{Ag0},}{\text{мкм}^2/\text{с}}$	$C_0,$ $\text{см}^{-3} \cdot 10^{21}$	$C_{r0},$ $\text{см}^{-3} \cdot 10^{21}$	$\gamma\omega/kT,$ мкм	$C_{Ag0}^0,$ $\text{см}^{-3} \cdot 10^{21}$
10^{-3}	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	1	0,025	$2,5 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}

В результате проведенного моделирования были рассчитаны профили концентрации и размеров частиц нейтрального серебра и их объемной доли в стекле, а также определено влияние параметров процесса, в первую очередь, коэффициентов диффузии ионного и нейтрального серебра на характеристики формируемого стеклометаллического нанокompозита. Ниже приводится описание результатов, полученных при численном моделировании.

2.2.4. Результаты моделирования

На Рисунке 2.10 изображен профиль концентрации ионов серебра при диффузии в стекло, содержащее восстановитель. Из-за того, что концентрация ионов серебра в

солевом расплаве существенно превышает концентрацию ионов восстановителя в стекле, $C_0 \gg C_{r0}$, в реакцию вступает лишь малая часть ионов Ag^+ . Поэтому распределение $C_{Ag^+}(x,t)$ с хорошей точностью описывается функцией ошибок – решением уравнения диффузии в полугограниченном теле при постоянной концентрации на границе [111].

Профиль атомов восстановленного серебра Ag^0 имеет максимум (см. Рисунок 2.10), который достигается на фронте взаимодействия ионов Ag^+ и восстановителя. Постоянный участок слева от максимума, растущий с увеличением времени диффузии, соответствует равновесной концентрации нейтрального серебра при данных условиях ионного обмена.

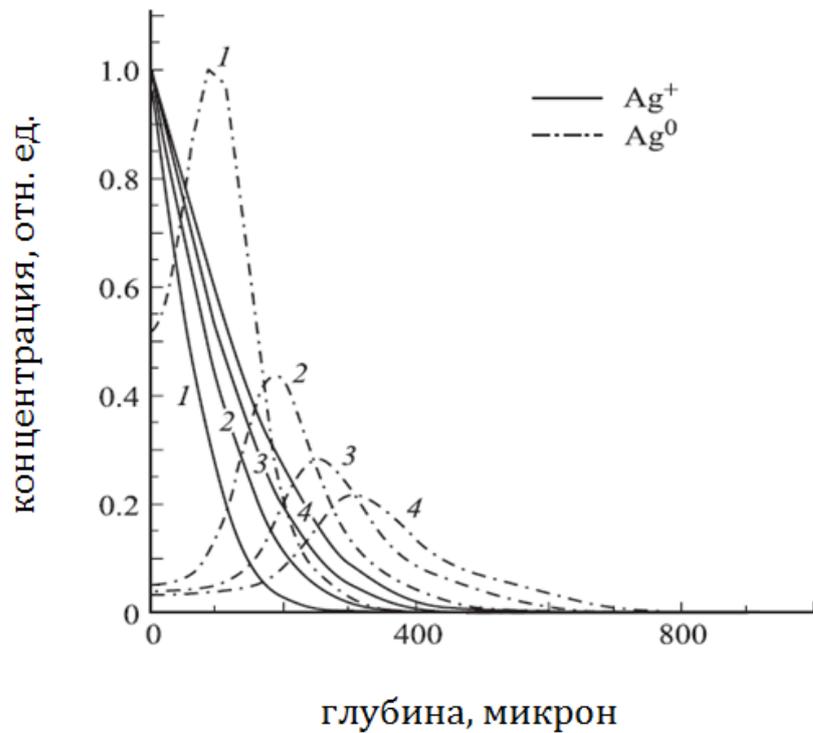


Рисунок 2.10 – Зависимость концентрации нейтрального и ионного серебра от глубины для 4 (1), 8 (2), 12 (3) и 16 (4) часов ионного обмена

Ионы восстановителя в приграничном слое практически полностью окисляются за счет реакции с ионами серебра, и их концентрация в этой области равна нулю (см. Рисунок 2.11).

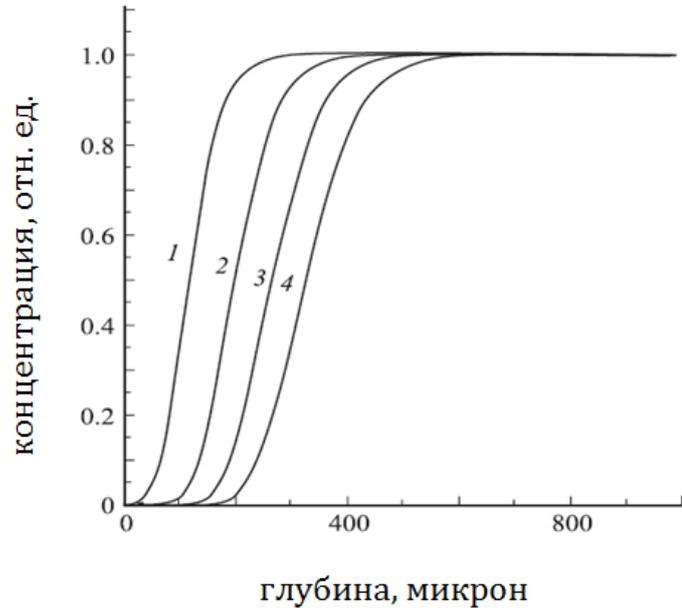


Рисунок 2.11 – Зависимость концентрации восстановителя от глубины для 4 (1), 8 (2), 12 (3) и 16 (4) часов ионного обмена

Динамика распределения среднего радиуса наночастиц

$$R_m(x, t) = \frac{\int_0^{\infty} RN(R, x, t) dR}{\int_0^{\infty} N(R, x, t) dR}, \quad (2.35)$$

от начального момента времени до окончания фазы роста представлена на Рисунке 2.12.

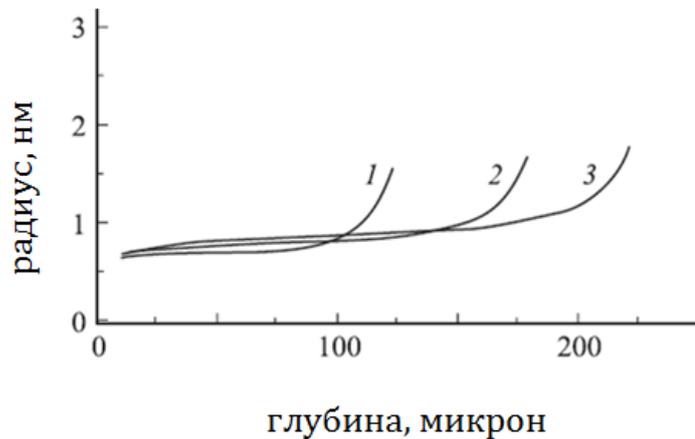


Рисунок 2.12 – Зависимость среднего радиуса зародышей серебра от глубины на начальном этапе образования зародышей в различные моменты времени (1 — 5 часов, 2 — 7 часов, 3 — 9 часов)

Резкий рост радиуса образующихся наночастиц, наблюдающийся при больших глубинах, соответствует началу процесса образования нейтрального серебра и малому пересыщению. На этой стадии радиус образующихся зародышей довольно велик (порядка нанометра), а их концентрация крайне мала. С увеличением пересыщения критический радиус уменьшается, что приводит к увеличению концентрации частиц меньшего размера и падению среднего радиуса. При проведении расчетов было получено, что средний радиус наночастиц увеличивается с глубиной, а объемная концентрация остается практически постоянной, что соответствует экспериментальным данным, представленным в работе [105].

2.2.5. Влияние параметров модели

В работе было исследовано влияние параметров модели, таких как коэффициент k_1 , пропорциональный скорости восстановления ионов серебра, коэффициенты k_2 и k_3 , характеризующие скорости образования зародышей, а также коэффициенты диффузии нейтрального серебра D_{Ag0} и ионов серебра D_{Ag+} на средний радиус наночастиц. В Таблице 2.4 приведен диапазон значений, в которых варьировались исследуемые параметры процесса.

Таблица 2.4 – Диапазон изменения параметров модели

D_{Ag0} , мкм ² /с	k_1 , 10^{-5} , нм ³ /с	k_2 , 10^{-8} , с ⁻¹	k_3
0,1 - 10	0,1 - 10	1 - 100	1 - 40

1) **Коэффициент k_1 .** Коэффициент k_1 определяет вероятность восстановления серебра и, соответственно, оказывает влияние на скорость движения фронта восстановителя (см. Рисунок 2.13а). При увеличении этого коэффициента возрастает концентрация нейтрального серебра и пересыщение твердого раствора. При этом средний радиус наночастиц в приповерхностной области стекла уменьшается и фронт сдвигается вглубь образца.

2) **Коэффициент k_2 .** Коэффициент k_2 зависит от формы зародыша и коэффициента диффузии нейтрального серебра и характеризует скорость нуклеации. Результатом быстрого образования частиц является увеличение их концентрации и уменьшение среднего радиуса. Таким образом, увеличение коэффициента k_2 приводит к уменьшению среднего радиуса, что демонстрируется Рисунком 2.13б.

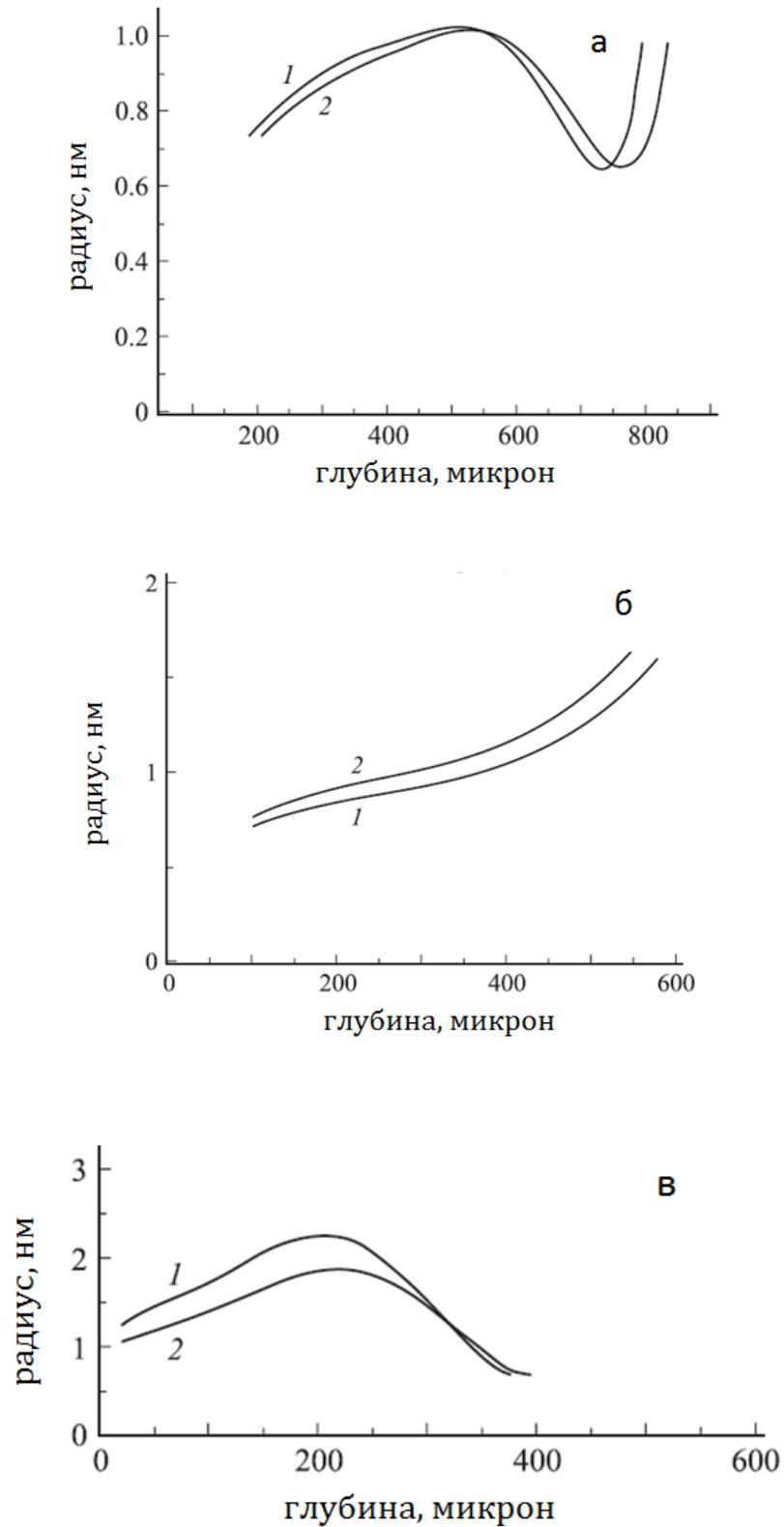


Рисунок 2.13 – Зависимость распределения радиусов частиц по глубине от
 (а) коэффициента k_1 : (1) – $k_1 = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ нм}^3/\text{с}$, (2) – $k_1 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ нм}^3/\text{с}$;
 (б) коэффициента k_2 : (1) – $k_2 = 5,2 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$, (2) – $k_2 = 2,6 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$;
 (в) коэффициента k_3 : (1) – $k_3 = 14$, (2) – $k_3 = 7$.

3) **Коэффициент k_3 .** Коэффициент k_3 определяет пороговую энергию зародышеобразования и зависит от поверхностной энергии образующейся наночастицы и температуры. Чем выше пороговая энергия, тем меньше средний радиус образующихся зародышей (см. Рисунок 2.13в). Кроме того, этот коэффициент влияет на форму графика зависимости радиуса от глубины.

4) **Коэффициент диффузии ионов серебра D_{Ag^+} .** При увеличении D_{Ag^+} увеличивается скорость движения фронта восстановителя, что приводит к смещению максимального радиуса вглубь образца (см. Рисунок 2.14а).

5) **Коэффициент диффузии атомов нейтрального серебра D_{Ag^0} .** Несмотря на малость этого коэффициента по сравнению с коэффициентом диффузии ионов Ag^+ , диффузия нейтрального серебра может повлиять на распределение радиусов наночастиц (см. Рисунок 2.14б). Коэффициент D_{Ag^0} влияет на поток нейтрального серебра непосредственно на наночастицу и, таким образом, его увеличение приводит к росту среднего радиуса наночастиц.

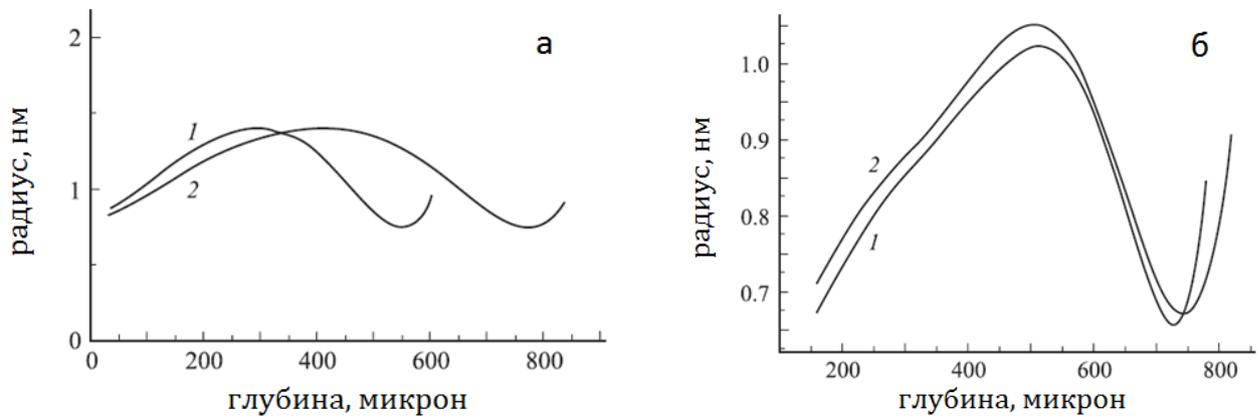


Рисунок 2.14 – Зависимость распределения радиусов частиц по глубине от коэффициента диффузии

(а) ионов серебра (1 – $D_{Ag^+} = 1 \cdot 10^{-2}$ мкм²/с, 2 – $D_{Ag^+} = 5 \cdot 10^{-2}$ мкм²/с) и

(б) нейтрального серебра (1 – $D_{Ag^0} = 5 \cdot 10^{-4}$ мкм²/с, 2 – $D_{Ag^0} = 5 \cdot 10^{-3}$ мкм²/с)

2.2.6. Сравнение модели с экспериментом

В работе проводилось сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными, полученными в работе [105]. В работе [105] проводились экспериментальные исследования формирования серебросодержащих нанокompозитов при ионном обмене в натрий-силикатное стекло, содержащее ионы восстановителя – двухвалентного железа.

После термообработки стекла в расплаве серебрясодержащей соли проводились измерения среднего радиуса образовавшихся наночастиц серебра в зависимости от глубины для различной длительности и температуры ионного обмена.

Параметры, использовавшиеся при численном моделировании эксперимента [105], представлены в Таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Значения параметров, использованные при моделировании эксперимента

D_{Ag0} , мкм ² /с	$k_1, 10^{-5}$, нм ³ /с	$k_2, 10^{-8}$, с ⁻¹	k_3	Условия термообработки в эксперименте (длительность/температура)
6,5	6	0,7	15	100 часов / 650°C
1,2	1	2	17	100 часов / 600°C
0,4	0,5	5	18	100 часов / 550°C

Результаты моделирования и экспериментальные данные из работы [105] представлены на Рисунке 2.15.

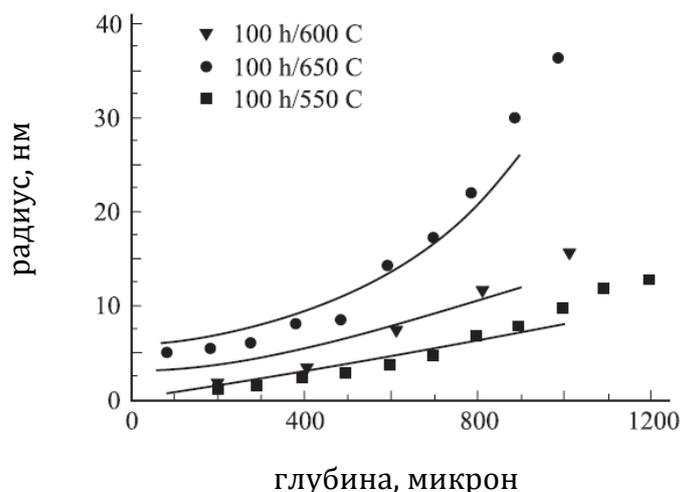


Рисунок 2.15 – Сравнение результатов моделирования (сплошные линии) и экспериментальных зависимостей, полученных в работе [105] (точки)

Видно, что разработанная модель находится в хорошем соответствии с экспериментом. Кроме того, проведенное моделирование позволяет определить зависимость коэффициентов, входящих в уравнение ионообменной диффузии, от параметров процесса. Эти изменения можно проследить по данным, приведенным в Таблице 2.4. Коэффициенты k_2 и k_3 , характеризующие скорости образования зародышей, с ростом температуры уменьшаются. Это связано с увеличением растворимости серебра при росте температуры, и, соответственно, падением пересыщения и замедлением

процесса зародышеобразования. Коэффициенты, характеризующие скорости протекания реакции, такие, как k_1 — скорость химической реакции по восстановлению ионов серебра и коэффициент диффузии атомарного серебра D_{Ag0} , наоборот, с ростом температуры увеличиваются.

2.3. Выводы к Главе 2

В работе впервые предложены модели формирования СМНК на основе ионообменных стекол, учитывающие реактивный характер диффузии при восстановлении металлов водородом или содержащимся в стекле восстановителем, а также последующие образование и рост металлических наночастиц. Разработанные физические модели формирования стеклометаллических нанокомпозитов адекватно описывают эксперимент и позволяют предсказывать параметры СМНК в зависимости от свойств стеклянной матрицы и режима термообработки. Проведенное численное моделирование дало возможность установить связь между режимами формирования (температурой, начальными профилями концентрации участвующих в процессе реагентов, их коэффициентами диффузии) и параметрами СМНК.

Помимо впервые предложенных моделей и установленных связей, научная новизна представленных результатов состоит в следующем:

1. Для случая восстановления металлов содержащимся в стекле восстановителем исследовано влияние коэффициентов диффузии, скорости нуклеации, вероятности восстановления и пороговой энергии зародышеобразования на радиус формирующихся частиц. Показано, что увеличение пороговой энергии и скорости нуклеации приводят к уменьшению среднего радиуса, а увеличение коэффициента диффузии ионов серебра и вероятности их восстановления приводят к смещению фронта диффузии вглубь образца.
2. Проведенное численное моделирование восстановления металлов водородом предсказывает два возможных сценария формирования наночастиц – равномерное распределение или образование слоистой структуры. Оба эти сценария ранее наблюдались экспериментально, однако какие-либо теоретические объяснения отсутствовали. При этом

- установлено, что коэффициент диффузии нейтрального серебра является критичным для формирования слоистой структуры СМНК. Его увеличение приводит к формированию слоистой структуры и к росту расстояний между слоями;

- определено, как начальное распределение ионов серебра в образце влияет на формирование слоистой структуры;
 - продемонстрировано, что при спадающем профиле концентрации серебра в стекле с уменьшением крутизны профиля при последующей обработке ионообменных стекол в водороде происходит формирование более узких слоев наночастиц металла и расстояние между слоями уменьшается;
 - показано, что при восходящем профиле начального распределения концентрации серебра в стекле с уменьшением крутизны профиля расстояние между слоями, сформированными после восстановления водородом, увеличивается.
3. На основе выполненного моделирования показано, что формирование заданного начального распределения металлических ионов в стекле, достигаемое подбором режимов ионообменной диффузии, дает возможность управления параметрами СМНК, в частности, возможность формирования эквидистантных слоев наночастиц, имеющих большой практический интерес в оптике и плазмонике.

ГЛАВА 3

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТЕКЛОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Приведенные в предыдущей главе результаты моделирования формирования нанокomпозитов на основе ионообменных стекол подтверждают перспективность этой методики для создания новых композитных материалов. В этой главе будут рассмотрены экспериментальные методы формирования и диагностика нанокomпозитов, содержащих наночастицы серебра, меди и наночастицы двух металлов.

Одним из методов формирования частиц металлов в стеклах является ионная имплантация. С помощью ионной имплантации в стеклах удается синтезировать наночастицы серебра [112 - 114], меди [115, 116], золота [117], также биметаллические наночастицы Ag-Au [117]. Зарождение и рост металлических наночастиц во время имплантации происходит при превышении концентрацией атомов металла предела растворимости [118]. Для получения нанокomпозитов также может использоваться магнетронное распыление. Для распыления материала мишени-катода обычно используется бомбардировка ионами аргона в плазме тлеющего разряда. В качестве рабочего газа обычно используют аргон [119], в частности, пленки окиси кремния с наночастицами меди были получены в результате одновременного магнетронного осаждения SiO₂ и меди [120]. Однако с точки зрения технологичности и простоты эти методики уступают ионообменным.

Следует отметить, что ранее систематических исследований процессов ионообменного формирования и роста наночастиц в восстанавливающей атмосфере практически не проводилось – исключением являются работы [12] и [105], посвященные наночастицам серебра. В частности, в экспериментах работы [12] были получены зависимости концентрации серебра от глубины образца при разных температурах отжига, концентрации водорода от глубины образца при разных температурах отжига, а также измерены спектры поглощения образцов, изготовленных при разных температурах отжига. В работе [105] проводилось моделирование формирования серебряных наночастиц в стеклах, содержащих ионы двухвалентного железа в низкой концентрации, однако модель строилась без учета диффузии нейтрального серебра,

которая, как было показано в предыдущей главе, существенным образом влияет на характеристики формирующихся СМНК. В работах [121, 122] представлены экспериментальные результаты по формированию наночастиц серебра в фототерморефрактивных стеклах при ультрафиолетовом облучении и облучении электронами и последующей термообработке. Зарегистрировано формирование слоистой структуры наночастиц со слоями, расположенными параллельно поверхности. В ряде работ [123, 124] рассматривалось формирование наночастиц при отжиге в воздушной атмосфере, в частности, в работе [124] исследовалось распределение серебряных наночастиц по размерам с помощью просвечивающей электронной микроскопии и оптической спектроскопии. Однако следует отметить, что при термической обработке в воздушной атмосфере воспроизводимость результатов весьма низкая, т.к. на процесс значительно влияет влажность воздуха и окисление наночастиц. Просвечивающая электронная микроскопия использовалась также в работе [125] для исследования влияния режимов отжига на структуру серебряных наночастиц и морфологию стеклянной матрицы. Говоря об экспериментальных исследованиях стеклометаллических нанокомпозитов, следует отметить работу [126], в которой исследовалась электрическая проводимость композитов с наночастицами серебра и меди. Информация о возможностях ионообменного формирования наночастиц двух металлов в одной и той же матрице была опубликована только в работе [127], где приводятся фотографии сформированных медных и серебряных наночастиц, однако никаких данных об их распределении по глубине и взаимном расположении в матрице стекла не представлено. Систематических исследований формирования медных наночастиц до настоящего времени проведено не было.

В рамках настоящей работы было выполнено комплексное экспериментальное исследование формирования серебряных и медных наночастиц в стекле, а также исследование формирования наночастиц двух металлов в матрице стекла. Проведенные в диссертационной работе исследования позволили установить связь между условиями синтеза и характеристиками нанокомпозитов, а также разработать воспроизводимую методику получения нанокомпозитов с заданными параметрами. Исследования включали в себя синтез наночастиц и диагностику с помощью электронно-зондового микроанализатора Camebax-Microbeam (Cameca, Франция), вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) при использовании микрозонда CAMECA IMS7f (Cameca, Франция) и спектрофотометра Specord 50 (Analytik Jena AG, Германия), также в исследованиях

использовалась электронная микроскопия на базе Центра коллективного пользования «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях» (<http://ckp.rinno.ru/>).

3.1. Методика синтеза

Для получения стекол, содержащих ионы серебра и меди, был проведен ионный обмен в расплаве смеси солей NaNO_3 и AgNO_3 , а также эвтектической [128] смеси солей CuSO_4 (46 мол.%) и Na_2SO_4 (54 мол%). Температура ионного обмена для серебра составляла 320-370°C, для меди 550°C. Кроме того, были проведены эксперименты по формированию медных наночастиц после ионного обмена в расплаве CuCl при температуре 460°C. После проведения ионного обмена образцы стекла помещались в печь при температуре 250-350°C для серебра, и 350-500°C для меди, и после выравнивания температуры в печь подавался водород - см. Рисунок 3.1, проникавший за счет диффузии в приповерхностную область стекла. В результате восстановления ионов металла и последующего фазового распада пересыщенного твердого раствора в приповерхностной области стекла формируется стеклометаллический нанокompозит. Формирование нанокompозита сопровождается окрашиванием образцов от светло-желтого цвета до коричневого (в случае серебряных наночастиц) или от розового до темно-красного (медные наночастицы).

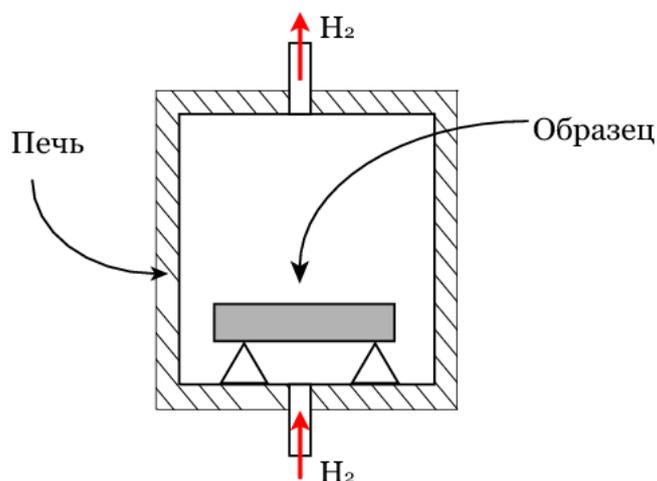


Рисунок 3.1 - Схема отжига образцов в водороде

3.2. Методика эксперимента

Электронно-зондовый микроанализ (ЭЗМ) использовался для получения информации об элементном составе поверхности образцов. Исследовался либо состав на

поверхности, через которую проводилась диффузия, либо, для определения распределения элементного состава по глубине, шлифы, от перпендикулярных поверхности образцов при достаточно глубокой диффузии, до наклонных под углом 5 градусов для мелкой диффузии. ЭЗМ выполнялся на микроанализаторе Camebax-Microbeam (Cameca, Франция), снабженном четырьмя волновыми рентгеновскими спектрометрами. Этот метод позволяет на количественном уровне определять состав локальной области диаметром приблизительно в 1 микрон. Глубина анализируемого микрообъема зависит от энергии электронного пучка и может меняться от 50 нанометров до нескольких микрон. Для элементов, содержание которых исчисляется целыми процентами, точность составляет 2% отн. Метод позволяет с указанной точностью определять элементы с атомным номером больше 11 (Na). Легкие элементы (от бора до натрия) данным методом определяются с точностью не лучше 10-20% отн. Водород и литий методом электронно-зондового микроанализа определить невозможно. В связи с этим при выполнении исследований легкие элементы рассчитывались по стехиометрии.

Элементный микроанализ проводился при следующих условиях: ток электронного зонда 10 нА, энергия варьировалась в диапазоне от 6 до 20 кэВ, что позволило менять область генерации рентгеновского излучения по глубине от 0.2 до 2 микрон. В качестве эталонных образцов использовались оксиды стехиометричного состава SiO_2 , MgO , CaSiO_3 , Al_2O_3 , $\text{Na}_8\text{Cl}_2[\text{AlSiO}_4]_6$.

Для получения более подробной информации о распределении в субнанодной области образцов атомов и ионов, вовлеченных в процесс формирования нанокompозитов, была использована вторично-ионная масс-спектрометрия.

ВИМС профилирование проводилось с использованием ВИМС-микронзонда САМЕСА IMS7f (Франция). Распределения по глубине серебра и натрия определялись при бомбардировке мишени первичными ионами O_2^+ и регистрации вторичных положительных ионов ^{16}O , ^{23}Na , ^{107}Ag , ^{40}Ca , ^{63}Cu и ^{28}Si матрицы стекла. Распределение водорода по глубине определялось при бомбардировке мишени первичными ионами Cs^+ и регистрации вторичных отрицательных ионов $^1\text{H}^-$ и ионов $^{16}\text{O}^-$ и $^{28}\text{Si}^-$ матрицы стекла. Во всех режимах профилирования образцов зарядка мишени подавлялась ее непрерывным облучением потоком медленных электронов из источника NEG. Шкала глубин профиля травления определялась путем измерения кратера травления с помощью механического профилометра AMBIOS XP-1.

Оптическая спектрометрия осуществлялась с использованием спектрофотометра SPECORD 50 (Analytik Jena AG, Германия), работающего в диапазоне от УФ до видимого излучения (190 - 1100 нм) с двухлучевым режимом работы по технологии SBT (Split Beam Technology / технологии разделения луча). Точность длины волны спектрофотометра SPECORD 50 менее $\pm 0,3$ нм, воспроизводимость длины волны лучше, чем $\pm 0,1$ нм.

Электронная микроскопия образцов проводилась при помощи просвечивающего электронного микроскопа EM420 (Philips, Нидерланды). Ускоряющее напряжение микроскопа EM420 составляет до 120 кВ, диапазон увеличения до 820 000х. Пространственное разрешение по решетке 0.20 нм, по точкам 0.34 нм. Диапазон возможных анализируемых элементов варьируется от Be^4 до U^{92} .

3.3. СМНК с серебряными наночастицами

В рамках настоящей работы были исследованы параметры серебряных нанокompозитов в зависимости от режима ионообменного процесса, а также от режима отжига стекол в восстанавливающей атмосфере. Нанокompозиты были сформированы на основе промышленного НКС стекла, состав которого приведен в Главе 1 Таблице 1.3.

Для исследования влияния процесса ионного обмена и последующего отжига в водороде на приповерхностный состав стекла были проведены ВИМС-исследования исходного НКС стекла после ионообменной обработки в расплаве $99,85\text{NaNO}_3:0,15\text{AgNO}_3$ (молярные доли) при температуре 358°C в течение 13 мин (образец А4), и этого же образца после термообработки в атмосфере водорода при температуре 300°C в течение 40 минут (образец А5). Полученные нормированные на единицу распределения концентраций элементов в зависимости от глубины, отсчитываемой от поверхности образца, представлены на Рисунке 3.2.

Измеренные зависимости свидетельствуют о стабильности результатов измерений, начиная с глубин около 50 нм, на которых концентрации кремния и кислорода, в рассматриваемом случае не зависящие от глубины, выходят на постоянный уровень. Наличие минимумов концентрации серебра и натрия вблизи поверхности образцов и немонотонная зависимость концентрации водорода также свидетельствуют о наличии нарушенного (выщелоченного) слоя толщиной около 100 нм непосредственно под поверхностью. При этом повышенная концентрация серебра, соответствующая сформированным металлическим наночастицам, локализована в слое толщиной около 100 нм на глубине приблизительно 200 нм. При меньшей толщине выщелоченного слоя

наночастицы наблюдались ближе к поверхности, а при его отсутствии - на расстоянии 4-5 нм от поверхности стекла.

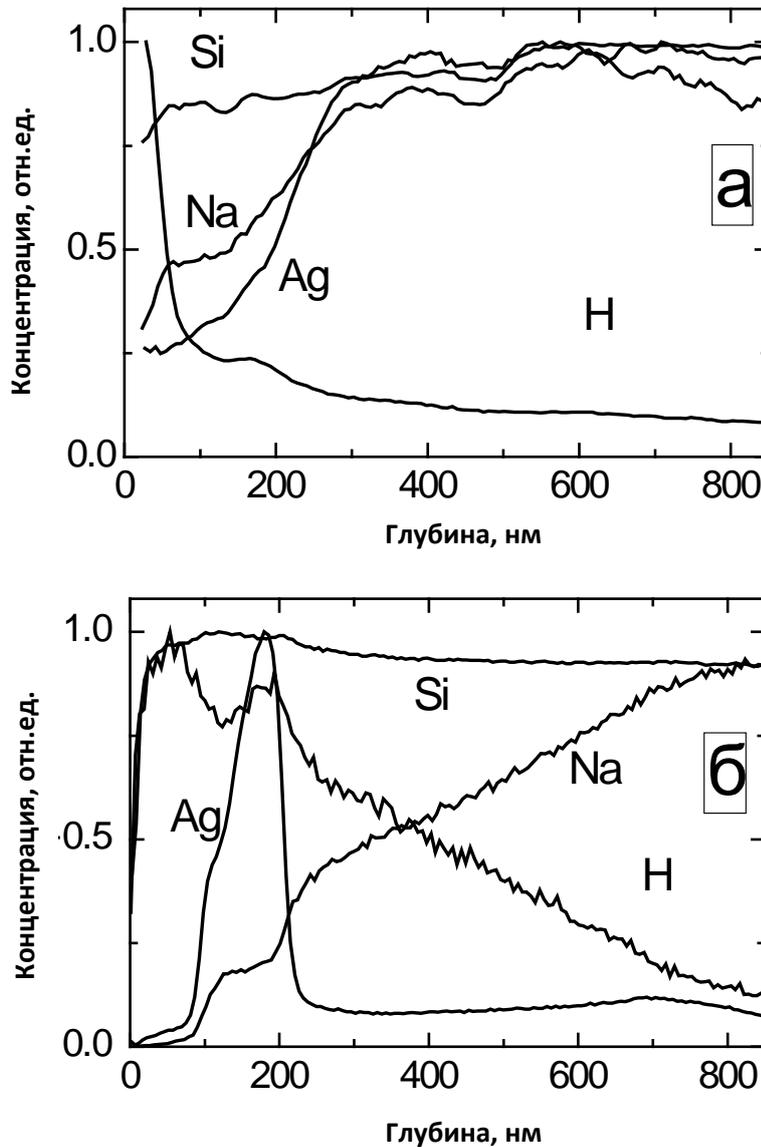


Рисунок 3.2 – Распределения концентраций элементов в образцах А4(а) и А5(б)

Профиль концентрации натрия в СМНК (Рисунок 3.2б) отличается от профиля его концентрации после ионного обмена (Рисунок 3.2а). Это подтверждает участие натрия в процессах переноса, приводящих к формированию наночастиц металлического серебра, и является доказательством корректности разработанной модели образования СМНК.

Существенно, что концентрация серебра в максимуме в 5 раз превышает концентрацию серебра в этой же области стеклянной подложки после ионного обмена,

что свидетельствует о возникновении потока ионов серебра, направленного из более глубоких областей стекла к поверхности в процессе восстановления серебра водородом. Это также позволяет сделать вывод о том, что определяющую роль в процессе формирования рассматриваемого нанокompозита играют ионы натрия, содержащиеся в матрице стекла. После нейтрализации ионного серебра водородом и образования малоподвижных ионов водорода (или гидрония [129]) возникает дефицит концентрации ионного серебра, который компенсируется за счет установления встречных потоков ионов серебра (к поверхности подложки) и натрия (от поверхности подложки). Следует также заметить, что узкое распределение наночастиц по глубине свидетельствует о малости коэффициента диффузии нейтрального серебра.

Результаты исследования катодолюминесценции образцов А4 и А5 представлены на Рисунке 3.3. Пунктирной линией на спектрах люминесценции обозначено положение пика, соответствующее немостиковым атомам кислорода (NBOHC – центр) [130], который в исходном стекле отсутствует. Небольшое количество таких связей появляется сразу после ионного обмена серебро-натрий и остается практически тем же после восстановления нейтрального серебра, что, вероятно, говорит о замещении серебра водородом в этой цепочке при восстановлении.

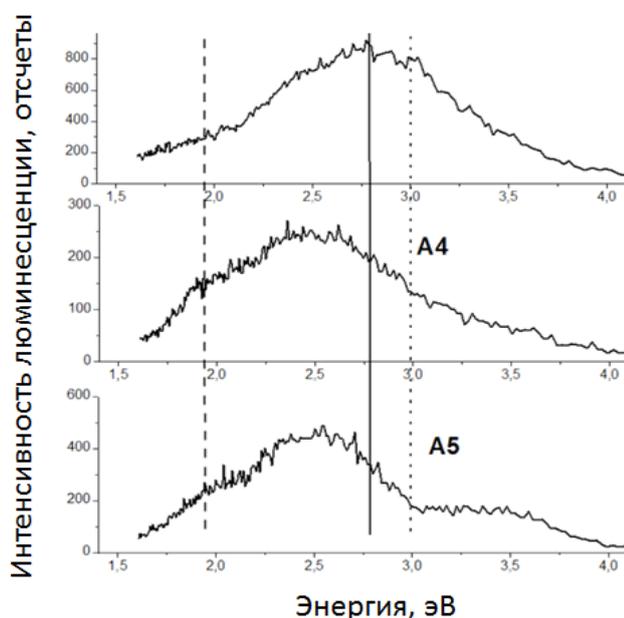


Рисунок 3.3 – Спектры катодолюминесценции исходного стекла (вверху) и образцов А4 и А5

Существенно, что при ионном обмене центральный пик катодолюминесценции необработанного стекла в области 2.8 эВ заменяется пиком на 2.5 эВ, что, скорее всего, связано с уходом натрия из подповерхностной области. После восстановления серебра

этот пик не изменяется. Пунктирная линия, проведенная по уровню энергии 3 эВ, соответствует поглощению относительно широкополосного излучения люминесценции поверхностными плазмонами наночастиц серебра, поскольку его положение коррелирует с пиком поглощения поверхностных плазмонов, и он наблюдается только в образце А5, в котором присутствуют наночастицы серебра.

Исследование поверхностного слоя образцов, позволяющее получить информацию об абсолютном значении концентрации серебра, было выполнено с использованием метода рассеяния ионов средних энергий (РИСЭ), который является вариантом широко известного метода обратного резерфордского рассеяния. В исследовании использовались ионы H^+ с энергией 242 кэВ, рассеиваемые на угол 170° , что обеспечивало рабочий диапазон глубин до 700 нм.

На Рисунке 3.4 приведены полученные методом РИСЭ энергетические спектры обратнорассеянных ионов H^+ от нескольких образцов: исходного НКС (кривая 0), НКС с введенным посредством ионного обмена серебром (кривая 1, образец А4) и образца со сформированными наночастицами серебра (кривая 2, образец А5).

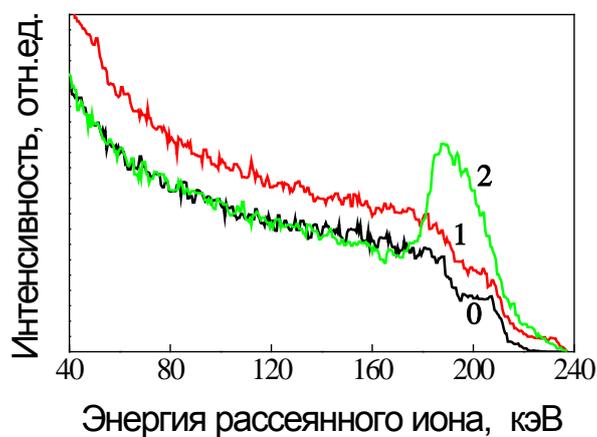


Рисунок 3.4 – Спектры обратного рассеяния ионов H^+ от исследованных образцов. 0 – исходное НКС стекло; 1 – образец А4; 2 – образец А5

Спектры 1 и 2, соответствующие стеклу с введенным в него серебром, существенно отличаются от спектра исходного стекла (кривая 0). Вычитание спектра 0 из спектров 1 и 2 позволило, с привлечением данных о плотности и элементном составе материала, определить зависимость абсолютной концентрации серебра по глубине образца. Полученные зависимости для образцов А4 и А5 представлены на Рисунке 3.5.

На зависимости концентрации серебра от глубины, соответствующей ионообменному стеклу (см. Рисунок 3.5, кривая 1), хорошо видна приповерхностная выщелоченная область стекла, в которой концентрация серебра существенно меньше,

чем в объеме образца. Причина такого распределения заключается в том, что в этой области концентрация натрия исходно была меньше, чем в объеме стекла, в результате чего в нее вошло меньшее количество серебра. По данным РИСЭ толщина этой области составляет примерно 100 нм, что совпадает с данными ВИМС.

Распределение серебра после формирования наночастиц (Рисунок 3.5, кривая 2) показывает, что ширина пика концентрации составляет около 70 нм, а максимальное значение концентрации приблизительно в 5 раз превышает концентрацию после ионного обмена (кривая 1), что также соответствует данным ВИМС и подтверждает о значительную роль восходящей диффузии ионов серебра в процессе формирования наночастиц. Измеренная методом РИСЭ кривая 2 близка по форме к зависимости, полученной методом ВИМС (Рисунок 3.2(б)). Измерения обоими методами (РИСЭ и ВИМС) показывают падение концентрации серебра в слоях, лежащих глубже области формирования наночастиц (0-200 нм).

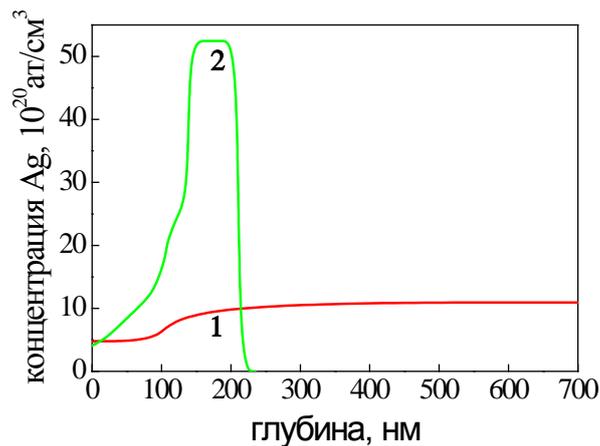


Рисунок 3.5 – Профили концентрации серебра по данным РИСЭ.

1 – образец А4; 2 – образец А5

Результаты, полученные с помощью РИСЭ и ВИМС, качественно совпадают с профилями концентрации серебра в ионообменном стекле после восстановления водородом, полученными в результате численного моделирования. В соответствии с описанной в предыдущей Главе моделью, наночастицы должны быть локализованы в достаточно тонкой подповерхностной области образца. Характерный для этого процесса суммарный профиль концентрации серебра, как металлического, содержащегося в наночастицах, так и находящегося в виде ионов, представлен на Рисунке 3.6. Как видно из Рисунка 3.6, наночастицы серебра локализованы только в области ширины пика суммарной концентрации серебра вблизи поверхности подложки, а серебро в глубине

остается не восстановленным. В данном случае при моделировании задавалось равномерное распределение ионов серебра в образце перед термообработкой в водороде, поэтому расчетный профиль концентрации серебра в глубине образца стремится не к нулю, как в эксперименте, а к заданной при моделировании величине. Это допущение не влияет на вычисленную форму пика концентрации нейтрального серебра, содержащегося в наночастицах.

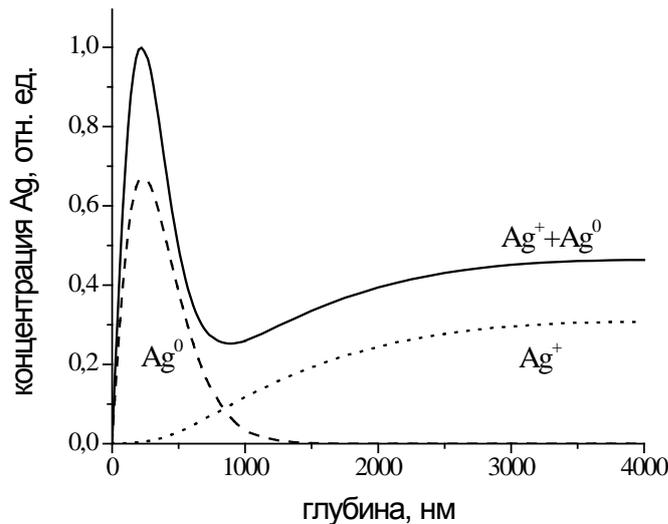


Рисунок 3.6 – Расчетный профиль концентрации серебра в нанокompозите

На фотографиях ионообменных стекол после отжига в водороде, сделанных с помощью просвечивающего электронного микроскопа, отчетливо видны наночастицы металла. В качестве иллюстрации на Рисунке 3.7 приведены ТЕМ-изображения образцов НКС стекла после 20-ти минутного ионного обмена в расплаве нитратов серебра и натрия с содержанием AgNO_3 5% и последующего отжига в водороде при температуре 300°C в течение 7,5 (образец №1), 15 (образец №3), 30 (образец №5) и 60 (образец №7) минут. На фотографиях видны наночастицы металла размером порядка нескольких нанометров. Глубина слоя, содержащего наночастицы, растет с увеличением продолжительности обработки в водороде (см. Рисунок 3.7). В этих экспериментах использовались образцы НКС, в которых выщелоченный слой практически отсутствовал, его глубина составляла 4-5 нм, что хорошо заметно на фотографиях, на которых видно, что наночастицы располагаются практически под поверхностью образца.

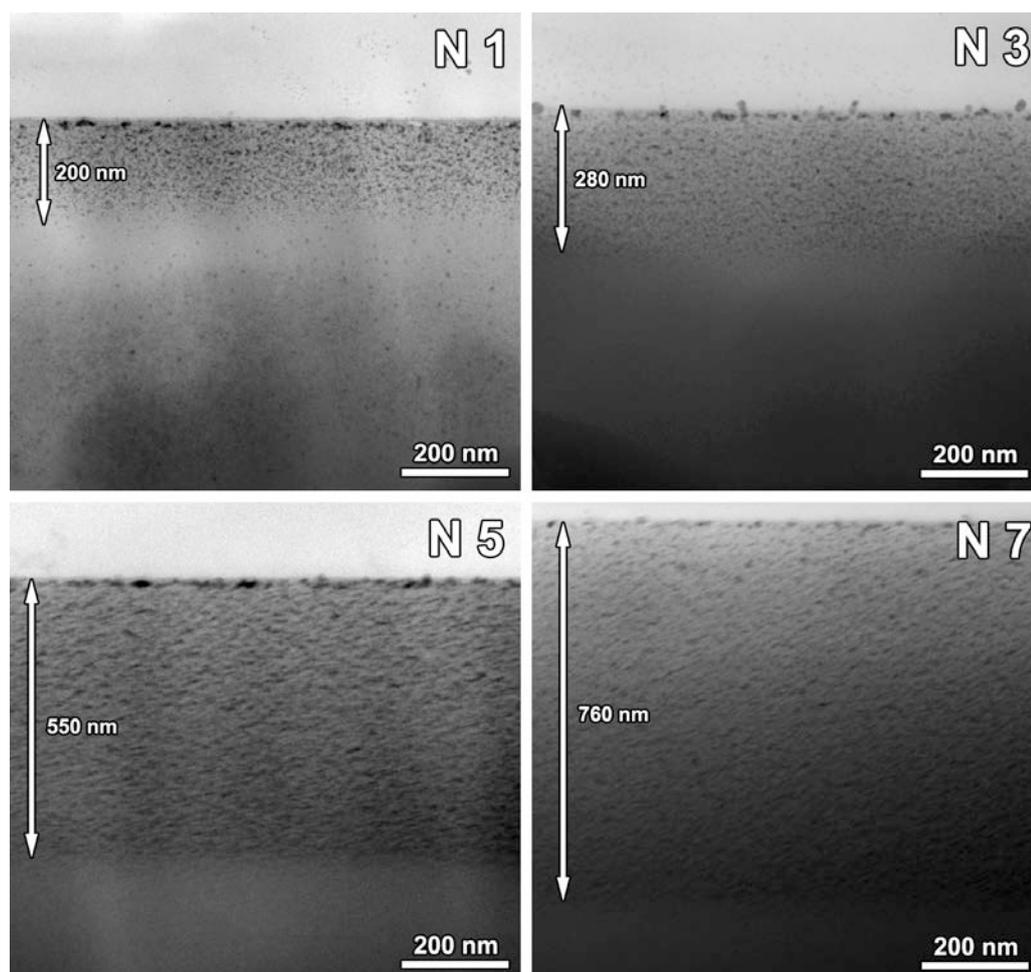


Рисунок 3.7 – ТЕМ-изображения образцов 1, 3, 5, 7

Зависимость толщины области, в которой локализованы наночастицы, от времени термообработки в водороде, определенная по данным просвечивающей электронной микроскопии, представлена на Рисунке 3.8. Как и следует из результатов моделирования, рост толщины со временем замедляется.

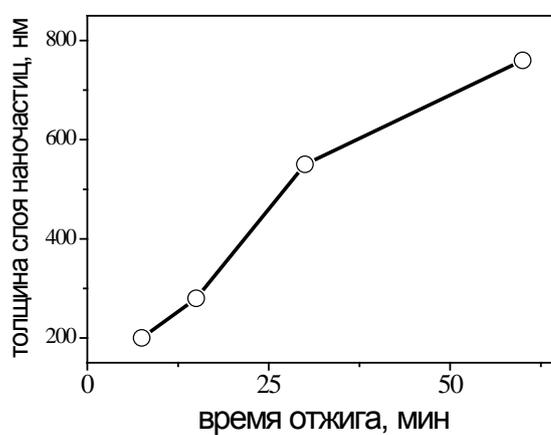


Рисунок 3.8 – Толщина слоя, содержащего наночастицы, в зависимости от времени отжига для образцов 1, 3, 5, 7

Из увеличенной ТЕМ-фотографии образцов 1-7, представленной на Рисунке 3.9, видно, что непосредственно под поверхностью могут образовываться отдельные крупные наночастицы. Это может быть связано с наличием дефектов и микронеоднородностями состава НКС вблизи поверхности.

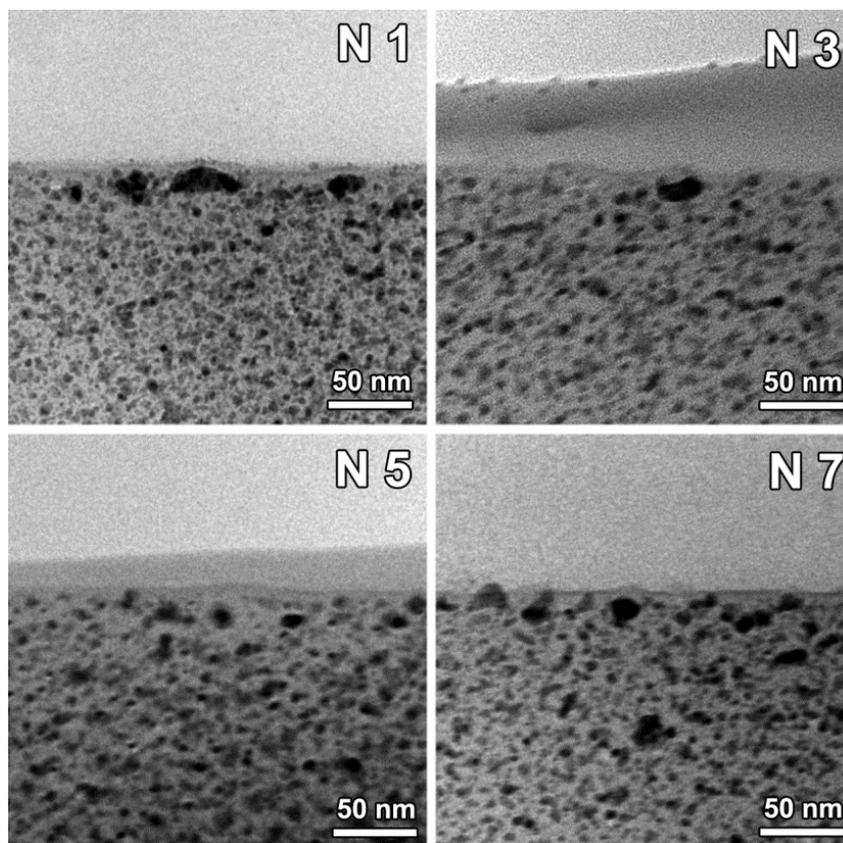


Рисунок 3.9 – Увеличенная ТЕМ фотография образцов 1, 3, 5, 7

Для детального исследования влияния режимов формирования на параметры нанокompозитов была проведена серия экспериментов, включающая в себя ионный обмен серебро-натрий в расплавах смеси нитратов серебра и натрия с различным содержанием AgNO_3 и отжиг полученных образцов в водороде в течение различного времени. Список образцов и соответствующие режимы представлены в Таблице 3.1.

Спектры оптического поглощения исследуемых образцов демонстрировали пики, обусловленные поверхностным плазмонным резонансом в металлических наночастицах (см. Рисунок 3.10).

Таблица 3.1 – Список образцов и режимы ионного обмена

Серия	Номер образца	Ионный обмен			Отжиг в H ₂	
		N mol% AgNO ₃	Темп, °C	Время, мин	Темп, °C	Время, мин
a	AA04a	0,5	358	120	250	20
	AA05a	1,5				
	AA06a	2,5				
	AA07a	3,5				
	AA08a	7,5				
	AA09a	10				
b	AA04b	0,5	358	120	250	40
	AA05b	1,5				
	AA06b	2,5				
	AA07b	3,5				
	AA08b	7,5				
	AA09b	10				
c	AA04c	0,5	358	120	250	10
	AA05c	1,5				
	AA06c	2,5				
	AA07c	3,5				
	AA08c	7,5				
	AA09c	10				
d	AA04d	0,5	358	120	250	5
	AA05d	1,5				
	AA06d	2,5				
	AA07d	3,5				
	AA08d	7,5				
	AA09d	10				
e	AA04e	0,5	358	120	250	30
	AA05e	1,5				
	AA06e	2,5				
	AA07e	3,5				
	AA08e	7,5				
	AA09e	10				

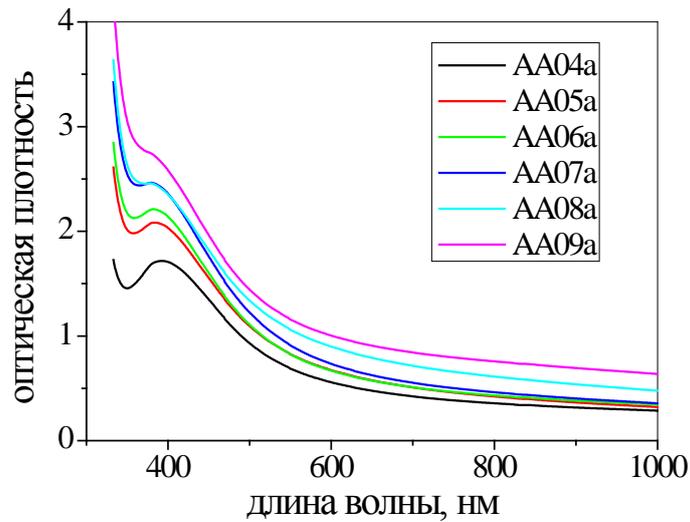


Рисунок 3.10 – Спектры поглощения для образцов стекол с наночастицами, полученных в результате ионного обмена при разных концентрациях AgNO_3 , с последующим отжигом в водороде в течение 20 минут (серия а)

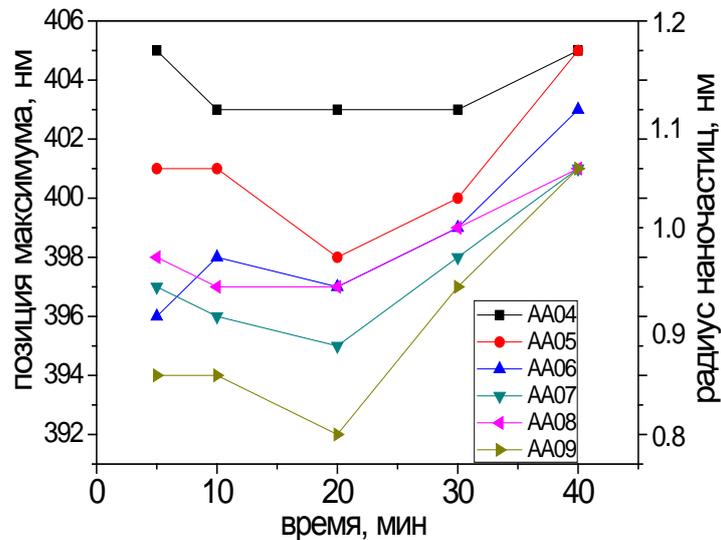


Рисунок 3.11 – Положения пиков поглощения образцов и размеры наночастиц серебра в зависимости от времени отжига в водороде

Положение пика, его амплитуда и ширина позволяют провести оценку размера и объемной доли сформировавшихся наночастиц. Для оценки этих параметров использовалась модель эффективной среды Гарнетта, подробнее о которой будет рассказано в Главе 4. Результаты проведенной оценки представлены на Рисунке 3.11.

По полученным данным о размерах наночастиц на основе модели Гарнетта были определены значения концентрации и объемной доли металлических включений для различных условий изготовления нанокompозита. На Рисунке 3.12 приведены экспериментальные и модельные спектры оптического поглощения для серии AA09 (Таблица 3.1). Модельные спектры рассчитывались для определенного по пику поглощения радиуса наночастиц, подгоночным параметром являлась их объемная доля. Видно, что модель эффективной среды дает удовлетворительное согласие с экспериментом, что позволяет говорить о хорошей точности проведенных оценок размеров и объемной доли металлических включений, по крайней мере для небольших концентраций наночастиц.

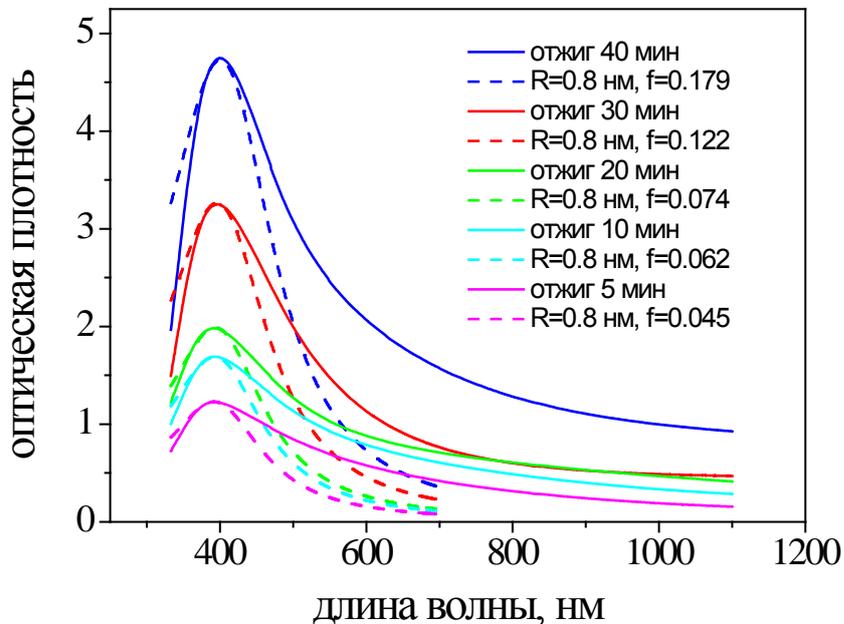


Рисунок 3.12 – Результат расчетов пиков поглощения для образцов серии AA09. Сплошные линии – экспериментальные данные, пунктир – расчетные спектры по модели Гарнетта

Результаты расчетов радиусов и объемной доли серебряных наночастиц для всех проведенных серий экспериментов приведены в Таблице 3.2. Объемная доля и концентрация наночастиц возрастают с увеличением времени отжига, что связано с ростом концентрации водорода в стекле и, соответственно, с увеличением интегрального восстановленного серебра. Увеличение концентрации ионов серебра в исходном стекле (соответствует увеличению концентрации AgNO_3 в солевом расплаве при ионном обмене) приводит к уменьшению среднего радиуса наночастиц. Эта зависимость хорошо прослеживается на Рисунке 3.12. С увеличением концентрации ионов серебра в расплаве

возрастает и приповерхностная концентрации ионов серебра в стекле. При дальнейшем отжиге в водороде это приводит к увеличению пересыщения твердого раствора и соответственно, к уменьшению радиуса критического зародыша [106]. Это, в свою очередь, ведет к уменьшению среднего радиуса наночастиц в композите. Таким образом, выбором параметров ионообменного процесса можно управлять параметрами формируемых СМНК.

Таблица 3.2 - Концентрации и объемные доли серебряных наночастиц в СМНК

Номер серии	Номер образца	Время отжига, t мин.	Радиус кластера, R , нм	Концентрация кластеров, $\cdot 10^7$, мкм^{-3}	Объемная доля, f
AA04	AA04b	40	0.9	6.32	0.193
	AA04e	30	1.0	2.20	0.092
	AA04a	20	1.1	0.74	0.040
	AA04c	10	1.1	0.60	0.034
	AA04d	5	1.1	0.40	0.022
AA05	AA05b	40	0.9	5.79	0.177
	AA05e	30	0.9	3.66	0.112
	AA05a	20	0.9	1.75	0.053
	AA05c	10	1.0	0.95	0.039
	AA05d	5	1.0	0.63	0.026
AA06	AA06b	40	0.8	8.85	0.189
	AA06e	30	0.8	6.05	0.129
	AA06a	20	0.8	2.87	0.061
	AA06c	10	0.9	1.47	0.044
	AA06d	5	0.9	0.98	0.029
AA07	AA07b	40	0.8	8.51	0.182
	AA07e	30	0.8	5.09	0.109
	AA07a	20	0.9	1.99	0.060
	AA07c	10	0.9	1.44	0.044
	AA07d	5	0.9	0.94	0.028
AA08	AA08b	40	0.8	8.36	0.179
	AA08e	30	0.8	5.76	0.123
	AA08a	20	0.8	3.08	0.066
	AA08c	10	0.9	1.63	0.049
	AA08d	5	0.9	1.23	0.037
AA09	AA09b	40	0.8	8.37	0.179
	AA09e	30	0.8	5.70	0.122
	AA09a	20	0.8	3.45	0.074
	AA09c	10	0.8	2.93	0.062
	AA09d	5	0.8	2.13	0.045

3.4. СМНК с медными наночастицами

В экспериментах по получению наночастиц меди в стеклах использовались пластинки толщиной 3-5 мм из натриево-силикатного стекла К8 с составом, приведенным в Таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Состав стекла К8, использовавшегося в эксперименте

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	As ₂ O ₃
мол. %	73.72	9.88	10.73	4.27	1.28	0.12

После проведения ионного обмена Na^+ , $K^+ \rightarrow Cu^+$ в расплаве эвтектической смеси $Na_2SO_4:CuSO_4$ и последующей термообработки в атмосфере водорода пластинки в приповерхностной области с обеих сторон окрашивались в красный цвет, при этом в объеме стекло оставалось бесцветным. В спектрах пропускания образцов появлялась полоса поглощения в области 560 нм, соответствующая поверхностным плазмонам в наночастицах меди. 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 [131], свидетельствовало о том, что образовавшиеся частицы имели форму, близкую к сферической.

Для исследования влияния режимов обработки на формирование медных наночастиц была проведена серия экспериментов. Режимы ионного обмена и последующей обработки в атмосфере водорода приведены в Таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Режимы формирования СМНК с наночастицами меди. Температура ионного обмена 535°C, температура отжига в водороде 400°C

Образец	Время ионного обмена, мин.	Время термообработки в водороде, мин	Образец	Время ионного обмена, мин.	Время термообработки в водороде, мин
M1	15	15	M9	60	15
M2	15	30	M10	60	30
M3	15	60	M11	60	60
M4	15	120	M12	60	120
			M13	60	240
M5	30	15	M14	120	15
M6	30	30	M15	120	30
M7	30	60	M16	120	60
M8	30	120	M17	120	120

Просвечивающая электронная микроскопия - см. Рисунок 3.13 - показала формирование сферических наночастиц с размерами около 20 нм при обработке образцов в водороде в течение двух часов.

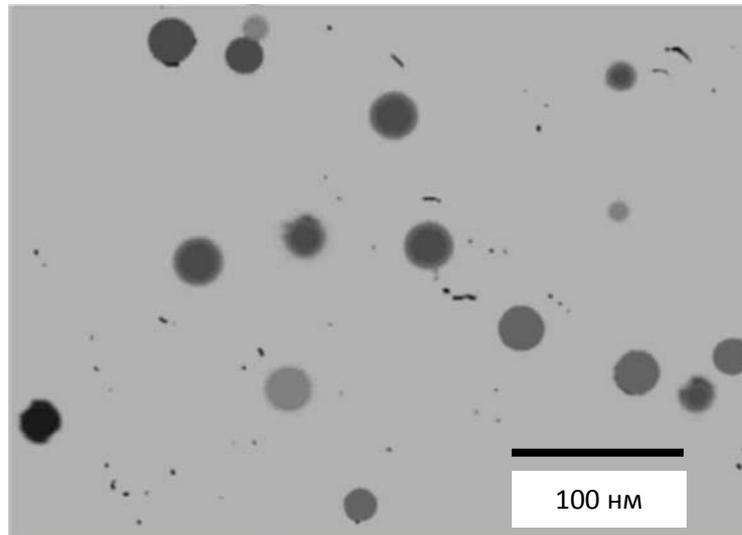


Рисунок 3.13 – Результаты просвечивающей электронной микроскопии образца М4

Эти наночастицы демонстрируют пики рентгеновской дифракции, соответствующие структуре меди - см. Рисунок 3.14.

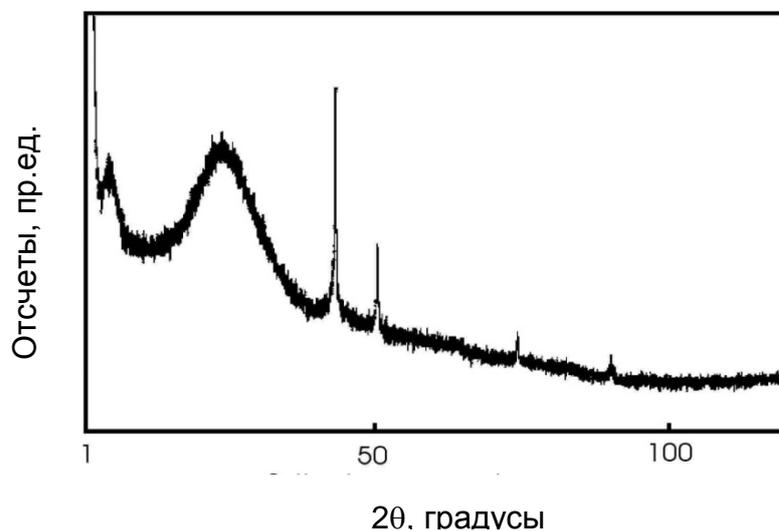


Рисунок 3.14 - Результаты исследования образца М15 с помощью рентгеновской дифрактометрии. Пики дифракции соответствуют пикам кристаллической решетки меди

Распределение образцов по глубине иллюстрируется Рисунок 3.15. Протравленный под углом образец демонстрирует, что наночастицы формируются в слое толщиной ~ 1 мкм, находящемся на глубине около 0.7 мкм от поверхности образца. Формирование

наночастиц в глубине стекла, на расстоянии от поверхности, существенно превышающем толщину выщелоченного слоя, связано с формированием в результате ионного обмена области, обогащенной ионами двухвалентной меди, непосредственно под поверхностью стекла (см. параграф 1.1.3). Поскольку реакция восстановления водородом протекает преимущественно с одновалентной медью, наночастицы под поверхностью образца не формируются.

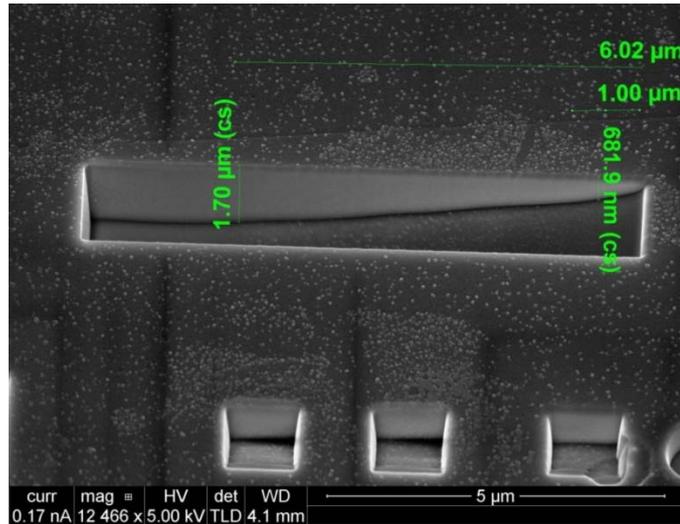


Рисунок 3.15 – Распределение наночастиц меди по глубине образца M12, СЭМ измерения

Спектры оптического пропускания образцов с наночастицами меди демонстрируют пик оптического поглощения, связанный с плазмонным резонансом на поверхности наночастиц, и иллюстрируются Рисунком 3.16.

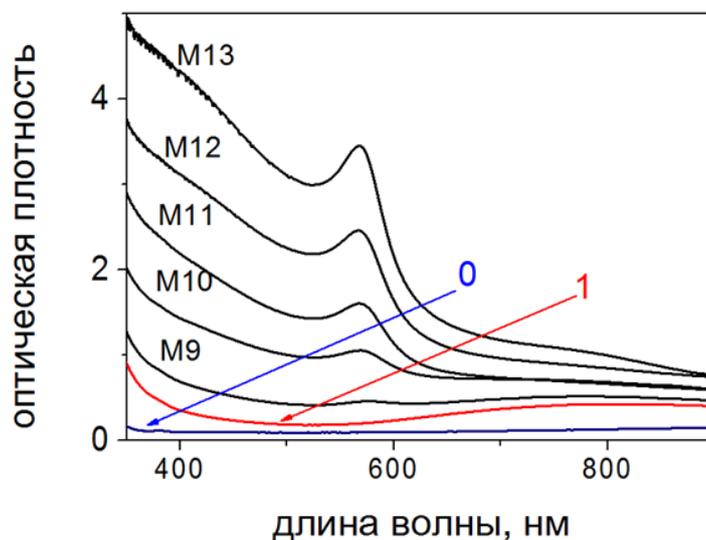


Рисунок 3.16 – Спектры пропускания исходного стекла (0), стекла после ионного обмена (1) и образцов серии М

Проведение ионного обмена в расплаве эвтектической смеси $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{CuSO}_4$ требует достаточно высокой температуры – выше 520°C . Температуру ионного обмена можно понизить за счет выбора в качестве источника медных ионов расплава хлорида меди. В работе были выполнены эксперименты по формированию медных СМНК на основе ионного обмена из соли CuCl и последующей термообработки в водороде. Режимы приведены в Таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Режимы формирования СМНК с наночастицами меди при использовании расплава CuCl . Температура ионного обмена 460°C , температура отжига в водороде 400°C

Образец	Время ионного обмена, мин.	Время термообработки в водороде, мин
MX1	60	60
MX2	120	60
MX3	240	95
MX4	240	155

Спектры оптического поглощения образцов серии MX представлены на Рисунке 3.17. Так же, как и в случае ионного обмена из нитрата серебра, спектры образцов после ионного обмена в расплаве CuCl и последующей термообработки демонстрируют пики поглощения на длине волны около 565 нм , соответствующей резонансу поверхностных плазмонов в наночастицах меди.

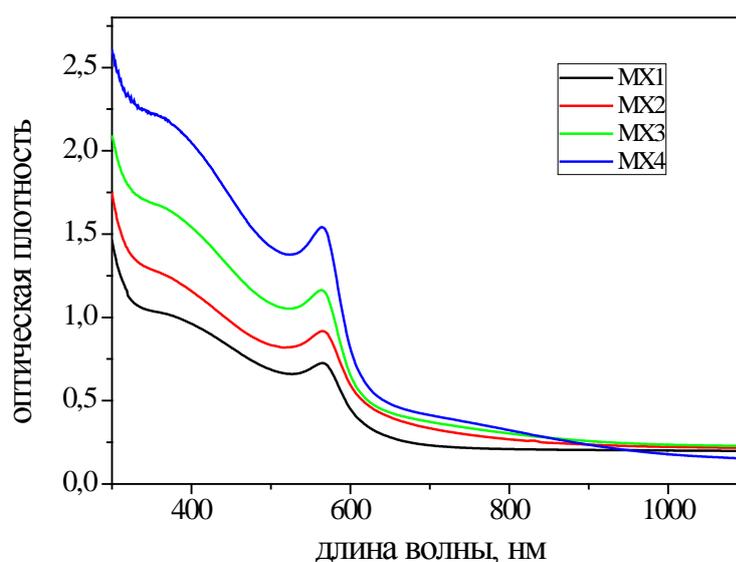


Рисунок 3.17 – Спектры оптического поглощения образцов серии MX

Увеличение времени ионного обмена приводит к увеличению концентрации меди в стекле и, соответственно, росту концентрации наночастиц при последующем отжиге, результатом чего является рост пика оптического поглощения (Рисунок 3.17, образцы МХ1 и МХ2). Увеличение продолжительности обработки в водороде при постоянном времени ионного обмена приводит к увеличению числа восстановленных ионов меди, что также выражается в росте числа наночастиц и максимума пика поглощения (Рисунок 3.17, образцы МХ3 и МХ4).

3.5. Нанокompозиты с частицами двух металлов

В отличие от монометаллических нанокompозитов, условия получения которых достаточно хорошо исследованы, нанокompозиты, содержащие частицы двух металлов, изучены существенно хуже. До сих пор не ясен механизм формирования подобных систем и их структура. Некоторые исследования проводились для формирования биметаллических нанокompозитов методом ионной имплантации [117, 132]. Что касается методики формирования биметаллических нанокompозитов на основе ионообменного стекла, то к настоящему времени была опубликована одна работа китайских исследователей [127], в которой приводятся полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа фотографии, подтверждающие формирование отдельных наночастиц серебра и меди и спектры поглощения, показывающие наличие двух плазмонных резонансов. Оптическая плотность полученных нанокompозитов на длине волны, соответствующей резонансу поверхностных плазмонов в наночастицах меди, очень мала, что свидетельствует о недостаточном восстановлении этого металла или о его малой концентрации (это может быть связано с использованием авторами хлоридного обмена), а каких-либо данных о распределении металлов по глубине образца не приводится. не было. Тем не менее, эта методика получения нанокompозитов с частицами двух металлов представляется целесообразной. В рамках диссертационной работы проведено исследование процессов формирования серебряно-медных наночастиц в ионообменном стекле при использовании сульфатного обмена.

При подготовке серии образцов с наночастицами двух металлов были проведены последовательно ионные обмены медь-натрий и серебро-натрий в расплавах смеси сульфатов меди и натрия, и нитратов серебра и натрия. В экспериментах использовались промышленное натриево-кальциево-силикатное стекло и стекло, допированное ионами трехвалентного церия, состав которого приведен в Таблице 3.6.

После серебряно-натриевого ионного обмена образцы НКС стекла отжигались в водороде для восстановления ионов серебра до нейтральных атомов, в образцах стекла с церием восстановление серебра происходило в процессе ионного обмена за счет передачи электрона от иона церия иону серебра. Описание образцов на основе НКС представлено в Таблице 3.7.

Таблица 3.6 – Состав стекла, содержащего ионы трехвалентного церия. Состав приведен в весовых процентах по окислу

Элемент	Si	Li	Al ₃	K	Na	Zn	Ag	Ce	Sb
Окисел, вес.%	75.55	10.44	5.33	5.74	1.17	1.13	0.236	0.085	0.33

Таблица 3.7 – Описание образцов на основе натриево-кальциево-силикатного стекла

Образец	Обмен CuSO ₄			Отжиг в H ₂	Обмен AgNO ₃			Отжиг в H ₂
	T, C°	CuSO ₄ , мол.%	t, мин	T=450°C T=60мин	T, C°	AgNO ₃ , мол.%	t, мин	T=350°C T=20мин
AC01	535	46,1	60					
AC02	535	46,1	60	+				
AC03	535	46,1	60		356	0,5	17	
AC04	535	46,1	60	+	356	0,5	17	
AC05	535	46,1	60		356	0,5	17	+
AC06	535	46,1	60	+	356	0,5	17	+

Ионный обмен медь-натрий проводился при температуре 535°C в течение 60 минут в эвтектическом расплаве смеси Na₂SO₄ – CuSO₄ (молярная концентрация CuSO₄ 46%). Ионный обмен серебро-натрий проводился при температуре 356°C (0,5%AgNO₃ в NaNO₃, 17 минут). Между двумя процедурами ионного обмена часть образцов термически обрабатывалась в водороде в течение 60 минут – см. Таблицу 3.7.

Сравнение данных ВИМС, полученных для различных образцов, дает возможность качественного описания процессов диффузии и восстановления металлов, приводящих к формированию стеклометаллических нанокomпозитов. На Рисунке 3.18 представлены измеренные распределения концентраций серебра, натрия, меди и водорода в образце AC03.

Из Рисунка 3.18 видно, что ионный обмен ведет к диффузии в стекло ионов серебра и меди и к диффузии из стекла ионов натрия. Концентрация меди достигает максимума на глубине ~ 400 нм. По всей вероятности это связано с диффузией из образца ионов Cu⁺ в

процессе обработки в расплаве смеси солей серебра и натрия. Подповерхностный слой стекла обеднен ионами натрия, поскольку ионы Na^+ участвуют в обмене как с ионами серебра, так и с ионами одновалентной меди. Ярво выраженный пик концентрации серебра вблизи поверхности связан, вероятно, как с $\text{Ag}^+ - \text{Cu}^{2+}$ ионным обменом, так и с дефектами вблизи поверхности стекла, связанными с его полировкой.

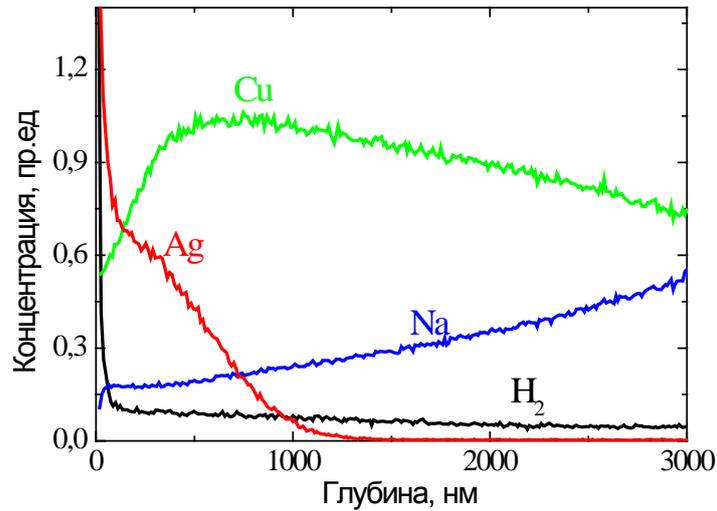


Рисунок 3.18 – Результаты ВИМС диагностики образца АС03

Отжиг образцов в атмосфере водорода ведет к образованию металлических наночастиц и перераспределению серебра и меди, вошедших в образец. На Рисунке 3.19 представлены результаты ВИМС диагностики образца АС06, обработанного в водороде как после обмена ионов медь-натрий, так и после обмена ионов серебро-натрий.

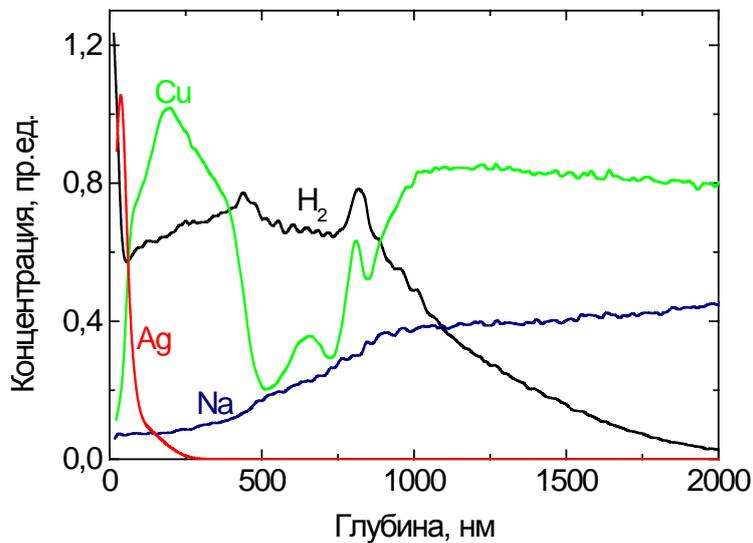


Рисунок 3.19 – Результаты ВИМС диагностики образца АС06

Распределение концентрации серебра демонстрирует узкий пик, соответствующий серебряным наночастицам в подповерхностной области. В этом случае глубина проникновения серебра в стекло существенно меньше, чем в образце AC03 (см. Рисунок 3.18). Это вызвано присутствием в стекле ионов гидрония [129], которые имеют низкую подвижность и препятствуют вхождению ионов серебра в стекло из расплава соли. Профиль концентрации меди имеет провал на глубине от 500 до 1000 нм, наличие которого вызвано формированием медных наночастиц в стекле и связано с перераспределением меди. Интенсивный пик слева от провала соответствует медным наночастицам, а медленно изменяющийся профиль концентрации справа соответствует невосстановленным ионам Cu^{2+} . Также, на концентрационном профиле наблюдаются два небольших пика на глубинах 650 и 800 нм. Эти пики, скорее всего, связаны с наночастицами меди, что соответствует квазислоистой структуре стеклометаллического нанокompозита, т.е. формированию нескольких областей, содержащих наночастицы меди. Аналогичные результаты для наночастиц серебра были представлены в литературе ранее [105]. Модель, описывающая формирование слоев наночастиц при восстановлении ионов металлов в стекле впервые разработана в рамках настоящей диссертационной работы - см. Главу 2.

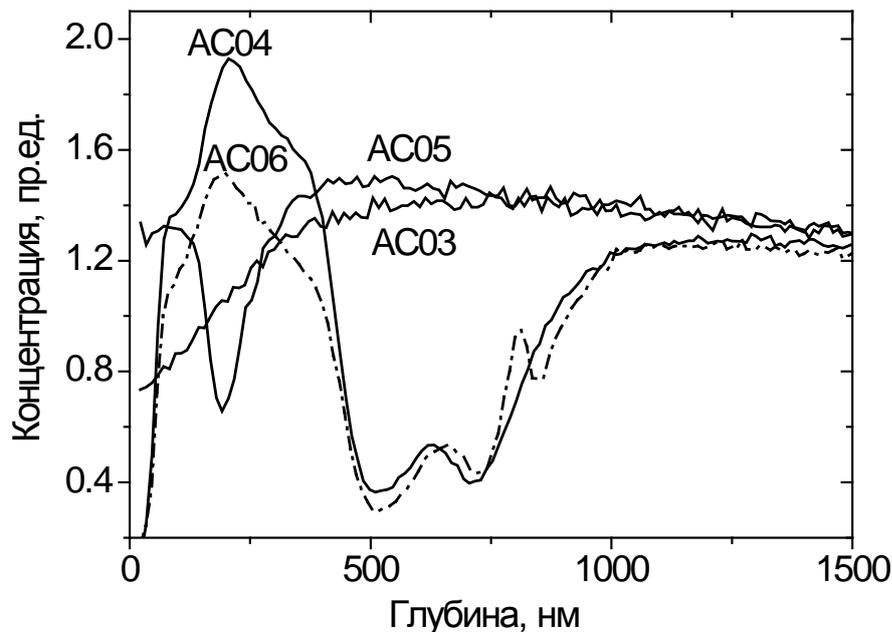


Рисунок 3.20 – Профили концентрации меди в образцах AC03-AC06

Профили концентрации меди в образцах АС03-АС06 представлены на Рисунке 3.20. Образец АС03 содержит только невосстановленные ионы Cu^+ , и, сравнивая профиль концентрации для этого образца с другими, можно проследить восстановление и перераспределение меди в стекле.

Перераспределение меди вызвано формированием наночастиц, происходящим как при единственном (финальном) отжиге образцов в водороде (образец АС05), так и при отжиге в водороде с последующим вхождением в стекло ионов серебра при ионном обмене (образцы АС04 и АС06). В последнем случае восстановление и перераспределение ионов меди оказываются более значительными. Сравнение профилей концентрации меди в образцах АС04 и АС06 показывает, что дополнительная обработка в водороде приводит к появлению в образце АС06 еще одного, по сравнению с образцом АС04, пика концентрации меди, соответствующего медным наночастицам.

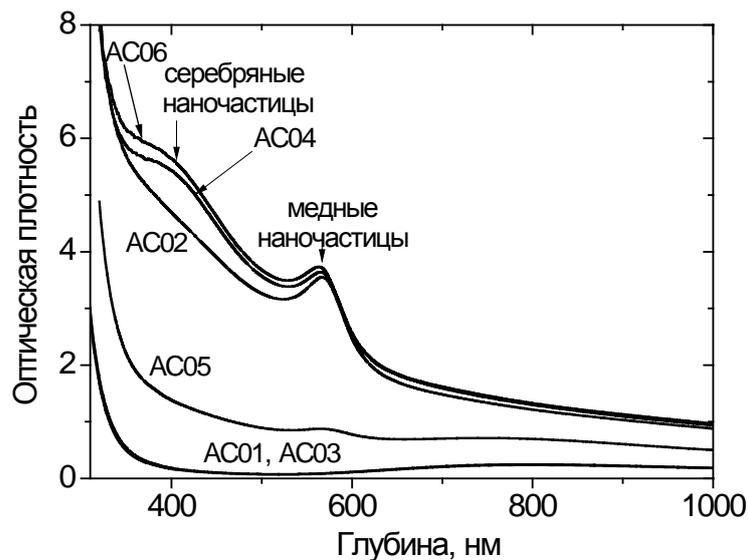


Рисунок 3.21 – Оптические спектры поглощения образцов серии АС

Измеренные спектры оптического поглощения для образцов серии АС представлены на Рисунке 3.21. Спектры не обрабатывавшихся в водороде образцов АС01 и АС03 не демонстрируют пиков, соответствующих резонансам поверхностных плазмонов в металлических наночастицах (вблизи 420 нм для серебра и 560 нм для меди). Это свидетельствует об отсутствии восстановления этих металлов в процессе ионного обмена. Слабый широкий пик с центром вблизи 800 нм скорее всего связан с присутствием в образцах ионов Cu^{2+} . Необходимо отметить, что ионы Cu^+ присутствуют в ионообменной ванне $\text{CuSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ как примесь, однако их высокая подвижность и

маленький радиус обеспечивает эффективный обмен Cu^+-Na^+ , приводящий к допированию стекла преимущественно ионами Cu^+ .

Отжиг стекол, содержащих ионы используемых металлов, в атмосфере водорода ведет к восстановлению ионов до нейтральных металлов и к формированию наночастиц. Это наблюдается на спектрах образцов АС02, АС04, АС05 и АС06, где заметны пики сильного плазмонного поглощения, соответствующие серебряным и медным наночастицам. Спектры образцов АС04 и АС06 сходны, однако пик поглощения, соответствующий плазмонам в серебряных наночастицах, в образце АС04 ниже, чем в образце АС06. Это свидетельствует о том, что только часть ионов серебра восстановилась после обработки в водороде, и дальнейший отжиг в восстановительной атмосфере, соответственно, ведет к дальнейшему образованию и росту серебряных наночастиц.

Для определения распределения частиц двух металлов в синтезированном нанокompозите было проведено ионное травление образца АС04 и измерены его спектры поглощения при разных толщинах травленного слоя – см. Рисунок 3.22. Видно, что первым начинает уменьшаться пик, соответствующий плазмонным колебаниям в наночастицах серебра, а пик, соответствующий плазмонам в наночастицах меди не изменяется. Это позволило сделать вывод о том, что серебряные наночастицы расположены ближе к поверхности образца, а также о том, что резонансы поверхностных плазмонов в медных и серебряных наночастицах не связаны.

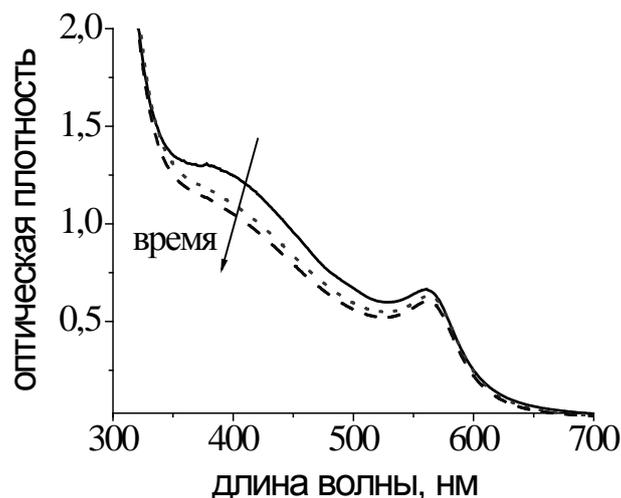


Рисунок 3.22 – Спектры поглощения, соответствующие разным степеням ионного травления

На основе модели Гарнетта (подробно эта модель описана далее в Главе 4) были построены оптического поглощения для различного типа кластеров (медный или серебряный), концентрации и размера. Результаты расчетов представлены на Рисунке 3.23.

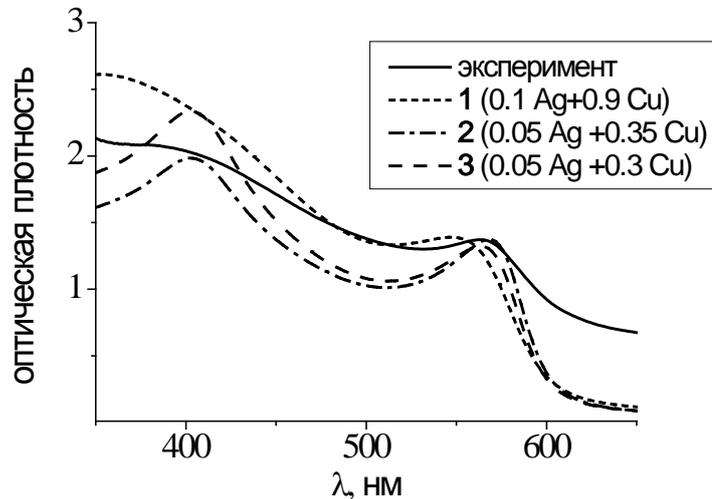


Рисунок 3.23 – Сравнение различных методик моделирования с экспериментом: наночастицы, являющиеся смесью медных и серебряных атомов (1), или как отдельные наночастицы меди и серебра в разных соотношениях (2,3)

Вариант нанокompозита, металлические включения которого представляли бы структуру типа «ядро-оболочка», очевидно, не соответствовал реальности, так как при варьировании концентраций серебра и меди, а также температур ионного обмена для тех и других ионов, пики поглощения не смещались, и их положение строго соответствовало положению пиков поглощения для серебра отдельно, и для меди отдельно, в отличие от результатов, представленных в [133 - 135]. Лучше всего экспериментальным данным соответствует модель биметаллического нанокompозита, наночастицы которого находятся на разных глубинах для каждого из металлов и не связаны друг с другом (Рисунок 3.23). Эти данные соответствуют данным работы [127], в которой на представленной фотографии серебряных наночастиц в стекле отсутствуют медные, и наоборот.

3.6. Выводы к Главе 3

В этой главе диссертационной работы представлены результаты систематических экспериментальных исследований ионообменного формирования СМНК, основанного на термообработке стекол, содержащих ионы серебра и меди в присутствии восстановителя.

Продемонстрировано, что эта методика позволяет сформировать СМНК, содержащие сферические наночастицы металлов диаметром от 2 нм (серебро) до 20 нм (медь), размер, объемная доля и глубина залегания которых зависят от режимов обработки и соответствуют разработанным и представленным в диссертации моделям. Концентрации наночастиц могут достигать 15-20 объемных процентов.

Помимо того, что в работе впервые представлена ионообменная методика формирования наночастиц меди в стекле, в том числе с использованием хлоридных расплавов, и данные их диагностики, научная новизна представленных результатов состоит в том, что

- впервые подтвержден факт восходящей диффузии ионов серебра к поверхности, в результате чего концентрация серебра, содержащегося в наночастицах, превышает концентрацию ионов серебра после ионного обмена в несколько раз. Это свидетельствует об участии ионов натрия в процессе формирования наночастиц, что являлось одной из исходных посылок представленной в Главе 2 новой модели формирования наночастиц;
- из представленных результатов следует, что восстановление металлов и формирование наночастиц не меняет концентрацию немостиковых атомов кислорода, т.е. связность матрицы стекла. Это также подтверждает предлагаемый в теоретической части работы механизм формирования наночастиц, включающий замещение серебра водородом на кислородных связях;
- показано, что наличие выщелоченного, обедненного ионами натрия, слоя вблизи поверхности стекла приводит к тому, что при ионном обмене эта область оказывается обедненной ионами металлов, в результате чего слой наночастиц формируется на расстоянии от поверхности стекла, соответствующем толщине выщелоченного слоя. При его отсутствии наночастицы формируются непосредственно под поверхностью стекла;
- продемонстрировано, что при использовании сульфатного ионного обмена для формирования нанокompозитов на основе меди, слой наночастиц оказывается заглубленным под поверхность стекла на расстояние, превышающее толщину выщелоченного слоя. Это связано с участием в процессе ионного обмена двухвалентной меди, которая не восстанавливается водородом при используемых режимах термообработок;

- впервые представлено ионообменное формирование биметаллических СМНК, содержащих значительные концентрации наночастиц серебра и меди, локализованных на различных глубинах. Такие нанокомпозиты характеризуются значительной оптической плотностью на длинах волн, соответствующих резонансам поверхностных плазмонов в наночастицах как серебра, так и меди;
- на основании данных вторично-ионной масс-спектрометрии, свидетельствующих о наличии нескольких максимумов концентрации меди в глубине образца, сделан вывод о формировании квазислоистой структуры, т.е. формировании нескольких областей, содержащих наночастицы, под поверхностью стекла.

ГЛАВА 4

ЛИНЕЙНЫЕ И НЕЛИНЕЙНЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Особенности диэлектрических свойств СМНК определяются резонансом поверхностных плазмонов на границе металл-диэлектрик, который проявляется в усилении электромагнитного поля вблизи поверхности металлической наночастицы [136, 137]. Частота и амплитуда плазмонного резонанса зависят от параметров СМНК – размера и объемной доли частиц, а также диэлектрических проницаемостей матрицы и металла, из которого состоят наночастицы. Таким образом, существует возможность управления характеристиками композитного материала за счет варьирования его параметров. Такая возможность модификации свойств делает стеклометаллические нанокompозиты перспективными материалами для различных приложений, в частности, для нелинейной оптики. Высокая оптическая нелинейность СМНК обусловлена многократным усилением локального электрического поля вблизи металлических наночастиц по отношению к внешнему полю.

Исследованию нелинейных свойств СМНК посвящено достаточно большое число работ, см. например, [138 - 140], а также обзоров [141, 142], в которых представлены результаты экспериментов по определению нелинейности поглощения и преломления методом z-сканирования на одной длине волны [143 - 145] и нелинейности поглощения методом «накачка-зонд» для различающихся длинами волн излучения накачки и зондирующего излучения [139, 146]. Тем не менее, характер частотной зависимости, амплитуды и времена нелинейного отклика материалов, содержащих металлические наночастицы, систематически не исследовались, имеющиеся литературные данные носят разрозненный характер. Кроме того, в этих данных имеются существенные расхождения как в амплитуде, так и в знаке нелинейности третьего порядка $\chi(3)$, измеренной различными научными группами [147 - 152]. Это приводит к необходимости построения и верификации физической модели, описывающей нелинейный отклик композитной среды и позволяющей связать спектральную зависимость нелинейно-оптических свойств СМНК с параметрами нанокompозита.

Моделирование нелинейных свойств нанокompозита должно опираться на знание его диэлектрической функции в линейном, не зависящем от амплитуды поля, случае [138, 153]. Существует несколько теорий эффективной среды, описывающих усредненный отклик композита на внешнее воздействие. Наиболее распространенными из них являются модель Гарнетта [154], предполагающая малую долю включений в матрице, и модель Бруггемана [155], предполагающая соизмеримые объемные доли матрицы и включений. К сожалению, свойства нанокompозитов в области резонанса поверхностных плазмонов моделью Бруггемана описываются плохо, в то время как реальные концентрации наночастиц в СМНК далеко не всегда соответствуют ограничениям модели Гарнетта. Границы эффективной диэлектрической проницаемости композитной среды впервые были определены Винером [156] для вещественных значений диэлектрических функций матрицы и включений. Этот подход был обобщен для случая комплексных диэлектрических проницаемостей Бергманом [157]. Дальнейшее развитие подходов к оценке границ диэлектрической проницаемости гетерогенного материала представлено в работах [158, 159]. Все эти теории имеют ряд ограничений, и ранее не применялись к случаю металло-диэлектрических композитных сред. В рамках диссертационной работы проанализировано применение различных подходов к описанию стеклометаллических нанокompозитов, главной особенностью диэлектрической функции которых является наличие плазмонного резонанса на границе металл-диэлектрик. В результате анализа выбрана теория эффективной среды, позволяющая адекватно описать диэлектрические свойства СМНК. Необходимой для построения такой модели является информация о диэлектрической функции металла, в идеальном случае описываемой моделью Друде-Лоренца [160], однако для описания реальных нанокompозитных систем следует использовать экспериментальные данные [161, 162]. В случае благородных металлов (медь, серебро, золото) большинство исследователей использует данные, представленные в работе Джонсона и Кристи [162].

На базе линейной диэлектрической функции СМНК возможно построение модели нелинейных диэлектрических, в частности, оптических свойств нанокompозита. В рамках диссертационной работы построена физическая модель, описывающая эффективную нелинейную восприимчивость нанокompозитной среды. Модель позволяет исследовать частотную зависимость нелинейной восприимчивости третьего порядка $\chi(3)$ СМНК и влияние размера металлических наночастиц и их объемной доли на нелинейный отклик нанокompозита. Расчеты проводились для СМНК, содержащих благородные металлы –

серебро, золото и медь. Результаты расчетов сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными.

4.1. Диэлектрическая функция композитных сред. Теория эффективной среды

В приближении линейной электродинамики диэлектрическая проницаемость вещества ε в общем случае зависит от частоты внешнего электрического поля и определяется как коэффициент пропорциональности между электрической индукцией \mathbf{D} и полем в веществе \mathbf{E} [153]:

$$\mathbf{D}(\omega) = \varepsilon(\omega)\mathbf{E}(\omega) = \mathbf{E}(\omega) + 4\pi\mathbf{P}(\omega), \quad (4.1)$$

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi^{(1)}(\omega). \quad (4.2)$$

Здесь линейная диэлектрическая восприимчивость $\chi^{(1)}$ определяет связь между поляризуемостью вещества \mathbf{P} и электрическим полем \mathbf{E} [153]:

$$\mathbf{P}(\omega) = \chi^{(1)}(\omega)\mathbf{E}(\omega) \quad (4.3)$$

и не зависит от амплитуды внешнего поля. Степень применимости указанных выше формул зависит от соотношения внешнего поля световой волны и характерного внутреннего поля E_0 , действующего на оптический электрон в среде. Величина этого поля достигает значения $E_0 = 5 \cdot 10^9$ В/см для атома водорода и $E_0 \approx 5 \cdot 10^7$ В/см для полупроводников с достаточно широкой запрещенной зоной [153]. При величине внешнего поля $E \ll E_0$ можно пользоваться приближением линейной электродинамики.

В общем случае диэлектрическая проницаемость является комплексной величиной,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (4.4)$$

где $\varepsilon_2(\omega)$ отвечает за диссипацию электромагнитной волны в среде. Квадратный корень из диэлектрической проницаемости определяет показатель преломления n и коэффициент поглощения k :

$$\varepsilon(\omega) = (n(\omega) + ik(\omega))^2. \quad (4.5)$$

Диэлектрические свойства композитных сред обуславливаются свойствами и взаимным расположением их составляющих, а также отношением расстояния между частицами к длине волны падающего излучения. Если длина волны много больше

характерных размеров неоднородности в композите, можно пользоваться теорией эффективной среды, т.е. усредненным откликом композита на внешнее воздействие. При этом эффективная диэлектрическая проницаемость ε_{eff} может быть определена как отношение средних по объему векторов электрической индукции \mathbf{D} и электрического поля \mathbf{E} [163]:

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\langle \mathbf{D} \rangle}{\langle \mathbf{E} \rangle} = \frac{\int \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int \mathbf{E}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}. \quad (4.6)$$

Далее в работе будет представлен подход, позволяющий определить границы эффективной диэлектрической проницаемости для композитных сред, а также определить величину ε_{eff} в зависимости от объемной доли включений.

4.1.1. Границы диэлектрической проницаемости композитных сред

При описании композитов, состоящих из матрицы и включений, иногда достаточно определить, в каких пределах может изменяться эффективная диэлектрическая проницаемость такой среды. В общем случае композит состоит из матрицы с диэлектрической проницаемостью ε_m и включений с диэлектрической проницаемостью ε_{in} , объемная доля включений f . При этом форму включений пока будем считать произвольной. Границы ε_{eff} композитной среды впервые были определены Винером [156] в 1912 году для вещественных значений диэлектрических функций матрицы и включений. Подход Винера был обобщен для случая комплексных ε_m и ε_{in} Бергманом [157] в 1981 году.

В подходе Винера задача о границах диэлектрической проницаемости композитной среды сводится к задаче о плоском конденсаторе, на обкладках которого поддерживаются потенциалы φ_0 и φ_1 (Рисунок 4.1).

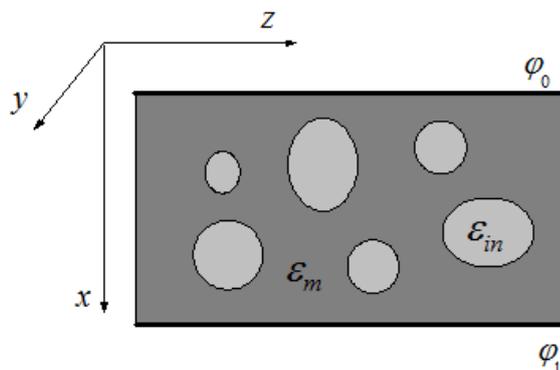


Рисунок 4.1 – Схематическое изображение композита и граничные условия

В случае действительных диэлектрических проницаемостей матрицы и включений границы эффективной проницаемости запишутся как [156]

$$\epsilon_{eff} \leq f\epsilon_{in} + (1 - f)\epsilon_m, \tag{4.7a}$$

$$\epsilon_{eff} \geq \frac{\epsilon_m \epsilon_{in}}{f\epsilon_{in} + \epsilon_m(1 - f)}, \tag{4.7б}$$

что соответствует двум предельным случаям: последовательному и параллельному расположению двух составляющих композитной среды (Рисунок 4.2).



Рисунок 4.2 – Параллельная (а) и последовательная (б) конфигурации композита

В случае комплексных диэлектрических проницаемостей границы эффективной проницаемости также соответствуют двум предельным случаям, однако теперь ϵ_{eff} находится внутри области на комплексной плоскости [157] (Рисунок 4.3):

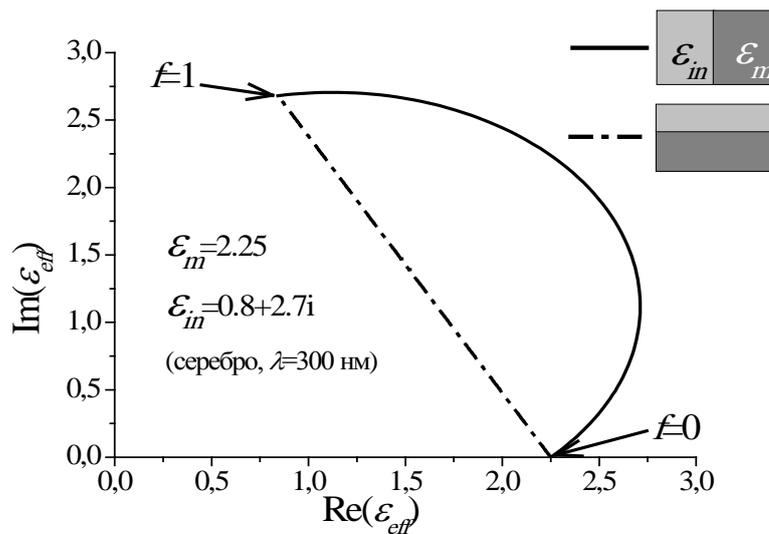


Рисунок 4.3 – Границы диэлектрической проницаемости СМНК стекло-серебро на комплексной плоскости, где пунктирная линия соответствует конфигурации Рисунку 4.2а, а сплошная – Рисунку 4.2б. График построен для длины волны 300 нм

Если зафиксировать объемную долю включений, границы эффективной проницаемости сужаются. При $f=0$ и $f=1$ границы сходятся в точке ε_m или ε_{in} , соответственно.

Для изотропного композита не существует выделенного направления, и реализация двух предельных случаев, изображенных на Рисунке 4.2, невозможна. В этом случае границы диэлектрической проницаемости могут быть рассчитаны по методике, предложенной Хашином и Штрикманом в 1962 году [158]. В соответствии с [158] границы эффективной диэлектрической проницаемости ε_{eff} изотропного композита описываются следующим образом:

$$\varepsilon_{eff} \leq \varepsilon_m + \frac{f}{\frac{1}{\varepsilon_{in} - \varepsilon_m} + \frac{1-f}{3\varepsilon_{in}}}, \quad (4.8a)$$

$$\varepsilon_{eff} \geq \varepsilon_{in} + \frac{1-f}{\frac{1}{\varepsilon_m - \varepsilon_{in}} + \frac{f}{3\varepsilon_{in}}}. \quad (4.8б)$$

если $\varepsilon_m, \varepsilon_{in}$ — действительные величины и $\varepsilon_m > \varepsilon_{in}$.

Случай изотропного композита с комплексными диэлектрическими проницаемостями составляющих был рассмотрен Милтоном в 1981 году [159].

На Рисунке 4.4 показаны границы эффективной диэлектрической проницаемости Бергмана для неизотропного СМНК с произвольной объемной долей металла [158], границы в случае фиксированной объемной доли металла 20% и границы Милтона для изотропного композита с объемной долей металла 20% [159]. Расчет проводился композита серебро-стекло, длина волны падающего излучения 300 нм. Видно, что информация об объемной доле включений, а также предположение изотропии среды позволяют существенно уменьшить границы эффективной диэлектрической проницаемости. Однако при приближении к частоте поверхностного плазмонного резонанса в металле (для серебра соответствует длине волны около 400 нм) границы расширяются (см. Рисунок 4.5). Даже для случая изотропного композита с известной объемной долей металла границы слишком широки для того, чтобы можно было сделать вывод о конкретном значении ε_{eff} .

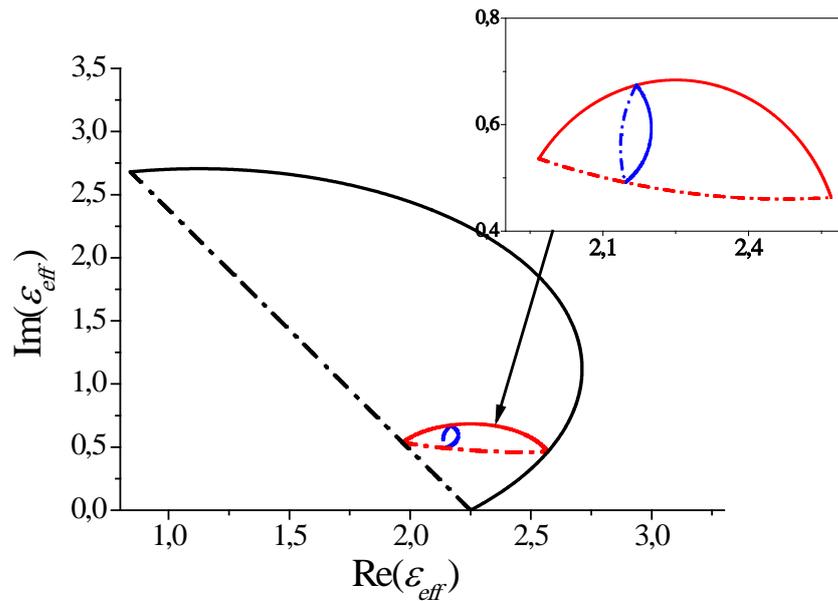


Рисунок 4.4 – Границы диэлектрической проницаемости СМНК (стекло-серебро) на комплексной плоскости: а) границы неанизотропного композита с неизвестной объемной долей включений (черная линия); б) границы неанизотропного композита с объемной долей металла 20% (красная линия); в) границы изотропного композита с объемной долей металла 20% (синяя линия). Расчет проведен для длины волны излучения 300 нм

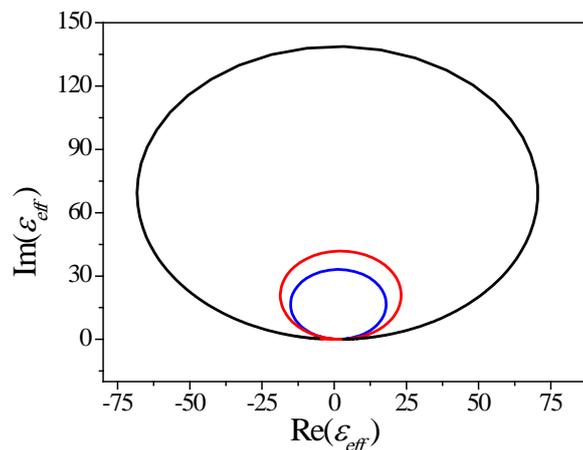


Рисунок 4.5 – Границы диэлектрической проницаемости СМНК (стекло-серебро) на комплексной плоскости: а) границы неанизотропного композита с неизвестной объемной долей включений (черная линия); б) границы неанизотропного композита с объемной долей металла 20% (красная линия); в) границы изотропного композита с объемной долей металла 20% (синяя линия). Расчет проведен для длины волны излучения 400 нм.

При дальнейшем увеличении длины волны границы еще более расширяются (см. Рисунок 4.6). Тем не менее, как видно из приведенных выше рисунков, при длинах волн ниже 350 нм (в случае серебра) границы эффективной диэлектрической проницаемости в предположении изотропной среды вполне могут быть использованы в качестве первого приближения для оценки величины ε_{eff} .

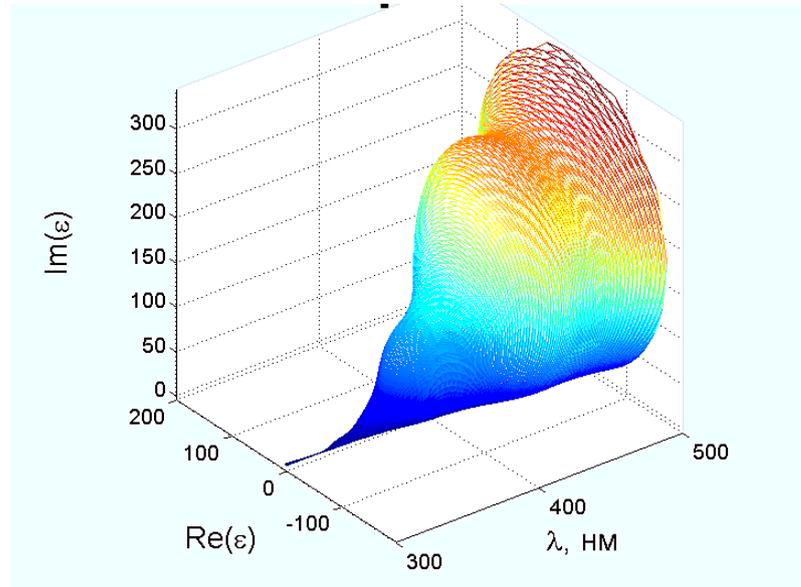


Рисунок 4.6 – Границы диэлектрической проницаемости неизотропного композита с произвольной объемной долей включений для различных длин волн

Для более точного вычисления эффективной диэлектрической проницаемости необходимо использовать теорию эффективной среды, которая будет рассмотрена в следующем параграфе.

4.1.2. Приближение эффективной среды

Вначале рассмотрим однородную среду, состоящую из атомов (молекул) одного типа и найдем связь между макроскопическими (внешнее электрическое поле, диэлектрическая проницаемость, поляризуемость) и микроскопическими (локальное электрическое поле, дипольный момент молекулы) характеристиками вещества. Связь между локальным полем в веществе E_{loc} и внешним полем E определяется соотношением[164]

$$E_{loc} = E + \frac{4\pi}{3} P. \quad (4.10)$$

С другой стороны

$$\varepsilon \mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}, \quad (4.11)$$

откуда

$$\mathbf{P} = \frac{(\varepsilon - 1)}{4\pi} \mathbf{E}. \quad (4.12)$$

Подставляя (4.12) в (4.10), получим известную формулу для локального поля в среде [164]:

$$\mathbf{E}_{loc} = \frac{\varepsilon + 2}{3} \mathbf{E}. \quad (4.13)$$

Локальное поле в веществе определяет дипольный момент отдельных молекул \mathbf{p} :

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}_{loc}, \quad (4.14)$$

где α – поляризуемость молекулы. В то же время, дипольные моменты отдельных молекул определяют поляризуемость вещества:

$$\mathbf{P} = N\mathbf{p} = N\alpha \mathbf{E}_{loc}, \quad (4.15)$$

где N – концентрация молекул вещества. Подставляя в (4.15) поляризацию (4.12) локальное поле (4.13), получим выражение, связывающее поляризуемость отдельных молекул и диэлектрическую проницаемость вещества и известное как соотношение Клаузиуса-Моссотти:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha. \quad (4.16)$$

Теперь рассмотрим гетерогенную среду, состоящую из двух материалов с поляризуемостями α_a и α_b , помещенными в матрицу с диэлектрической проницаемостью ε_m . Тогда, согласно соотношению Клаузиуса-Моссотти, эффективная диэлектрическая проницаемость такого вещества ε_{eff} определяется формулой [165]

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} = \frac{4\pi}{3} (N_a \alpha_a + N_b \alpha_b), \quad (4.17)$$

где N_a и N_b – концентрации составляющих. Если еще раз воспользоваться соотношением Клаузиуса-Моссотти и выразить поляризуемости компонентов через диэлектрические проницаемости, получаем

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} = f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_m}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_m} + f_b \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_m}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_m}, \quad (4.18)$$

где f_a и f_b – объемные доли компонентов,

$$f_{a,b} = \frac{N_{a,b}}{N_a + N_b}. \quad (4.19)$$

Из формулы (4.17), в зависимости от геометрии рассматриваемой композитной среды, можно получить две самых распространенных формулы для вычисления эффективной диэлектрической проницаемости – Гарнетта [154] и Бруггемана [155].

4.1.2.1. Приближение эффективной среды Гарнетта

Рассмотрим композит, состоящий из сферических включений с проницаемостью ε_{in} в матрице ε_m . При этом будем полагать, что концентрация включений настолько мала, что взаимным влиянием частиц друг на друга можно пренебречь (Рисунок 4.7). Этот случай был рассмотрен Джеймсом Кларком Максвелл Гарнеттом в 1904 году [154].

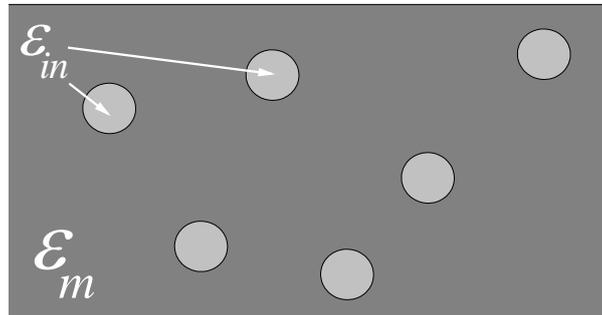


Рисунок 4.7 – Схематическое изображение композита Гарнетта

Для геометрии Гарнетта в формуле (4.18) имеем $\varepsilon_a = \varepsilon_{in}$, $\varepsilon_b = \varepsilon_m$, $f_a = 1 - f_b = f$. Тогда выражение для эффективной проницаемости (4.18) запишется как

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} = f \frac{\varepsilon_{in} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{in} + 2\varepsilon_m}. \quad (4.20)$$

Формулу (4.20) можно преобразовать к виду:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m + 3f \frac{\varepsilon_m(\varepsilon_{in} - \varepsilon_m)}{(\varepsilon_{in} + 2\varepsilon_m) - f(\varepsilon_{in} - \varepsilon_m)}. \quad (4.21)$$

Разложив (4.21) в ряд по f , получим приближение Ландау для диэлектрической проницаемости смеси [163]:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m + f \cdot \frac{3(\varepsilon_{in} - \varepsilon_m)\varepsilon_m}{\varepsilon_{in} + 2\varepsilon_m}. \quad (4.22)$$

Приближение эффективной среды Гарнетта предсказывает наличие резонанса на границе включений при

$$\varepsilon_{in} = -\varepsilon_m \frac{2 + f}{1 - f}. \quad (4.23)$$

Очевидно, что для двух диэлектриков с положительными диэлектрическими проницаемостями выполнение условия резонанса (4.23) невозможно. Однако для композитов с металлическими включениями, имеющими отрицательную диэлектрическую проницаемость, существует резонанс на границе металл-диэлектрик, который достигается при $\varepsilon_{in} < -2\varepsilon_m$. Это иллюстрируется Рисунком 4.8, на котором приведена эффективная диэлектрическая проницаемость, рассчитанная по модели Гарнетта, для композита, состоящего из стеклянной матрицы, $\varepsilon_m = 2,25$, и включений с $\varepsilon_{in} = 1$ (воздух), $\varepsilon_{in} = -3$ и $\varepsilon_{in} = -5$ (металл). Для последнего случая выполняется условие резонанса, что иллюстрируется Рисунок 4.8 (б).

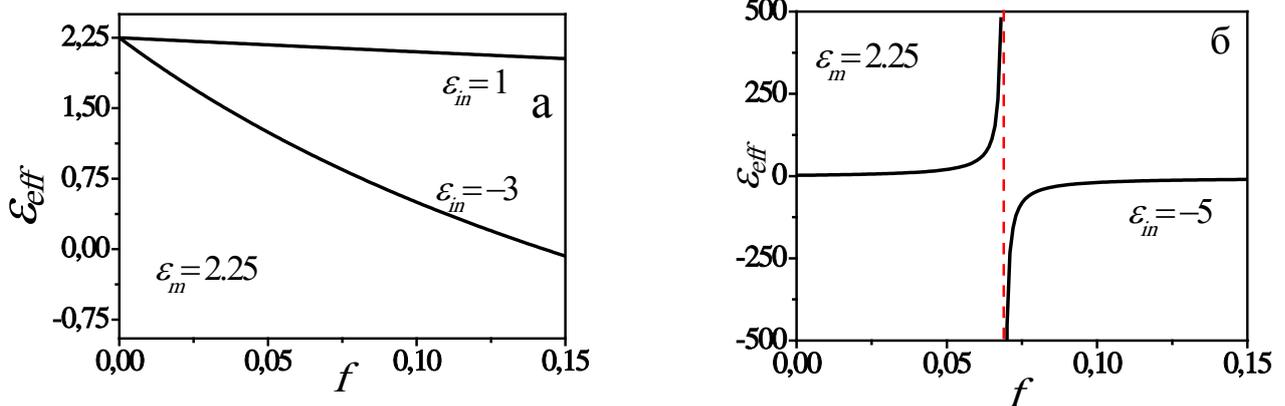


Рисунок 4.8 – Эффективная диэлектрическая проницаемость, рассчитанная по формуле Гарнетта для $\varepsilon_{in} = 1$ и $\varepsilon_{in} = -3$ (а) и $\varepsilon_{in} = -5$ (б)

Формула Гарнетта предполагает наличие матрицы и включений, т.е. «неравенство» компонентов. Считается, что она справедлива для объемной доли включений, не превышающей 10-15% [166]. При большой объемной доле включений, $f > 85\%$, можно

пользоваться формулой Гарнетта, поменяв в ней местами включения и матрицу. Очевидно, что при больших отличиях диэлектрических проницаемостей матрицы и включений, предельное значение f для расчета по формуле Гарнетта должно быть уменьшено.

4.1.2.2. Приближение эффективной среды Бруггемана

Бруггеманом [155] была рассмотрена ситуация, в которой вклад обоих компонентов равнозначен. В теории эффективной среды Бруггемана и включения, и матрица рассматриваются как сферы, заключенные в среду с эффективной диэлектрической проницаемостью (см. Рисунок 4.9).

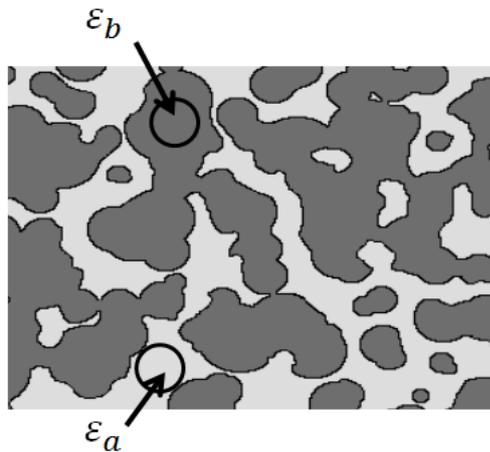


Рисунок 4.9 – Схематическое изображение композита Бруггемана

В этом случае в формуле (4.18) необходимо положить $\varepsilon_m = \varepsilon_{eff}$. Тогда выражение (4.18) запишется как

$$0 = f_a \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_a + 2\varepsilon_{eff}} + f_b \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_b + 2\varepsilon_{eff}}, \quad (4.24)$$

Учитывая, что $f_a = 1 - f_b = f$, получаем уравнение, определяющее ε_{eff} :

$$f \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_a}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_a} + (1 - f) \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_b}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_b} = 0. \quad (4.25)$$

Это квадратное уравнение, имеющее два корня, в общем случае комплексных. В случае положительных действительных диэлектрических проницаемостей матрицы и включений эффективная проницаемость не может иметь отрицательных значений, и из двух корней нужно выбрать неотрицательный. В случае, если один из материалов характеризуется комплексной диэлектрической проницаемостью (металл в стеклометаллическом нанокompозите), следует выбирать тот корень, мнимая часть

которого совпадает по знаку с мнимой частью диэлектрической проницаемости металла. В случае наличия двух комплексных диэлектрических проницаемостей задача о выборе правильного корня до настоящего времени не решена [167].

На Рисунке 4.10 приведены эффективные проницаемости, рассчитанные в рамках моделей Бруггемана и Гарнетта для различных проницаемостей матрицы и включений. Для положительных диэлектрических проницаемостей ε_{in} и ε_m формула Бруггемана совпадает с формулой Гарнетта для малых объемных долей включений (см. Рисунок 4.10 а). Однако при сдвиге ε_{in} в область отрицательных значений наблюдаются существенные отличия между двумя приближениями даже для малых объемных долей. Кроме того, в отличие от формулы Гарнетта, приближение Бруггемана не предсказывает наличие резонанса эффективной диэлектрической проницаемости (см. Рисунок 4.10 б), который регистрируется экспериментально в спектрах оптического поглощения. Таким образом, для расчета эффективной проницаемости СМНК в области плазмонного резонанса модель Бруггемана не применима. Это было отмечено ранее в работе [168].

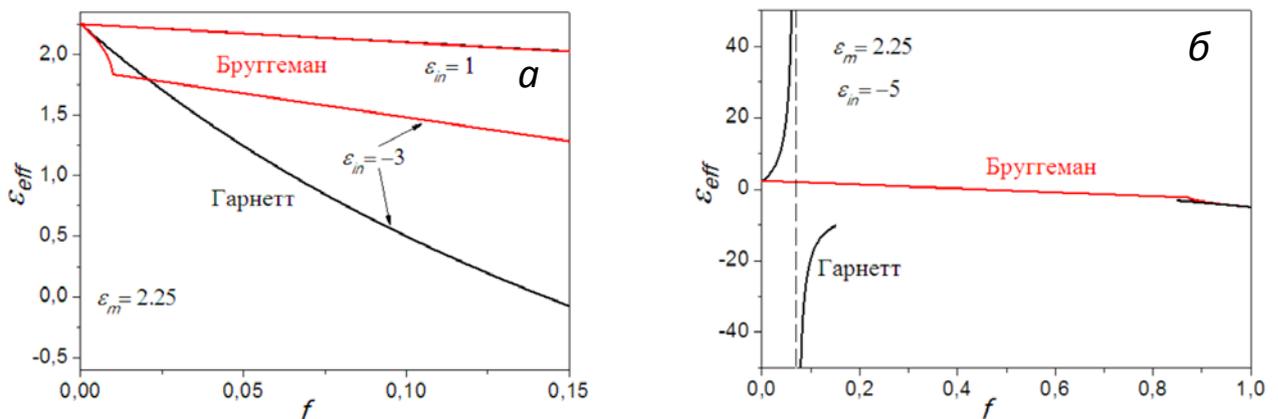


Рисунок 4.10 – Эффективная диэлектрическая проницаемость, рассчитанная по формуле Бруггемана (красная линия) и Гарнетта (черная линия) для $\varepsilon_{in}=1$ и $\varepsilon_{in}=-3$ (а) и $\varepsilon_{in}=-5$ (б)

Тем не менее, вдали от резонанса формула Бруггемана позволяет определить эффективную проницаемость среды для любой объемной доли. Это является ее преимуществом перед формулой Гарнетта, ограниченной по объемной доле включений.

4.1.2.3. Приближение эффективной среды Шенга

Как видно из сказанного выше, основным недостатком формулы Гарнетта является ее ограниченность по объемной доле включений. В 1980 году Шенгом была предложена теория, объединяющая обе формулы, Гарнетта и Бруггемана [169]. В геометрии Шенга

среда состоит из сфер с диэлектрической проницаемостью включений, окруженных матрицей, и сфер с диэлектрической проницаемостью матрицы, окруженных веществом с диэлектрической проницаемостью включений (Рисунок 4.11):

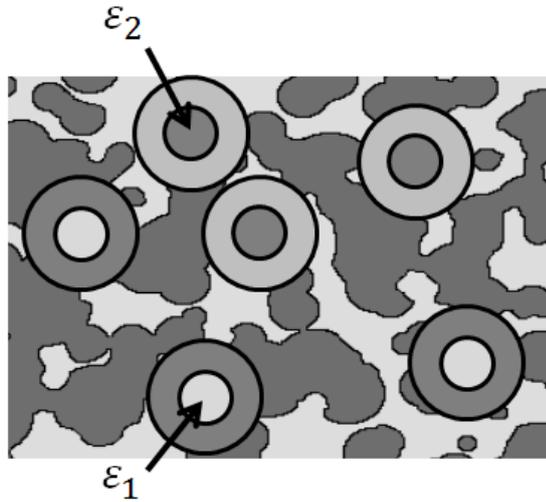


Рисунок 4.11 – Схематическое представление композита Шенга

В обоих случаях диэлектрическая проницаемость сфер, состоящих из ядра и оболочки, описывается с помощью теории Гарнетта:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_m + 3f \frac{\varepsilon_m(\varepsilon_{in} - \varepsilon_m)}{(\varepsilon_{in} + 2\varepsilon_m) - f(\varepsilon_{in} - \varepsilon_m)}, \quad (4.26a)$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_{in} + 3(1-f) \frac{\varepsilon_{in}(\varepsilon_m - \varepsilon_{in})}{(\varepsilon_m + 2\varepsilon_{in}) - (1-f)(\varepsilon_m - \varepsilon_{in})}. \quad (4.26б)$$

«Вес» каждой из этих структур можно записать следующим образом:

$$f_1 = \frac{(1 - f^{1/3})^3}{(1 - f^{1/3})^3 + (1 - (1 - f)^{1/3})^3}, \quad (4.27a)$$

$$f_2 = \frac{(1 - (1 - f)^{1/3})^3}{(1 - f^{1/3})^3 + (1 - (1 - f)^{1/3})^3}. \quad (4.27б)$$

Окончательное уравнение на эффективную диэлектрическую проницаемость можно составить, воспользовавшись формулой Бруггемана:

$$f_1 \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_1}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_1} + f_2 \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_2}{2\varepsilon_{eff} - \varepsilon_2} = 0. \quad (4.28)$$

На Рисунке 4.12 представлена эффективная диэлектрическая проницаемость, рассчитанная по теории Шенга для композитов с различной объемной долей металла.

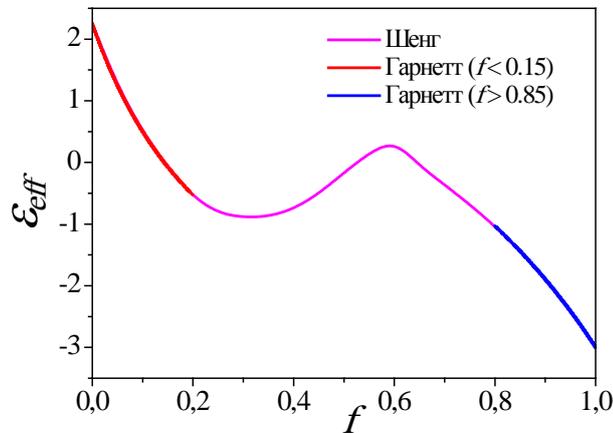


Рисунок 4.12 – Зависимость диэлектрической проницаемости композита от объемной доли серебра, фиолетовая линия – теория Шенга, красная и синяя – теория Гарнетта

В отличие от формулы Гарнетта, аппроксимация Шенга предполагает равноправный вклад обоих компонентов в композит, следовательно, не имеет ограничений по объемной доле включений. В случае малых или, наоборот, больших объемных долей, эффективная проницаемость, рассчитанная по теории Шенга, совпадает с расчетами по теории Гарнетта (см. Рисунок 4.12):

Таким образом, оптимальной моделью для расчета диэлектрических свойств СМНК представляется модель Шенга. Однако при малых объемных долях включений может быть использована модель Гарнетта, преимуществом которой перед моделью Шенга является более простое соотношение, позволяющее проследить аналитические зависимости.

4.2. Частотная зависимость диэлектрических свойств СМНК. Спектры оптического поглощения

Частотная зависимость диэлектрических свойств стеклометаллических нанокompозитов в ближнем ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазоне определяется дисперсией металлов и поверхностными плазмонными резонансами на границе включений. Зависимость диэлектрической проницаемости стекла от частоты может быть описана формулой Зельмейера [170], и в рассматриваемом спектральном диапазоне в большинстве случаев ей можно пренебречь. Таким образом, спектральные

особенности СМНК определяются свойствами металла, плазмонами на границе металл-диэлектрик и геометрией композита.

Экспериментально спектральные особенности диэлектрического отклика нанокompозита можно наблюдать в спектрах оптического поглощения, имеющих ярко выраженный пик на частоте плазмонного резонанса [171], а также при измерении нелинейного отклика с помощью методики z-scan [172, 173] или pump-probe [31, 138]. Моделирование оптических свойств СМНК может быть осуществлено с помощью теории эффективной среды, такой подход рассмотрен, в частности, в работах [174 - 176]. Однако, до настоящего времени в случае моделирования нелинейного отклика композита расчет ограничивается вычислением частотной зависимости фактора усиления локального поля. Для получения полной картины необходима также информация о частотной зависимости нелинейной восприимчивости металла.

Имеющиеся экспериментальные данные о дисперсии металлов, например [161, 162], относятся к линейной части диэлектрической проницаемости, и расчет нелинейных свойств композита на основе этих данных проведен быть не может. Поэтому в рамках настоящей работы проведено вычисление частотной зависимости диэлектрической проницаемости металлов по теории Друде-Лоренца [160], расширенной на случай нелинейного отклика с помощью метода ангармонических осцилляторов. Расчет проводился сначала для линейной части диэлектрической проницаемости. Это позволило определить параметры, необходимые в дальнейшем для расчета нелинейной восприимчивости композитных сред.

4.2.1. *Линейная диэлектрическая проницаемость металла в модели ангармонических осцилляторов*

Модель газа свободных электронов, впервые предложенная Друде [160], позволяет описать поведение свободных электронов в металле под воздействием внешнего электрического поля E и их вклад в линейную диэлектрическую проницаемость металла. Согласно теории Друде линейная диэлектрическая проницаемость металла имеет следующий вид [160]:

$$\varepsilon_D(\omega) = 1 - 4\pi \left(\frac{eE}{m\omega(\omega + i\tau^{-1})} \right) N_0 e = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\tau^{-1})}, \quad (4.29)$$

где m , e – масса и заряд электрона, τ – характерное время между столкновениями, N_0 – средняя плотность электронов в металле. Плазменная частота Друде ω_p определяется выражением [160]:

$$\omega_p = \sqrt{4\pi \frac{e^2 N_0}{m}}. \quad (4.30)$$

Модель свободных электронов хорошо совпадает с экспериментом в инфракрасном диапазоне, однако не объясняет существование пика мнимой части линейной диэлектрической проницаемости металлов в видимой и ультрафиолетовой области спектра, который наблюдается в эксперименте (см. Рисунок 4.13) и связан с межзонными переходами. Для описания этого явления может быть использована теория гармонических осцилляторов [153], в рамках которой учитывается вклад связанных электронов в диэлектрическую проницаемость металла. В качестве резонансных частот для осцилляторов выбираются частоты, соответствующие атомным спектральным линиям данного элемента.

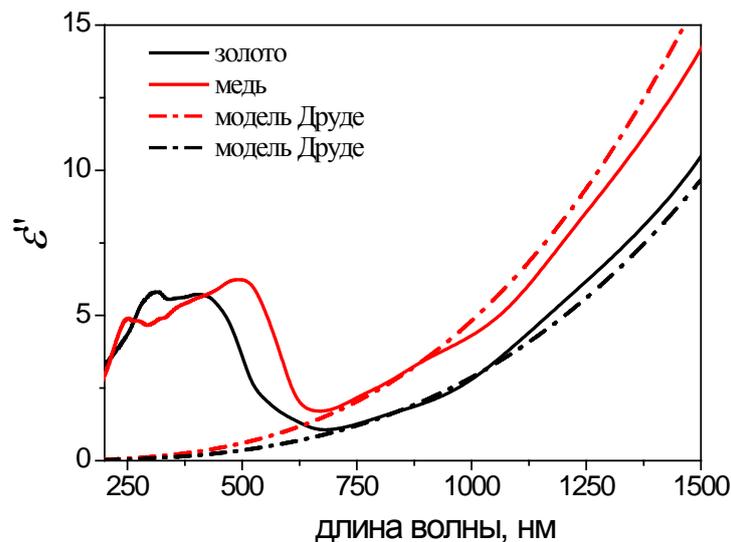


Рисунок 4.13 – Экспериментальные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости золота и меди (данные Johnson and Christy [162]). Пунктирная кривая – модель Друде

В приближении гармонических осцилляторов уравнение движения электрона в поле плоско поляризованной падающей волны запишется следующим образом:

$$\ddot{x} + \Gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{2e}{m} E e^{ikz - i\omega t}, \quad (4.31)$$

где Γ – параметр затухания, а ω_0 – резонансная частота осциллятора. Решение этого уравнения позволяет найти смещение электрона под воздействием внешнего

электромагнитного поля и записать выражение для вклада связанных электронов в диэлектрическую проницаемость металла:

$$\varepsilon_{osc}(\omega) = 1 + \frac{4\pi N_0 e x(\omega)}{E} = 1 + \frac{4\pi N_0 e^2}{m(-\omega^2 + \omega_0^2 - i\Gamma\omega)}. \quad (4.32)$$

Модель газа свободных электронов описывает вклад в поляризуемость металла электронов проводимости, свободно перемещающихся по всему объему; модель гармонических осцилляторов отвечает связанным электронам, движение которых происходит в кулоновском поле ионов. Для полного описания линейной диэлектрической проницаемости металла необходимо воспользоваться обеими моделями и суммировать полученные результаты. Кроме того, существует составляющая диэлектрической проницаемости металла, не зависящая от частоты. Таким образом, диэлектрическую проницаемость металла в общем виде можно записать следующим образом:

$$\varepsilon_{lin} = \varepsilon_D + \varepsilon_{osc} = \varepsilon_{const} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\tau^{-1})} + \frac{\omega_{pb}^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma}, \quad (4.33)$$

где слагаемое ε_{const} описывает независящую от частоты составляющую, а ω_{pb} – характерная частота осцилляторов.

4.2.2. Параметры модели

Чтобы воспользоваться формулой (4.33) для вычисления диэлектрической проницаемости металла, необходимо знать такие параметры, как постоянная затухания и характерные частоты осцилляторов. Эти параметры можно определить по экспериментальным частотным зависимостям диэлектрической функции металла. В настоящей работе были использованы экспериментальные данные Johnson и Christy [162] для серебра, золота и меди. Кроме этого, из литературных источников были взяты плазменная частота и постоянная затухания для электронного газа в этих металлах [160]: серебро - $\omega_p = 1,39 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$, $\tau = 4 \cdot 10^{-14} \text{ с}$; золото - $\omega_p = 1,39 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$, $\tau = 1 \cdot 10^{-14} \text{ с}$; медь - $\omega_p = 1,42 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$, $\tau = 0,62 \cdot 10^{-14} \text{ с}$.

Результаты моделирования линейной части диэлектрической проницаемости для благородных металлов: серебра, золота и меди, представлены на Рисунке 4.14. Также на этом рисунке изображены экспериментальные зависимости диэлектрической проницаемости от длины волны, представленные в работе [162]. Видно, что расчетные кривые дают удовлетворительное совпадение с экспериментом при частотах ниже (длинах волн выше), чем резонансная частота осциллятора.

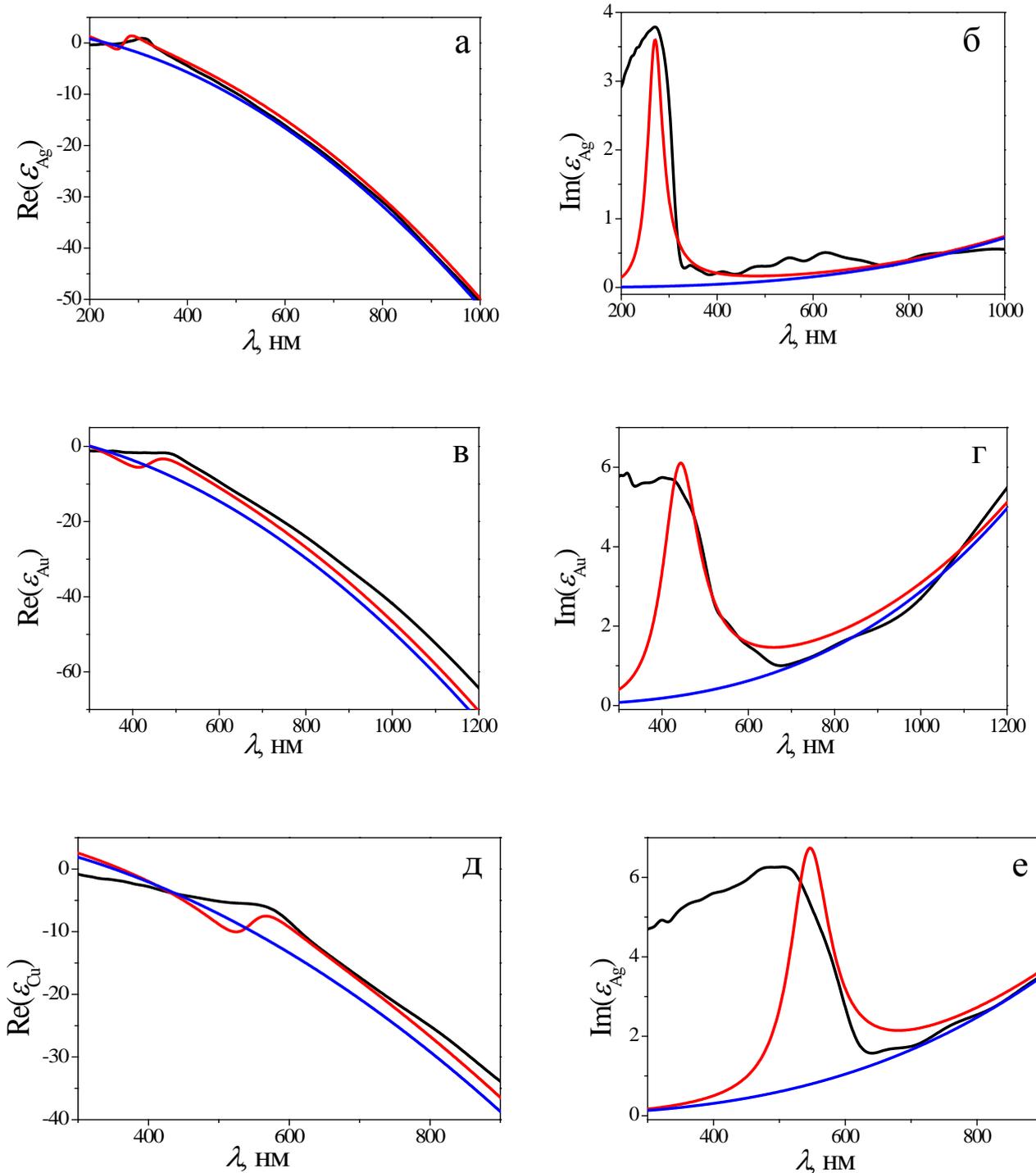


Рисунок 4.14 – Спектральные зависимости диэлектрической проницаемости серебра ((а) и (б)), золота ((в) и (г)) и меди ((д) и (е)), рассчитанные по теории Друде (синяя линия) и теории Друде и модели осцилляторов (красная линия). Черная линия – экспериментальные данные [162]

В процессе моделирования были определены параметры модели ω_{pb} , Γ , ω_0 и ϵ_{const} , обеспечивающие наилучшее совпадение с экспериментом: серебро - $\Gamma=1 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $\omega_0=6,98 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ (соответствует длине волны 270 нм), $\omega_{pb}=5 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $\epsilon_{const}=3$; золото -

$\Gamma=1\cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $\omega_0=4,28\cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ (длина волны 440 нм), $\omega_{pb}=5\cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $\varepsilon_{const}=5$; медь - $\Gamma=4,6\cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $\omega_0=3,46\cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ (длина волны 545 нм); $\omega_{pb}=3,1\cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $\varepsilon_{const}=3$. Эти параметры использовались в дальнейшем для расчета нелинейной диэлектрической проницаемости металлов.

4.2.3. Зависимость линейной диэлектрической проницаемости металлических включений от их радиуса

В СМНК, содержащем металлические нановключения, необходимо учитывать влияние размера включений в случае их малых ($\sim 1\text{-}5$ нм) радиусов [177]. Электрон, находясь внутри металлической сферы, радиус которой сравним с длиной его свободного пробега, может рассеиваться не только на других электронах, но и на поверхности сферы. Этот эффект можно учесть, изменив константу затухания в формуле (4.33) [177]:

$$\frac{1}{\tau'} = \frac{1}{\tau} + \frac{v_F}{R}, \quad (4.34)$$

где R – радиус частицы, v_F – скорость Ферми. Получив новую постоянную затухания, можно вычислить частотную зависимость диэлектрической проницаемости свободных электронов металла с учетом радиуса наночастиц. В настоящей работе проведен расчет диэлектрической проницаемости металлических наночастиц различного размера, результаты расчета приведены на Рисунке 4.15.

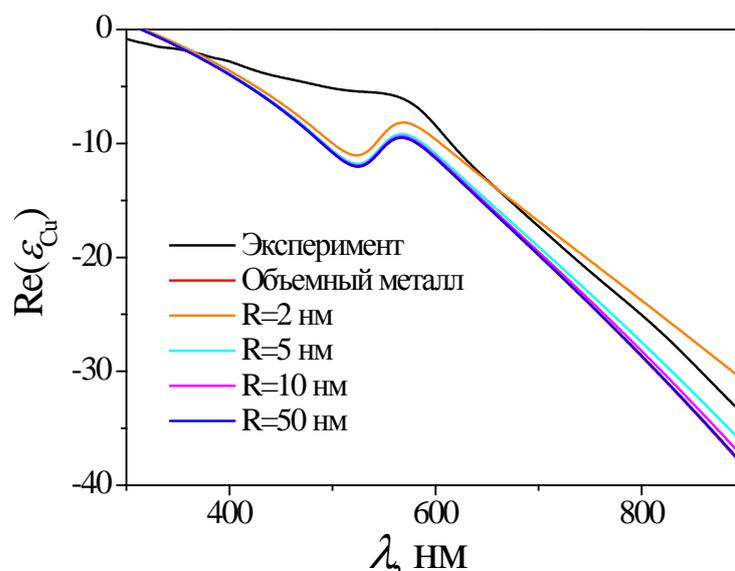


Рисунок 4.15 – Спектральная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости меди для различных радиусов наночастиц

Действительная часть диэлектрической проницаемости слабо зависит от радиуса наночастиц (Рисунок 4.15), однако мнимая часть при уменьшении радиуса резко возрастает в области низких частот (больших длин волн), при этом амплитуда и ширина пика мнимой части на частоте резонанса меняется мало (см. Рисунок 4.16). Такое поведение характерно для всех металлов, для которых проводилось моделирование: серебра, золота и меди.

Поскольку интересующий нас частотный диапазон лежит в области резонанса, влияние размера частиц необходимо учитывать для частиц с радиусом менее 5 нм для серебра и золота и менее 10 нм для меди (см. Рисунок 4.16). При большем размере наночастиц влиянием радиуса в области плазмонного резонанса можно пренебречь.

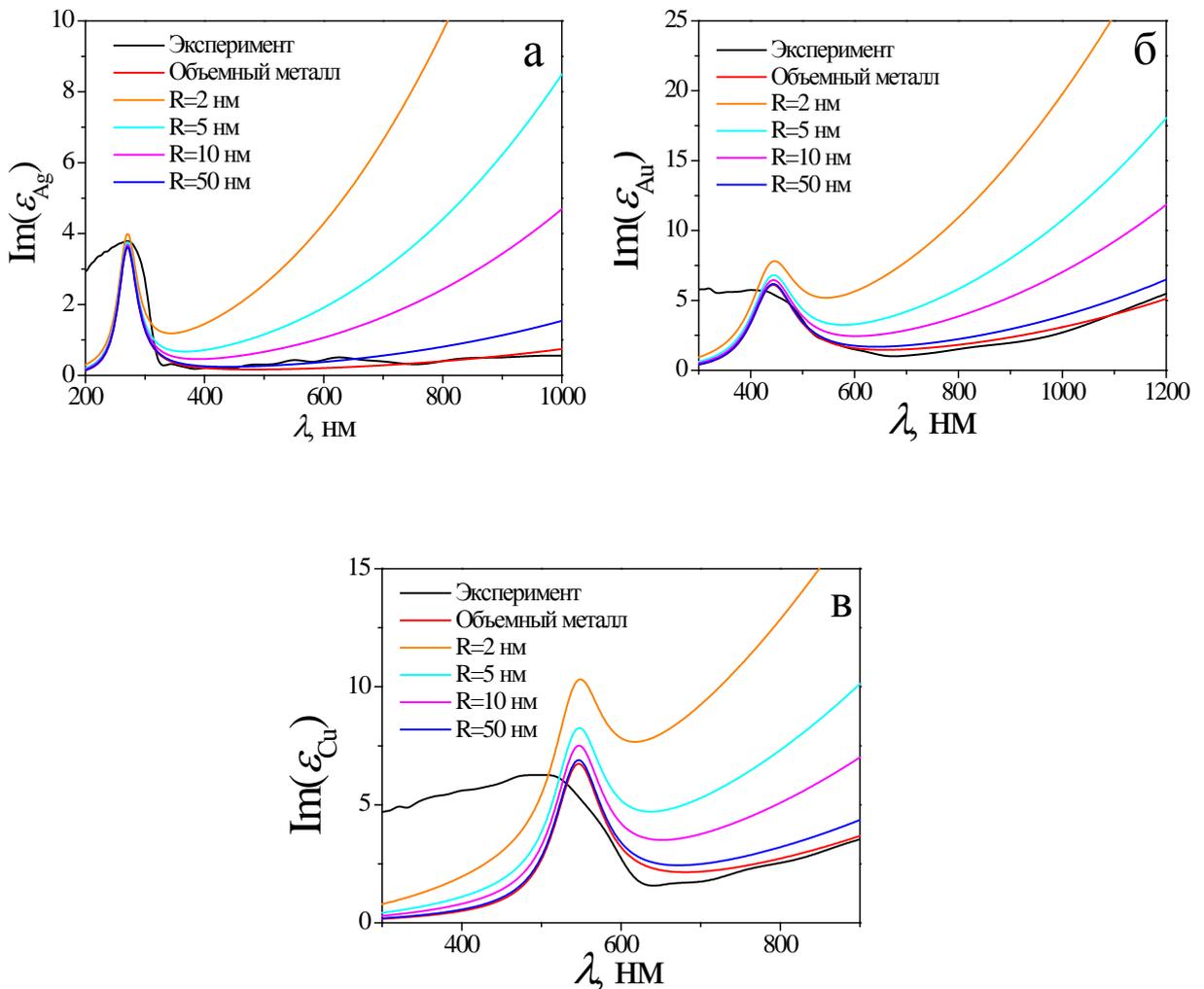


Рисунок 4.16 – Расчетные спектральные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости серебра (а), золота (б) и меди (в) и экспериментальные данные [162]

4.2.4. Моделирование спектров оптического поглощения с использованием подхода эффективной среды

Поглощение электромагнитного излучения в среде подчиняется закону Бугера:

$$I = I_0 \exp(-\alpha d), \quad (4.35)$$

где I_0 и I – интенсивность падающего и прошедшего луча, соответственно, d – путь, пройденный волной в среде, α – коэффициент поглощения, который зависит от частоты падающего света и определяется соотношением

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} \operatorname{Im}(\sqrt{\varepsilon(\omega)}). \quad (4.36)$$

Для СМНК вид диэлектрической функции и, соответственно, спектра поглощения в видимой и инфракрасной области определяется, в основном, металлическими наночастицами, а именно, резонансом локализованных поверхностных плазмонов на границе металлических включений (см. Рисунок 4.16). На Рисунке 4.17 приведен экспериментальный спектр оптического поглощения СМНК на основе синтезированных в рамках работы серебряных наночастиц (Рисунок 3.7, Глава 3). Пик поглощения обусловлен плазмонным резонансом в металлических наночастицах. Положение пика зависит от металла и, в общем случае, от радиуса и объемной доли наночастиц.

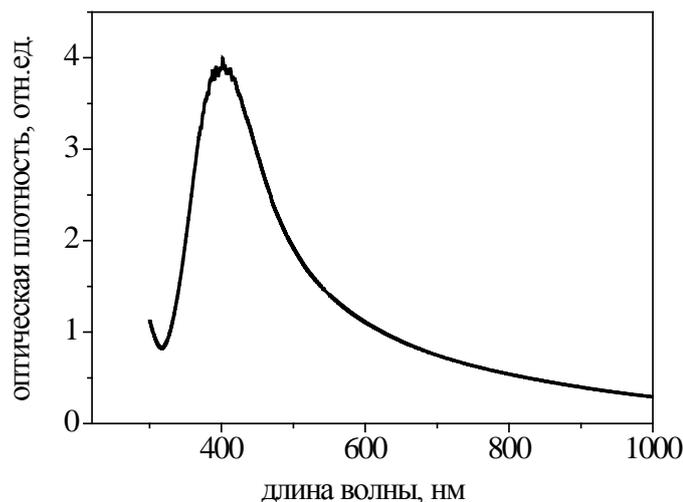


Рисунок 4.17 – Спектр оптического поглощения композита, содержащего серебряные наночастицы

Зная эффективную диэлектрическую проницаемость композита, спектр оптического поглощения можно рассчитать по формуле (4.36). На Рисунке 4.18 приведен модельный спектр поглощения, получаемый при расчете диэлектрической проницаемости по теории Гарнетта для объемной доли металла $f=0.9\%$. Видно, что положение пика хорошо соответствует эксперименту, однако ширина экспериментального спектра несколько больше. Большая ширина пика объясняется тем, что в реальном композите частицы не монодисперсны, что приводит к уширению спектральной кривой.

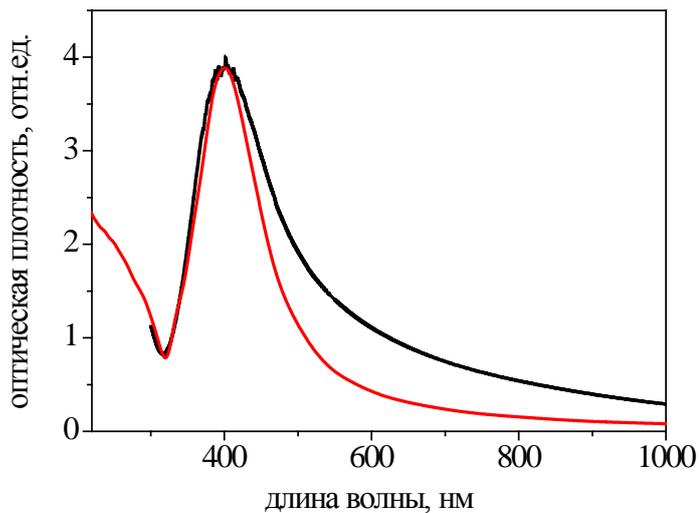


Рисунок 4.18 – Частотная зависимость относительного поглощения композита на основе серебра по модели Гарнетта ($\epsilon_m = 2,10, f = 0.9\%, R = 1$ нм) – красная линия, и экспериментальная кривая – черная линия

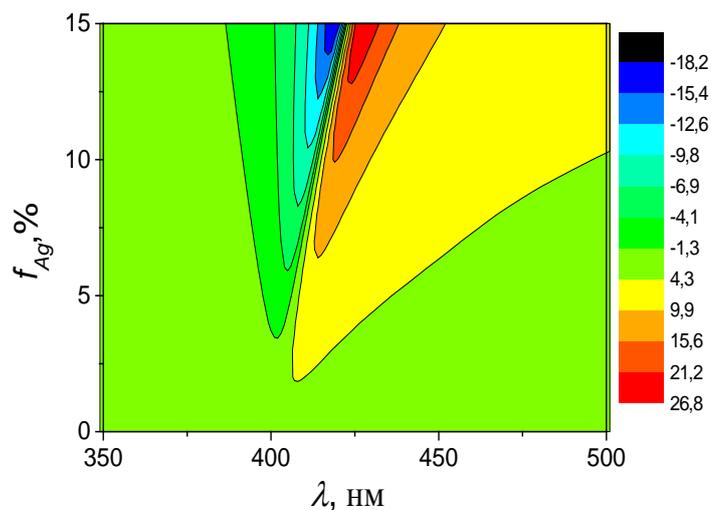


Рисунок 4.19 – Частотная зависимость вещественной части эффективной проницаемости композита на основе серебра ($\epsilon_m = 2,25$), вычисленная по модели Гарнетта

Приближение эффективной среды Гарнетта описывает сдвиг частоты резонанса оптического поглощения в случае изменения объемной доли включений (см. Рисунок 4.19). Это соответствует эксперименту [178].

Если для расчета эффективной проницаемости СМНК пользоваться формулой Бруггемана, то пик поглощения оказывается слишком широким в сравнении с экспериментальным спектром, хотя положение его и совпадает с экспериментом (см. Рисунок 4.20).

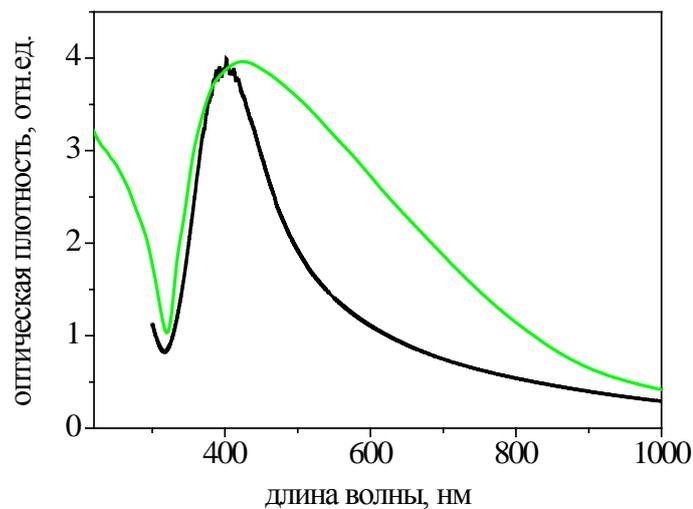


Рисунок 4.20 – Частотная зависимость оптического поглощения СМНК в приближении Бруггемана для композита на основе серебра ($\epsilon_m = 2,10$, $f = 1.3\%$, $R = 1,5$ нм) – зеленая линия, и экспериментальная кривая – черная линия

Также в модели Бруггемана зависимость эффективной диэлектрической проницаемости от частоты и объемной доли не обладает резонансом (см. Рисунок 4.21).

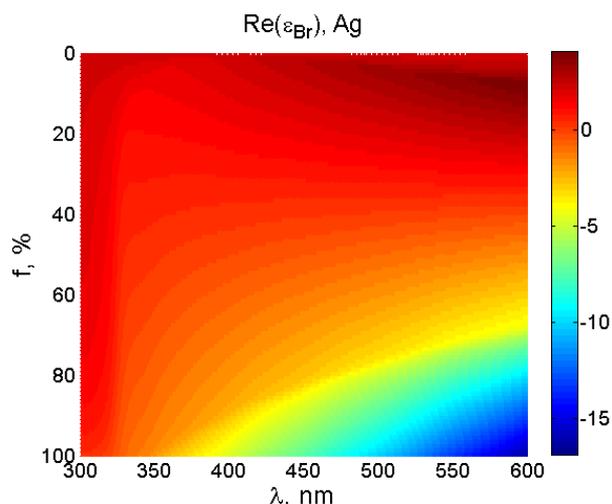


Рисунок 4.21 – Частотная зависимость вещественной части эффективной проницаемости композита на основе серебра по модели Бруггемана, $\epsilon_m = 2,25$

Частотная зависимость диэлектрической проницаемости стекло-серебряного композита, рассчитанной по модели Шенга, представлена на Рисунке 4.22. Как и в случае аппроксимации Гарнетта, имеет место сдвиг положения резонанса при изменении объемной доли металла. При этом максимальная амплитуда резонанса наблюдается при объеме металла от 20 до 60%.

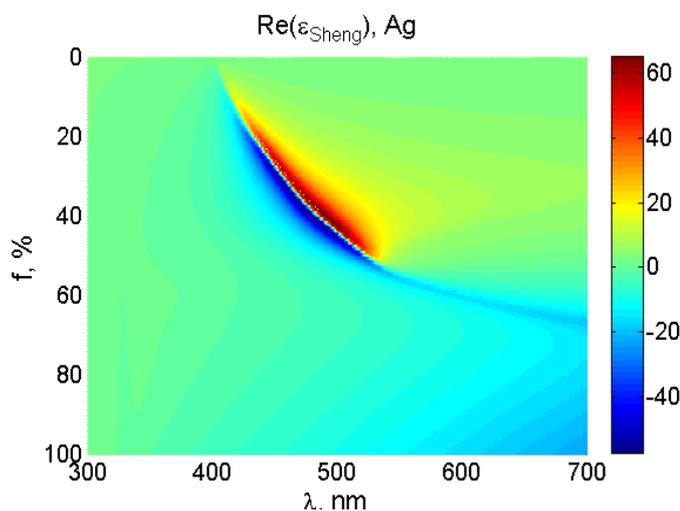


Рисунок 4.22 – Зависимость вещественной части эффективной проницаемости композита в модели Шенга от объемной доли серебра и частоты падающего света, $\epsilon_m = 2,25$

Как видно из сказанного выше, линейные оптические свойства СМНК удовлетворительно описываются теориями эффективной среды. При этом наиболее подходящей следует считать модель Шенга, предсказывающую плазмонный резонанс на границе включений и позволяющую выполнить расчет эффективной проницаемости для любой объемной доли компонентов.

4.3. Построение модели оптической нелинейности стеклометаллических нанокомпозитов

Нанокомпозиты, содержащие наночастицы металла, представляют большой интерес с точки зрения нелинейной оптики, поскольку позволяют сочетать высокую и быструю оптическую нелинейность, характерную для металлов, с пропусканием света в оптическом диапазоне, присущим многим диэлектрикам, в частности, стеклу. Кроме того, нелинейные свойства металлических наночастиц выше, чем у объемного металла, за счет усиления локального электрического поля в области плазмонного резонанса. Таким образом, стеклометаллические нанокомпозиты представляют собой перспективный

материал для использования в нелинейных оптических устройствах, в частности, в сверхбыстрых переключателях с временем отклика порядка пикосекунд.

Очевидно, что нелинейные свойства композитных материалов будут во многом определяться резонансом поверхностных плазмонов на границе металл-диэлектрик и, следовательно, обладать ярко выраженной частотной зависимостью, что наблюдалось экспериментально в некоторых работах, например [140, 147, 148]. Так в работе [140] была получена дисперсионная зависимость нелинейной восприимчивости $\chi^{(3)}$ для серебряных наночастиц в стекле, демонстрирующая отрицательный пик мнимой части вблизи плазмонного резонанса. Несмотря на достаточно большое количество экспериментальных работ, моделирования спектральных характеристик нанокомпозитов с учетом дисперсии нелинейных свойств металла до настоящего времени не проводилось. Такое моделирование выполнено в настоящей работе. Для описания частотной зависимости нелинейных свойств композитного материала необходимо знать нелинейные свойства его составляющих – стекла и металла. Нелинейная восприимчивость стандартного стекла составляет 10^{-14} ед. СГСЭ, что на три порядка меньше нелинейной восприимчивости металла [179], и ей можно пренебречь. Таким образом, задача сводится к нахождению частотной зависимости поляризуемости металла во внешнем поле. Простейшая модель свободного электронного газа Друде хорошо описывает линейные свойства благородных металлов в инфракрасном диапазоне, но не всегда совпадает с экспериментом в видимой области спектра. Более точное описание линейных диэлектрических свойств металла можно получить на основе модели гармонических осцилляторов, учитывающей вклад связанных электронов. Кроме того, при малом радиусе металлических включений необходимо учитывать влияние размера наночастиц на диэлектрическую функцию. Все это подробно рассматривалось в предыдущем параграфе. Однако для описания нелинейных свойств металла необходима другая модель, позволяющая учесть нелинейный отклик материала, т.е. зависимость поляризуемости от амплитуды внешнего поля. В качестве такой модели в настоящей работе была выбрана модель ангармонических осцилляторов [153].

В рамках работы на основе модели ангармонических осцилляторов построена модель частотной зависимости нелинейной восприимчивости металлических включений с учетом их размера. На основе этой модели с использованием теории эффективной среды получена частотная зависимость нелинейных оптических свойств СМНК.

4.3.1. Нелинейная восприимчивость металла

Для описания нелинейных явлений можно записать поляризацию в виде

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^L + \mathbf{P}^{NL}, \quad (4.37)$$

где $\mathbf{P}^L = \chi^{(1)}\mathbf{E}$, а связь между нелинейной поляризацией \mathbf{P}^{NL} и электрическим полем \mathbf{E} представима в виде [153]:

$$\begin{aligned} P_i^{NL}(\omega_p) = & \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p; \omega_m, \omega_n) E_j(\omega_m) E_k(\omega_n) \\ & + \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_p; \omega_m, \omega_n, \omega_k) E_j(\omega_m) E_k(\omega_n) E_l(\omega_k) + \dots \end{aligned} \quad (4.38)$$

где $P_i^{NL}(\omega_p), E_k(\omega_n)$ – Фурье – компоненты нелинейной поляризации и электрического поля на соответствующих частотах, $\chi^{(s)}$ – тензор нелинейной восприимчивости ранга $s+1$. Составляющая поляризации на частоте ω_p зависит от произведения двух полей при учете нелинейного члена, содержащего $\chi^{(2)}$, и трех и более полей при учете нелинейности более высокого порядка. Следует отметить, что в изотропной среде восприимчивость второго порядка $\chi^{(2)} = 0$, и младший член разложения (4.38) содержит нелинейную восприимчивость третьего порядка $\chi^{(3)}$.

Результаты предыдущего параграфа позволяют разделить вклад свободных и связанных электронов в диэлектрическую проницаемость металла. Для моделирования линейной части диэлектрической проницаемости необходимо учитывать оба слагаемых. Что касается нелинейной составляющей, то вычисления, проведенные в рамках настоящей работы, показали, что нелинейная часть диэлектрической проницаемости, посчитанная из модели свободных электронов [153],

$$\chi^{(3)} = \frac{10^{33}}{\omega_1 \left(\omega_1 + \frac{i}{\tau}\right) \left(\omega_1 + \omega_2 + \frac{i}{\tau}\right) \left(\omega_1 - \omega_2 + \frac{i}{\tau}\right)} \cong 10^{-26}.$$

Это несколько порядков меньше наблюдаемой в эксперименте [142], поэтому в дальнейшем нелинейностью, связанной со свободными электронами, мы будем пренебрегать.

Для описания нелинейного отклика электронов в модели осцилляторов (4.31) необходимо ввести ангармонические члены [153]

$$\ddot{x} + \Gamma \dot{x} + \omega_0^2 x + vx^2 + \xi x^3 + \dots = \frac{2e}{m} (E e^{-i\omega t} + E^* e^{i\omega t}), \quad (4.39)$$

где ν , ξ – параметры нелинейности или, что то же самое, параметры потенциала, в котором находится колеблющийся электрон. При этом ν отвечает асимметричному потенциалу νx^3 , а ξ – симметричному потенциалу ξx^4 . В связи с отсутствием выделенного направления внутри металла, мы оставим только симметричную часть в потенциале и положим параметр ν равным нулю. Остальными членами в разложении потенциала в ряд по x также пренебрежем. Таким образом, в ангармоническом потенциале движение электрона в поле монохроматической световой волны описывается уравнением

$$\ddot{x} + \Gamma \dot{x} + \omega_0^2 x + \xi x^3 = \frac{2e}{m} (E e^{-i\omega t} + E^* e^{i\omega t}). \quad (4.40)$$

Представим решение в виде ряда

$$x = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\sum_{k=1}^{\infty} x^{(k)} e^{-in\omega t} + \sum_{k=1}^{\infty} x^{(k)*} e^{in\omega t} \right) \quad (4.41)$$

и будем решать уравнение методом последовательных приближений [153].

В первом, линейном приближении (без учета ξ) получим выражение

$$x_{lin} = x^{(1)} e^{-i\omega t} + x^{(1)*} e^{i\omega t} = \frac{\frac{2e}{m} E}{\omega_0^2 - i\omega\Gamma - \omega^2} e^{-i\omega t} + \frac{\frac{2e}{m} E^*}{\omega_0^2 + i\omega\Gamma - \omega^2} e^{i\omega t}. \quad (4.42)$$

Теперь подставим полученное решение в нелинейное уравнение:

$$\ddot{x}^{(2)} + \Gamma \dot{x}^{(2)} + \omega_0^2 x^{(2)} + \xi (x^{(1)} e^{-i\omega t} + x^{(1)*} e^{i\omega t})^3 = 0. \quad (4.43)$$

Решение уравнения (4.40) во втором приближении, $x^{(2)}$, будет состоять из слагаемых, с частотами $\omega, 3\omega, -\omega, -3\omega$, содержащих множители $e^{-i\omega t}, e^{-i3\omega t}, e^{i\omega t}$ и $e^{i3\omega t}$, соответственно. За нелинейный отклик среды на частоте падающего поля ω отвечает слагаемое, содержащее $e^{-i\omega t}$:

$$x_{nonlin} = x^{(2)} e^{-i\omega t} = \frac{-24\xi \frac{e^3}{m^3} E E E^*}{(\omega_0^2 - i\omega\Gamma - \omega^2)^3 (\omega_0^2 + i\omega\Gamma - \omega^2)} e^{-2i\omega t} e^{i\omega t}. \quad (4.44)$$

Сложив линейную и нелинейную составляющие, вычислим поляризуемость на частоте ω :

$$\begin{aligned}
P_x(\omega) &= N_0 ex(\omega) = \\
&= \frac{2e^2}{m} N_0 E e^{-i\omega t} \\
&+ \frac{-24\xi \frac{e^4}{m^3} N_0}{(\omega_0^2 - i\omega\Gamma - \omega^2)^3 (\omega_0^2 + i\omega\Gamma - \omega^2)} EEE^* e^{-i\omega t}.
\end{aligned} \tag{4.45}$$

Из последней формулы легко получить выражение для нелинейной восприимчивости третьего порядка и, соответственно, для нелинейной диэлектрической проницаемости металла:

$$\chi_{Me}^{(3)} = \frac{-24\xi \frac{e^4}{m^3} N_0}{(\omega_0^2 - i\omega\Gamma - \omega^2)^3 (\omega_0^2 + i\omega\Gamma - \omega^2)}. \tag{4.46}$$

Все вышеизложенное относится к случаю «самовоздействия» – на металл падает монохроматическая световая волна. В этом режиме возможно самоиндуцированное увеличение поглощения или пропускания, в зависимости от знака нелинейности, а также изменение показателя преломления, т.е. оптический эффект Керра, при наличии ненулевой мнимой части нелинейной восприимчивости.

Однако на практике также чрезвычайно интересен режим «pump-probe»: воздействие на материал двух волн различных частот ω_1 и ω_2 , причём интенсивность второй волны (pump) на частоте ω_2 много больше интенсивности первой волны (probe) частоты ω_1 . В таком режиме возможны проведения исследований временных и спектральных зависимостей нелинейного отклика материала, модуляции «свет-свет» и т.п.

В случае падения двух электромагнитных волн различной частоты изменится правая часть исходного уравнения (4.40):

$$\ddot{x} + \Gamma\dot{x} + \omega_0^2 x + vx^2 + \xi x^3 + \dots = \frac{2e}{m} (E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_1^* e^{i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + E_2^* e^{i\omega_2 t}). \tag{4.47}$$

Дальнейшие действия аналогичны поиску решения для случая самовоздействия. Сначала ищем решение в первом приближении:

$$x^{(1)} = x_1^{(1)} e^{-i\omega_1 t} + (x_{-1}^{(1)})^* e^{i\omega_1 t} + x_2^{(1)} e^{-i\omega_2 t} + (x_{-2}^{(1)})^* e^{i\omega_2 t}, \tag{4.48}$$

$$x_1^{(1)} = \frac{\frac{2e}{m} E_1}{\omega_0^2 - i\omega_1\Gamma - \omega_1^2}; x_{-1}^{(1)} = \frac{\frac{2e}{m} E_1^*}{\omega_0^2 + i\omega_1\Gamma - \omega_1^2}; \quad (4.49a)$$

$$x_2^{(1)} = \frac{\frac{2e}{m} E_2}{\omega_0^2 - i\omega_2\Gamma - \omega_2^2}; x_{-2}^{(1)} = \frac{\frac{2e}{m} E_2^*}{\omega_0^2 + i\omega_2\Gamma - \omega_2^2}. \quad (4.49b)$$

Далее из уравнения:

$$\ddot{x}^2 + \Gamma\dot{x}^2 + \omega_0^2 x^2 + \xi(x^{(1)})^3 = 0 \quad (4.50)$$

находим второе приближение. Во втором приближении получаем составляющие $x^{(2)}$, отвечающие различным частотам: $3\omega_1, 3\omega_2, \omega_1, \omega_2, 2\omega_1 + \omega_2, 2\omega_2 + \omega_1, 2\omega_1 - \omega_2, 2\omega_2 - \omega_1$, из которых требуется найти только ту, которая соответствует отклику среды на частоте ω_1 . В решении существует два слагаемых с частотой ω_1 : $3x_{1,1,-1}^{(2)}$ и $6x_{1,-2,2}^{(2)}$, где

$$x_{1,1,-1}^{(2)} \sim E_1 E_1 E_1^*, \quad (4.51a)$$

$$x_{1,-2,2}^{(2)} \sim E_1 E_2 E_2^*. \quad (4.51b)$$

В случае режима “pump-probe” модуль поля $E_2(\omega_2)$ на частоте pump намного больше модуля поля на частоте probe $E_1(\omega_1)$. Соответственно, можно пренебречь слагаемым $x_{1,1,-1}^{(2)}$ по сравнению с $x_{1,-2,2}^{(2)}$. Тогда нелинейную восприимчивость третьего порядка для режима pump-probe можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \chi_{Me}^{(3)}(\omega_1) &= N_0 e x_{1,-2,2}^{(2)} \\ &= \frac{-48\xi \frac{e^4}{m^3} N_0}{(\omega_0^2 - i\omega_1\Gamma - \omega_1^2)^2 (\omega_0^2 - i\omega_2\Gamma - \omega_2^2) (\omega_0^2 + i\omega_2\Gamma - \omega_2^2)} \frac{1}{|E_2|^2 E_1}. \end{aligned} \quad (4.52)$$

В соотношениях для нелинейной восприимчивости (4.46) и (4.52) известны все параметры, кроме параметра нелинейности ξ , значение которого может быть подобрано в результате моделирования. Таким образом, проведенный расчет позволяет определить величину и характер спектральной зависимости нелинейной восприимчивости металла и нанокompозита на его основе.

4.3.2. Оценка параметра нелинейности

Оценка параметра нелинейности ξ для меди проводилась на основании экспериментальных данных, полученных в работе [180]. На Рисунке 4.23 представлены частотные зависимости нелинейной восприимчивости меди, полученные экспериментально в работе [180] и рассчитанные исходя из модели ангармонических осцилляторов. При моделировании подбиралась величина $48\xi \frac{e^4}{m^3} N_0$, входящая в уравнение (4.52) для нелинейной восприимчивости металла. Рисунок демонстрирует удовлетворительное совпадение модели с экспериментом. При этом значение $\xi=10^{62}$.

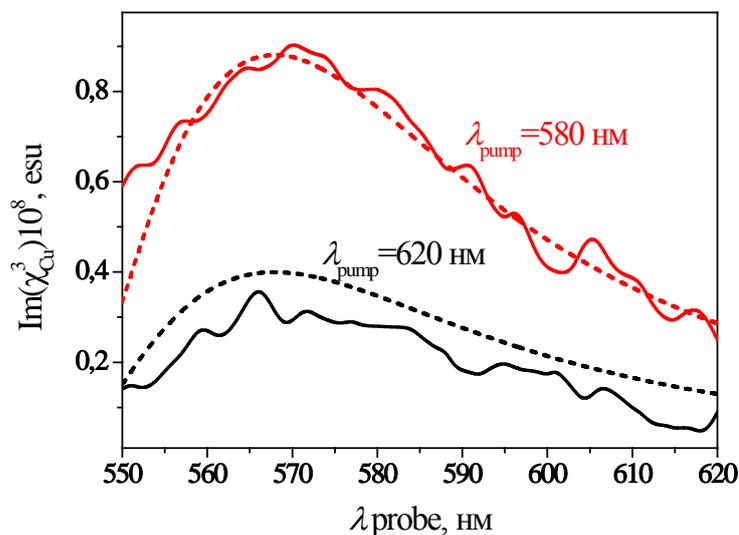


Рисунок 4.23 – Нелинейная восприимчивость меди для управляющих частот $\lambda_{pump} = 580$ и 620 нм. Сплошные линии – экспериментальные данные [180], штрихованные - моделирование

В следующем разделе будут приведены результаты моделирования нелинейных оптических свойств композитных сред, а также проведено сравнение модели с экспериментом.

4.3.3. Нелинейная восприимчивость композита

Поляризуемость композитной среды, как и поляризуемость любого вещества, можно разложить в ряд по степеням поля (4.38). В случае наличия центра симметрии материала (для композита, в котором включения разбросаны хаотично и не имеют определенной ориентации, это условие выполняется) восприимчивость $\chi^{(2)}$ равна нулю [153]. Следующий член ряда – $\chi^{(3)}$, отличен от нуля и зависит уже от трёх компонент поля.

При расчете нелинейного отклика композитной среды необходимо, как и в линейном случае, вычислить усредненный отклик материала на внешнее воздействие. Поскольку нелинейная восприимчивость стекла много меньше аналогичного параметра для металла [179], ей можно пренебречь и записать эффективную нелинейную восприимчивость композита в виде [142]:

$$\chi_{eff}^{(3)} = \frac{\frac{1}{V} \int \chi^{(3)}(\mathbf{r}) |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 \mathbf{E}(\mathbf{r})^2 dV}{|\mathbf{E}_0(\mathbf{r})|^2 \mathbf{E}_0(\mathbf{r})^2}, \quad (4.53)$$

где \mathbf{E}_0 – усредненное поле по объему. Подынтегральное выражение не обращается в ноль только при интегрировании по металлически включениям, и, считая нелинейность металла постоянной по объему, формулу (4.53) можно записать в виде

$$\chi_{eff}^{(3)} = \chi_{Me}^{(3)} \frac{\frac{1}{V} \int |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 \mathbf{E}(\mathbf{r})^2 dV}{|\mathbf{E}_0(\mathbf{r})|^2 \mathbf{E}_0(\mathbf{r})^2} = f \chi_{Me}^{(3)} L^2 |L|^2, \quad (4.54)$$

где L – фактор усиления локального поля (Лоренц-фактор), который в случае нелинейных включений в линейной матрице запишется в виде [175]

$$L = \frac{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m}{\varepsilon_{in} + 2\varepsilon_m}. \quad (4.55)$$

В случае взаимодействия двух различных частот (pump-probe) в подынтегральное выражение (4.54) будут входить электрические поля E на разных частотах. Для такого режима эффективную нелинейную восприимчивость можно записать следующим образом [175]:

$$\begin{aligned} \chi_{eff}^{(3)}(\omega_{probe}; \omega_{probe}, \omega_{pump}, -\omega_{pump}) = \\ = 6f \chi_{Me}^{(3)}(\omega_{probe}; \omega_{probe}, \omega_{pump}, -\omega_{pump}) |L_{pump}|^2 (L_{probe})^2. \end{aligned} \quad (4.56)$$

Полученное соотношение позволяет вычислить нелинейную восприимчивость композита при известных объемной доле и нелинейной восприимчивости металла. При этом частотная зависимость $\chi_{eff}^{(3)}$ определяется как частотной зависимостью $\chi_{Me}^{(3)}$, так и произведением факторов усиления локального поля – Лоренц-факторов. Из формулы (4.56) видно, что Лоренц-факторы на частотах pump и probe входят несимметрично, т.е. должна наблюдаться асимметричная картина зависимости нелинейного отклика

композита от частот λ_{pump} и λ_{probe} . Такая асимметрия действительно наблюдается в эксперименте [31].

4.4. Исследование нелинейных оптических характеристик СМНК на основе серебра и меди

Частотная зависимость нелинейного отклика композитной среды определяется частотной зависимостью нелинейной восприимчивости металла и поведением Лоренц-фактора. Далее будут рассмотрено поведение этих величин в оптическом диапазоне частот.

4.4.1. Нелинейная восприимчивость металлов

На Рисунке 4.24 представлены рассчитанные по модели осцилляторов с использованием результатов, представленных в пп. 4.3.1 и 4.3.2 частотные зависимости нелинейной восприимчивости меди в режиме pump-probe . Наблюдается характерный переход через ноль мнимой части нелинейной восприимчивости и «вытянутость» действительной части вдоль оси pump . Частотные зависимости нелинейной восприимчивости третьего порядка для различных металлов отличаются положением резонанса и его шириной, которые зависят от параметров ω_0 и Γ , соответственно.

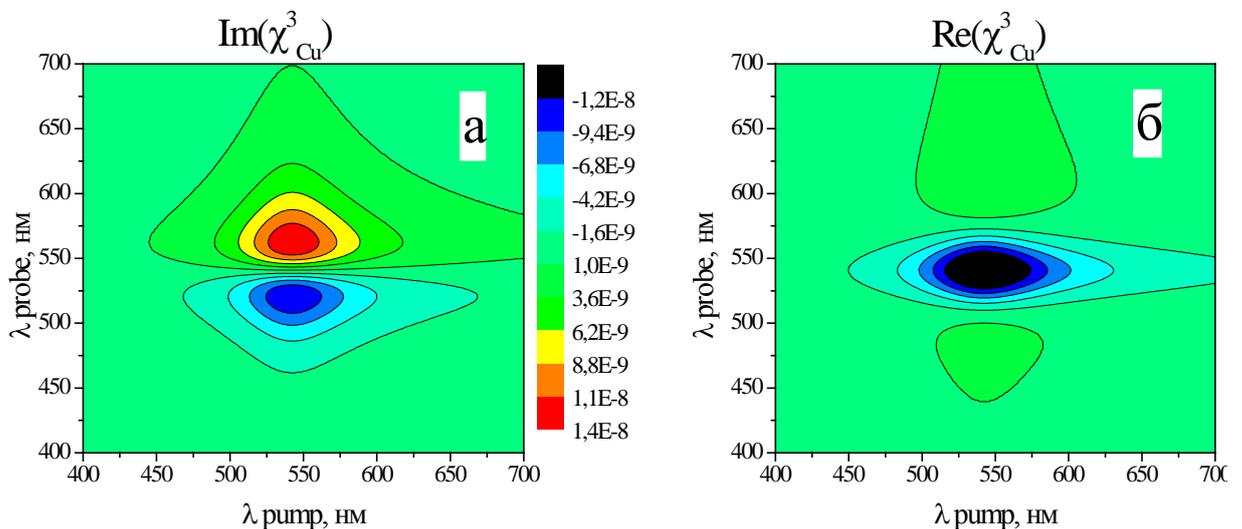


Рисунок 4.24 – Нелинейная восприимчивость меди (а – мнимая, б – действительная часть), рассчитанная с использованием найденных в п.4.3.2 параметров

4.4.2. Фактор усиления локального поля

Рассмотрим поведение Лоренц-фактора, которое вначале будем исследовать без поправки на радиус. В случае малой объемной доли включений Лоренц-фактор, согласно (4.55), слабо зависит от f . Диэлектрическая проницаемость стеклянной матрицы в первом приближении не зависит от частоты и равна 2,25.

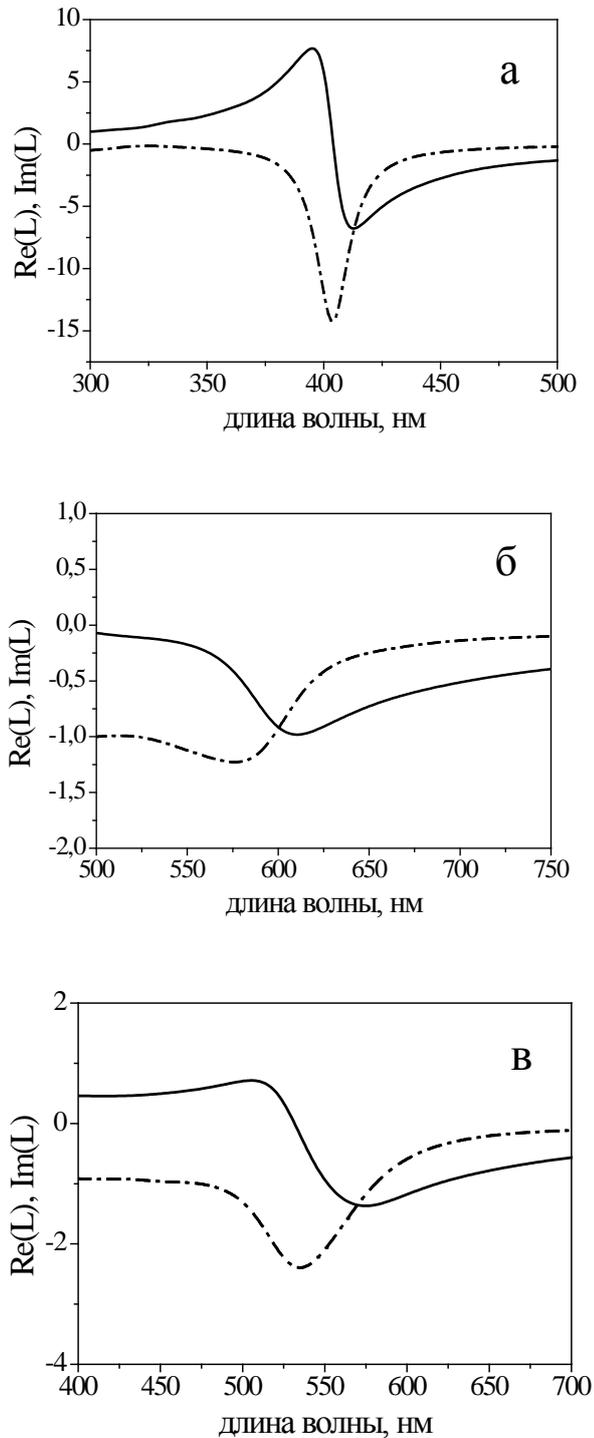


Рисунок 4.25 – Действительная (сплошная линия) и мнимая (штрих-пунктир) части Лоренц-фактора серебра (а), меди (б) и золота (в).
Объемная доля металла 2%, радиус наночастиц 10 нм

Расчетные зависимости действительной и мнимой части Лоренц-фактора для СМНК, содержащих наночастицы серебра, золота и меди в стекле, приведены на Рисунке 4.25. Наибольшее усиление наблюдается для случая серебра, где мнимая часть Лоренц-фактора достигает величины -15.

Влияние радиуса наночастиц серебра на фактор локального усиления поля иллюстрируется Рисунком 4.26. Уменьшение размера наночастиц приводит к ослаблению эффекта усиления локального поля. При размере наночастиц больше 10 нм радиус влияет слабо (см. Рисунок 4.27).

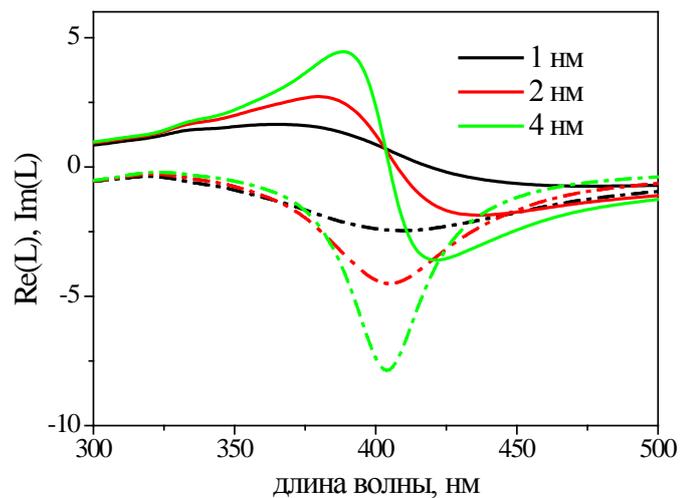


Рисунок 4.26 – Действительная (сплошная линия) и мнимая (штрих-пунктир) части Лоренц-фактора для СМНК с наночастицами серебра различного радиуса. Объемная доля металла 2%

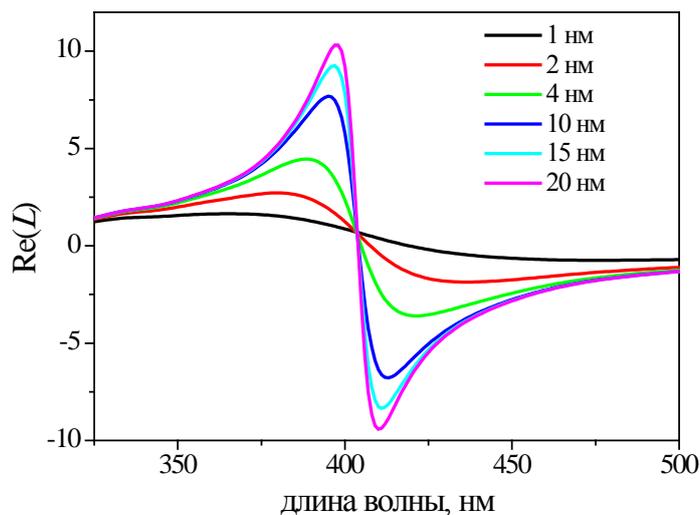


Рисунок 4.27 – Действительная часть Лоренц-фактора для СМНК с наночастицами серебра различного радиуса. Объемная доля металла 2%

Несмотря на то, что знаменатель выражения (4.55) зависит только от диэлектрических проницаемостей матрицы и включений и не зависит от их объемной доли, в числитель (4.55) входит ε_{eff} , которая обуславливает смещение положения резонанса в зависимости от f . На Рисунках 4.28 и 4.29 изображены действительная и мнимая часть Лоренц-фактора для нанокомпозитов на основе серебра и меди в зависимости от длины волны и объемной доли металла. С увеличением объемной доли наночастиц резонанс Лоренц-фактора смещается в сторону больших длин волн. Сдвиг резонанса особенно ярко выражен в случае серебряного композита; в композите на основе меди сдвиг резонанса при изменении объемной доли наночастиц тоже присутствует, однако в этом случае его величина существенно меньше.

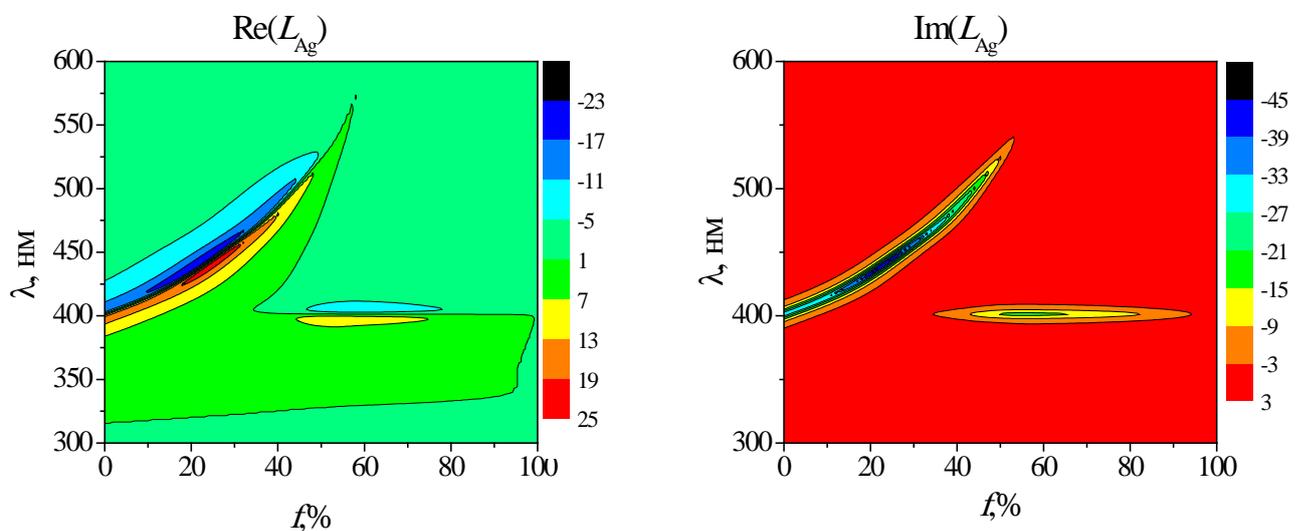


Рисунок 4.28 – Действительная (а) и мнимая (б) части Лоренц-фактора стекло-серебряного нанокompозита в зависимости от объемной доли металла и длины волны

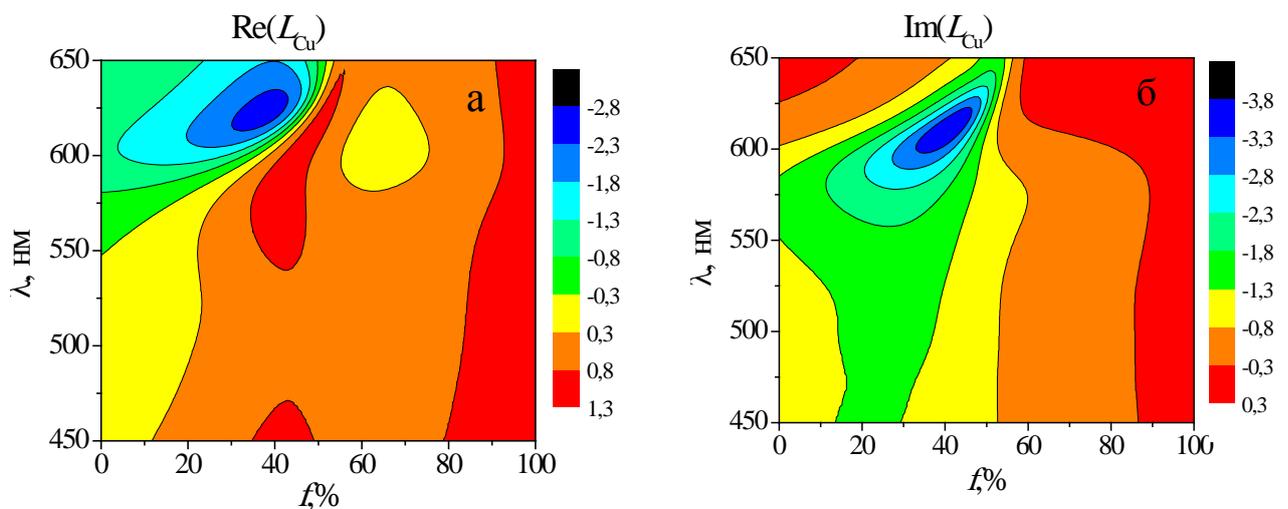


Рисунок 4.29 – Действительная (а) и мнимая (б) части Лоренц-фактора стекло-медного нанокompозита в зависимости от объемной доли металла и длины волны

Из формул (4.54), (4.56) следует, что нелинейная восприимчивость композита пропорциональна величине $L^2|L|^2$, которая определяет усиление нелинейных свойств металла в СМНК за счет плазмонного резонанса на границе металлических частиц. Таким образом, величину $L^2|L|^2$ можно назвать фактором усиления нелинейности. Построение частотной зависимости величины $L^2|L|^2$ представляет особый интерес, так как эта величина оказывает большое влияние на характер частотной зависимости нелинейной восприимчивости композита и полностью ее определяет в случае слабой зависимости $\chi^{(3)}$ металла от частоты. Насколько известно автору работы, исследование спектральной зависимости $L^2|L|^2$ для режима pump-probe ранее не проводилось.

Частотная зависимость (карта) множителя $L^2|L|^2$ от частот pump и probe для композита, содержащего частицы серебра радиусом 5 нм, представлена на Рисунке 4.30. Наблюдается смена знака мнимой части по оси probe и вытянутость обеих зависимостей вдоль оси pump. Из рисунка видно, что для серебряного СМНК усиление нелинейности составляет $\sim 10^3$.

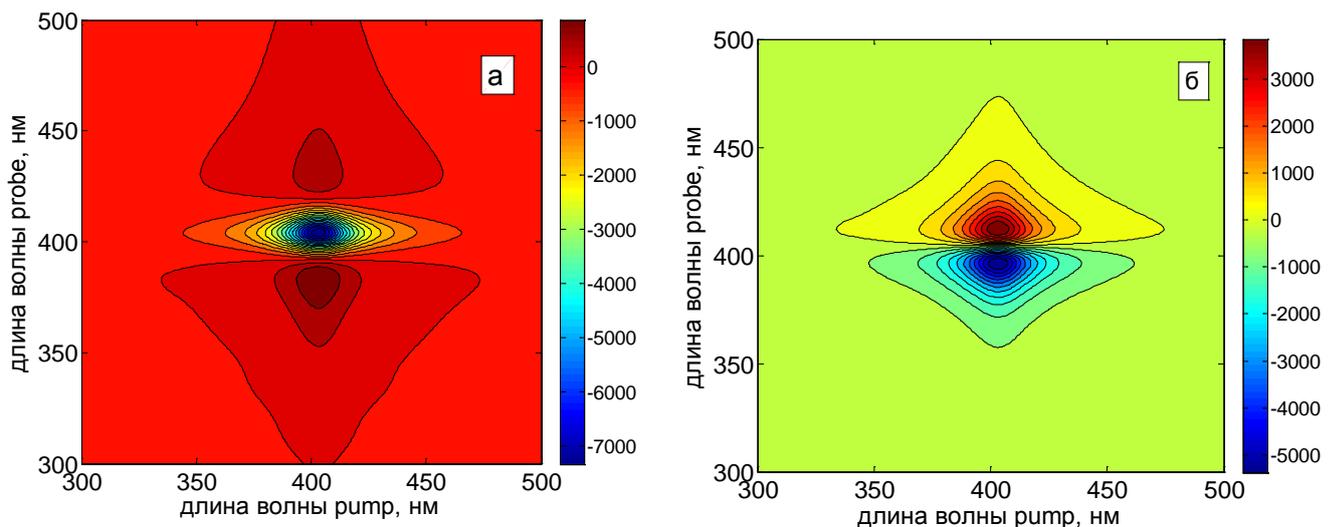


Рисунок 4.30 – Действительная (а) и мнимая (б) части $L^2|L|^2$ серебра.
Радиус наночастиц 5 нм, объемная доля металла 2%

Аналогичные карты для меди и золота приведены на Рисунке 4.31. Амплитуда усиления для медного СМНК небольшая – около 1.5, в случае композита с золотыми наночастицами наблюдается усиление нелинейности на порядок. Таким образом, наиболее перспективными нелинейными композитными материалами являются СМНК на основе серебряных наночастиц.

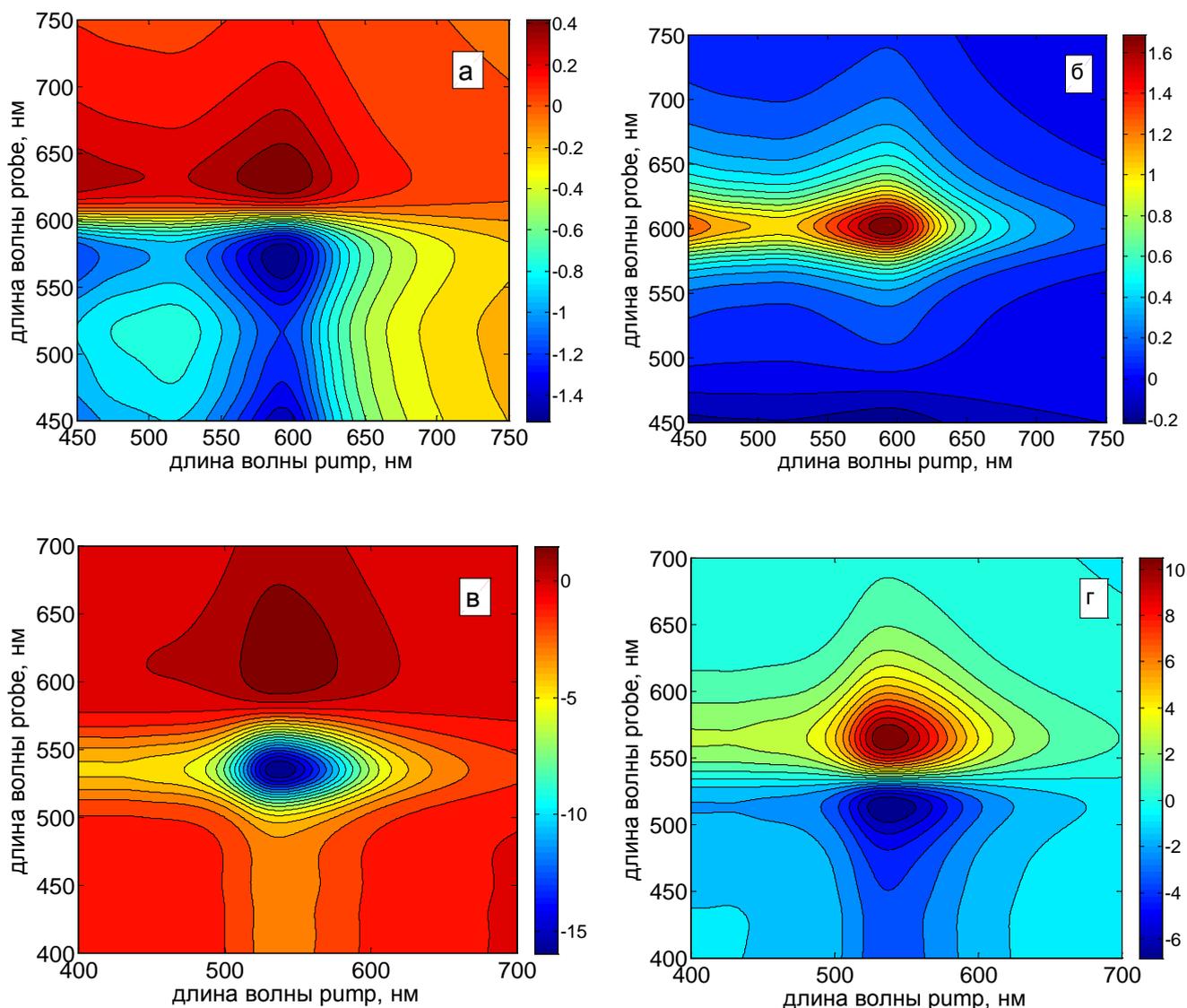


Рисунок 4.31 – Действительная и мнимая части $L^2|L^2|$ меди (а, б) и золота (в, г). Радиус частиц 5 нм, объемная доля металла 2%

4.4.3. Нелинейная восприимчивость композита

Теперь у нас есть все данные, чтобы построить карту распределения нелинейной восприимчивости нанокompозита в зависимости от частот r_1 и r_0 падающей электромагнитной волны. В случае малых объемных долей металла восприимчивость композита прямо пропорциональна f (см. соотношения 4.54, 4.56). Поэтому можно построить зависимость «удельной» нелинейной восприимчивости СМНК, т.е. восприимчивости, нормированной на объемную долю металла. Такие зависимости для нанокompозитов, содержащих медные наночастицы радиусом 10 нм, представлены на Рисунке 4.32. Существенно, что положение резонансных частот, на которых обеспечивается наибольшая нелинейность, можно варьировать, меняя диэлектрическую проницаемость (показатель преломления) матрицы.

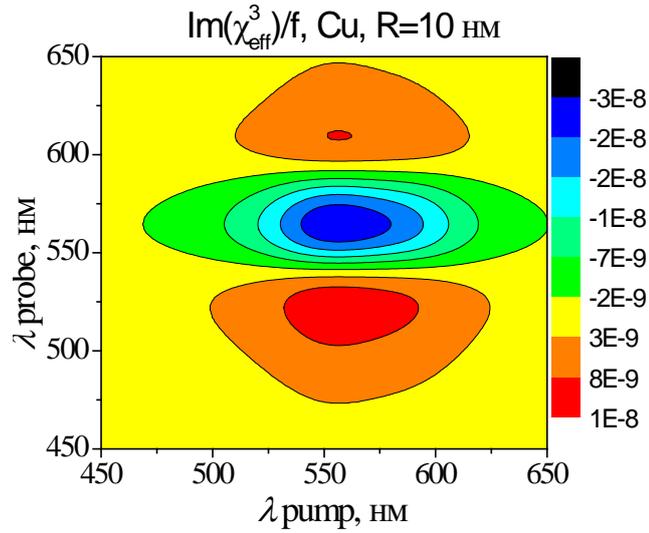


Рисунок 4.32 – Мнимая часть «удельной» нелинейной проницаемости композита χ_{eff}^3/f для СМНК на основе меди

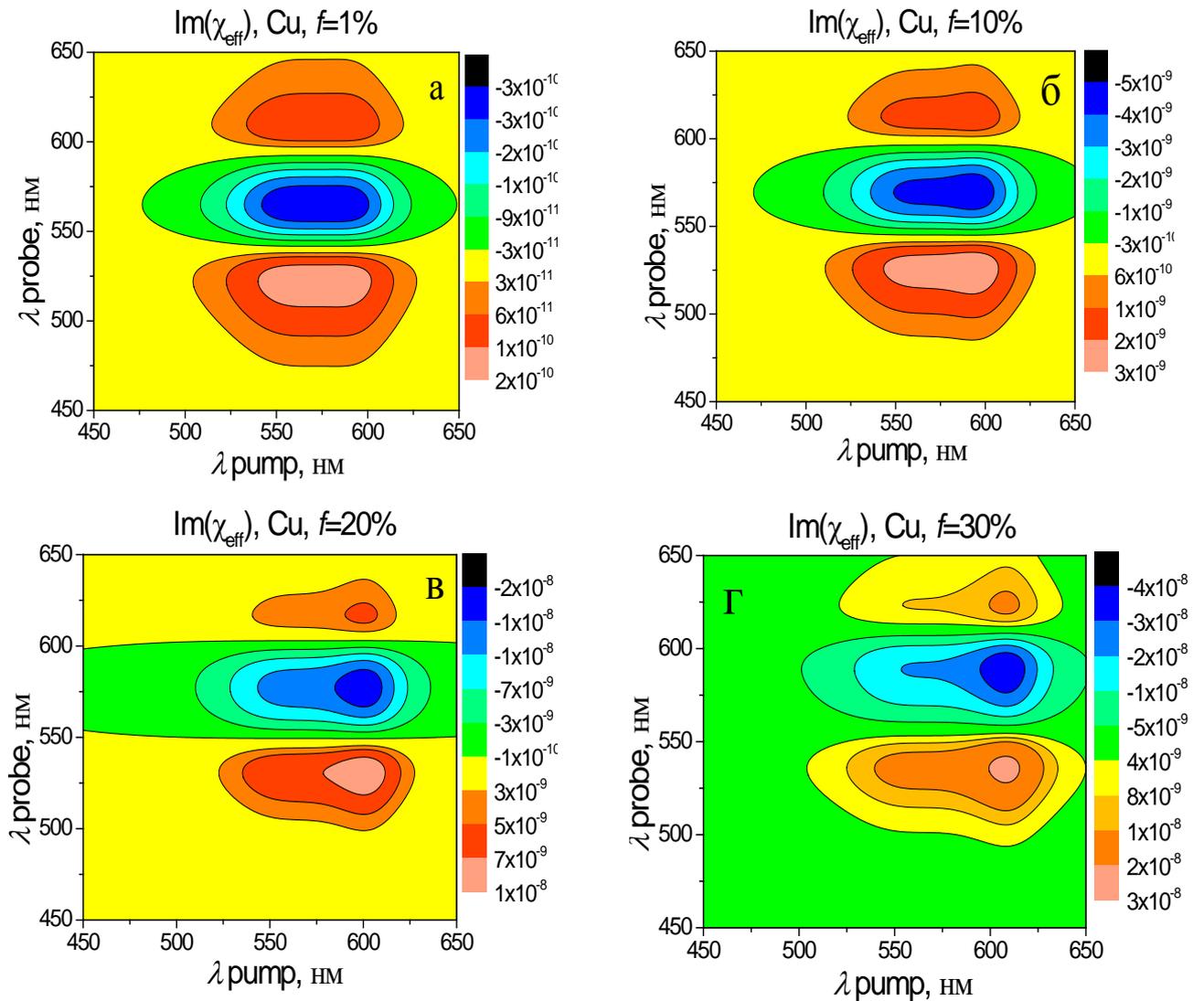


Рисунок 4.33 – Мнимая часть нелинейной восприимчивости композита с содержанием меди 1% (а), 10% (б), 20% (в) и 30% (г). Радиус наночастиц 10 нм

На Рисунке 4.33 приведены зависимости мнимой части нелинейной восприимчивости медного нанокompозита от длин волн λ_{pump} и λ_{probe} для объемных долей металлических наночастиц 1, 10, 20 и 30%. При увеличении объемной доли наблюдается постепенное сужение вытянутых областей максимума и минимума и движение экстремумов нелинейности в область больших длин волн по оси λ_{pump} . С увеличением объемной доли наночастиц нелинейная восприимчивость композита плавно переходит в нелинейную восприимчивость металла (см. Рисунок 4.34).

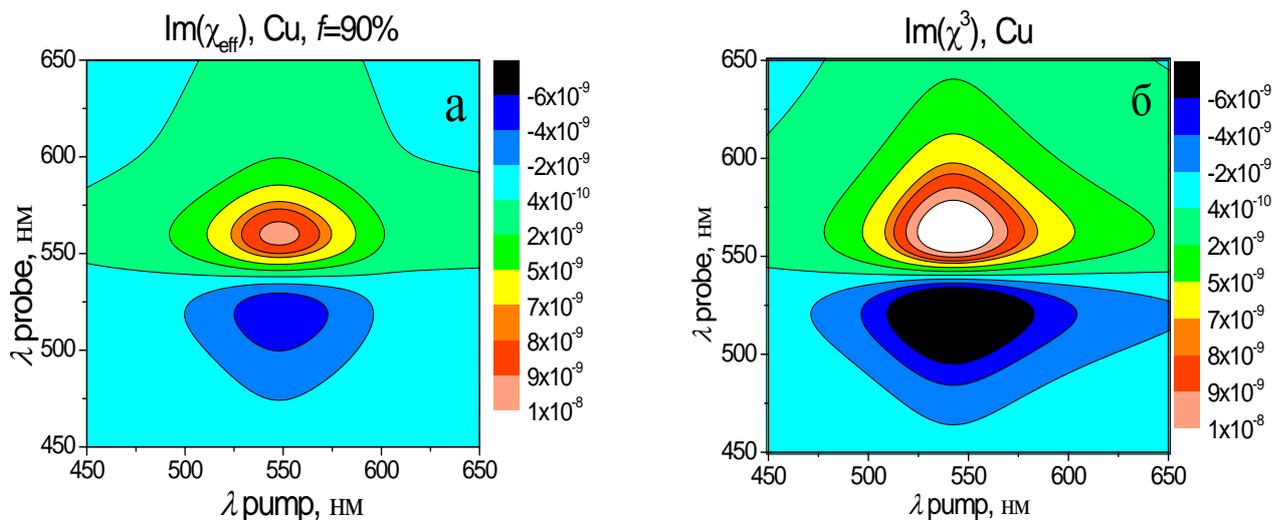


Рисунок 4.34 – Мнимая часть нелинейной восприимчивости композита с содержанием наночастиц меди 90% (а) и металлической меди (б)

4.5. ВЕРИФИКАЦИЯ ПОСТРОЕННОЙ МОДЕЛИ НЕЛИНЕЙНЫХ СВОЙСТВ СМНК

Нелинейные свойства нанокompозитов с металлическими включениями наблюдались экспериментально в достаточно большом числе работ. При этом было обнаружено как увеличение, так и уменьшение оптического пропускания в нелинейном режиме [147 - 152]. Одной из задач настоящей работы было моделирование экспериментально наблюдаемой нелинейности композита и объяснение разного знака изменения пропускания.

В работе [31] была измерена $\lambda_{\text{pump}}\text{-}\lambda_{\text{probe}}$ зависимость нелинейной восприимчивости композита на основе стекла ($\epsilon_m = 2,25$) с содержанием медных наночастиц порядка $f=5 \cdot 10^{-5}$. Радиус наночастиц составлял около 10 нм. Результаты, полученные в этом эксперименте, представлены на Рисунке 4.35 (а). До настоящего времени это единственные известные автору измерения нелинейного отклика

нанокompозитов в режиме pump-probe. В рамках настоящей работы результаты этого эксперимента были промоделированы с использованием подхода эффективной среды Гарнетта. Модельная карта нелинейности приведена на Рисунке 4.35 (б).

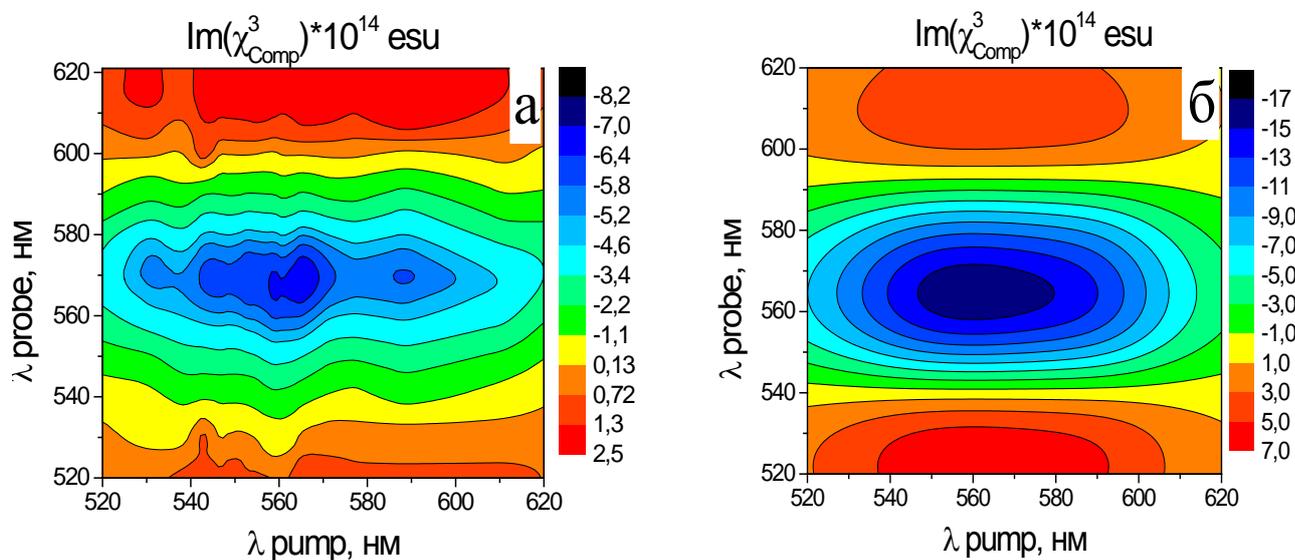


Рисунок 4.35 – Мнимая часть нелинейной восприимчивости медного композита с содержанием меди $f=5 \cdot 10^{-5}$, полученная экспериментально [31] (а) и теоретически (б)

На Рисунке 4.35 наблюдается хорошее совпадение модельной зависимости с экспериментом, несмотря на некоторое различие в амплитуде нелинейной восприимчивости. Кроме того, из Рисунка 4.35 видно, что в зависимости от диапазона изменения длины волны probe, можно получить как увеличение, так и уменьшение оптического пропускания, что и наблюдалось в различных экспериментах [147 - 152].

Таким образом, построенная модель хорошо соответствует экспериментальным данным и может быть использована для описания частотной зависимости и амплитуды нелинейного отклика нанокompозитов, содержащих металлические включения различного радиуса и в различной концентрации.

4.6. Выводы к Главе 4

В рамках этой главы рассмотрены диэлектрические свойства стеклометаллических нанокompозитов с использованием подхода эффективной среды. Проведен анализ существующих моделей эффективной среды и их применимость к СМНК, в результате чего выбрана оптимальная для описания диэлектрического отклика нанокompозитов стекло-металл. На основе выбранной модели проведен анализ частотной зависимости линейных и нелинейных свойств СМНК.

Научная новизна представленных результатов состоит в следующем:

- исследованы границы комплексной диэлектрической проницаемости СМНК для различного спектрального диапазона. Показано, что при длинах волн, близких и превышающих длину волны плазмонного резонанса в наночастицах, границы становятся слишком широкими для возможности их практического использования;
- исследована применимость различных теорий эффективной среды для вычисления диэлектрической функции СМНК. Установлено, что оптимальной является модель эффективной среды Шенга, предсказывающая наличие плазмонного резонанса и не имеющая ограничений по объемной доле наночастиц;
- впервые построена модель частотной зависимости нелинейной восприимчивости стеклометаллических нанокомпозитов с учетом дисперсии нелинейной восприимчивости металлов. Нелинейная восприимчивость металлов описывалась с помощью модели ангармонических осцилляторов, что, в совокупности с теорией эффективной среды, дало возможность построить карту нелинейности СМНК в режимах самовоздействия и pump-probe;
- с помощью предложенной оригинальной методики проведен анализ частотной зависимости нелинейной восприимчивости СМНК как в режиме самовоздействия, так и в режиме pump-probe. Показано, что в зависимости от частоты внешнего поля возможно самоиндуцированное уменьшение или увеличение пропускания, что позволяет объяснить имеющиеся в литературе экспериментальные данные;
- для режима pump-probe впервые построена спектральная карта нелинейного оптического пропускания композита. Зарегистрированная несимметричность спектрального отклика на излучение накачки и зондирующее излучение совпадает с экспериментом, выполненным автором диссертации совместно с M. Halonen, А.А.Липовским, D. Lyashenko и Yu. Svirko. Экспериментальная спектральная карта нелинейного оптического пропускания композита также измерена впервые.

ГЛАВА 5

ПЛАЗМОН-ПОЛЯРИТОНЫ В СТЕКЛОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТАХ

Плазмоника – дисциплина, изучающая взаимодействие света с колебаниями электронного газа (плазмонами), интенсивно развивается последнее время [181]. Взаимодействие фотона с плазмоном может порождать распространяющуюся моду – поверхностный плазмон-поляритон (ППП), локализованный, в случае металлов, в области субмикронного размера вблизи поверхности или границы раздела материалов. Существование ППП было предсказано в 1957 г. [182], а в 1960 г. они были обнаружены экспериментально [183]. Длина распространения ППП определяется потерями и геометрией границы, в случае симметричных систем, в которых металлическая пленка заключена между двумя идентичными диэлектриками, длины распространения ППП могут составлять единицы миллиметров [184]. Для возбуждения ППП используется, как правило, призмный ввод светового излучения в конфигурации Отто [185] или Кретчмана [186], также может использоваться решетчатое [187] и другие методы [188] возбуждения ППП. К настоящему времени на основе ППП реализованы нанофокусировка и генерация высших оптических гармоник в плазмонных волноводах [189, 190], трехмерная отрицательная рефракция [191], изменение мощности излучения встроенного диполя [192, 193] и предложен целый ряд плазмонных устройств [194]. Сейчас каналы, поддерживающие распространение ППП рассматриваются как перспективные элементы для связи и стыковки оптических и электронных элементов в пределах одной оптоэлектронной платы [195]. При этом осуществляется постоянный поиск новых материалов и структур с выраженными плазмонными свойствами [196], среди которых можно выделить многослойные структуры металл-диэлектрик [197] или цепочки металлических островков на поверхности подложки [198]. Интерес к таким искусственным средам во многом обусловлен тем, что частота плазмонного резонанса в них зависит от используемого металла и может варьироваться при изменении периода и/или геометрии металлических и диэлектрических составляющих.

С этой точки зрения металлические островковые пленки [199 - 201] и СМНК [10, 11, 202 - 207] являются достаточно перспективными материалами для плазмоники. В

отличие от периодических планарных структур, стандартно изготавливаемых литографическими методами, квази-двумерные металлические островковые пленки и СМНК являются структурами со случайным распределением металлических наночастиц, формирующимся в результате их самоорганизации. Только недавно была показана возможность возбуждения ППП в таких структурах, при этом было продемонстрировано существование ППП в широком диапазоне концентраций нановключений [10, 11, 205]. В работе Ши и соавторов [11] исследовано возбуждение ППП в металло-диэлектрической пленке, содержащей от 30 до 100 объемных процентов золота, с использованием метода Кретчмана показано, что ППП в таких структурах существуют, начиная с объемных долей золота ~ 0.5 . В исследованиях Лу и соавторов [10] исследованы ППП в металлических пленках с диэлектрическими (SiO_2) включениями, также продемонстрировано их эффективное возбуждение и зависимость характеристик от объемной доли включений. Несмотря на существование экспериментальных работ, посвященных ППП в металлических островковых пленках и нанокompозитах, теоретического анализа распространяющихся мод и параметров композита, необходимых для распространения ППП, ранее проведено не было.

В рамках диссертационной работы выполнен теоретический анализ распространения ППП по границе СМНК. Для композитов на основе благородных металлов найдены параметры, при которых в материале возможно возбуждение ППП. Построены дисперсионные кривые для плазмон-поляритонов на границе воздух-СМНК, найдены длина распространения и глубина локализации ППП. Анализ распространения ППП в композите проведен с использованием теории эффективной среды.

5.1. ППП на границе двух сред: основные характеристики

Поверхностный плазмон-поляритон – это возмущение, распространяющееся вдоль границы двух сред и являющееся результатом взаимодействия электромагнитной волны со свободными электронами в среде. Максимум напряженности поля ППП находится у границы раздела сред и экспоненциально убывает по мере удаления от нее. Эта особенность ППП обуславливает их широкое применение в оптических и сенсорных устройствах. Характеристики ППП, такие как дисперсия, длина распространения и область локализации, могут быть получены из уравнений Максвелла, дополненных уравнениями на границе раздела сред.

Рассмотрим границу между диэлектриком с вещественной положительной диэлектрической проницаемостью ε_1 , заполняющим полупространство $z > 0$, и средой с комплексной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_2(\omega)$, заполняющей полупространство $z < 0$ (см. Рисунок 5.1). ППП распространяется в направлении x и экспоненциально убывает при удалении от плоскости $z=0$. Из условий непрерывности тангенциальной компоненты электрического поля на границе раздела сред следует, что только ТМ (p -поляризованная) электромагнитная волна может образовывать ППП [196, 208].

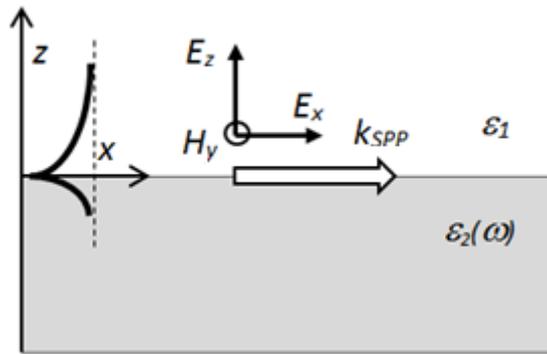


Рисунок 5.1 – Поверхностный плазмон-поляритон на границе двух сред

Таким образом, вектор электрического поля ППП лежит в плоскости (xz) и имеет вид

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{E}^{(1)} \exp(ik_{SPP}x - \delta_1 z), & z > 0 \\ \mathbf{E} &= \mathbf{E}^{(2)} \exp(ik_{SPP}x + \delta_2 z), & z < 0 \end{aligned} \quad (5.1)$$

где k_{SPP} – волновой вектор ППП, связанный с частотой соотношением [196]:

$$k_{SPP}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \cdot \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}. \quad (5.2)$$

Величины

$$\delta_{1,2}^2 = -\frac{\omega^2}{c^2} \frac{\varepsilon_{1,2}^2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}, \quad (5.3)$$

определяют глубину локализации ППП в z -направлении [196].

Из соотношений (5.1) следует, что ППП распространяется вдоль границы при выполнении одновременно двух условий: $Re(k_{SPP}) \neq 0$ и $Im(\delta_{1,2}) = 0$. Эти выполняются при выполнении соотношения

$$Re(\varepsilon_2(\omega)) < -\varepsilon_1. \quad (5.4)$$

Условие $Re(\varepsilon_2(\omega) + \varepsilon_1) = 0$ соответствует возбуждению локализованного поверхностного плазмона (не плазмон-поляритона), т.е. осцилляции электронного газа вблизи границы раздела сред [196, 209]. Если вещественная часть диэлектрической проницаемости второй среды положительна, $Re(\varepsilon_2(\omega)) > 0$, в среде распространяется обычная поперечная электромагнитная волна с волновым вектором

$$k_{BPP}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_2(\omega). \quad (5.5)$$

Если $0 > Re(\varepsilon_2(\omega)) > -\varepsilon_1$ волновой вектор k_{SPP} в уравнении (5.1) является чисто мнимой величиной, и электромагнитное возмущение в среде не распространяется.

Как видно из вышесказанного, для распространения ППП по границе двух сред необходим материал с отрицательной вещественной частью диэлектрической проницаемости. Такими свойствами обладают металлы в видимом и инфракрасном диапазоне [210], некоторые диэлектрики и полупроводники в интервале частот от продольной до поперечной оптической моды [160], а также искусственные материалы, к которым относятся и нанокompозиты металл-диэлектрик [211]. Распространение ППП на границе металл-диэлектрик достаточно хорошо исследовано теоретически [196, 208, 209] и экспериментально [182, 212]. Также достаточно интенсивно проводились исследования распространения плазмон-поляритонов в слоистых структурах [213, 214]. Что же касается неупорядоченных нанокompозитов, то распространение ППП по поверхности СМНК со случайным распределением наночастиц наблюдалось экспериментально в работах [10, 11, 215], однако систематического анализа дисперсионных соотношений и других характеристик распространения ППП в таких композитах до настоящего времени проведено не было. В рамках диссертационной работы впервые проведено теоретическое рассмотрение распространения плазмон-поляритонов по границе нанокompозитных сред и исследовано влияние объемной доли металла в композите на частоту, длину распространения и глубину локализации ППП.

5.2. ППП в СМНК без потерь

В этом разделе будет рассмотрено распространение ППП в нанокompозитах без потерь. Это позволит выявить основные особенности плазмон-поляритонов в композитных средах. Будем предполагать, что диэлектрическая функция металлических включений $\varepsilon_{in}(\omega)$ описывается формулой Друде без рассеяния

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad (5.6)$$

где ω_p – плазменная частота Друде. Далее будем называть такой композит Друде-композитом. Такое приближение оправдано, например, для серебра в оптическом диапазоне частот.

5.2.1. СМНК с малым содержанием металла

Рассмотрим сначала СМНК с малым (до 15%) объемным содержанием металла. В этом случае для вычисления эффективной диэлектрической проницаемости композита можно пользоваться приближением Гарнетта [154]:

$$\varepsilon_{eff}(\omega) = \varepsilon_m \frac{(2\varepsilon_m + \varepsilon_{in}(\omega)) + 2f(\varepsilon_{in}(\omega) - \varepsilon_m)}{(2\varepsilon_m + \varepsilon_{in}(\omega)) - f(\varepsilon_{in}(\omega) - \varepsilon_m)}. \quad (5.7)$$

Здесь, как и ранее, ε_m – диэлектрическая постоянная стеклянной матрицы. Из формулы (5.7) очевидно, что если проницаемость металла – вещественная величина, то и эффективная проницаемость композита будет принимать вещественные значения. В случае, если диэлектрическая функция металла описывается моделью Друде без потерь, формула (5.7) может быть приведена к виду:

$$\varepsilon_{eff}(\omega) = \varepsilon_m \frac{1 + 2f \frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{LO}^2} \frac{\omega^2 - \omega_{LO}^2}{\omega^2 - \omega_{TO}^2}}{1 - f \frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{LO}^2} \frac{\omega^2 - \omega_{LO}^2}{\omega^2 - \omega_{TO}^2}}, \quad (5.8)$$

где введены обозначения [19]

$$\omega_{TO}^2 = \frac{\omega_p^2}{1 + \varepsilon_m(2 + f)/(1 - f)}, \quad (5.9)$$

$$\omega_{LO}^2 = \frac{\omega_p^2}{1 + 2\varepsilon_m(1-f)/(1+2f)}. \quad (5.10)$$

Частота ω_{TO} является частотой резонанса поверхностных плазмонов в металлических частицах, т.е. $|\varepsilon_{eff}(\omega)| \rightarrow \infty$ при $\omega \rightarrow \omega_{TO}$. На частоте ω_{LO} диэлектрическая проницаемость композита обращается в ноль, $\varepsilon_{eff} = 0$.

Частота поверхностного плазмона ω_{SC} на границе СМНК - вакуум может быть найдена из соотношения $\varepsilon_{eff}(\omega_{SC}) = -1$. Получим

$$\omega_{SC}^2 = \frac{\varepsilon_m \frac{1+2f}{1-f} + 1}{\varepsilon_m \frac{1+2f}{1-f} \frac{1}{\omega_{LO}^2} + \frac{1}{\omega_{TO}^2}} = \frac{\omega_p^2}{1 + \varepsilon_m \frac{2\varepsilon_m(1-f) + (2+f)}{\varepsilon_m(1+2f) + (1-f)}}. \quad (5.11)$$

Спектральная зависимость эффективной диэлектрической проницаемости Друде композита для объемной доли металла $f = 0.1$ и проницаемости стекла $\varepsilon_m = 3.42$ (флинтовое стекло) представлена на Рисунке 5.2.

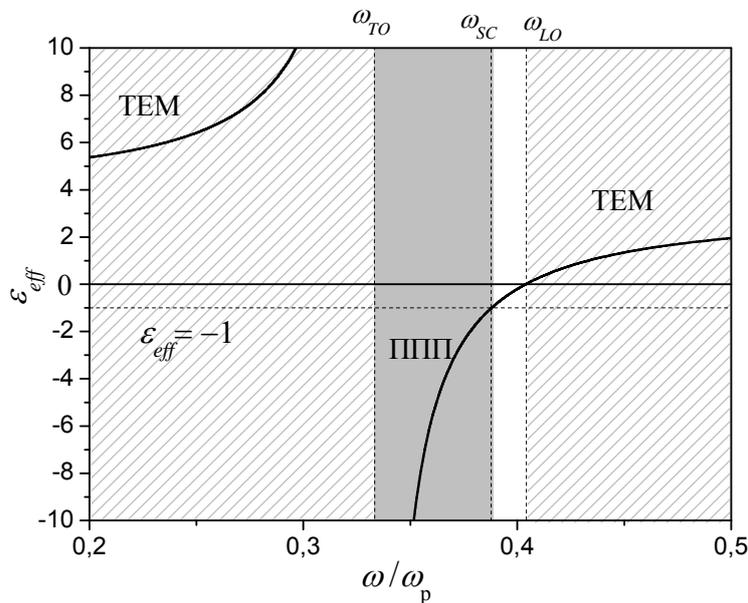


Рисунок 5.2 – Частотная зависимость эффективной диэлектрической проницаемости Друде-композита с объемной долей металла $f=0.1$. Диэлектрическая проницаемость стекла $\varepsilon_m=3.42$. Серая и штрихованная области обозначают ППП и ТЕМ режимы, соответственно.

ППП на поверхности СМНК существует в ограниченной области частот

$$\omega_{TO} \leq \omega \leq \omega_{SC}. \quad (5.12)$$

Здесь проявляется отличие СМНК от металла, в котором частотный диапазон ППП ограничен только сверху (в случае Друде металла верхняя граничная частота поверхностного плазмон-поляритона равна $\omega_p/\sqrt{2}$ [196]). Кроме того, в СМНК существует два диапазона частот, где $\varepsilon_{eff}(\omega) > 0$ и СМНК ведет себя как диэлектрик, в котором распространяется поперечная электромагнитная волна (ТЕМ - режим):

$$\begin{cases} \omega^2 > \omega_{TO}^2 \\ \omega^2 < \omega_{LO}^2 \end{cases}. \quad (5.13)$$

При $f \ll 1$ характерные частоты, определяющие область существования ППП, можно записать в виде

$$\omega_{LO}^2 = \frac{\omega_p^2}{1+2\varepsilon_m} \left(1 + \frac{3\varepsilon_m}{1+2\varepsilon_m} f \right), \quad (5.14)$$

$$\omega_{TO}^2 = \frac{\omega_p^2}{1+2\varepsilon_m} \left(1 - \frac{3\varepsilon_m}{1+2\varepsilon_m} f \right), \quad (5.15)$$

$$\omega_{SC}^2 = \frac{\omega_p^2}{1+2\varepsilon_m} \left[1 + \frac{3\varepsilon_m(2\varepsilon_m-1)}{2(\varepsilon_m+1)(1+2\varepsilon_m)} f \right]. \quad (5.16)$$

Тогда в композитах с малой объемной долей металла ППП существует в спектральной области $\omega_{TO} \leq \omega \leq \omega_{SC}$, которую при $f \ll 1$ можно представить в виде

$$\frac{1}{\sqrt{1+2\varepsilon_m}} \left[1 - \frac{3\varepsilon_m}{2(1+2\varepsilon_m)} f \right] < \frac{\omega}{\omega_p} < \frac{1}{\sqrt{1+2\varepsilon_m}} \left[1 + \frac{3\varepsilon_m(2\varepsilon_m-1)}{4(\varepsilon_m+1)(1+2\varepsilon_m)} f \right]. \quad (5.17)$$

Разность частот $\omega_{LO} - \omega_{TO} \propto f$, т.е. спектральный диапазон существования ППП сужается при уменьшении объемной доли металла и исчезает при $f = 0$. Это вполне объяснимо,

поскольку при $f = 0$ СМНК представляет собой стекло, по границе которого ППП не распространяется.

Таким образом, для Друде-композитов с низким содержанием металла существует достаточно узкая спектральная область, в которой поддерживается распространение ППП. Ширина этой области увеличивается с увеличением объемной доли металла. Также существуют два частотных диапазона, в которых поддерживается режим ТЕМ-волны, на частотах ниже и выше зоны ППП. Кроме того, между зоной ППП и второй зоной ТЕМ есть «запрещенная» зона, в которой электромагнитные волны в среде не распространяются.

5.2.2. СМНК с высоким содержанием металла

Если содержание металла в композите превышает 85%, для вычисления эффективной диэлектрической проницаемости также можно пользоваться приближением Гарнетта, рассматривая композит как металлическую матрицу с диэлектрическими включениями. В этом случае выражение для $\varepsilon_{eff}(\omega)$ выглядит как:

$$\varepsilon_{eff}(\omega) = \varepsilon_{in}(\omega) \frac{(2\varepsilon_{in}(\omega) + \varepsilon_m) + 2(1-f)(\varepsilon_m - \varepsilon_{in}(\omega))}{(2\varepsilon_{in}(\omega) + \varepsilon_m) - (1-f)(\varepsilon_m - \varepsilon_{in}(\omega))}. \quad (5.18)$$

В случае Друде-композита эффективную диэлектрическую проницаемость можно представить в виде:

$$\varepsilon_{eff}(\omega) = \frac{2f}{3-f} \frac{\Omega_{TO}^2}{\Omega_{LO}^2} \frac{(\omega^2 - \omega_p^2)(\omega^2 - \Omega_{LO}^2)}{\omega^2(\omega^2 - \Omega_{TO}^2)}, \quad (5.19)$$

где характерные частоты Ω_{TO} и Ω_{LO} равны, соответственно

$$\Omega_{TO}^2 = \frac{2\omega_p^2 f}{2 + \varepsilon_m - (1-f)(\varepsilon_m - 1)}, \quad (5.20)$$

$$\Omega_{LO}^2 = \frac{\omega_p^2 (3-f)}{2 + \varepsilon_m + 2(1-f)(\varepsilon_m - 1)}. \quad (5.21)$$

Из выражения (5.19) видно, что в СМНК с высоким содержанием металла эффективная диэлектрическая проницаемость имеет особенности на частотах $\omega = 0$ и $\omega = \Omega_{TO}$.

Особенность в точке $\omega = 0$ характерна для металлов, тогда как частота Ω_{TO} соответствует возбуждению локализованных поверхностных плазмонов на границе включений и характерна для композитов. Частота Ω_{LO} , как ранее частота ω_{LO} , соответствует обращению диэлектрической функции композита в ноль.

Частота поверхностного плазмона ω_{SC} на границе СМНК-вакуум, как и в случае малой объемной доли металла, может быть найдена из условия $\varepsilon_{eff}(\omega_{SC}) = -1$. Однако в случае СМНК с высоким содержанием металла это уравнение имеет два корня, и, следовательно, существуют две частоты поверхностного плазмона [19]:

$$\omega_{SC1,2}^2 = 4f\omega_p^2 \left[6 + \varepsilon_m + (1-f)(2\varepsilon_m - 3) \pm \sqrt{[2 + \varepsilon_m + (1-f)(2\varepsilon_m + 1)]^2 - 8\varepsilon_m f^2} \right]^{-1} \quad (5.22)$$

Частотная зависимость диэлектрической функции Друде-СМНК с объемной долей металла $f = 0.9$ представлена на Рисунке 5.3. Наблюдаются две зоны ППП, разделенные зоной ТЕМ между Ω_{TO} и Ω_{LO} и «запрещенной» зоной между ω_{SC1} и Ω_{LO} , а также зона ТЕМ на частотах выше ω_p . Наличие двух ППП зон – отличительная особенность СМНК с высоким содержанием металла.

Для высоких объемных долей характерные частоты можно представить в виде

$$\Omega_{TO}^2 = \frac{2\omega_p^2}{2 + \varepsilon_m} \left(1 + \frac{3\varepsilon_m}{2(2 + \varepsilon_m)}(1-f) \right), \quad (5.23)$$

$$\Omega_{LO}^2 = \frac{2\omega_p^2}{2 + \varepsilon_m} \left(1 - \frac{3\varepsilon_m}{2 + \varepsilon_m}(1-f) \right), \quad (5.24)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega_{SC1} = \omega_p \sqrt{\frac{2}{2 + \varepsilon_m}} \left[1 - (1-f) \frac{3\varepsilon_m(\varepsilon_m + 1)}{2(\varepsilon_m^2 - 4)} \right] \\ \omega_{SC2} = \omega_p \frac{1}{\sqrt{2}} \left[1 + (1-f) \frac{3(\varepsilon_m + 1)}{4(\varepsilon_m - 2)} \right] \end{array} \right. \quad (5.25)$$

В выражении (5.25) точка $\varepsilon_m = 2$ является точкой расходимости. При $\varepsilon_m = 2$ соотношения (5.23 – 5.25) должны быть записаны в виде

$$\frac{\omega_{LO}}{\omega_p} = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 + \frac{3}{8}(1-f) \right)}, \quad (5.26)$$

$$\frac{\omega_{TO}}{\omega_p} = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{3}{4}(1-f) \right)}, \quad (5.27)$$

$$\frac{\omega_{SC1,2}}{\omega_p} = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 \mp \sqrt{\frac{9}{32}(1-f)} \right)}. \quad (5.28)$$

При $f \rightarrow 1$ «верхняя» плазменная частота $\omega_{SC2} \rightarrow \omega_p/\sqrt{2}$, т.е. она стремится к значению, характерному для металлов, а частоты ω_{LO} , ω_{TO} и ω_{SC1} стремятся к величине $\omega_p\sqrt{2/(2+\epsilon_m)}$, т.е. к частоте плазмонного резонанса на поверхности диэлектрической сферы в металлической матрице [216].

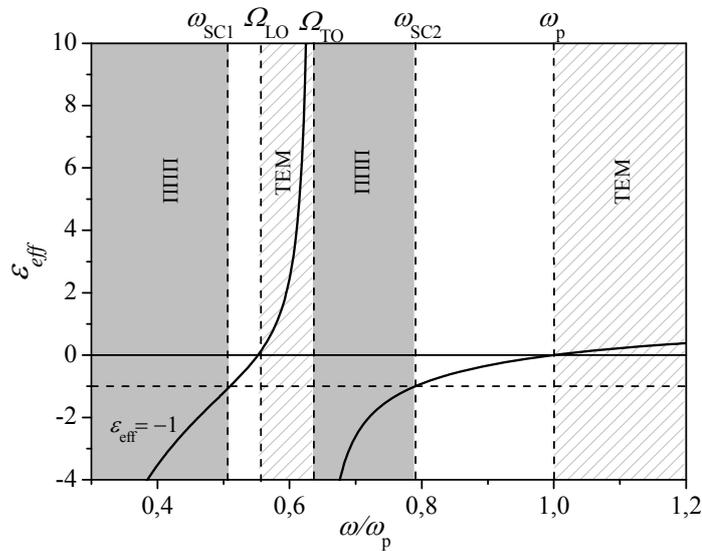


Рисунок 5.3 – Частотная зависимость эффективной диэлектрической проницаемости Друде-композита с объемной долей металла $f=0.9$. Диэлектрическая проницаемость стекла $\epsilon_m=3.42$. Серая и штрихованная области обозначают ППП и ТЕМ режимы, соответственно.

Таким образом, в Друде-композитах с высоким содержанием металла, зона существования ППП расщепляется на две. Это расщепление вызвано резонансом поверхностных плазмонов на границе металл-диэлектрик в композите и является

отличительной особенностью СМНК. Существование второй зоны ППП делает СМНК перспективным материалом для плазмоники.

5.2.3. Дисперсия ППП в Друде-композитах

Дисперсия электромагнитной волны в Друде-композите с объемной долей металла $f = 0.1$ представлена на Рисунке 5.4(а). При $\omega < \omega_{TO}$ и $\omega > \omega_{LO}$ в среде распространяется поперечная электромагнитная волна (ТЕМ-режим), ППП существует в спектральном диапазоне $\omega_{TO} < \omega < \omega_{SC}$. Можно заметить, что ППП переходит в поперечную электромагнитную волну в точке пересечения кривой с дисперсионной зависимостью световой волны $\omega = ck$. На этой частоте $\epsilon_{eff} \rightarrow \pm\infty$ и $k_{SPP} = \omega/c$ (см. (5.5)).

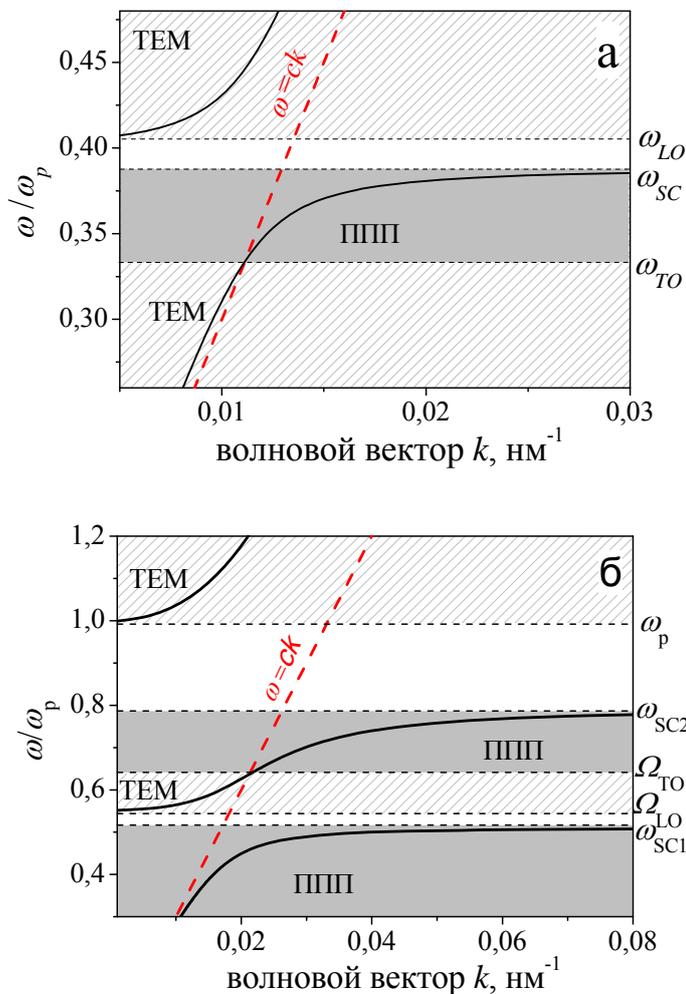


Рисунок 5.4 – Дисперсия ППП в Друде-композите с (а) низким, $f=0.1$, и (б) высоким, $f=0.9$, содержанием металла. Также на рисунке изображена световая прямая $\omega=ck$.

Проницаемость диэлектрика $\epsilon_m=3.42$. Плазменная частота Друде $\omega_p=10^{16} \text{ c}^{-1}$.

ППП и ТЕМ режимы реализуются в серой и заштрихованной области, соответственно.

Дисперсия ППП в Друде-композите с высоким содержанием металла, $f=0.9$, иллюстрируется Рисунком 5.4 (б). Как уже отмечалось ранее, зона существования ППП расщепляется на две, разделенные областью ТЕМ и запрещенной зоной.

5.2.4. Области существования ППП в СМНК

Спектральные области существования ППП и ТЕМ-режимов в зависимости от объемной доли металла в Друде композите с низким содержанием металла представлены на Рисунке 5.5. Диэлектрическая проницаемость матрицы бралась равной $\epsilon_m=2.25$ (а) и $\epsilon_m=3.42$ (б).

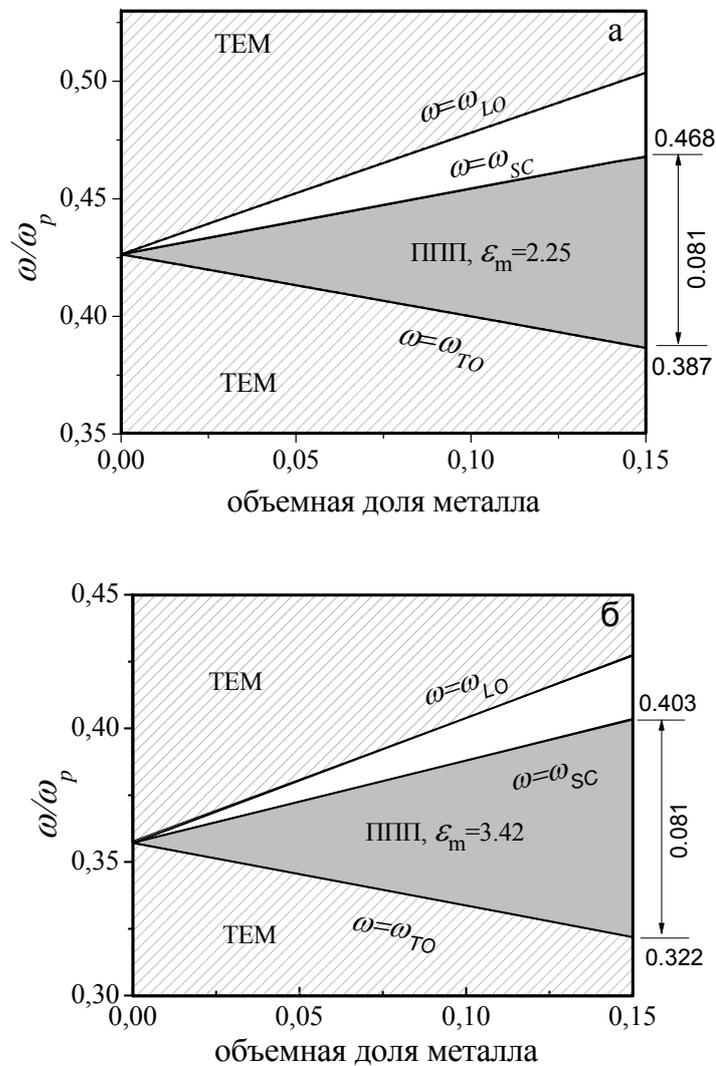


Рисунок 5.5 – Карта электромагнитных волн в координатах f - ω для Друде-композита с низкой объемной долей металла. Проницаемость диэлектрика $\epsilon_m=2.25$ (а) и $\epsilon_m=3.42$ (б). ППП и ТЕМ режимы реализуются с серой и заштрихованной области, соответственно.

Из рисунка видно, что при увеличении диэлектрической проницаемости матрицы зона ППП сдвигается в сторону низких частот, однако спектральная ширина этой зоны не изменяется, $\Delta\omega/\omega_p=0.081$. Это совпадает с расчетами, приведенными в параграфе 5.2.1, где было показано, что разность $\omega_{LO} - \omega_{TO} \propto f$. При $f = 0$, т.е. в чистом диэлектрике, режим ППП не поддерживается, а в материале распространяется поперечная электромагнитная волна.

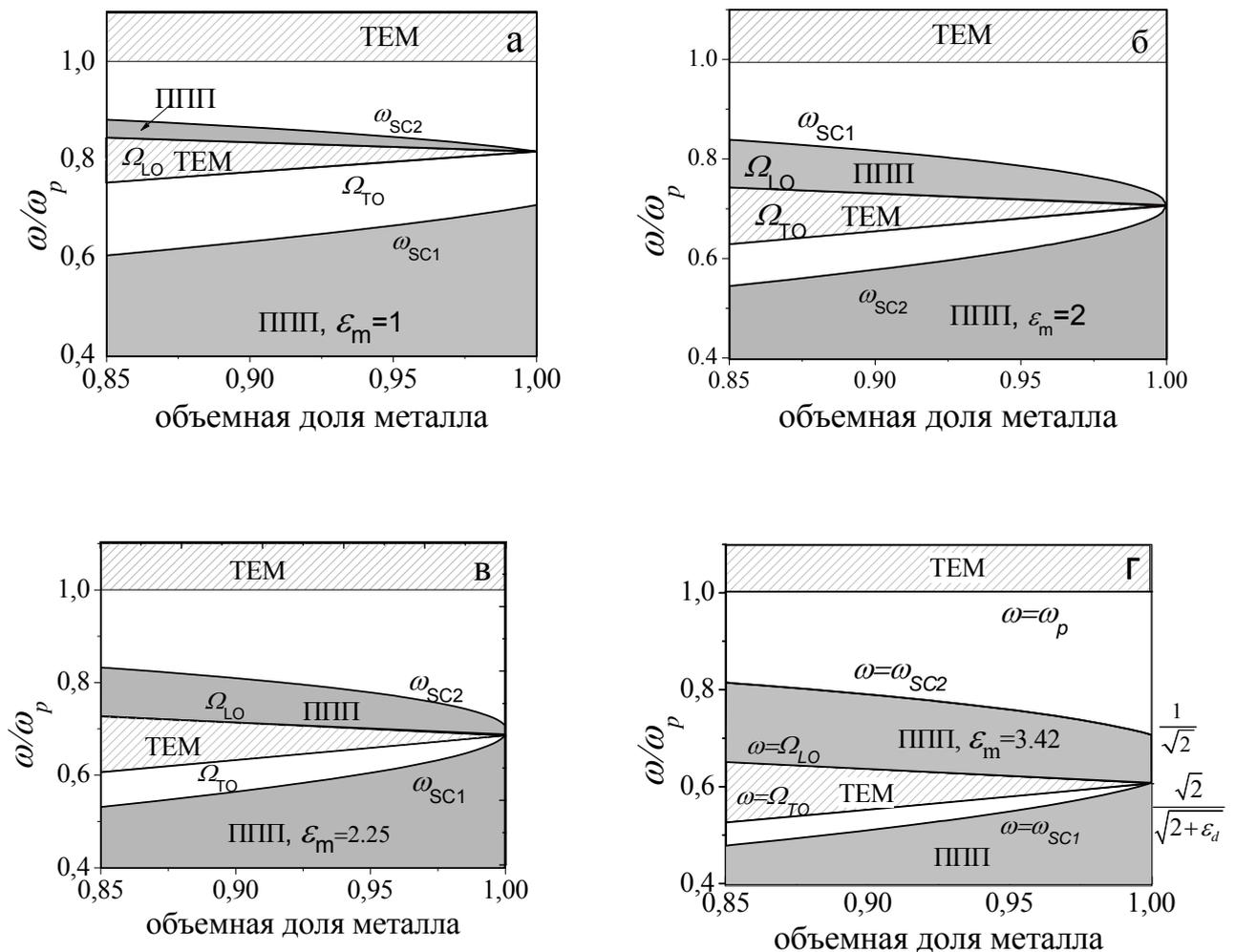


Рисунок 5.6 – Карта электромагнитных волн в координатах $f-\omega$ для Друде-композита с высокой объемной долей металла. Проницаемость диэлектрика $\epsilon_m=1$ (а), $\epsilon_m=2$ (б), $\epsilon_m=2.25$ (в) и $\epsilon_m=3.42$ (г). ППП и ТЕМ режимы реализуются в серой и заштрихованной области, соответственно.

На Рисунке 5.6 изображены спектральные области существования ППП в Друде-композите с большой объемной долей металла. Проницаемость диэлектрика варьировалась в пределах от 1 (воздух, Рисунок 5.6 (а)) до 3.42 (флинтное стекло,

Рисунок 5.6 (г)). Для всех проницаемостей диэлектрика наблюдается две зоны ППП, разделенные запрещенной зоной и зоной ТЕМ, однако при $f = 1$ разрыв исчезает, т.е. в чистом металле ППП может распространяться вдоль границы на любой частоте $\omega < \omega_p / \sqrt{2}$ [196]. При $\omega > \omega_p$ в материале распространяется поперечная электромагнитная волна.

В композитах с высокой объемной долей металла чем выше проницаемость диэлектрика, тем шире верхняя ППП зона и тем ниже расположена запрещенная зона. Из Рисунка 5.6 видно, что запрещенная зона сужается при увеличении f . При $f = 1$ запрещенная зона исчезает, и три значения частот Ω_{LO} , Ω_{TO} и ω_{SC1} сходятся в точке

$\frac{\omega}{\omega_p} = \sqrt{\frac{2}{2 + \varepsilon_d}}$. Ширина верхней ППП зоны всегда больше, чем $\frac{\Delta\omega_{High}}{\omega_p} = \frac{1}{\sqrt{2}} - \sqrt{\frac{2}{2 + \varepsilon_d}}$, тогда

как ширина нижней зоны ППП меньше, чем $\frac{\Delta\omega_{Low}}{\omega_p} = \sqrt{\frac{2}{2 + \varepsilon_d}}$. Также можно отметить, что

величина ω_{SC2} стремится к ω_{SC1} , а зависимости $\omega_{SC1}(f)$ и $\omega_{SC2}(f)$ демонстрируют менее линейный характер при меньшей проницаемости диэлектрика.

Приведенный выше анализ областей существования ППП в СМНК относился к композитам с малым или, наоборот, большим содержанием металла, для которых эффективная диэлектрическая проницаемость может быть рассчитана по модели Гарнетта. В этом случае для Друде-композита можно получить аналитические выражения для характерных частот (см., например, (5.16) – (5.18)) и проследить их зависимости от параметров СМНК. В случае промежуточных объемных долей, 15-85%, для вычисления эффективной проницаемости композитной среды следует пользоваться формулой Шенга (см. Главу 4, параграф 4.1.2.3). В этой ситуации аналитических выражений для частот Ω_{LO} , Ω_{TO} и пр. получить не удастся. Однако эти частоты могут быть рассчитаны численно при построении графика эффективной проницаемости композита. В результате, пользуясь формулой Шенга для ε_{eff} , можно получить карту существования ППП в композите с любой объемной долей металла.

На Рисунке 5.7 приведена карта существования ППП в Друде-композите для произвольной объемной доли металла. Проницаемость диэлектрика $\varepsilon_m = 2.25$. При малых и больших объемных долях рисунок совпадает с расчетами по формуле Гарнетта (Рисунки 5.5 и 5.6). При промежуточных значениях модель Шенга позволяет проследить поведение областей существования ППП и ТЕМ в композите.

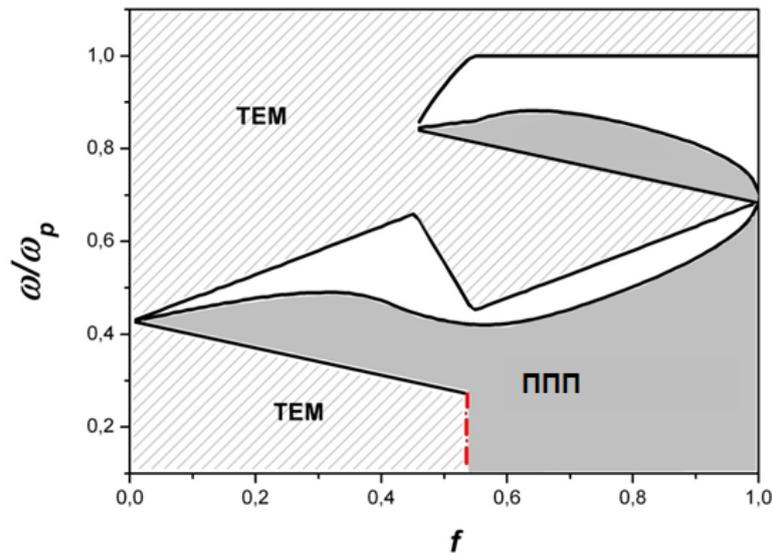


Рисунок 5.7 – Карта электромагнитных волн в координатах f - ω для Друде-композита. Проницаемость диэлектрика $\varepsilon_m=2.25$. ППП и ТЕМ режимы реализуются в серой и заштрихованной области, соответственно.

Таким образом, на основе моделей эффективной среды Гарнетта и Шенга в рамках настоящей работы проведен анализ распространения поверхностных плазмон-поляритонов в композите Друде без потерь и определены частотные области существования ППП в зависимости от объемной доли металла и диэлектрической проницаемости стеклянной матрицы. Показано, что в композитах с малым содержанием металла есть одна зона существования ППП, которая расширяется при увеличении f . В СМНК с высокой объемной долей металла существует две зоны распространения ППП, разделенные запрещенной зоной. Существование второй зоны связано с резонансом поверхностных плазмонов на границе металл-диэлектрик. Зоны ППП сближаются при $f \rightarrow 1$ и сливаются в одну при $f=1$. Таким образом, существует принципиальное отличие между распространением ППП по поверхности композита с высокой и низкой концентрацией металлических наночастиц. Это обстоятельство, а также возможность управлять свойствами СМНК, изменяя его параметры, делает композиты очень перспективным материалом для использования в плазмонике.

5.3. ППП в СМНК на основе благородных металлов

5.3.1. СМНК на основе серебра, золота и меди

Хотя модель Друде без потерь позволяет выявить основные особенности распространения плазмон-поляритонов в СМНК, диссипация энергии в металле может существенным образом повлиять на характеристики ППП и должна учитываться для корректного описания распространения ППП в композите. В случае, если диэлектрическая функция металла имеет ненулевую мнимую часть, эффективная проницаемость композита также является комплексной величиной,

$$\varepsilon_{eff}(\omega) = \varepsilon'_{eff}(\omega) + i\varepsilon''_{eff}(\omega). \quad (5.29)$$

Тогда волновой вектор ППП имеет мнимую часть, определяющую длину распространения плазмона. В случае комплексной диэлектрической проницаемости частотная область существования ППП находится из соотношения [196]

$$\varepsilon'_{eff}(\omega) < -\varepsilon_1. \quad (5.30)$$

Проведенный в рамках настоящей работы анализ эффективной проницаемости композитов на основе благородных металлов показал, что при малых объемных долях металла в спектральном диапазоне от 200 до 1800 нм распространение ППП возможно только в серебряном СМНК. В композитах на основе золота и меди вещественная часть диэлектрической проницаемости остается положительной (см. Рисунок 5.8(a)). Таким образом, для малых объемных долей металла в золото- и медь-содержащих композитах условие существования ППП (5.20) не выполняется.

Тем не менее, соотношение $\varepsilon'_{eff}(\omega) < -1$ может быть выполнено для больших объемных долей металла. Это было показано экспериментально и теоретически, исходя из модели Бруггемана в работе [10], в которой для СМНК на основе золота было получено распространение ППП при $f > 0.6$ и отсутствие плазмона при $f = 0.38$.

На Рисунке 5.8 изображены частотные зависимости вещественной части эффективной диэлектрической проницаемости композитов на основе серебра, золота и меди. Дисперсия металлов рассчитывалась по экспериментальным данным Johnson, Christy [162], проницаемость матрицы $\varepsilon_m = 3.42$ (флинтовое стекло). Из рисунка видно, что для композитов с малой объемной долей металла только СМНК на основе серебра

поддерживает распространение ППП. В случае больших f распространение ППП возможно во всех трех рассматриваемых случаях. Однако и здесь для СМНК на основе серебра есть существенное отличие – наличие второй ППП зоны.

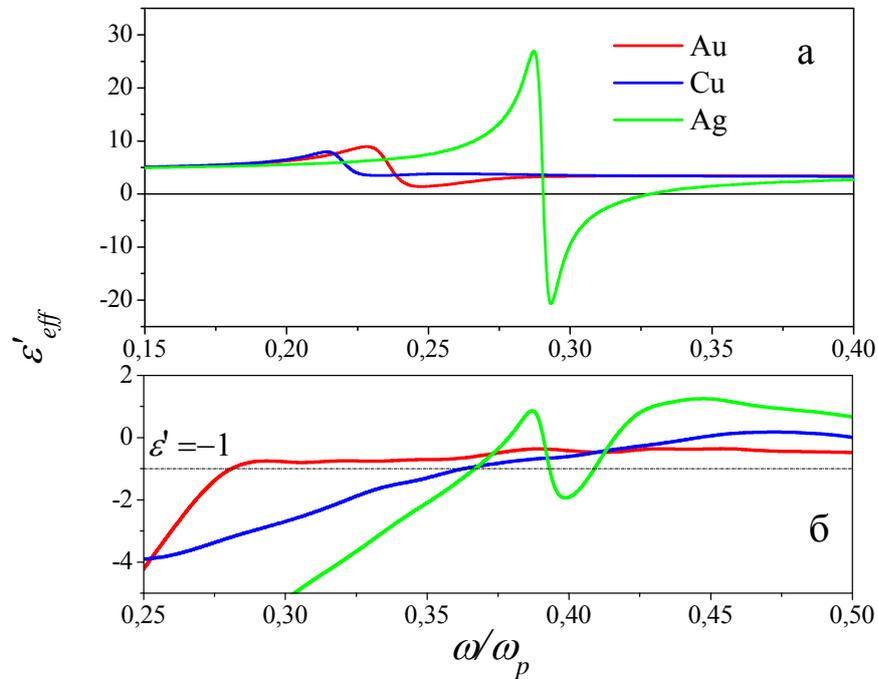


Рисунок 5.8 – Вещественная часть эффективной диэлектрической проницаемости композитов на основе благородных металлов. При расчете использовалась формула Гарнетта, объемная доля металла $f=0.1$ (а) и $f=0.9$ (б), проницаемость диэлектрика $\epsilon_m=3.42$.

Поскольку композит на основе серебра обладает наиболее ярко выраженными особенностями распространения ППП, далее серебро-содержащие СМНК будут рассмотрены более подробно.

5.3.2. Дисперсия ППП в серебряном СМНК

Дисперсионные кривые ППП в серебряных СМНК представлены на Рисунке 5.9 для объемной доли серебра $f = 0.1$ (а), $f = 0.9$ (б) и $f = 1$ (чистое серебро) (в). Расчеты проводились с использованием экспериментальных данных [162] для плазменной частоты $\omega_p = 1.39 \cdot 10^{16} \text{ c}^{-1}$ [160]. ППП существует в области справа от световой прямой $\omega = ck$, где $\text{Re}(k) > \omega/c$. На дисперсионной кривой для композита с $f = 0.9$ наблюдается вторая зона ППП, что отличает его от композита с низким содержанием серебра и от чистого металла.

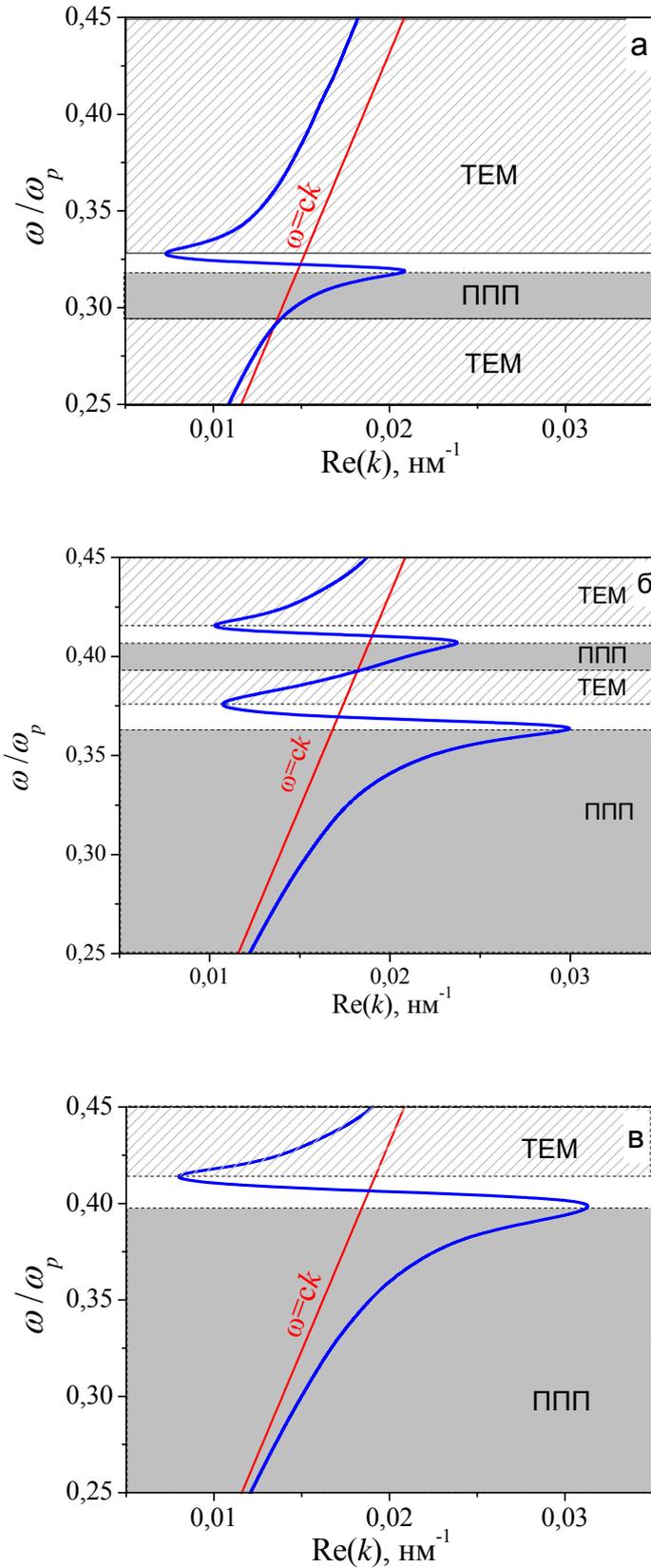


Рисунок 5.9 – Дисперсионные кривые для СМНК на основе серебра с объемной долей металла $f = 0.1$ (а), $f = 0.9$ (б) и $f = 1$ (чистое серебро) (в). ППП и ТЕМ режимы реализуются в серой и заштрихованной области, соответственно. Проницаемость диэлектрика $\epsilon_m = 3.42$.

5.3.3. Характеристики ППП в серебряном СМНК

Важными характеристиками ППП являются длина распространения и глубина локализации. Длина распространения определяется мнимой частью волнового вектора ППП [196]

$$L_{SPP} = \frac{1}{2 \operatorname{Im}(k_{SPP})}. \quad (5.31)$$

Глубина локализации связана с константами затухания $\delta_{1,2}$ (см.5.1) как

$$d_{SPP} = \frac{1}{\operatorname{Re}(\delta_1)} + \frac{1}{\operatorname{Re}(\delta_2)}. \quad (5.32)$$

На Рисунке 5.10(а) представлены частотные зависимости длины распространения ППП для СМНК с объемной долей серебра $f = 0.1$ и $f = 0.05$, и для металлического серебра.

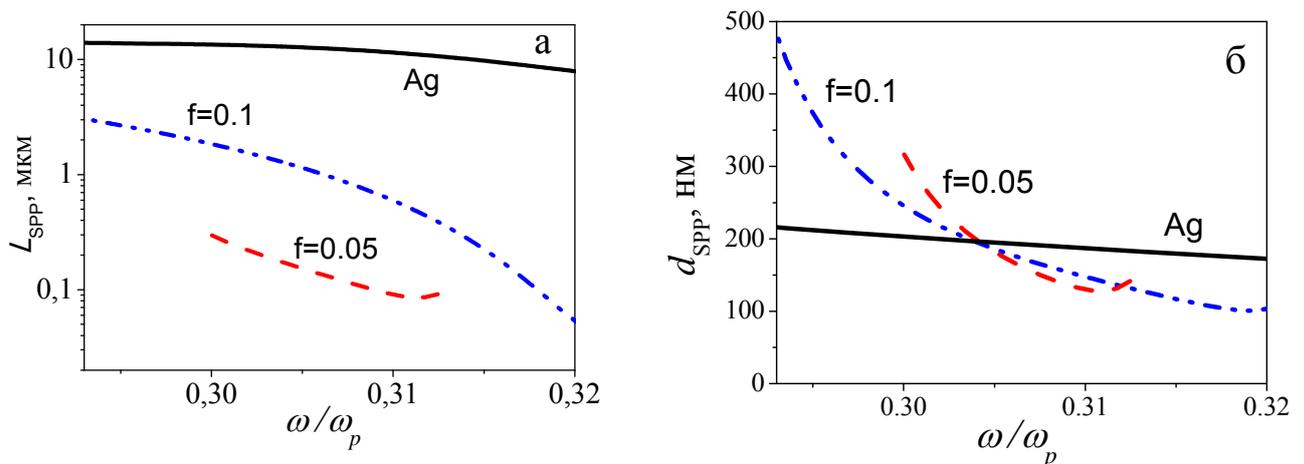


Рисунок 5.10 – Длина распространения (а) и глубина локализации (б) ППП на поверхности серебряного СМНК и металлического серебра. Объемная доля металла в композите $f=0.05$ и $f=0.1$. Проницаемость образующего матрицу СМНК диэлектрика $\varepsilon_m=3.42$. Графики построены для спектральных областей существования ППП.

Из рисунка видно, что в композитах с низкой долей металла длина распространения ППП существенно меньше, чем в металле, и не превышает нескольких микрон. По-видимому, это вызвано сильным рассеянием на границе металл-диэлектрик. При этом глубина локализации ППП составляет 200-400 нм (см. Рисунок 5.10(б)). Проведенные в работе расчеты показали, что для композитов с высоким содержанием серебра длина

распространения и глубина локализации сходны с этими параметрами для ППП на границе металла.

На Рисунке 5.11. изображена частотная зависимость отношения L_{SPP}/d_{SPP} , определяющего пространственную форму распространяющегося плазмона. При низком содержании металла в композите величина L_{SPP}/d_{SPP} не превышает 10 и существенно меньше этой же величины для металла. Для композитов с высоким содержанием серебра в области низких частот зависимость L_{SPP}/d_{SPP} мало отличается от этой же зависимости для металла. Однако вблизи частоты поверхностного плазмона зависимость L_{SPP}/d_{SPP} для СМНК имеет локальный максимум, соответствующий второй ППП зоне. В этой области длина распространения и глубина локализации ППП – величины одного порядка.

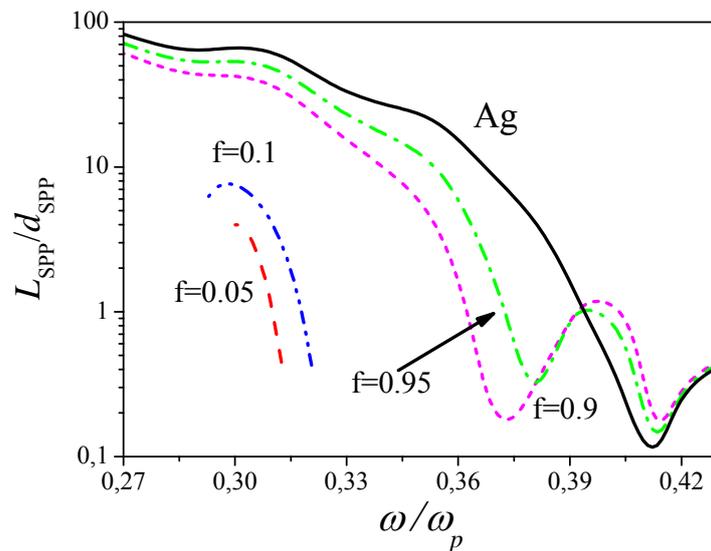


Рисунок 5.11 – Частотная зависимость отношения длины распространения ППП к глубине локализации на границе серебряного СМНК и металлического серебра. Объемная доля металла в композите $f=0.05, 0.1, 0.9, 0.95$. Проницаемость образующего матрицу СМНК диэлектрика $\epsilon_m=3.42$. Графики построены для спектральных областей существования ППП.

5.3.4. Области существования ППП в серебряном СМНК. Влияние матрицы

Карта электромагнитных возбуждений в серебряном композите с диэлектрической проницаемостью матрицы $\epsilon_m=3.42$ представлена на Рисунке 5.12. Область существования ППП, выделенная серым цветом, схожа по форме с зоной ППП в Друде-композите (см. Рисунок 5.7). Зона ППП в серебряном композите существует при содержании серебра $f > 0.01$, и спектральная ширина этой зоны увеличивается с ростом f . При больших

объемных долях металла наблюдаются две ППП зоны. Однако, в отличие от композита Друде, запрещенная зона исчезает уже при $f = 0.97$. При большем содержании серебра существует только одна зона ППП. Очевидно, исчезновение запрещенной зоны обусловлено диссипацией энергии в реальном металле.

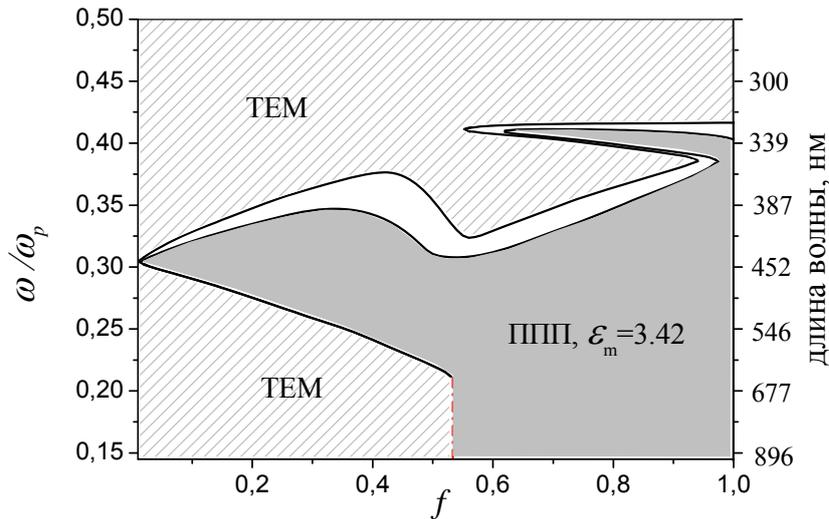


Рисунок 5.12 – Карта электромагнитных волн в координатах f - ω для СМНК на основе серебра. Проницаемость диэлектрика $\epsilon_m=3.42$. ППП и ТЕМ режимы реализуются в серой и заштрихованной области, соответственно.

Объемная доля металла не является единственным параметром композита, позволяющим изменять его свойства. Размер металлических включений и проницаемость диэлектрической матрицы также оказывают большое влияние на распространение ППП в СМНК. Расчеты, проведенные в рамках работы, показали, что при размере металлических частиц менее 20 нм рассеяние электронов на границе частиц [177] приводит к уширению резонанса локализованных плазмонов, уменьшению амплитуды ППП и сужению его спектрального диапазона.

Влияние радиуса наночастиц на распространение ППП в композитах иллюстрируется Рисунком 5.13, на котором приведены спектральные области существования поверхностных плазмон-поляритонов для СМНК с наночастицами радиуса 2 и 5 нм. Из рисунка видно, что при уменьшении размера частиц область существования ППП сдвигается в сторону **больших** объемных долей, при этом спектральный диапазон сужается. Проведенные расчеты показали, что поверхностный плазмон-поляритон не распространяется в СМНК с наночастицами радиусом 1 нм и менее при увеличении объемной доли вплоть до 32%.

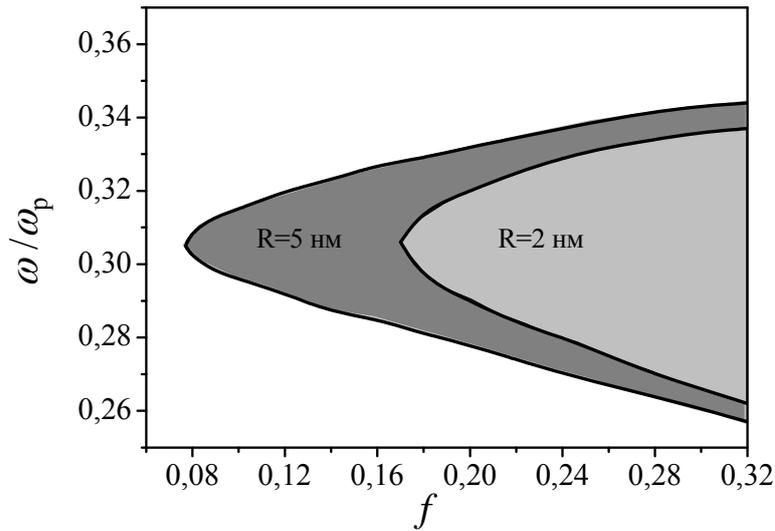


Рисунок 5.13 – Область существования ППП в координатах f - ω для СМНК на основе серебра, содержащего наночастицы радиусом 2 и 5 нм. Проницаемость диэлектрика $\epsilon_m=3.42$.

Влияние диэлектрика на распространение ППП в композите иллюстрируется Рисунками 5.14 и 5.15. Видно, что при уменьшении диэлектрической проницаемости стекла вторая зона ППП уменьшается (Рисунок 5.14) и исчезает (Рисунок 5.15).

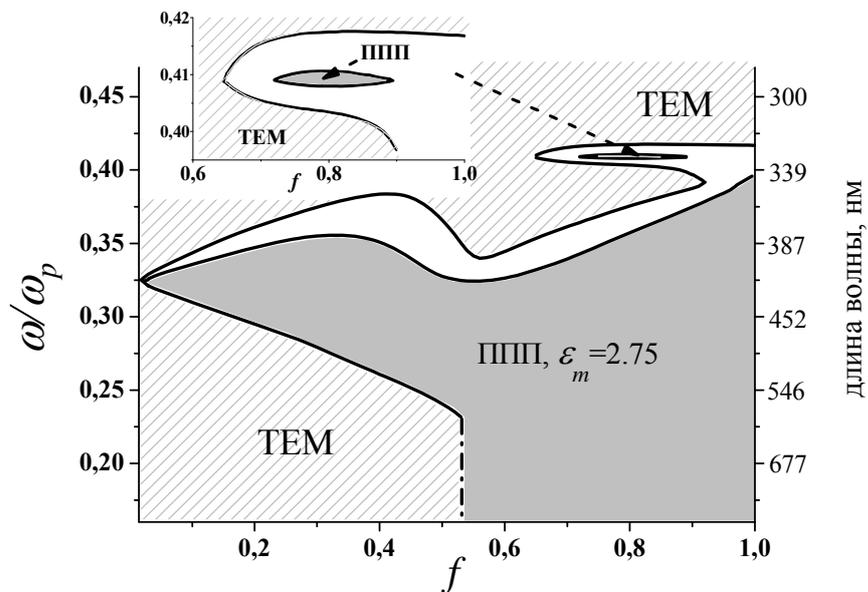


Рисунок 5.14 – Карта электромагнитных волн в координатах f - ω для СМНК на основе серебра. Проницаемость диэлектрика $\epsilon_m=2.75$. ППП и ТЕМ режимы реализуются в серой и заштрихованной области, соответственно.

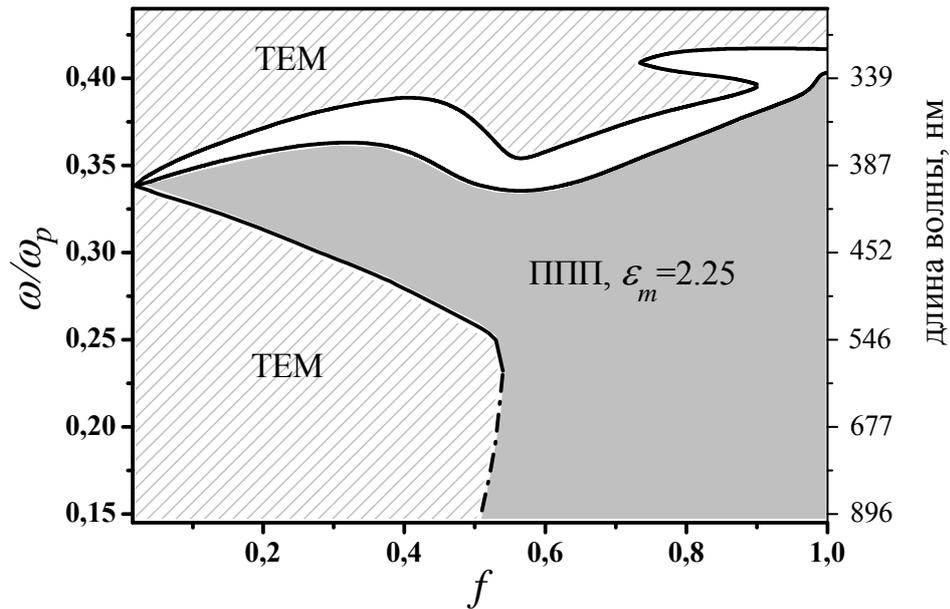


Рисунок 5.15 – Карта электромагнитных волн в координатах f - ω для СМНК на основе серебра. Проницаемость диэлектрика $\epsilon_m=2.25$. ППП и ТЕМ режимы реализуются в серой и заштрихованной области, соответственно.

5.3.5. ППП в СМНК на основе золота и меди

Если рассмотреть композиты на основе других благородных металлов – меди и золота, то наиболее существенным отличием от серебряных композитов является отсутствие второй зоны ППП и невозможность распространения плазмона при низкой объемной доле металла. Так в СМНК на основе меди зона ППП начинается при объемной доле металла $f=0.43$ (см. Рисунок 5.15). Эта зона остается довольно узкой до достижения содержания меди порядка $f=0.53$, затем резко расширяется и при больших объемных долях ведет себя аналогично зоне ППП в металле. Схожее поведение наблюдается и для ППП в золотом композите (см. Рисунок 5.16). В случае золота зона ППП начинается несколько раньше, с объемной доли металла $f=0.31$.

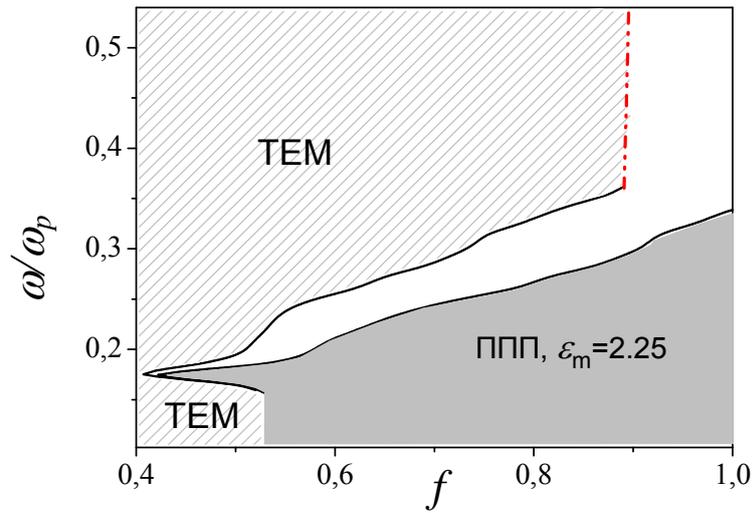


Рисунок 5.15 – Карта электромагнитных волн в координатах f - ω для СМНК на основе меди. Проницаемость диэлектрика $\epsilon_m=2.25$. ППП и ТЕМ режимы реализуются в серой и заштрихованной области, соответственно. Красная штрих-пунктирная линия связана с погрешностью в экспериментальных данных по диэлектрической проницаемости металла.

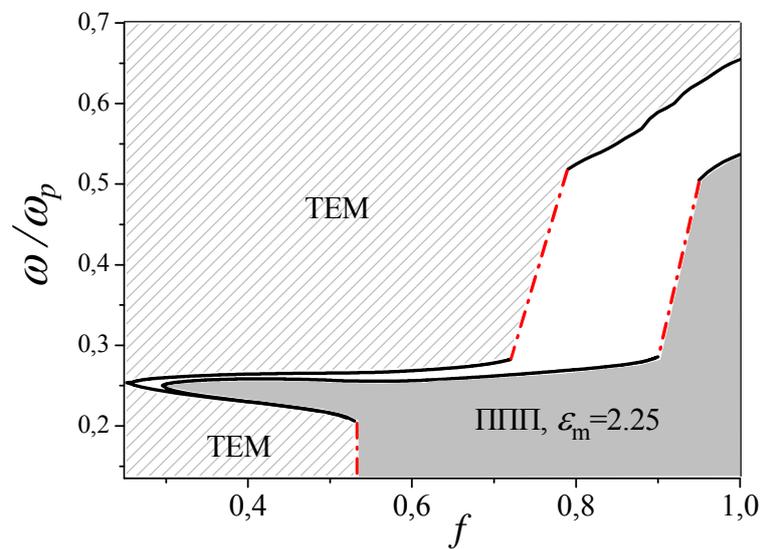


Рисунок 5.16 – Карта электромагнитных волн в координатах f - ω для СМНК на основе золота. Проницаемость диэлектрика $\epsilon_m=2.25$. ППП и ТЕМ режимы реализуются в серой и заштрихованной области, соответственно. Красная штрих-пунктирная линия связана с погрешностью в экспериментальных данных по диэлектрической проницаемости металла.

5.4. Возбуждение ППП на границе композита

Чтобы возбудить поверхностный плазмон-поляритон на границе двух сред необходимо выполнение двух условий: 1) равенство частоты p -поляризованной электромагнитной волны, падающей из диэлектрика, и частоты ППП и, 2) равенство проекции волнового вектора падающей волны на ось x (см. Рисунок 5.1) и волнового вектора ППП, определяемого соотношением (5.2). Первое условие легко достижимо, тогда как второе невозможно выполнить без дополнительных условий, поскольку волновой вектор ППП всегда больше волнового вектора электромагнитной волны в среде (см. Рисунок 5.4).

Существуют несколько способов добиться равенства волновых векторов: призмный ввод в геометрии Кретчмана или Отто, решеточный ввод, использование поверхностных неоднородностей [196, 209]. Рассмотрим подробнее возбуждение ППП с использованием дифракционной решетки (Рисунок 5.17).

При падении волны на решетку волновой вектор в дифрагированных порядках изменяется на величину, пропорциональную обратному вектору решетки. Таким образом, условие возбуждения ППП запишется как

$$k_{SPP} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_1} \sin\theta \pm m \frac{2\pi}{d}, \quad (5.33)$$

где θ - угол падения, d - период решетки, m - порядок дифракции.

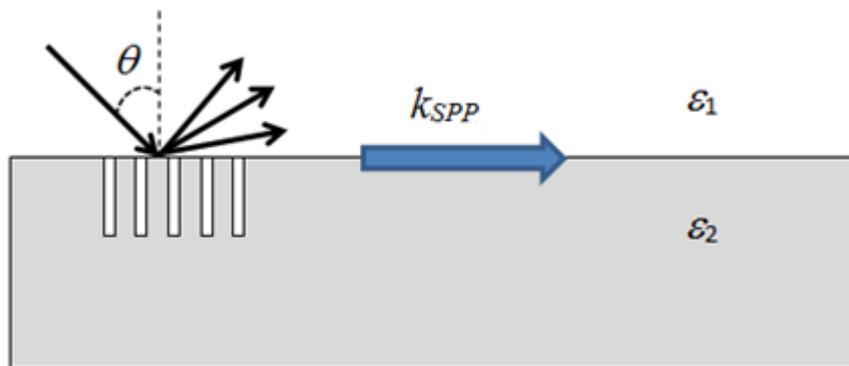


Рисунок 5.17 – Схематическое изображение возбуждения ППП при помощи дифракционной решетки

Записав волновой вектор ППП в виде (5.2), по формуле (5.33) можно рассчитать угол падения и период решетки, обеспечивающие возбуждение плазмон-поляритона. На

Рисунке 5.18 приведены результаты такого расчета для дифракционной решетки с периодом 400 и 800 нм. Расчет проводился для спектральной области существования ППП в серебряном композите с объемной долей металла 5%. Из рисунка видно, что для решетки с периодом 400 нм можно получить возбуждение ППП при нормальном падении на длине волны 405 нм.

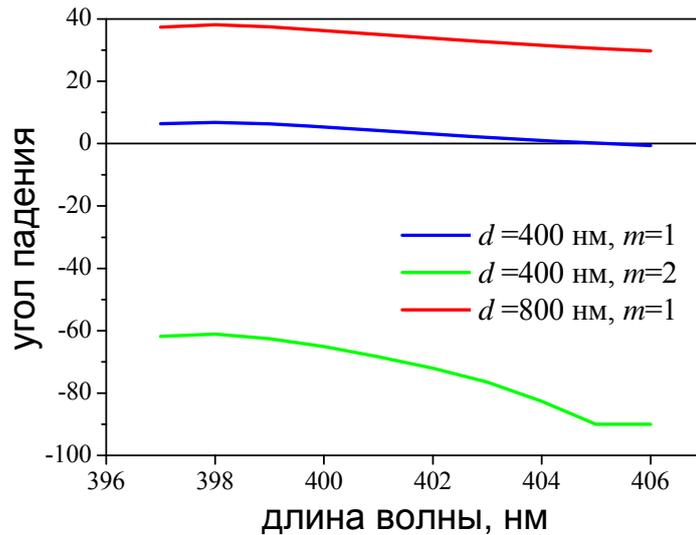


Рисунок 5.18 – Углы возбуждения ППП на границе композит/воздух для серебряного композита с объемной долей металла 5%

В рамках работы был проведен расчет дифракционных эффективностей для прошедших и отраженных порядков при нормальном падении на дифракционную решетку, расположенную на границе СМНК. Вычисления проводились для ТЕ и ТМ поляризации падающей волны. Результаты расчетов для серебряного СМНК с объемной долей 5% приведены на Рисунке 5.19.

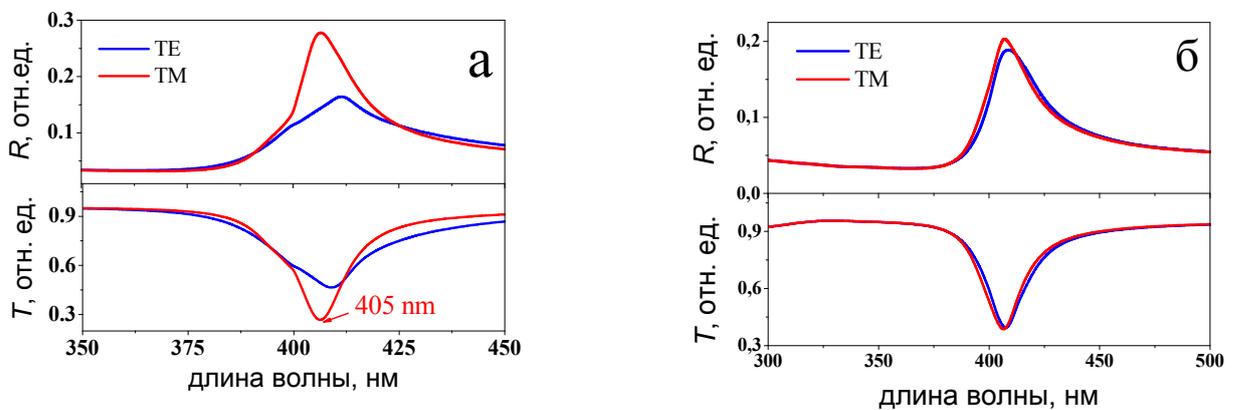


Рисунок 5.19 – Отражение и прохождение световой волны в первом порядке дифракции на решетке с периодом 400 (а) и 800 (б) нм

Видно, что в случае решетки с периодом 400 нм наблюдается отличие для ТМ и ТЕ поляризации, связанное, очевидно, с возбуждением ППП на границе композита. При этом максимум отражения приходится на длину волны 405 нм, что соответствует расчетам по формуле (5.33) – см. Рисунок 5.18. Для решетки с периодом 800 нм таких отличий для нормального падения не наблюдается, что также соответствует данным, приведенным на Рисунке 5.18, на котором кривая для решетки 800 нм не пересекает ось абсцисс.

Аналогичные расчеты были проведены и для композитов с большой объемной долей металла. На Рисунке 5.20 изображена зависимость угла падения, необходимого для возбуждения ППП, для композита с 90% содержанием серебра. При нормальном падении на решетку ППП возбуждается на длине волны 450 нм для решетки с периодом 400 нм и 810 нм для решетки с периодом 800 нм.

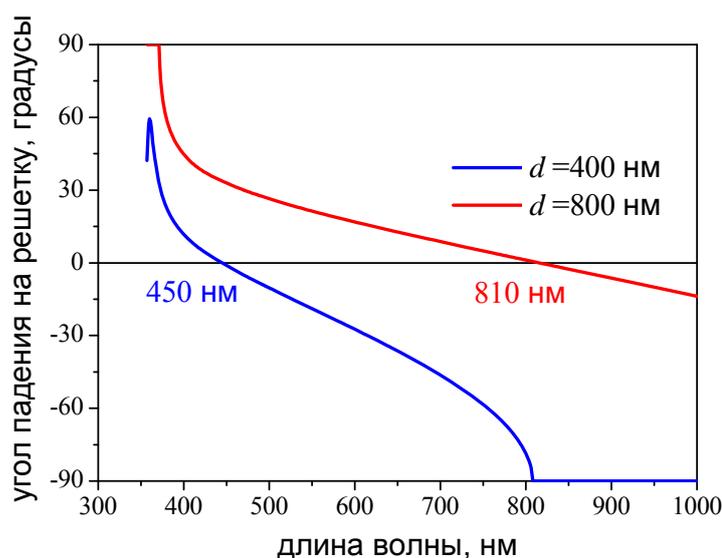


Рисунок 5.20 – Углы возбуждения ППП на границе композит/воздух для серебряного композита с объемной долей металла 90%

Расчетные зависимости отражения и прохождения в первом порядке дифракции при нормальном падении на решетку представлены на Рисунке 5.21. Вычисления проводились для ТМ поляризации падающей волны, поддерживающей распространение плазмон-поляритона. Видно, что для соответствующих длин волн (450 нм для решетки 400 нм и 810 нм для решетки 800 нм) в прошедшем и отраженном порядках наблюдаются особенности, связанные с возбуждением в композите ППП.

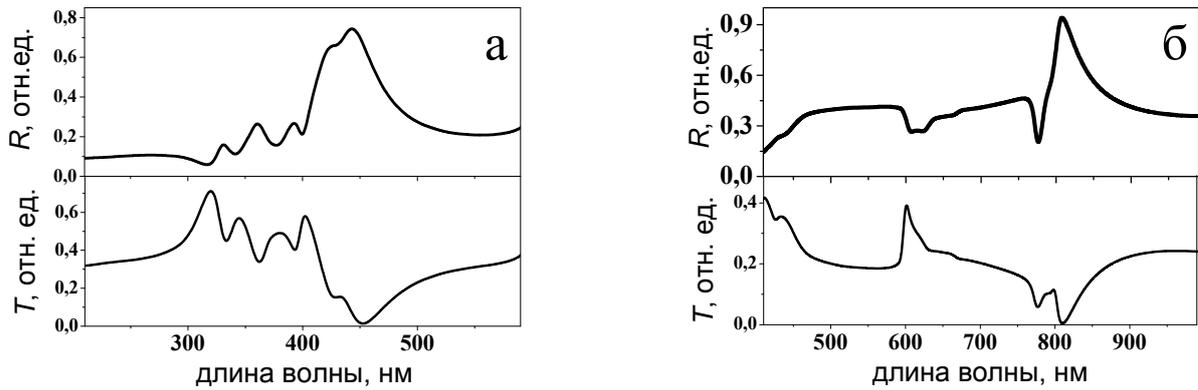


Рисунок 5.21 – Отражение и прохождение световой волны в первом порядке дифракции на решетке с периодом 400 (а) и 800 (б) нм. СМНК с содержанием серебра 90%. ТМ поляризация падающей волны.

5.5. Выводы к Главе 5

В этой главе теоретически рассмотрено распространение поверхностных плазмон-поляритонов по границе СМНК. Диэлектрическая функция композита вычислялась с помощью теории эффективной среды Гарнетта для малых долей включений и Шенга для промежуточного случая. Рассмотрен идеальный случай СМНК без потерь (Друде-композит) и композит на основе благородных металлов с учетом диссипации энергии. Определены дисперсия, длина распространения и глубина локализации, а также частотный диапазон существования ППП. Такой анализ для нанокompозитных сред проведен впервые в рамках настоящей работы.

Показано, что в идеальном случае Друде-композита распространение ППП возможно при любых объемных долях металла. При этом при низком содержании металла в композите частотный диапазон существования ППП расширяется линейно с увеличением объемной доли металлических включений. В СМНК с высоким содержанием металла зона существования ППП расщепляется на две, разделенные запрещенной зоной и зоной поперечной электромагнитной волны. Относительное положение зон и их ширина могут варьироваться при изменении проницаемости диэлектрика, входящего в композит.

Проведенные теоретические исследования СМНК на основе благородных металлов показали, что серебряный композит демонстрирует схожее поведение с композитом Друде: распространение ППП возможно даже при низкой объемной доле металла, при

высоком содержании серебра существуют две зоны ППП. В СМНК на основе золота и меди возбуждение плазмон-поляритона начинается с объемных долей металла порядка 0.3-0.4, расщепление зоны ППП на две отсутствует. Характеристики ППП также могут варьироваться в зависимости от размера и формы наночастиц.

Проведен анализ условий возбуждения ППП на границе СМНК при использовании решеточного ввода. Проведен расчет углов падения, обеспечивающих возбуждение ППП на границе композитов с различной объемной долей металла. Найдены длины волн и периоды дифракционных решеток, обеспечивающие возбуждение ППП на границе СМНК при нормальном падении. Для решетки с периодом 400 нм можно получить возбуждение ППП в СМНК с 5% объемной долей серебра при нормальном падении на длине волны 405 нм. Для тех же СМНК возбуждение ППП при использовании решетки 800 нм при нормальном падении невозможно. Для композитов с высоким содержанием серебра возбуждение ППП при нормальном падении возможно при использовании решеток различного периода на разных длинах волн: в СМНК с 90% содержанием серебра ППП возбуждается на длине волны 450 нм для решетки 400 нм и 810 нм для решетки 800 нм.

Полученные в главе результаты позволяют утверждать, что СМНК являются перспективным материалом для использования в плазмонике. Особенно большим потенциалом обладают композиты на основе серебра, поддерживающие распространение ППП практически для любой концентрации металлических наночастиц. Возможность управлять свойствами композита посредством изменения диэлектрической проницаемости стекла, а также размера и формы металлических наночастиц дает дополнительные преимущества СМНК по сравнению с металлами.

ГЛАВА 6

ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНООСТРОВКОВЫХ ПЛЕНОК ПРИ ОТЖИГЕ ИОНООБМЕННОГО СТЕКЛА В ВОДОРОДЕ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ

Металлические наностровковые пленки представляют большой интерес для различных приложений оптики и фотоники. Поверхностный плазмонный резонанс в металлических наночастицах открывает возможность создания на основе таких пленок спектрально селективных поглощающих покрытий [217], а также приводит к усилению сигнала флюоресценции [218], инфракрасной спектроскопии [219] и Рамановского рассеяния [220]. Кроме того, островковые пленки металлов могут эффективно использоваться в фотовольтаике и солнечных элементах [221] и в катализе [222].

Усиление сигнала Рамановского рассеяния возможно на величину до 8-9 порядков [220, 223], что позволяет использовать такие пленки для регистрации сигнала от единичных молекул. Остановимся подробнее на усилении Рамановского рассеяния, поскольку, наряду с катализом, это – одна из основных областей использования островковых пленок в настоящее время. Этот эффект был обнаружен в Флейшманом в 1974 г. [224], и до настоящего времени продолжают дискуссии о его природе. Сейчас превалирует точка зрения, согласно которой основной вклад в эффективность рассеяния вносят «горячие точки», соответствующие малым зазором между двумя или несколькими наностровками или наночастицами [225]. Двумя основными эффектами, вносящими вклад в повышение эффективности Рамановского рассеяния, являются так называемое химическое усиление [131], определяемое природой молекул рассеивающего материала и их связью с металлическими наностровками/наночастицами, и увеличение локального электрического поля [226], связанного с плазмонным резонансом.

Стандартными методами изготовления металлических наностровковых пленок являются термическое напыление, напыление электронным пучком, химическое и плазменное осаждение [227]. При этом свойства пленок определяются параметрами технологического процесса и последующей обработки [228]. Термообработка островковых пленок, как правило, приводит к росту наностровков за счет перераспределения металла [229]. Наностровковые пленки стандартно диагностируют с

помощью атомно-силовой и электронной микроскопии [230, 231], хотя сообщалось об использовании спектроскопии возбуждения [232], проводимости [233] и других подходов [219]. Электродинамические свойства nanoостровковых пленок исследованы экспериментально, см. например, [230], однако какие-либо теоретические модели пленок до настоящего времени отсутствуют. В первую очередь, это связано со сложностью моделирования, большая часть моделей ориентирована на металлические частицы (сферические, пирамидальные и др.) [13], не находящиеся на границе раздела двух сред, как в случае nanoостровковых пленок. Наиболее близкие к случаю островковых пленок модели представлены в работе Kettunen и соавторов [234], которые рассмотрели электродинамические свойства металлической полусферы, заключенной в однородный диэлектрик, и модель сфероида на диэлектрической подложке [235].

В рамках диссертационной работы разработана новая методика формирования самоорганизующихся островковых пленок металла на поверхности ионообменных стекол при термической обработке таких стекол в атмосфере водорода. Восстановление ионов металла приводит не только к образованию наночастиц в объеме образца, но и к возникновению металлических островковых пленок на его поверхности. Как показывают наши эксперименты, возможен также процесс дальнейшего роста островков, их последующая коагуляция и «слипание» в сплошную пленку. При этом приповерхностный слой стекла может практически не содержать наночастиц в объеме, поскольку образующееся нейтральное серебро уходит на поверхность, являющуюся сильным стоком.

В настоящей главе приведены результаты, относящиеся к физическому моделированию роста пленок на поверхности в процессе реактивной диффузии и экспериментальным исследованиям морфологии и оптических свойств этих пленок с помощью атомно-силовой и электронной микроскопии и спектроскопии оптического поглощения.

6.1. Моделирование формирования nanoостровковых пленок

6.1.1. Построение физической модели и формулировка уравнений

Рассмотрим образование и рост островков на поверхности. Эксперименты показывают [24], что формирующиеся островки имеют форму, близкую к полусфере, поэтому в дальнейшем будем считать островки полусферическими.

По аналогии с ростом в объеме, введем двумерную концентрацию $C_{Ag_0}^S$ и двумерную растворимость S^S (верхний индекс «s» относится к двумерным величинам).

Будем также считать, что они равны $(C_{Ag0})^{2/3}$, $S^{2/3}$, соответственно (в общем случае это может быть не так). Двумерное пересыщение ξ^S в этом случае будет определяться как $\xi^S = C_{Ag0}^S/S^S$.

Критический радиус полусферического островка может быть записан как [236]

$$R_{cr}^S(\xi) = \frac{3\gamma\omega}{kT \ln(\xi^S)}, \quad (6.1)$$

а число зародышей, образующихся в единицу времени:

$$k_2^S C_{Ag0}^S \cdot \ln \xi^S \cdot \exp\left(-\frac{k_3^S}{\ln^2(\xi^S)}\right) \quad (6.2)$$

Здесь k_2^S и $k_3^S = 9\pi(\gamma/kT)^3\omega^2$ – аналоги трехмерных коэффициентов k_2 и k_3 , введенных в Главе 2. Тогда для функции распределения островков по размерам $N^S(R, t)$ можно записать следующее уравнение непрерывности (по аналогии с (2.17))

$$\frac{\partial N^S}{\partial t} + \frac{\partial(N^S V_r^S)}{\partial R} = k_2^S C_{Ag0}^S \cdot \ln \xi^S \cdot \exp\left(-\frac{k_3^S}{\ln^2(\xi^S)}\right) \delta(R - R_{cr}^S). \quad (6.3)$$

Теперь найдем скорость роста островка радиуса R , $V^S(R)$. Рост возможен по двум механизмам: диффузия атомов нейтрального серебра из объема стекла (рост «снизу») и присоединение адатомов, диффундирующих по поверхности стекла, что иллюстрируется Рисунком 6.1.

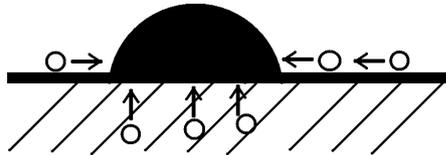


Рисунок 6.1 – Механизмы роста островка серебра на поверхности стекла: диффузия адатомов по поверхности и диффузия атомного серебра из объема стекла

Количество атомов J_1 , поглощаемое единицей площади поверхности островка радиуса R из подложки в единицу времени, можно вычислить следующим образом:

$$J_1(R) = \pi R^2 D_{Ag0} \left. \frac{\partial C_{Ag0}}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (6.4)$$

Количество атомов J_2 , поглощаемых по поверхностному механизму, описывается, согласно [236], формулой:

$$J_2(R) = 2\pi D_{Ag0}^S \left(C_{Ag0}^S - S^S \left(1 + \frac{\gamma\omega}{RkT} \right) \right) \quad (6.5)$$

Необходимо отметить, что выражение (6.5) справедливо, если расстояние между растущими островками больше, чем их характерный размер. Только в этом случае

устанавливается концентрационное поле, которое предполагается при выводе этой формулы. Однако далее будет показано, что по мере роста островков один механизм заменяет другой, и когда островки уже достаточно большие, основным механизмом роста – это рост за счет диффузии из подложки.

Увеличение объема наночастицы определяется выражением $\omega(J_1(R) + J_2(R))$, а скорость изменения радиуса может быть записана в виде:

$$V^S(R) = \frac{dR}{dt} = \frac{\omega}{2\pi R^2} (J_1(R) + J_2(R)). \quad (6.6)$$

Суммарный расход атомарного серебра на рост всех частиц радиуса R :

$$\begin{aligned} J(R) &= N^S (J_1(R) + J_2(R)) \\ &= \pi R^2 N^S D_{Ag0} \left. \frac{\partial C_{Ag0}}{\partial x} \right|_{x=0} + 2\pi N^S D_{Ag0}^S \left(C_{Ag0}^S - S^S \left(1 + \frac{\gamma\omega}{RkT} \right) \right) \end{aligned} \quad (6.7)$$

Кроме того, необходимо учесть изменение концентрации атомного серебра за счет образования новых островков. Таким образом, окончательно поток нейтрального серебра, обусловленный зарождением и ростом наночастиц, запишется в виде:

$$J = \int_0^\infty J(R) dR + \frac{2\pi}{3\omega} (R_{cr}^S)^3 k_2^S C_{Ag0}^S \ln \xi^S \cdot \exp\left(-\frac{k_3^S}{\ln^2(\xi^S)}\right) \quad (6.8)$$

Будем считать, что этот поток равен потоку нейтрального серебра из объема стекла на поверхность:

$$J = D_{Ag0} \left. \frac{\partial C_{Ag0}}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (6.9)$$

Отсюда найдем граничное условие для нейтрального серебра:

$$\left. \frac{\partial C_{Ag0}}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{2\pi \left(D_{Ag0}^S \left(C_{Ag0}^S - S^S \left(1 + \frac{\gamma\omega}{Rk_B T} \right) \right) \int_0^\infty N^S dR + \frac{k_2^S C_{Ag0}^S}{3\omega} R_{cr}^S{}^3 \ln \xi \exp\left(-\frac{k_3^S}{\ln^2(\xi^S)}\right) \right)}{D_{Ag0} \left(1 - \pi \int_0^\infty R^2 N^S dR \right)} \quad (6.10)$$

Выражение в знаменателе накладывает естественное ограничение модели: доля площади, занимаемая островками, должна быть меньше единицы.

Таким образом, мы модифицировали модель, приведенную в Главе 2, добавив в нее уравнения для образования и роста островков на поверхности стекла, и изменив граничное условие для объемной концентрации атомарного серебра в соответствии с

(6.10). Сформулированная система уравнений была решена методом разностных схем, реализованном на языке C++.

6.1.2. Результаты моделирования: образование и рост островковой пленки

Динамика роста металлических островков представлена на Рисунке 6.2. Как видно из рисунка, в начале процесса радиус островков растет пропорционально корню из времени, затем эта зависимость становится линейной. Падение скорости роста островков связано с ослаблением потока серебра на поверхность за счет роста наночастиц в объеме и обеднения серебром подповерхностной области. При длительном отжиге поток серебра к поверхности становится равным нулю, и рост островков прекращается.

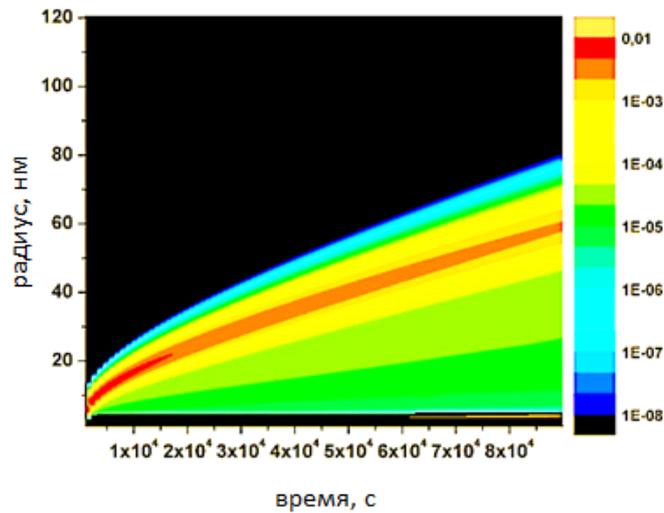


Рисунок 6.2 – Временная эволюция функции распределения островков.
Цветом обозначено количество островков на 1 нм²

Эффективная толщина nanoостровковой пленки h_{eff} может быть рассчитана, исходя из количества островков в единице площади N^S :

$$h_{eff} = \frac{2\pi}{3} \int_0^{\infty} R^3 N^S dR \quad (6.11)$$

На Рисунке 6.3 представлены зависимости расчетной эффективной толщины пленки от различных параметров процесса. Зависимость толщины пленки от коэффициента диффузии водорода изображена на Рисунке 6.3а. Как следует из результатов численных расчетов, увеличение коэффициента диффузии водорода приводит к уменьшению толщины пленки. Это объясняется тем, что при увеличении количества водорода, поступившего в объем стекла, пересыщение твердого раствора атомарного серебра наступает раньше, и, соответственно, раньше начинаются формирование и рост наночастиц в объеме стекла. Наночастицы в объеме становятся мощным стоком для

атомов серебра, диффундирующих к поверхности, и количество серебра, дошедшее до поверхности, уменьшается. Проведенные расчеты показали, что при высоких коэффициентах диффузии водорода образование поверхностной пленки может быть полностью подавлено.

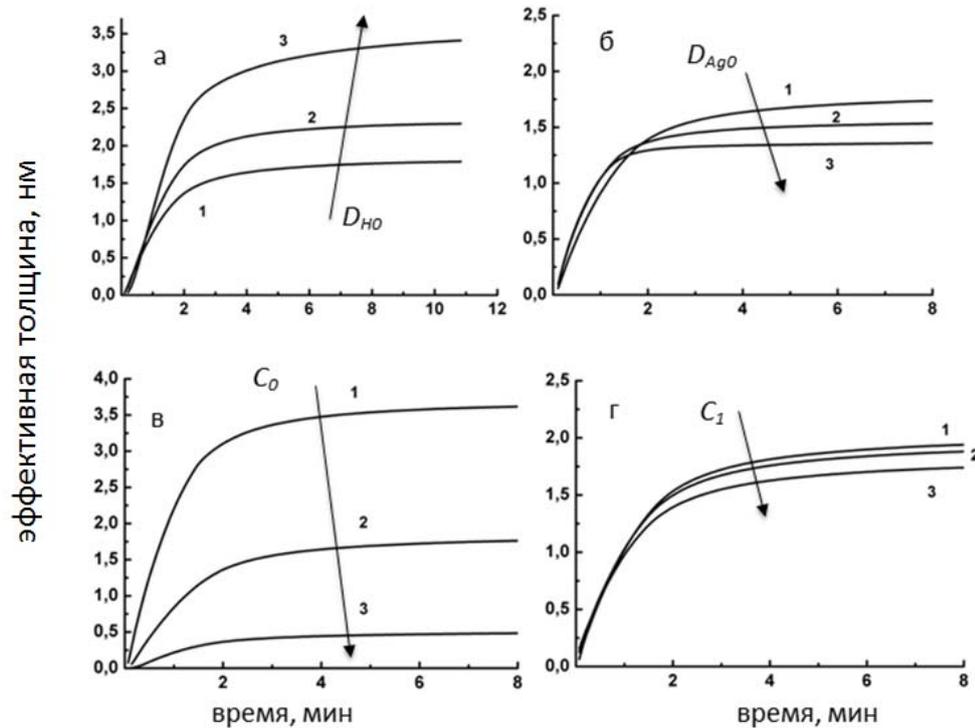


Рисунок 6.3 – Зависимость эффективной толщины пленки от:

- (а) коэффициента диффузии водорода D_{H_2} (1 – $1.5 \cdot 10^3$, 2 – $3 \cdot 10^2$, 3 – $6 \cdot 10^1$ нм²/сек),
 (б) коэффициента диффузии атомарного серебра D_{Ag_0} (1 – $1 \cdot 10^2$, 2 – $5 \cdot 10^1$, 3 – 10 нм²/сек),
 (в) исходной концентрации ионов серебра в стекле C_0 (1 – $3 \cdot 10^{-1}$, 2 – $2 \cdot 10^{-1}$, 3 – $1.3 \cdot 10^{-1}$ нм⁻³),
 (г) исходной концентрации водорода у поверхности C_1 (1 – $1.2 \cdot 10^2$, 2 – $2.4 \cdot 10^2$, 3 – $4.8 \cdot 10^2$ нм⁻³)

В отличие от коэффициента диффузии водорода, коэффициент диффузии нейтрального серебра D_{Ag_0} практически не влияет на эффективную толщину пленки на начальном этапе роста островков (Рисунок 6.3б). Это объясняется тем, что на начальной стадии островки растут, в основном, по механизму поверхностной диффузии (поверхностное пересыщение еще велико, а радиус островков мал). Когда же поверхностное пересыщение падает, начинает доминировать механизм роста за счет притока серебра из объема стекла. Поток серебра из объема прямо пропорционален величине D_{Ag_0} , поэтому при уменьшении коэффициента D_{Ag_0} на поздней стадии скорость роста островков снижается.

Начальная концентрация ионов серебра в стекле существенно влияет как на концентрацию наночастиц в объеме, так и на конечную толщину пленки (см. Рисунок

6.3в). При увеличении начальной концентрации серебра увеличивается поток атомарного серебра к поверхности и замедляется диффузия водорода вглубь стекла, так как всё большая часть водорода вступает в реакцию с ионами серебра. Этот эффект особенно сильно проявляется, когда начальные концентрации серебра и водорода сравнимы по порядку величины. В случаях $C_0 \ll C_1$, увеличение концентрации водорода не ведет к существенным изменениям, так как его профиль мало отличается от функции ошибок $erfc$, и качественно картина образования островков не изменяется.

6.2. Экспериментальные исследования nanoостровковых пленок

Металлические наночастицы на поверхности формировались при отжиге в водороде стекол, содержащих ионы серебра. В качестве подложек использовались промышленные и синтезированные силикатные стекла с введенными с помощью ионного обмена натрий – серебро ионами серебра, а также синтезированные фосфатные стекла, в которые серебро вводилось при синтезе. Для сокращения времени процесса образования наночастиц на поверхности было синтезировано силикатное стекло с повышенным содержанием натрия. Составы стекол представлены в Таблицах 6.1 и 6.2.

Таблица 6.1 – Состав силикатного стекла, синтезированного для формирования наночастиц серебра на поверхности

Окисел	SiO ₂ , вес.%	B ₂ O ₃ , вес.%	Al ₂ O ₃ , вес.%	Na ₂ O, вес.%	ZrO ₂ , вес.%	Sb ₂ O ₃ , вес.%
Содержание в шихте	54.5	10.5	9.2	19	6.9	0.1

Таблица 6.2 – Состав фосфатного стекла, синтезированного для формирования наночастиц серебра на поверхности

Окисел	P ₂ O ₅ , вес.%	B ₂ O ₃ , вес.%	Ag ₂ O, вес.%	Na ₂ O, вес.%	ZrO ₂ , вес.%	ZnO, вес.%	K ₂ O, вес.%	Nb ₂ O ₅ , вес.%
Содержание в шихте	45	2	10	20	1	5	5	12

6.2.1. Формирование nanoостровковых пленок на поверхности силикатного стекла

В силикатном стекле ионный обмен проводился в расплаве, содержащем 95 мол.% NaNO₃ и 5% мол.% AgNO₃ при 340°C в течение 30 мин. Эта обработка приводила к замене ~50% ионов натрия из матрицы стекла на ионы серебра [28].

Было изготовлено 2 серии образцов: термообработанные в водороде в течение 10 минут при температурах 120, 150, 200 и 250°C и термообработанные в водороде при 120°C от 2,5 до 12,5 минут с шагом 2,5 мин. Обработка образцов в атмосфере водорода приводила к формированию наночастиц серебра в объеме и на поверхности стекла с характерным окрашиванием образца в свето-желтый цвет. После обработки в водороде образцы исследовались с помощью атомно-силовой и электронной микроскопии. Пример фотографии одного из изготовленных образцов, полученной с помощью электронного микроскопа, представлен на Рисунке 6.4.

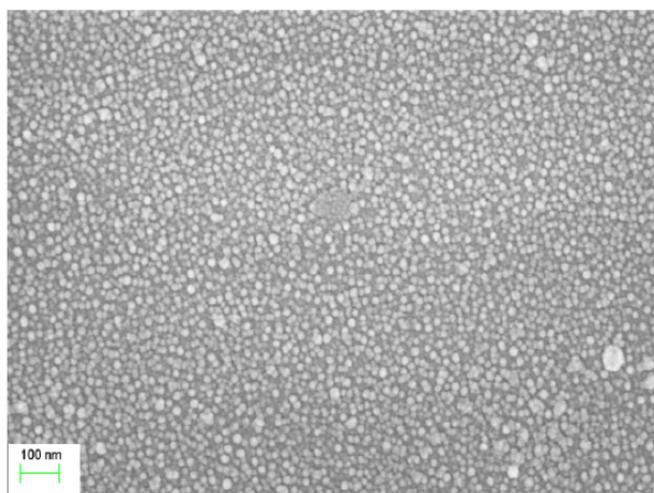


Рисунок 6.4 – СЭМ-изображение серебряной nanoостровковой пленки, сформированной при отжиге в течение 5 минут при температуре 200°C

АСМ-измерения применялись для получения информации о морфологии поверхности полученных образцов, т.е. о радиусе и высоте формирующихся наночастиц. Результаты АСМ-измерений для двух серий образцов представлены на Рисунках 6.5 и 6.6.

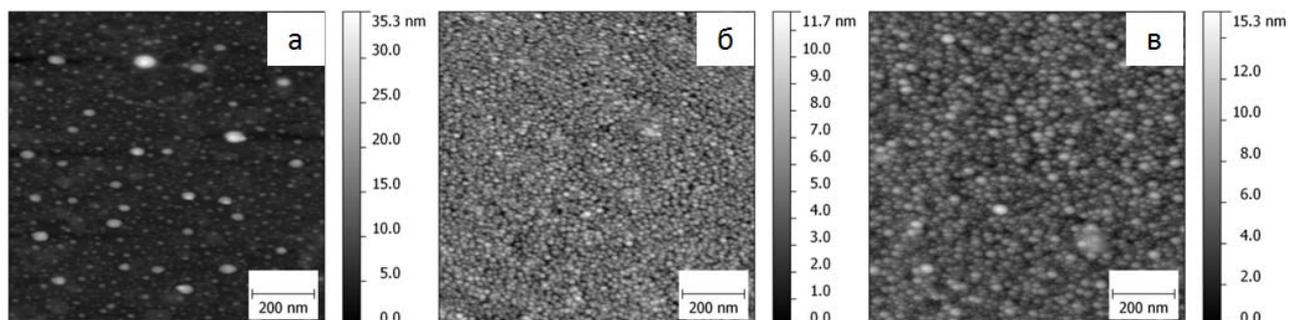


Рисунок 6.5 – Nanoостровки серебра на поверхности стекла, сформированные после 10-минутного отжига при температуре: (а) 120°C, (б) 150°C, (в) 200°C

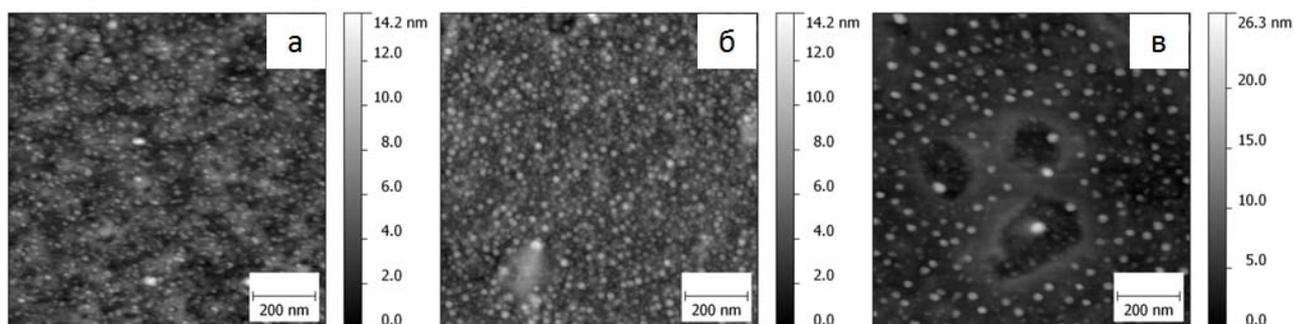


Рисунок 6.6 – Наноостровки серебра на поверхности стекла, сформированные после отжига при 120°C в течение: (а) 2.5 мин, (б) 5 мин, (в) 7.5 мин

Из рисунков видно, что с ростом температуры растет степень перколяции островков, при этом термообработка в водороде при 150°C соответствует наиболее интенсивной поверхностной нуклеации, т.е. демонстрирует наивысшую концентрацию наноостровков серебра. Повышение температуры приводит к появлению менее многочисленных крупных наноостровков. Увеличение длительности отжига в водороде при фиксированной температуре приводит к увеличению размеров наноостровков (см. Рисунок 6.6). При длительности обработки 12,5 мин. наблюдается уменьшение количества островков, что, по-видимому, связано с их коалесценцией (Рисунок 6.6с) из-за обеднения подповерхностного слоя стекла атомами серебра.

Отжиг при 120°C позволил сформировать изолированные островки полусферической формы с диаметром полусферы, зависящим от длительности отжига и достигающим 30 нм для 12,5 мин. отжига, и определить их дисперсию по размерам. Результаты представлены на Рисунке 6.7.

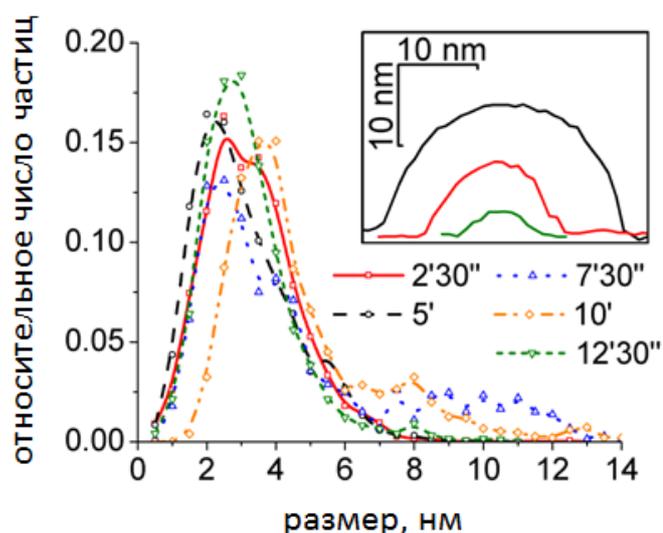


Рисунок 6.7 – Дисперсия наноостровков по размерам в образцах, термообработанных в водороде при температуре 200°C, длительность термообработки указана на графиках. Пики распределений в области больших размеров связаны с коагуляцией наноостровков. Вставка: АСМ профили наноостровков.

Результаты моделирования распределения наночастиц по размерам в соответствии с разработанной моделью (см. параграф 6.1.1) демонстрируются Рисунком 6.8. Наблюдается хорошее качественное соответствие результатов эксперимента и моделирования.

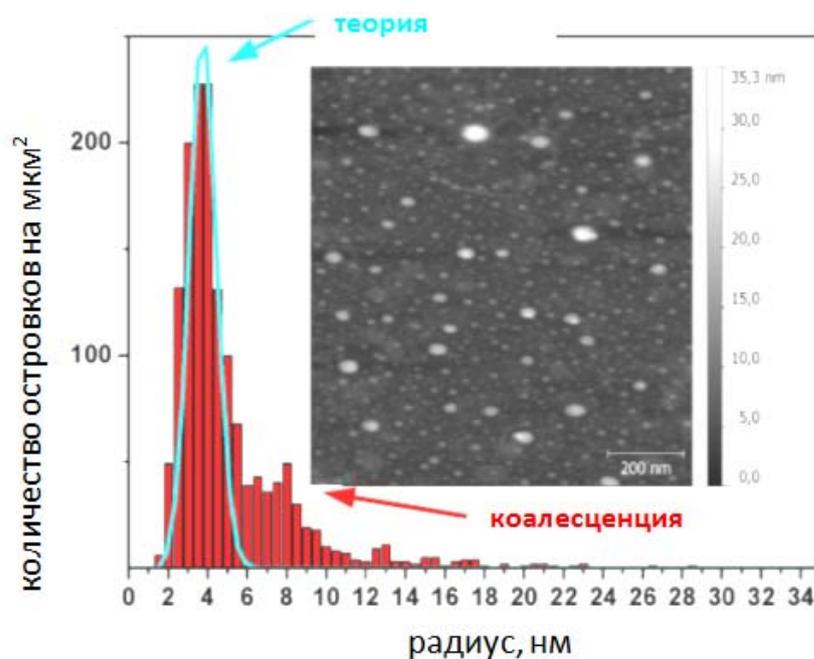


Рисунок 6.8 – модельное распределение наночастиц по размерам (голубая линия) и экспериментальная гистограмма для образца, представленного на Рисунке 6.5(а)

Спектры оптического поглощения стекол, содержащих наночастицы серебра в объеме и на поверхности, демонстрируют наличие пика поглощения в окрестности 410 нм, который соответствует резонансу поверхностных плазмонов в серебряных наночастицах. Спектроскопические исследования nanoостровковых пленок проводились следующим образом: после измерения спектров оптического поглощения образцов их поверхность очищалась, спектры оптического поглощения измерялись повторно, и вычислялся разностный спектр, представляющий собой спектр поглощения пленки nanoостровков на поверхности. Сопоставление спектров оптического поглощения образцов, термообработанных при различных условиях, позволило оценить динамику роста nanoостровков и сопоставить рост nanoостровков серебра на поверхности и рост наночастиц в объеме стекла (Рисунок 6.9). В частности, при отжиге в течение 10 мин. формирование наночастиц в объеме начинается при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$, при более

низких температурах формирование nanoостровков превалирует. Таким образом, выбирая режим термообработки можно обеспечить преимущественное формирование наночастиц в объеме или nanoостровков на поверхности стекла.

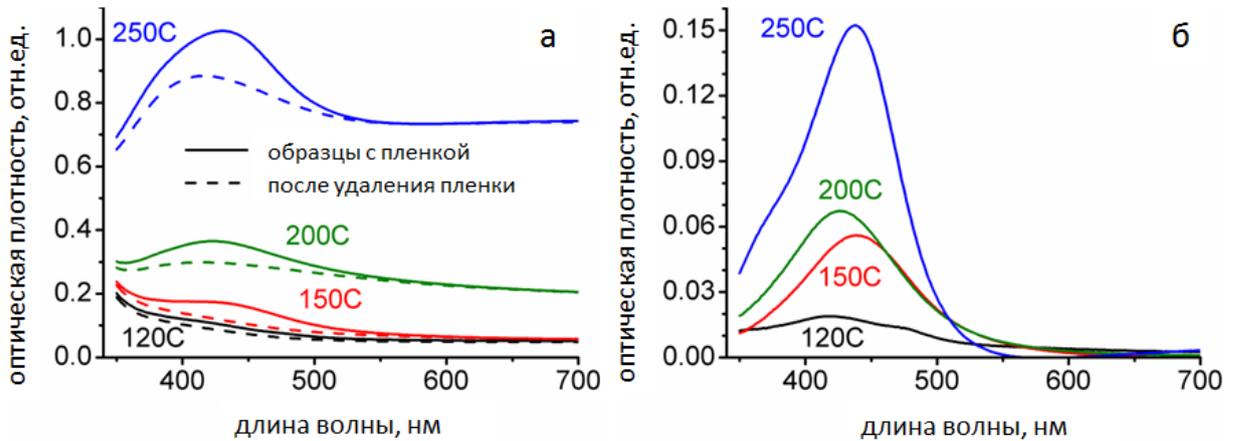


Рисунок 6.9 – Спектры оптического поглощения образцов, термообработанных в водороде в течение 10 мин. при температурах 120°C, 150°C, 200°C, and 250°C: (а) спектры, измеренные до (сплошные линии) и после удаления nanoостровков (пунктир); (б) дифференциальные спектры, соответствующие поглощению nanoостровковой пленки.

Исследования с помощью атомно-силовой микроскопии позволили определить толщину островковой пленки для различных образцов. Экспериментальные данные были сопоставлены с результатами расчетов эффективной толщины пленки по формуле (6.11). Сравнение результатов расчётов с экспериментальными данными, представленное на Рисунке 6.10, показывает их хорошее соответствие. При моделировании был использован только один подгоночный параметр – произведение коэффициента диффузии нейтрального водорода, D_{H_2} , на его растворимость в стекле, C_1 .

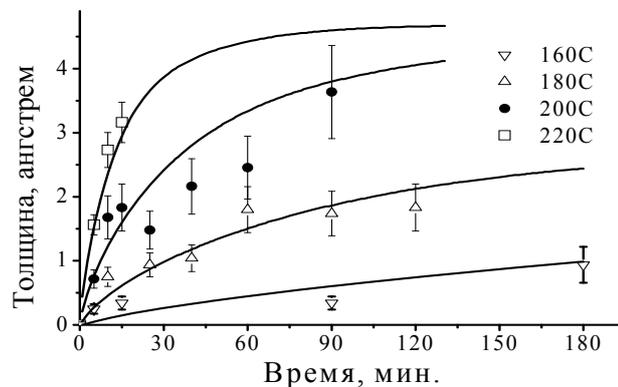


Рисунок 6.10 – Расчетная зависимость эффективной толщины островковой пленки серебра на поверхности стекла и АСМ - данные о толщине пленки

6.2.2. Формирование nanoостровковых пленок на поверхности фосфатного стекла

В случае фосфатного стекла обработка в водороде вела к преимущественному формированию наночастиц на поверхности образца, что, вероятно, связано с *большими* подвижностью и растворимостью нейтрального серебра в фосфатной матрице. На Рисунке 6.11а представлено атомно-силовое изображение поверхности образца после отжига в водороде при температуре 200°C в течение 20 минут.

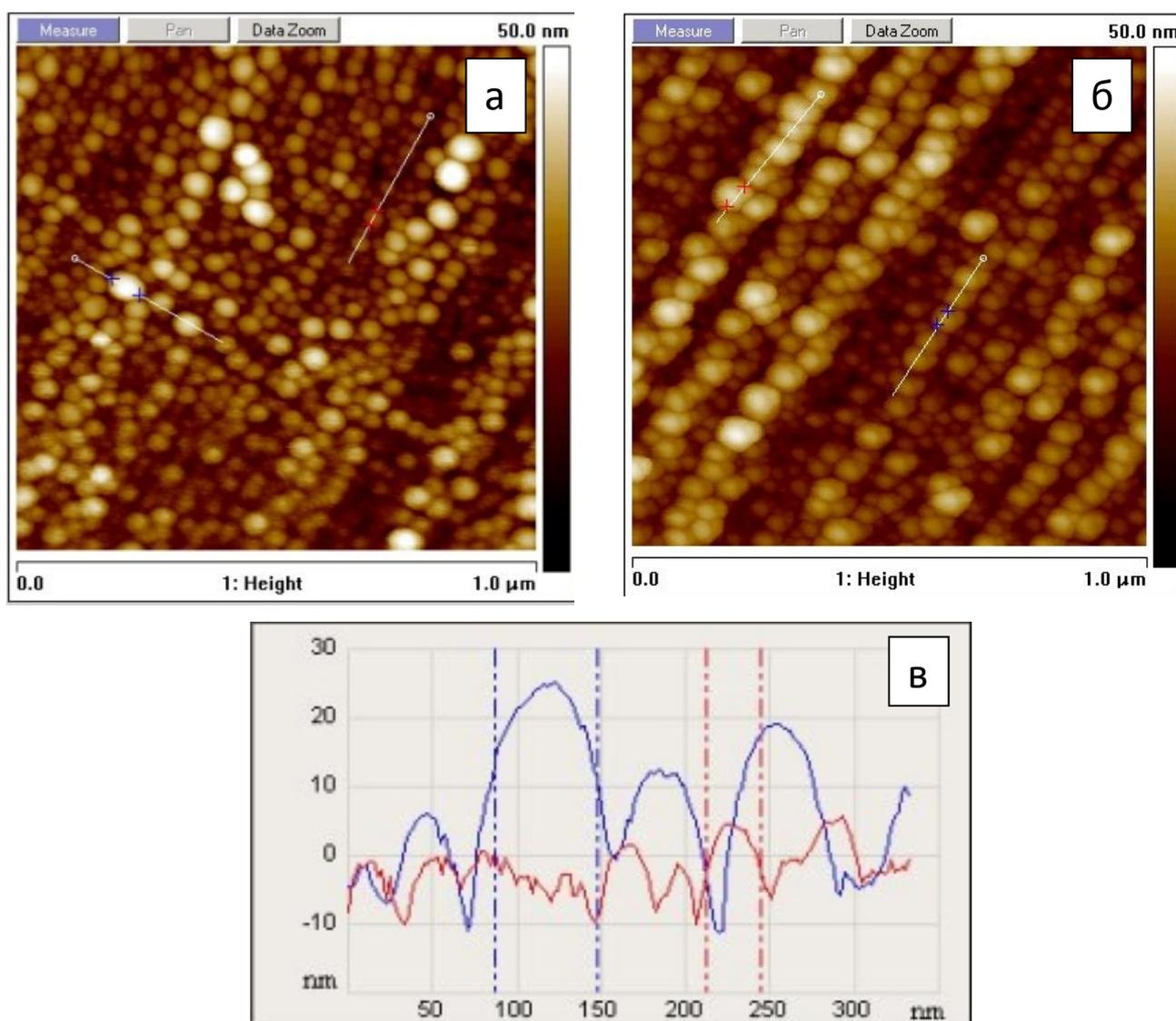


Рисунок 6.11 – Атомно-силовые изображения поверхности обработанного в водороде фосфатного стекла (а и б) и результаты сканирования поверхности (в)

Из Рисунка 6.11а видно, что в структуре существует выделенное направление, вдоль которого выстраиваются частицы. Для сравнения на Рисунке 6.11б приведено атомно-силовое изображение другого участка поверхности, где это направление более выражено. Как известно, наличие различных дефектов на поверхности подложки может

оказывать существенное влияние на процесс формирования островковой пленки [24]. В данном случае причиной выстраивания островков является наличие микроцарапин, остающихся после полировки стекла. Это обстоятельство может быть использовано для управляемого роста пленки с заданным рисунком с помощью заранее нанесенного на поверхность стекла рельефа.

Как видно из Рисунков 6.11 а,б, при использованных условиях термообработки на поверхности образца образуется плотноупакованная структура из частиц размером до 60 нм, форма частиц близка к форме сферического сегмента с углом смачивания около 90 градусов, т.е. полусферы, как видно из рельефа, представленного на Рисунке 6.11в.

Таким образом, обработка в водороде позволяет формировать на поверхности стекол массивы полусферических наночастиц, размеры которых определяются временем обработки в водороде и могут составлять десятки нанометров. Разработанная методика позволяет получать как nanoостровковые, так и сплошные пленки металла на поверхности стекол. Кроме того, расположением наночастиц можно управлять, в частности, создавая дефекты на поверхности.

6.3. Плазмонный резонанс в nanoостровковых пленках

В параграфе 6.2.1 было отмечено, что пик оптического поглощения поверхностной островковой пленки сдвинут в сторону больших длин волн относительно пика поверхностных плазмонов в сферических наночастицах (см. Рисунок 6.9). Такой длинноволновый сдвиг плазмонного резонанса наблюдался также в работе [237]. Этот сдвиг, в первую очередь, связан с полусферической формой металлических наночастиц, составляющих пленку. Несмотря на широкое использование островковых пленок в SERS, резонансные характеристики полусферических металлических частиц на диэлектрической подложке практически не исследовались. Несколько работ были посвящены теоретическому и численному анализу изолированной металлической полусферы [234], сфероиду на диэлектрической подложке [235] и наносфере со структурой ядро-оболочка, в которой один из материалов демонстрировал плазмонные свойства [238]. В диссертационной работе построена теоретическая модель и проведены численные расчеты положения резонанса поверхностных плазмонов в металлической полусфере на диэлектрической подложке. Также рассмотрен случай полусферы с диэлектрическим покрытием, соответствующий защищенным пленкам и имеющий важное практическое значение.

6.3.1. Металлическая полусфера на подложке

6.3.1.1. Аналитическая модель

Рассмотрим металлическую полусферу радиуса a , расположенную на полубесконечной подложке. Найдем поле, создаваемое этой полусферой во внешней среде. Для решения этой задачи удобнее всего пользоваться сферической системой координат, центр которой совпадает с центром основания полусферы (Рисунок 6.12). Поле вне полусферы разделим на две составляющие – постоянное внешнее поле \mathbf{E} и поле самой полусферы. Считаем, что внутри металлической частицы внешнее поле не проникает.

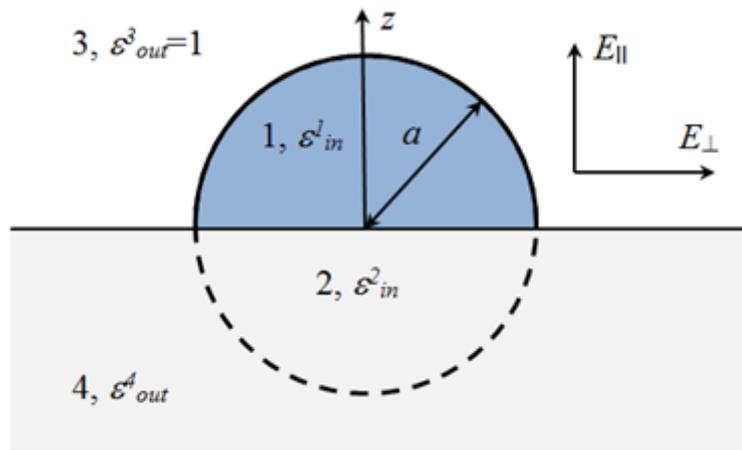


Рисунок 6.12 – Схематическое изображение полусферы на подложке

Ввиду анизотропии системы, существуют два независимых решения – для случая внешнего поля \mathbf{E} , перпендикулярного и параллельного плоскости раздела подложка-вакуум (Рисунок 6.12). Таким образом, есть две независимые компоненты поляризуемости полусферы: аксиальная $\alpha_{||}$, соответствующая направлению внешнего поля, перпендикулярному подложке и параллельному оси z (Рисунок 6.12), $\mathbf{E}||\mathbf{z}$, и поперечная α_{\perp} , когда внешнее поле параллельно подложке и перпендикулярно оси z , $\mathbf{E}\perp\mathbf{z}$. Последний случай соответствует нормальному падению света.

Если размер наночастиц много меньше длины волны, для решения задачи может быть использовано квазистатическое приближение. В этом случае потенциал, создаваемый полусферой во всем пространстве, определяется решением уравнения Лапласа

$$\Delta\varphi=0. \quad (6.12)$$

Для решения задачи применим методику, предложенную в статье [234]: выделим мысленно в подложке полусферу того же радиуса, что и металлическая полусфера (см.

Рис. 6.12). Таким образом, все пространство делится на четыре области: 1) металлическая полусфера с диэлектрической проницаемостью ε_{in}^1 ; 2) полусфера в подложке с диэлектрической проницаемостью ε_{in}^2 ; 3) верхняя среда с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_{out}^3 = 1$ (воздух); 4) подложка с диэлектрической проницаемостью ε_{out}^4 . Диэлектрическая проницаемость в областях 2 и 4 равна диэлектрической проницаемости подложки $\varepsilon_{in}^2 = \varepsilon_{out}^4$. Потенциал внутри полусфер в областях 1,2 обозначим $\varphi_{in}^{(1,2)}$, вне полусфер - $\varphi_{out}^{(3,4)}$, соответственно.

Рассмотрим случай нормального падения световой волны, когда внешнее поле перпендикулярно оси z . Тогда потенциал постоянного внешнего электрического поля в сферической системе координат может быть записан в виде [163]:

$$\varphi = -Er \sin \theta \cos \psi = -Er P_1^1(\cos \theta) \cos \psi \quad (6.13)$$

где P_1^1 – присоединенный полином Лежандра первого порядка, θ – зенитный угол, ψ – азимутальный угол, r – радиус. Потенциал внутри и вне полусферы можно представить в виде ряда полиномов Лежандра [163]:

$$\varphi_{in}^1 = \sum_0^{\infty} A_n^1 r^n P_n^1(\cos \theta) \cos \psi, \quad (6.14a)$$

$$\varphi_{in}^2 = \sum_0^{\infty} A_n^2 r^n P_n^1(\cos \theta) \cos \psi, \quad (6.14b)$$

$$\varphi_{out}^3 = \sum_0^{\infty} D_n^3 r^{-(n+1)} P_n^1(\cos \theta) \cos \psi - Er P_1^1(\cos \theta) \cos \psi, \quad (6.15a)$$

$$\varphi_{out}^4 = \sum_0^{\infty} D_n^4 r^{-(n+1)} P_n^1(\cos \theta) \cos \psi - Er P_1^1(\cos \theta) \cos \psi. \quad (6.15b)$$

Неизвестные коэффициенты A_n и D_n , входящие в (6.14) – (6.15) можно найти из условия непрерывности потенциала и вектора диэлектрического смещения на плоской границе между двумя полусферами и двумя полупространствами и полусферической границе между сферой и полупространством:

$$\theta = \frac{\pi}{2}: \begin{cases} \varphi_{in}^1 = \varphi_{in}^2, \varphi_{out}^3 = \varphi_{out}^4 \\ \varepsilon_{in}^1 \frac{\partial \varphi_{in}^1}{\partial \theta} = \varepsilon_{in}^2 \frac{\partial \varphi_{in}^2}{\partial \theta}, \varepsilon_{out}^3 \frac{\partial \varphi_{out}^3}{\partial \theta} = \varepsilon_{out}^4 \frac{\partial \varphi_{out}^4}{\partial \theta} \end{cases}, \quad (6.16)$$

$$r = a: \begin{cases} \varphi_{in}^1 = \varphi_{out}^3, \varphi_{in}^2 = \varphi_{out}^4 \\ \varepsilon_{in}^1 \frac{\partial \varphi_{in}^1}{\partial r} = \varepsilon_{out}^3 \frac{\partial \varphi_{out}^3}{\partial r}, \varepsilon_{in}^2 \frac{\partial \varphi_{in}^2}{\partial r} = \varepsilon_{out}^4 \frac{\partial \varphi_{out}^4}{\partial r} \end{cases}. \quad (6.17)$$

Используем свойство присоединенных полиномов Лежандра, а именно: $P_n^1(0) = 0$ для нечетных n , $\frac{d}{d\theta}P_n^1(0) = 0$ для четных n . Тогда коэффициенты разложения потенциала внутри и снаружи полусфер будут связаны через соотношение диэлектрических проницаемостей в зависимости от четности номера коэффициента:

$$A_n^1 \eta_n^1 = A_n^2, \text{ где } \eta_n^1 = \begin{cases} 1, & n - \text{нечетный} \\ \frac{\varepsilon_{in}^2}{\varepsilon_{in}^1}, & n - \text{четный} \end{cases} \quad (6.18a)$$

$$D_n^3 h_n^3 = D_n^4, \text{ где } h_n^3 = \begin{cases} 1, & n - \text{нечетный} \\ \frac{\varepsilon_{out}^4}{\varepsilon_{out}^3}, & n - \text{четный} \end{cases} \quad (6.18b)$$

Введем безразмерный радиус $\rho = r/a$ и обозначения $c_n = A_n^1 E a$ и $b_n = D_n^3 E a$ для потенциала внутри и снаружи полусферы, соответственно. Тогда, согласно (6.18)

$$\varphi_{in}^{\{1\}} = \sum_0^{\infty} a^n c_n \eta_n^{\{2\}} r \rho^n P_n^1(\cos \theta) \cos \psi, \quad (6.19a)$$

$$\varphi_{out}^{\{3\}} = \sum_0^{\infty} a^{-(n+1)} b_n h_n^{\{4\}} \rho^{-(n+1)} P_n^1(\cos \theta) \cos \psi - E r P_1^1(\cos \theta) \cos \psi, \quad (6.19b)$$

где $\eta_n^2 = 1$ и $h_n^4 = 1$.

Чтобы воспользоваться граничными условиями на поверхности полусферы $r=a$, домножим выражения (6.19a) и (6.19b) на $\sin \theta P_n^1(\cos \theta)$ и проинтегрируем по углу θ от $\pi/2$ до π для нижнего полупространства (области 2 и 4) и от 0 до $\pi/2$ для верхнего полупространства (области 1 и 3). При этом воспользуемся соотношением для полиномов Лежандра:

$$\int_{-1}^0 P_n^1(\xi) P_l^1(\xi) d\xi = (-1)^{n+l} \int_0^1 P_n^1(\xi) P_l^1(\xi) d\xi, \quad l = 0, 1, \dots \quad (6.20)$$

где $\xi = \cos \theta$. Введем обозначение $U_{nl}^1 = \int_0^1 P_n^1(\xi) P_l^1(\xi) d\xi$ и учтем соотношения между диэлектрическими проницаемостями ($\varepsilon_{in}^2 = \varepsilon_{out}^4$, $\varepsilon_{out}^3 = 1$). В итоге мы получим следующую систему уравнений для нахождения потенциала вне полусферы:

$$\begin{aligned} \sum_n b_n U_{nl}^1 [\eta_n^1 h_n^3 \varepsilon_{in}^1 l + (-1)^{n+l} \varepsilon_{in}^2 l + \eta_l^1 h_n^3 (n+1) + (n+1)(-1)^{n+l} \varepsilon_{in}^2] \\ = U_{1l}^1 [(-1)^{1+l} (1-l) \varepsilon_{in}^2 + \eta_l^1 - l \varepsilon_{in}^1 \eta_l^1], \end{aligned} \quad (6.21)$$

где вычисление U_{nl}^1 описано в работе [239].

Вдали от полусферы потенциал определяется дипольным членом разложения (6.19):

$$\varphi_{n=1}^3 = b_1 a^2 E a \rho^{-2} h_1^3 P_1(\cos \theta) \cos \psi = b_1 a^3 E r^{-2} \cos \theta \cos \psi. \quad (6.22)$$

Сравнивая это выражение с потенциалом точечного диполя

$$\varphi_{dip} = \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{r^3}, \quad (6.23)$$

получим

$$p_{\perp} = b_1 a^3 E = \alpha_{\perp} E. \quad (6.24)$$

Нормированная на объем полусферы V поляризуемость $\alpha_{\perp n}$:

$$\alpha_{\perp n} = \frac{\alpha_{\perp}}{V} = b_1 \frac{3}{\pi}. \quad (6.25)$$

Проведенные вычисления были сделаны для поперечного случая, $\mathbf{E} \perp \mathbf{z}$. Предлагаемый подход легко может быть обобщен для аксиального поля, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{z}$. В этом случае имеем

$$\alpha_{\parallel n} = \frac{\alpha_{\parallel}}{V} = b_1 \varepsilon_{out}^4 \frac{3}{2\pi}. \quad (6.26)$$

6.3.1.2. Результаты вычислений

И в поперечном, и в аксиальном случае поляризуемость полусферы вдали от нее определяется коэффициентом b_1 разложения (6.19). Полученная система для коэффициентов b_n решается численно для конечного числа уравнений N . Это требует использования матрицы размером $N \times N$. В работе исследована сходимость ряда в зависимости от числа уравнений и найдены спектральные зависимости потенциала и поляризуемости.

В работе [234] было показано, что в случае положительной или «достаточно отрицательной» ($\varepsilon_{in}^1 < -10\varepsilon_{out}^3$) диэлектрической проницаемости полусферы точность вычислений по описанной методике составляет порядка 10^{-5} . Однако положение плазмонного резонанса в полусфере, предположительно близкое к положению резонанса в сфере, соответствует $\varepsilon_{in}^1 = -2\varepsilon_{out}^3$. Таким образом, можно ожидать, что вблизи частоты резонанса решение будет нестабильно. Зависимость вещественной части коэффициента b_1 для серебряной полусферы на стеклянной подложке ($\varepsilon_{out}^2 = 2.25$) от количества членов разложения N представлена на Рисунке 6.13. Как и предполагалось, положение плазмонного резонанса находится вблизи области нестабильности, однако в

«поперечном» случае (Рисунок 6.13 (а)) зависимости $b_1(\lambda)$ сходятся при увеличении N . Для аксиальной компоненты область неустойчивости начинается сразу за плазмонным резонансом (при увеличении длины волны), и расчеты для этой спектральной области будут некорректными.

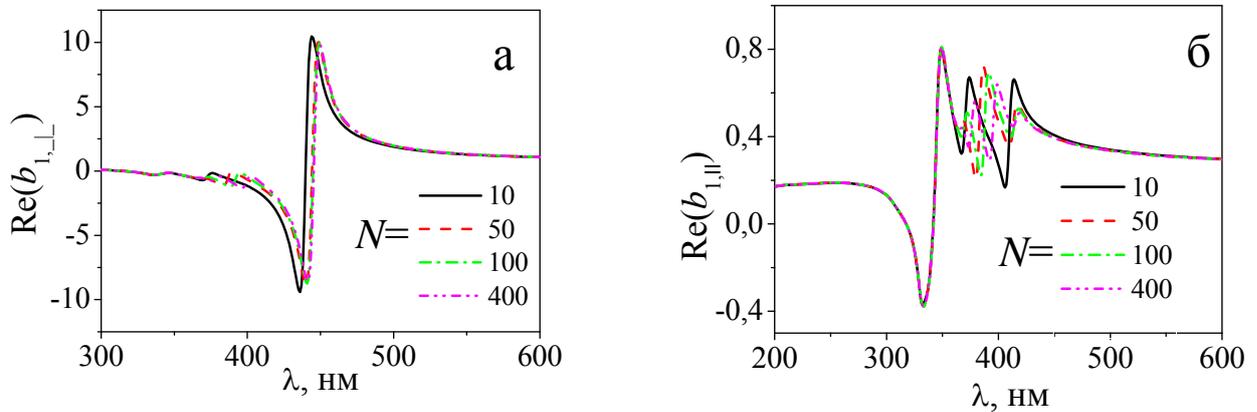


Рисунок 6.13 – Вещественная часть коэффициента b_1 для серебряной полусферы в поперечном (а) и аксиальном (б) случае

В случае золотых полусфер мнимая часть диэлектрической проницаемости металла намного больше, чем для серебряных полусфер, что приводит к лучшей сходимости ряда и увеличению точности вычислений (Рисунок 6.14).

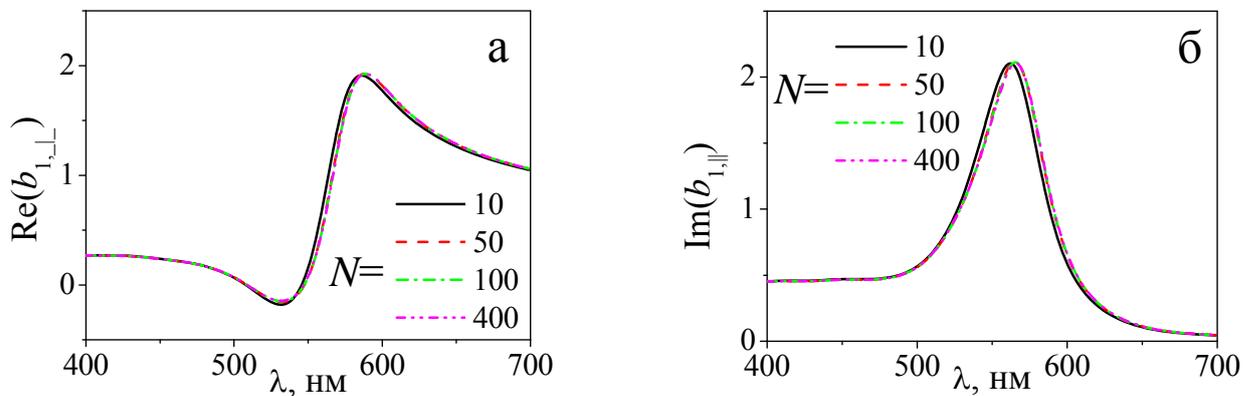


Рисунок 6.14 – Золотая полусфера на стеклянной подложке: вещественная часть коэффициента b_1 в поперечном случае (а) и мнимая часть в аксиальном случае (б)

Одним из достоинств предложенной модели является возможность использовать дипольное приближение для оценки отклика полусферы на внешнее поле на расстояниях от центра полусферы, превышающих два ее радиуса, и пренебрегать остальными членами разложения (квадрупольным и т.д.). Это демонстрируется Рисунок 6.15, на котором приведены расчетные зависимости потенциала полусферы от расстояния до ее центра

при учете всех компонент разложения и только дипольного момента. На расстояниях, превышающих $2a$, эти кривые совпадают. Вблизи поверхности полусферы вкладом высших членов разложения пренебрегать нельзя.

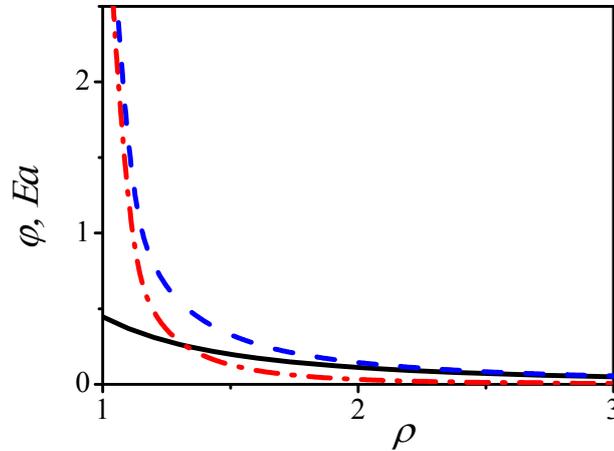


Рисунок 6.15 – Потенциал серебряной полусферы в зависимости от расстояния до ее центра. Расчетная кривая с учетом всех членов разложения (сплошная черная линия) и расчет по дипольному приближению (пунктирная синяя линия). Длина волны 401 нм.

Спектральные зависимости потенциала для всех компонент и дипольного приближения представлены на Рисунке 6.16. Расстояние от центра полусферы $2a$. Видно, что дипольный член доминирует, что позволяет пренебречь всеми остальными слагаемыми при расчете частоты резонанса.

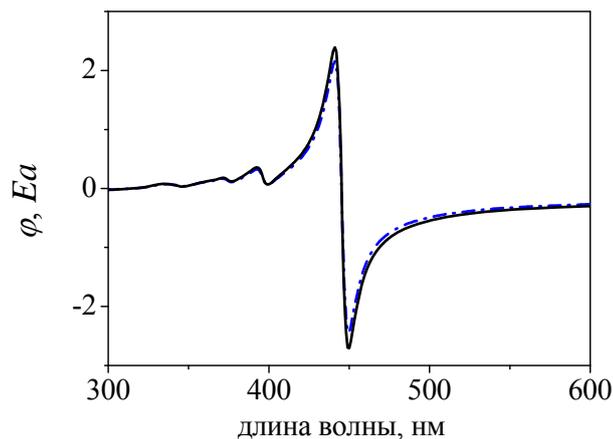


Рисунок 6.16 – Спектральная зависимость потенциала серебряной полусферы. Расчетная кривая с учетом всех членов разложения (сплошная черная линия) и расчет по дипольному приближению (пунктирная синяя линия). Расстояние от центра $2a$.

Положение плазмонного резонанса для золотых и серебряных полусфер, расположенных на подложках с различной диэлектрической проницаемостью, приведено

на Рисунке 6.17. Из рисунка видно, что эта зависимость очень близка к линейной, и положение плазмонного резонанса может быть настроено в широком спектральном диапазоне выбором соответствующей подложки. Положение резонанса для полусферы на стеклянной подложке сдвинуто в сторону **больших** длин волн относительно резонанса серебряной сферы (410 нм) и золотой сферы (530 нм) в стеклянной матрице [24]. Таким образом, проведенные расчеты подтверждают экспериментально зарегистрированный красноволновый сдвиг плазмонного резонанса в полусферических частицах [237].

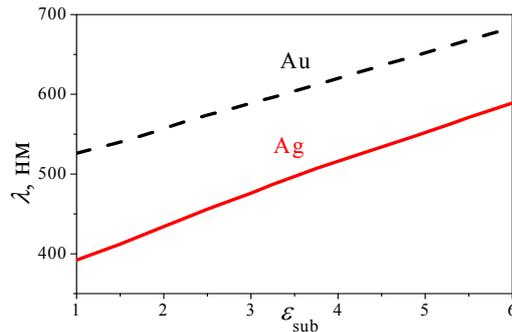


Рисунок 6.17 – Положение плазмонного резонанса металлической полусферы в зависимости от диэлектрической проницаемости подложки

Распределение потенциала вблизи металлической полусферы приведено на Рисунке 6.18. В точках $r=a$ наблюдается усиление электрического поля.

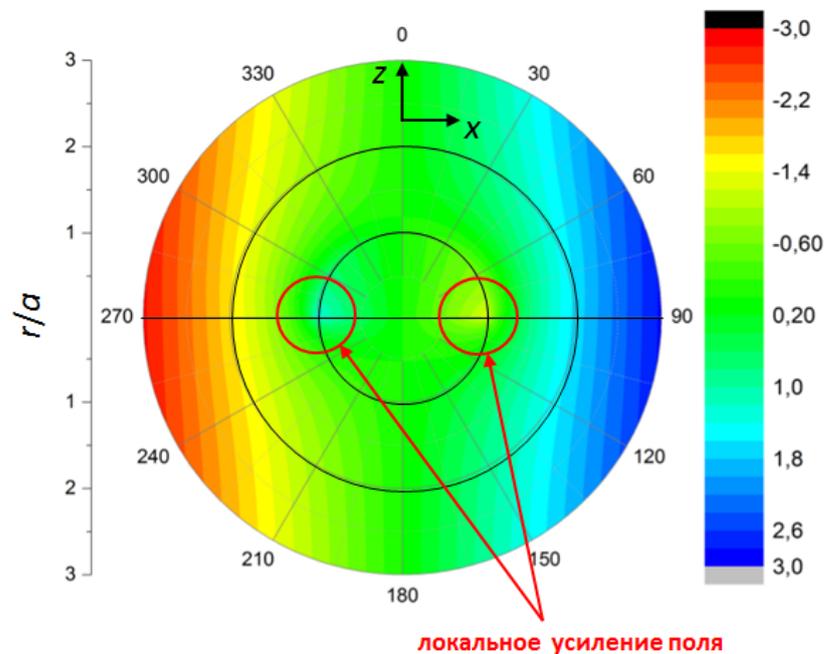


Рисунок 6.18 – Распределение потенциала для серебряной полусферы

6.3.2. Металлическая полусфера с диэлектрическим покрытием

Металлические наночастицы на поверхности могут со временем окисляться и разрушаться. Особенно к воздействию внешней атмосферы чувствительны серебряные наночастицы [240]. Для защиты их от внешней среды можно использовать покрытие пленок диэлектриком, в частности TiO_2 . Внешний слой диэлектрика смещает положение плазмонного резонанса, и его влияние необходимо учитывать при расчете спектральных характеристик поверхностных пленок. До настоящего времени расчетов положения плазмонного резонанса закрытой слоем диэлектрика металлической полусферы на подложке проведено не было, хотя задача является весьма актуальной. В диссертационной работе подход, предложенный в предыдущем параграфе, обобщен на случай покрывающего слоя и проведены соответствующие расчеты.

6.3.2.1. Аналитическая модель

При наличии дополнительного слоя пространство будет делиться на шесть областей (Рисунок 6.19), потенциал в которых в случае $\mathbf{E} \perp \mathbf{z}$ может быть представлен в виде рядов из присоединенных полиномов Лежандра

$$\varphi_{in}^1 = \sum_0^{\infty} C_n^1 r^n P_n^1(\cos \theta) \cos \psi, \quad (6.27a)$$

$$\varphi_{in}^2 = \sum_0^{\infty} C_n^2 r^n P_n^1(\cos \theta) \cos \psi, \quad (6.27b)$$

$$\varphi_{coat}^3 = \sum_0^{\infty} (D_n^3 r^n + F_n^3 r^{-(n+1)}) P_n^1(\cos \theta) \cos \psi, \quad (6.28a)$$

$$\varphi_{coat}^4 = \sum_0^{\infty} (D_n^4 r^n + F_n^4 r^{-(n+1)}) P_n^1(\cos \theta) \cos \psi, \quad (6.28b)$$

$$\varphi_{out}^5 = \sum_0^{\infty} B_n^5 r^{-(n+1)} P_n^1(\cos \theta) \cos \psi - Er P_1^1(\cos \theta) \cos \psi, \quad (6.29a)$$

$$\varphi_{out}^6 = \sum_0^{\infty} B_n^6 r^{-(n+1)} P_n^1(\cos \theta) \cos \psi - Er P_1^1(\cos \theta) \cos \psi. \quad (6.29b)$$

В выражениях (6.27)-(6.29) сохранена система обозначений, введенная в предыдущем параграфе, и введено обозначение $\varphi_{coat}^{3,4}$ для потенциала в покрывающем слое и его отображении в подложке, соответственно. В областях 3 и 4 присутствуют слагаемые, пропорциональные как r^n , так и $r^{-(n+1)}$, поскольку в этих областях нет условия на ограниченность потенциала при $r \rightarrow 0$ и $r \rightarrow \infty$.

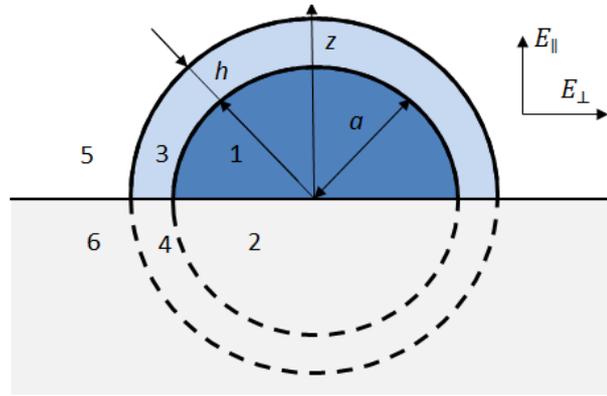


Рисунок 6.19 – Схематическое изображение полусферы, покрытой слоем диэлектрика, на подложке

Как и в предыдущем параграфе, запишем условия на границе подложки и полусферы, к которым добавятся условия на границе слоя:

$$\theta = \frac{\pi}{2}: \begin{cases} \varphi_{in}^1 = \varphi_{in}^2, \varphi_{coat}^3 = \varphi_{coat}^4, \varphi_{out}^5 = \varphi_{out}^6 \\ \varepsilon_{in} \frac{\partial \varphi_{in}^1}{\partial \theta} = \varepsilon_{sub} \frac{\partial \varphi_{in}^2}{\partial \theta}, \varepsilon_{coat} \frac{\partial \varphi_{coat}^3}{\partial \theta} = \varepsilon_{sub} \frac{\partial \varphi_{coat}^4}{\partial \theta}, \varepsilon_{out} \frac{\partial \varphi_{out}^5}{\partial \theta} = \varepsilon_{sub} \frac{\partial \varphi_{out}^6}{\partial \theta} \end{cases}, \quad (6.30)$$

$$r = a: \begin{cases} \varphi_{in}^1 = \varphi_{coat}^3, \varphi_{in}^2 = \varphi_{coat}^4 \\ \varepsilon_{in} \frac{\partial \varphi_{in}^1}{\partial r} = \varepsilon_{coat} \frac{\partial \varphi_{coat}^3}{\partial r}, \varepsilon_{sub} \frac{\partial \varphi_{in}^2}{\partial r} = \varepsilon_{sub} \frac{\partial \varphi_{coat}^4}{\partial r} \end{cases}, \quad (6.31)$$

$$r = a + h: \begin{cases} \varphi_{out}^5 = \varphi_{coat}^3, \varphi_{out}^6 = \varphi_{coat}^4 \\ \varepsilon_{out} \frac{\partial \varphi_{out}^5}{\partial r} = \varepsilon_{coat} \frac{\partial \varphi_{coat}^3}{\partial r}, \varepsilon_{sub} \frac{\partial \varphi_{out}^6}{\partial r} = \varepsilon_{sub} \frac{\partial \varphi_{coat}^4}{\partial r} \end{cases}. \quad (6.32)$$

В уравнениях (6.30)-(6.32) уже учтено, что $\varepsilon_{in}^1 = \varepsilon_{in}$, $\varepsilon_{coat}^3 = \varepsilon_{coat}$, $\varepsilon_{out}^5 = \varepsilon_{out}$, $\varepsilon_{in}^2 = \varepsilon_{coat}^4 = \varepsilon_{out}^6 = \varepsilon_{sub}$. Воспользовавшись свойствами полиномов Лежандра, запишем соотношения между коэффициентами

$$C_n^1 \eta_n^1 = C_n^2, \text{ где } \eta_n^1 = \begin{cases} 1, & n - \text{четное} \\ \varepsilon_{sub}/\varepsilon_{in}, & n - \text{нечетное} \end{cases} \quad (6.33)$$

$$B_n^5 h_n^5 = B_n^6, \text{ где } h_n^5 = \begin{cases} 1, & n - \text{четное} \\ \varepsilon_{sub}/\varepsilon_{out}, & n - \text{нечетное} \end{cases} \quad (6.34)$$

$$D_n^3 \xi_n^3 = D_n^3 \text{ и } F_n^3 \xi_n^3 = F_n^3, \text{ где } \xi_n^3 = \begin{cases} 1, & n - \text{четное} \\ \varepsilon_{sub}/\varepsilon_{coat}, & n - \text{нечетное} \end{cases} \quad (6.35)$$

Вводя безразмерный радиус $\rho = r/a$ и обозначения $C_n = c_n E a^{n+2}$, $F_n = f_n E a^{n+2}$, $B_n = b_n E a^{-n+1}$, $D_n = d_n E a^{-n+1}$, получим

$$\varphi_{in}^{\{2\}} = Ea \sum_0^{\infty} c_n \eta_n^{\{1\}} r^n P_n^1(\cos \theta) \cos \psi, \quad (6.36)$$

$$\varphi_{coat}^{\{4\}} = Ea \sum_0^{\infty} (d_n \rho^n + f_n \rho^{-(n+1)}) \xi_n^{\{3\}} P_n^1(\cos \theta), \quad (6.37)$$

$$\varphi_{out}^{\{5\}} = Ea \sum_0^{\infty} b_n r^{-(n+1)} h_n^{\{6\}} P_n^1(\cos \theta) \cos \psi - Ea \rho P_1^1(\cos \theta) \cos \psi. \quad (6.38)$$

Коэффициенты h_n^6 , η_n^2 и ξ_n^4 равны 1 и используются для симметризации записи.

Подставляя выражения (6.36)-(6.38) в граничные условия, домножая на $\sin \theta P_n^1(\cos \theta)$ и интегрируя по углу θ от $\pi/2$ до π для нижнего полупространства и от 0 до $\pi/2$ для верхнего полупространства, получим систему уравнений для нахождения неизвестных коэффициентов c_n, b_n, f_n, d_n :

$$\begin{pmatrix} C_1 & D_1 & F_1 & B_1 \\ C_2 & D_2 & F_2 & B_2 \\ C_3 & D_3 & F_3 & B_3 \\ C_4 & D_4 & F_4 & B_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c \\ d \\ f \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \\ R_4 \end{pmatrix}. \quad (6.39)$$

Как и ранее, воспользуемся соотношением для полиномов Лежандра, полученным в [234]: $\int_{-1}^0 P_n^1(\xi) P_l^1(\xi) d\xi = (-1)^{n+l} \int_0^1 P_n^1(\xi) P_l^1(\xi) d\xi$, $\xi = \cos \theta$, и обозначением $U_{nl}^1 = \int_0^1 P_n^1(\xi) P_l^1(\xi) d\xi$. Система из $4(N+1)$ уравнений (6.39) решается численно. Коэффициенты системы (6.39) запишутся следующим образом

$$\begin{cases} R_1^l = 0, \\ R_2^l = 0, \\ R_3^l = -U_{1l}^1(1 - (-1)^l), \\ R_4^l = -U_{1l}^1(\varepsilon_{out} - \varepsilon_{sub}(-1)^l), \end{cases} \quad (6.40a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l}
C_1^{ln} = (\eta_n^1 + (-1)^{n+l})U_{nl}^1, \\
D_1^{ln} = -(\xi_n^3 + (-1)^{n+l})U_{nl}^1, \\
F_1^{ln} = -(\xi_n^3 + (-1)^{n+l})U_{nl}^1, \\
B_1^{ln} = 0, \\
C_2^{ln} = n(\varepsilon_{in}\eta_n^1 + \varepsilon_{sub}(-1)^{n+l})U_{nl}^1, \\
D_2^{ln} = -n(\varepsilon_{coat}\xi_n^3 + \varepsilon_{sub}(-1)^{n+l})U_{nl}^1, \\
F_2^{ln} = (n+1)(\varepsilon_{coat}\xi_n^3 + \varepsilon_{sub}(-1)^{n+l})U_{nl}^1, \\
B_2^{ln} = 0, \\
C_3^{ln} = 0, \\
D_3^{ln} = \left(1 + \frac{h}{a}\right)^{n-1} (\xi_n^3 + (-1)^{n+l})U_{nl}^1, \\
F_3^{ln} = \left(1 + \frac{h}{a}\right)^{-n-2} (\xi_n^3 + (-1)^{n+l})U_{nl}^1, \\
B_3^{ln} = -\left(1 + \frac{h}{a}\right)^{-n-2} (h_n^5 + (-1)^{n+l})U_{nl}^1, \\
C_4^{ln} = 0, \\
D_4^{ln} = n\left(1 + \frac{h}{a}\right)^{n-1} (\varepsilon_{coat}\xi_n^3 + \varepsilon_{sub}(-1)^{n+l})U_{nl}^1, \\
F_4^{ln} = -(n+1)\left(1 + \frac{h}{a}\right)^{-n-2} (\varepsilon_{coat}\xi_n^3 + \varepsilon_{sub}(-1)^{n+l})U_{nl}^1, \\
B_4^{ln} = (n+1)\left(1 + \frac{h}{a}\right)^{-n-2} (\varepsilon_{out}h_n^5 + \varepsilon_{sub}(-1)^{n+l})U_{nl}^1.
\end{array} \right. \quad (6.406)$$

Нормированная на объем поляризуемость полусферы в дипольном приближении будет определяться коэффициентом b_1 :

$$\alpha_{\perp n} = b_1 \frac{3}{\pi} \frac{1}{\left(1 + h/a\right)^3} \quad (6.41)$$

6.3.2.2. Результаты вычислений

Как и в случае не покрытой полусферы, при решении системы (6.39) возникает вопрос о сходимости решения. Очевидно, что самыми проблемными точками будут точки $r=a$ и $r=a+h$. В настоящей работе исследовалась устойчивость системы, для чего были проведены вычисления потенциала в этих точках для различных значений N . Результаты расчетов представлены на Рисунке 6.20. Видно, что при увеличении числа уравнений решение стабилизируется. При $N \geq 500$ потенциал практически не меняется. Однако, увеличение N может также приводить к росту числа обусловленности и погрешности вычислений.

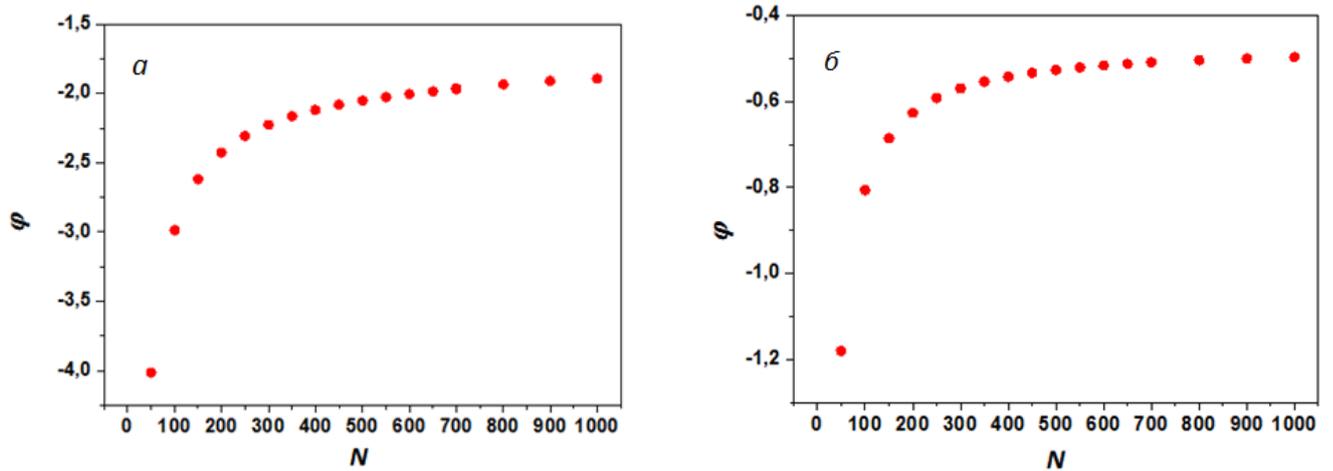


Рисунок 6.20 – Потенциал, рассчитанный в точке $r=a$ (а) и $r=a+h$ (б), в зависимости от числа уравнений

По формулам (6.36)-(6.38) был рассчитан потенциал полусферы в плоскости $u=0$ (вертикальное сечение, см. Рисунок 6.21). Расчет проводился для серебряной полусферы с покрытием TiO_2 на подложке из силикатного стекла ($\epsilon_{sub} = 2.25$). Данные о диэлектрической проницаемости серебра, как и ранее, были взяты из работы [162], диэлектрическая проницаемость покрытия рассчитывалась по модели Лоренца [241]. Число уравнений выбиралось $N=200$.

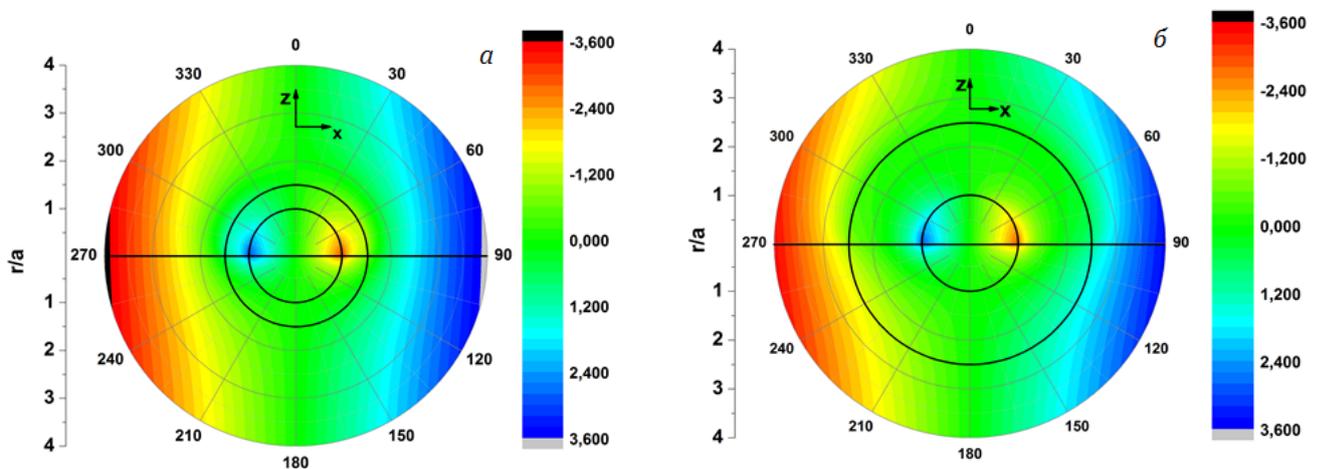


Рисунок 6.21 – Распределение потенциала для серебряной полусферы с покрытием TiO_2 . Толщина покрытия $h=0.5a$ (а) и $h=1.5a$ (б)

Компоненты электрического поля E_x и E_z были рассчитаны как градиент потенциала, их распределения приведены на Рисунках 6.22 и 6.23. Видно, что области многократного усиления поля – «горячие точки», находятся на границе полусфера – подложка. При увеличении толщины покрытия поле, создаваемое полусферой, все меньше выходит за его пределы. Таким образом, можно ожидать, что при достижении некоторой толщины

покрывающего слоя, потенциал, создаваемый наночастицей во внешнем пространстве, меняться не будет.

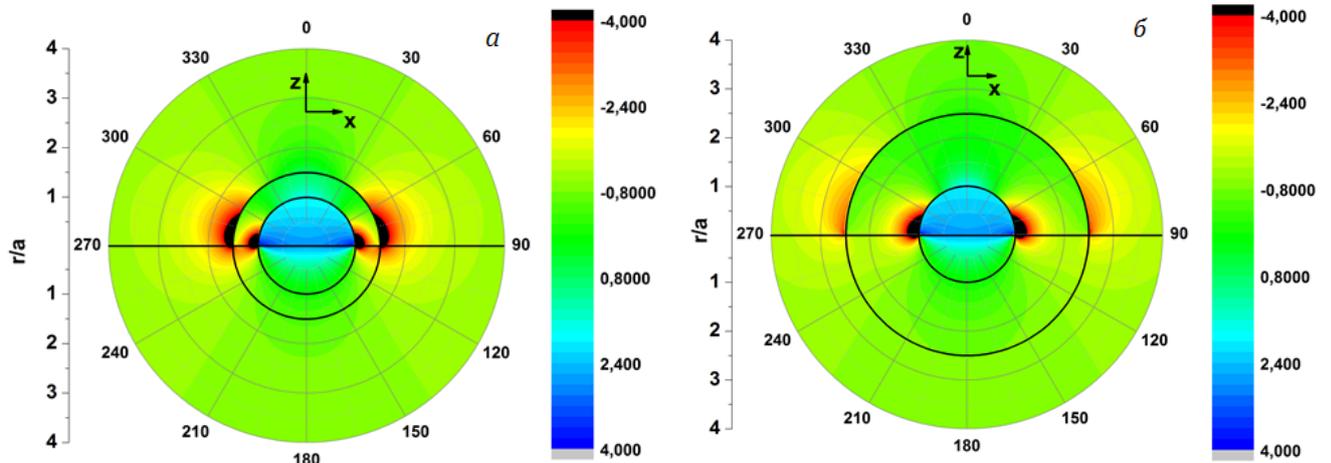


Рисунок 6.22 – Распределение x -компоненты электрического поля для серебряной полусферы с покрытием TiO_2 . Толщина покрытия $h=0.5a$ (а) и $h=1.5a$ (б)

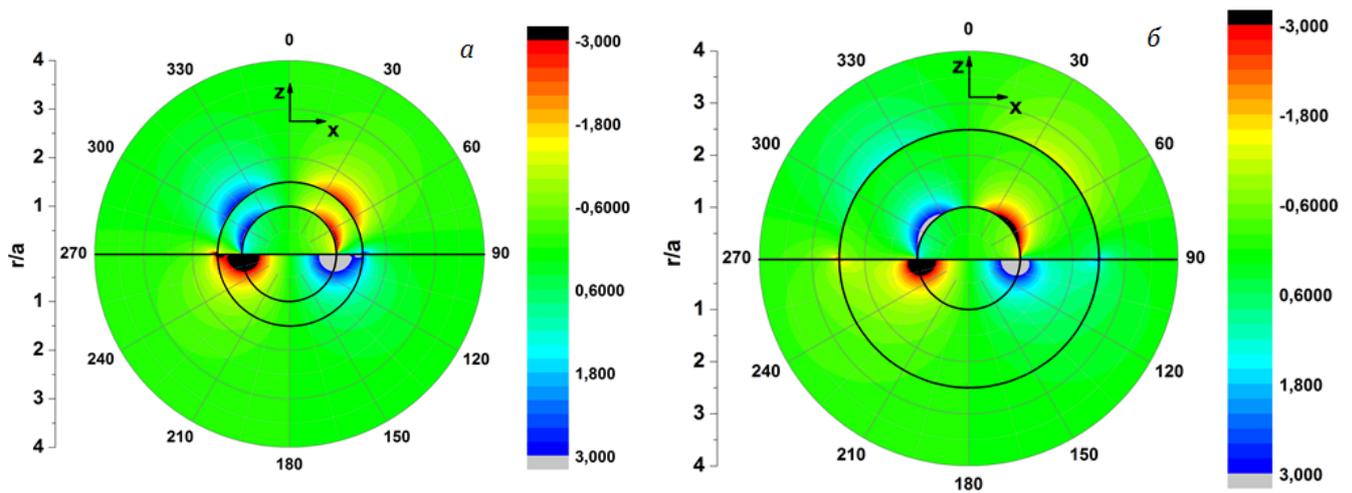


Рисунок 6.23 – Распределение z -компоненты электрического поля для серебряной полусферы с покрытием TiO_2 . Толщина покрытия $h=0.5a$ (а) и $h=1.5a$ (б)

Поперечная компонента поляризуемости серебряной полусферы представлена на Рисунке 6.24 для различной толщины диэлектрического покрытия. Видно, что положение резонанса существенно сдвигается в длинноволновую область при увеличении толщины покрывающего слоя. Кроме того, как и ожидалось, с ростом h амплитуда резонанса уменьшается.

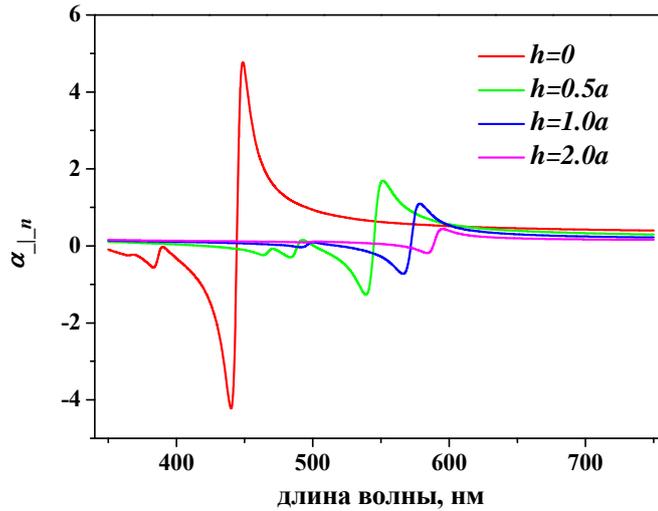


Рисунок 6.24 – Спектральная зависимость поляризуемости серебряной полусферы на стеклянной подложке. Толщина покрытия TiO_2 указана на графике

Зависимость положения плазмонного резонанса от величины h иллюстрируется Рисунком 6.25. Видно, что эта зависимость насыщается при толщине покрытия порядка $h=2a$. При дальнейшем увеличении h поле полусферы не выходит за покрывающий слой, соответственно, не происходит и дальнейшего изменения частоты поверхностного плазмонного резонанса. Также из рисунка видно, что увеличение диэлектрической проницаемости покрытия сдвигает резонанс в длинноволновую область.

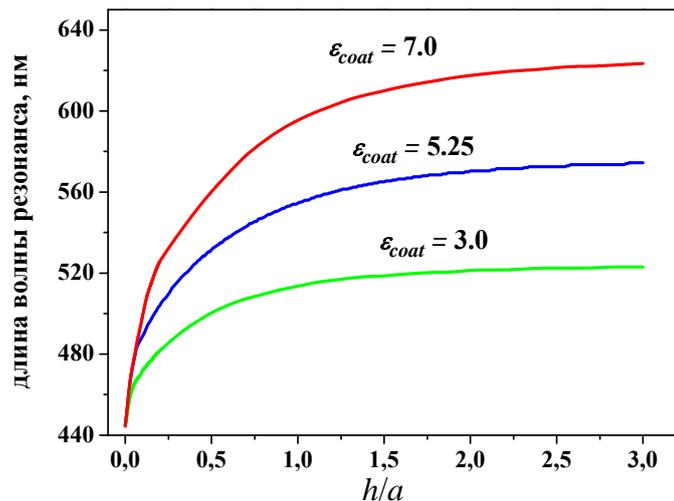


Рисунок 6.25 – Спектральное положение резонанса серебряной полусферы в зависимости от толщины и диэлектрической проницаемости покрытия.

Подложка – силикатное стекло.

На положение резонанса влияет не только толщина и диэлектрическая проницаемость покрытия, но, как и в случае полусфер без покрытия, и диэлектрическая проницаемость подложки. Эта зависимость иллюстрируется Рисунком 6.26.

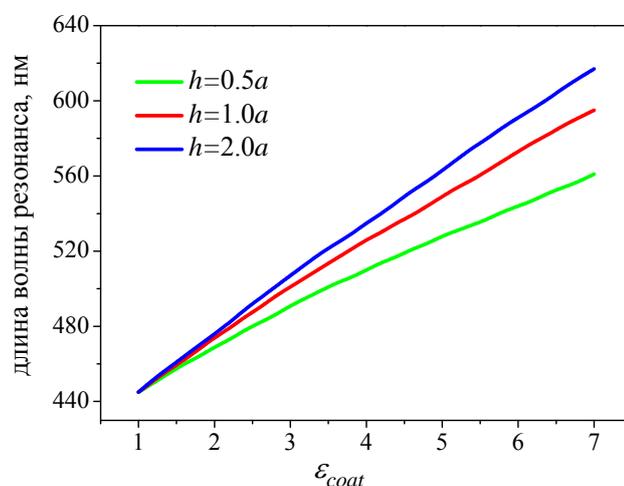


Рисунок 6.26 – Положение резонанса серебряной полусферы в зависимости от диэлектрической проницаемости покрытия. Подложка – силикатное стекло

В рамках работы результаты численных расчетов были сравнены с экспериментальными данными. На Рисунке 6.27 представлены спектры оптического поглощения серебряных островковых пленок, выращенных по методике обратной диффузии из ионообменного стекла (см. параграф 6.2) и покрытых слоем TiO_2 различной толщины. Спектры поглощения демонстрируют сдвиг пика в длинноволновую область при увеличении толщины слоя диоксида титана, что полностью совпадает с расчетами.

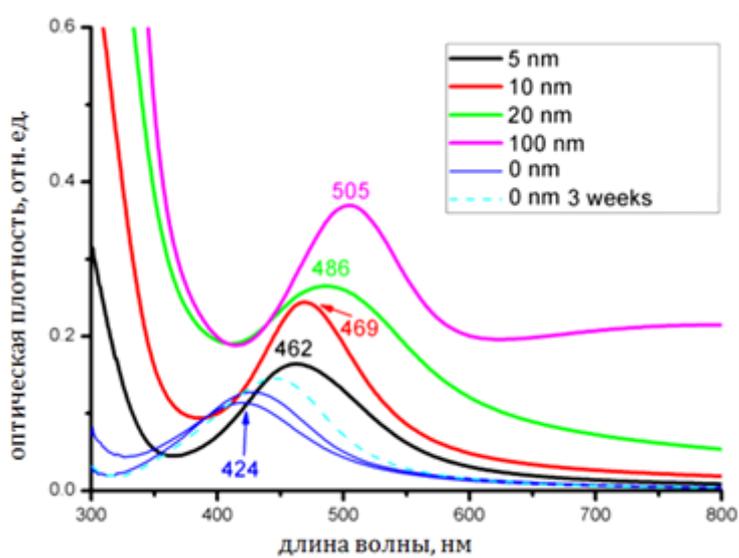


Рисунок 6.27 – Экспериментальные спектры оптического поглощения серебряных наноструктур, покрытых слоем TiO_2 . Толщина покрытия указана на рисунке. Также на рисунке отмечены длины волн, соответствующие плазмонному резонансу.

Экспериментальные зависимости положения плазмонного пика сформированных поверхностных островковых пленок серебра от толщины покрытия представлены на Рисунке 6.28. Как и расчетные кривые (Рисунок 6.25), эти зависимости имеют насыщение при увеличении толщины покрывающего слоя диэлектрика.

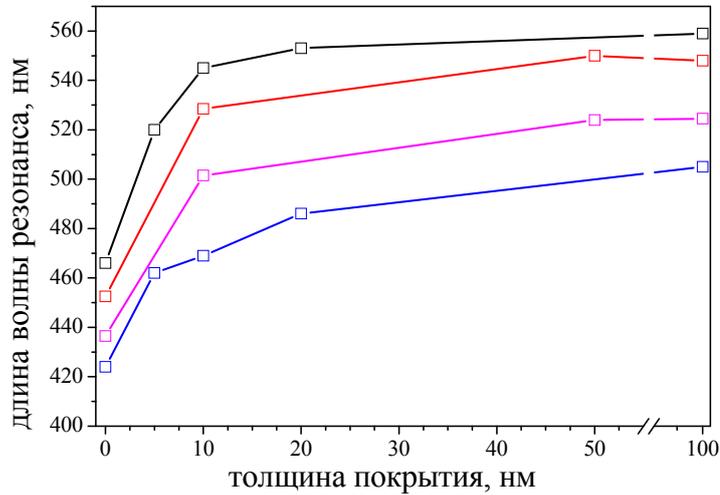


Рисунок 6.28 – Экспериментальные зависимости положения плазмонного резонанса серебряной поверхностной островковой пленки от толщины покрытия TiO_2

Меняя параметры, входящие в расчет положения резонанса, а именно, радиус полусферы и диэлектрическую проницаемость покрытия, можно добиться количественного совпадения расчетных кривых с экспериментом. Это демонстрируется Рисунком 6.29, на котором расчетная зависимость, построенная для полусферы радиусом 10 нм и покрытия с диэлектрической постоянной 4.7, полностью совпадает с данными эксперимента.

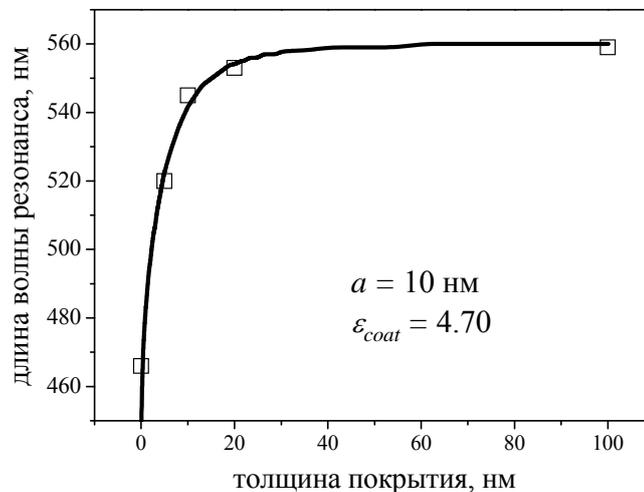


Рисунок 6.29 – Расчетная (сплошная линия) и экспериментальная (точки) зависимости положения плазмонного резонанса от толщины покрытия

6.4. Применение nanoостровковых пленок в рамановской спектроскопии

Металлические островковые пленки представляют большой интерес в качестве подложек для поверхностно-усиленного рамановского рассеяния (SERS), которое, в свою очередь, является весьма чувствительной методикой регистрации различных химических соединений и биомолекул [242 - 245]. Характеристики поверхностных островковых пленок, существенные для устройств SERS, определяются морфологией пленки, которая может изменяться в зависимости от условий синтеза и последующей обработки. В рамках настоящей работы исследовалось применение в качестве подложек для SERS поверхностных островковых пленок серебра, формирующихся при отжиге серебрясодержащего фосфатного стекла в водороде за счет обратной диффузии серебра из матрицы стекла на его поверхность. Состав стекла и процесс формирования пленок подробно описаны в параграфе 6.2.

Прежде всего, необходимо отметить, что nanoостровковая пленка серебра, изготовленная по предложенной методике, может быть легко удалена с подложки (например, ватным тампоном) и восстановлена последующим отжигом в водороде. Таким образом, одна и та же подложка может многократно использоваться в эксперименте. На Рисунке 6.30 приведены спектры оптического поглощения образца после нескольких циклов удаления и восстановления пленки.

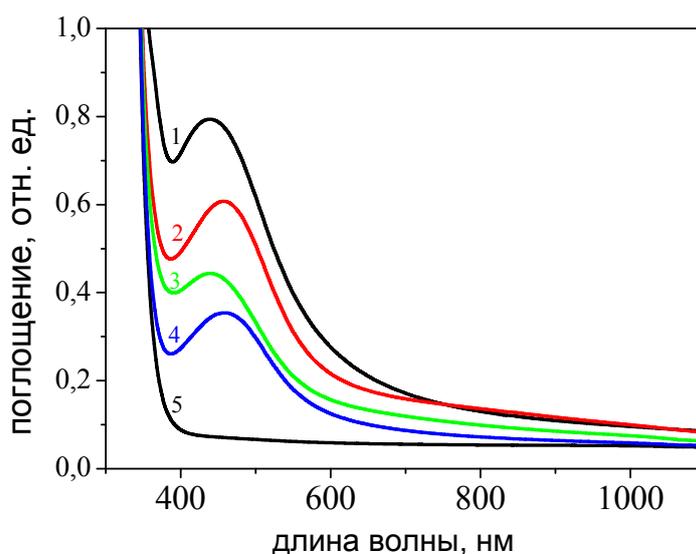


Рисунок 6.30 – Спектры оптического поглощения образцов с поверхностной пленкой сразу после формирования пленки, (1); после 4 и 9 циклов удаления и восстановления, (2) и (3); после финального удаления пленки, (4); после первого удаления пленки, (5).

На графиках наблюдаются пики поглощения в области 450 нм, соответствующие плазмонному резонансу в серебряной полусфере (см. параграф 6.3). Амплитуда плазмонного пика падает с каждым последующим циклом удаления и восстановления. Наибольшая амплитуда наблюдается для первого цикла (кривая 1 на Рисунке 6.30). После первого удаления пленки пик исчезает (кривая 5), что говорит о преимущественном формировании наночастиц на поверхности, а не в объеме образца. Спектры поглощения 2 и 3 соответствуют четырем и девяти циклам удаления и восстановления пленки, соответственно. Видно, что даже после девяти циклов плазмонный пик сохраняется, т.е. наночастицы продолжают формироваться при термообработке подложки в водороде. Однако, после финального (после девяти циклов) удаления пленки, амплитуда пика уменьшается, но не исчезает (кривая 4), что свидетельствует о формировании наночастиц серебра также и в объеме образца.

Предложенная методика позволяет формировать пленки с различной морфологией, меняя температуру и длительность отжига, а также количество циклов удаления-восстановления. Метод не требует дополнительного источника металла и позволяет многократно использовать одну и ту же подложку в измерениях.

Чтобы продемонстрировать возможность использования сформированных островковых пленок в качестве подложек для SERS, были сняты спектры оптического поглощения и рамановского рассеяния от помещенного на пленку красителя родамина 6Ж (R6G) в концентрации 10^{-7} моль. Капля водного раствора красителя наносилась на подложку и высушивалась. Вычисленная с учетом концентрации, объема капли и размера пятна красителя на подложке поверхностная концентрация R6G на подложке составила $6 \cdot 10^{12}$ см⁻², что соответствовало ~ 0.06 монослоя.

На Рисунке 6.31 представлены спектры поглощения образца до (кривая 1) и после нанесения родамина в концентрации 10^{-7} моль (кривая 2) и 10^{-3} моль (кривая 3). В случае концентрации родамина 10^{-7} моль пик поглощения, соответствующий родамину 6Ж, не наблюдается, что, видимо, связано с его малым количеством. При этом положение плазмонного резонанса в серебряных наночастицах сдвинуто в длинноволновую область, что может быть связано с образованием химических комплексов.

При концентрации родамина 10^{-3} моль пик, соответствующий родамину 6Ж, доминирует в спектре, при этом плазмонный пик в наночастицах гораздо меньше сдвинут в длинноволновую область. Величина сдвига положения и амплитуды плазмонного резонанса в металлических пленках, покрытых родамином 6Ж, от состава и толщины покрытия подробно исследовались в работе Zhao et al. [246].

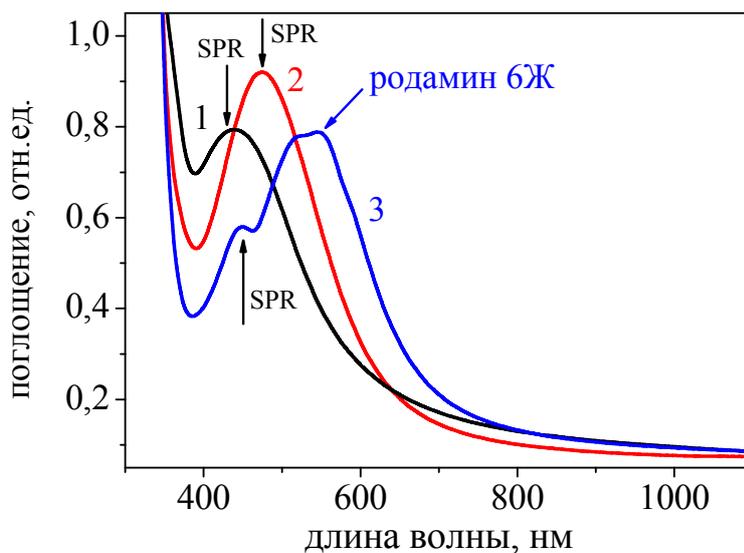


Рисунок 6.31 – Спектры оптического поглощения образцов до (кривая 1) и после нанесения родамина 6Ж в концентрации 10^{-7} моль (кривая 2) и 10^{-3} моль (кривая 3)

Для исследования характеристик сформированной пленки в исследованиях SERS, в работе проводилось картирование рамановского сигнала от пленки родамина 6Ж в концентрации 10^{-7} моль с пространственным шагом 10 микрон. На Рисунке 6.32 приведено распределение интенсивности линии 1651 см^{-1} рамановского рассеяния для различных точек образца размером $60 \times 70\text{ мкм}^2$.

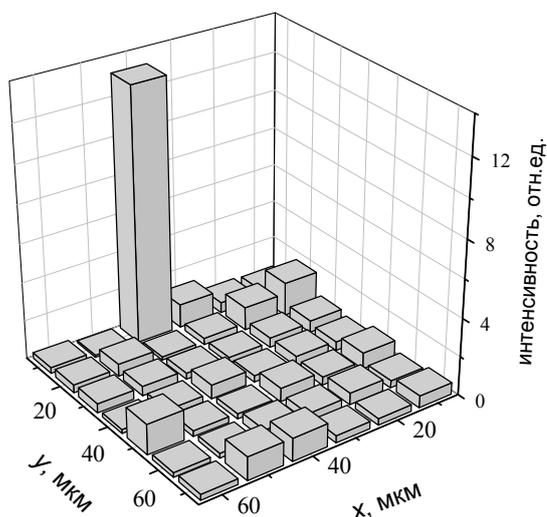


Рисунок 6.32 – Карта сигнала 1651 см^{-1} родамина 6Ж в концентрации 10^{-7} моль. Площадь сканирования $60 \times 70\text{ мкм}^2$, шаг 10 мкм

Сигнал остается постоянным практически на всей поверхности образца, за исключением одной точки, в которой интенсивность сигнала превышает среднюю в 15

раз. Это может быть вызвано наличием в металлической пленке «горячей точки», т.е. места скопления нескольких близко расположенных наночастиц. В этом случае усиление электромагнитного поля многократно превышает усиление поля одной наночастицей. Однако, в рассматриваемой ситуации нельзя однозначно сделать такой вывод, поскольку шаг картирования (10 микрон) намного превышает размер наночастиц. Возможно, такое локальное усиление амплитуды сигнала рамановского рассеяния вызвано просто дефектом поверхности.

На Рисунке 6.33 представлены спектры рамановского рассеяния нанесенного на металлическую островковую пленку родамина в концентрации 10^{-7} моль. Кривые 1, 2 и 3 демонстрируют рамановские спектры, снятые в области, где интенсивность линии 1651 см^{-1} была ниже, выше и аномально выше средней (см. Рисунок 6.32). Очевидно, что даже в области, где отсутствует аномальное усиление сигнала, соотношение сигнал/шум достаточно для того, чтобы зарегистрировать наличие родамина 6Ж в концентрации 10^{-7} моль.

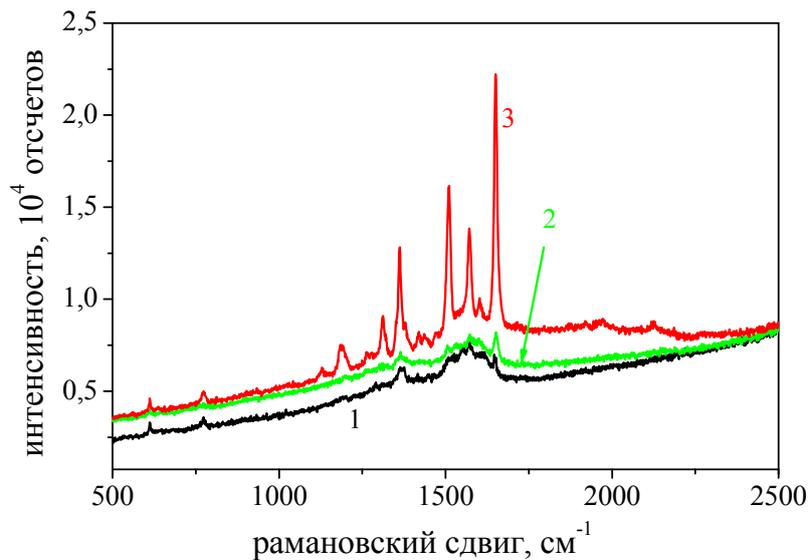


Рисунок 6.33 – Рамановский спектр родамина 6Ж в концентрации 10^{-7} моль

6.5. Выводы к Главе 6

В результате выполненных исследований разработана новая методика формирования nanoостровковых пленок серебра на поверхности стекол на основе обратной диффузии металла из подложки наружу. Показано что формирующиеся наночастицы имеют полусферическую форму. Впервые построена модель, описывающая рост nanoостровков металла при таком процессе. Показано, что увеличение коэффициента диффузии водорода приводит к уменьшению толщины формирующейся

наноостровковой пленки, а коэффициент диффузии нейтрального серебра практически не влияет на эффективную толщину пленки на начальном этапе роста наноостровков. В то же время начальная концентрация ионов серебра в стекле влияет как на концентрацию наночастиц в объеме, так и на конечную эффективную толщину наноостровковой пленки. Также в работе получено, что при высоких коэффициентах диффузии водорода образование поверхностной пленки может быть полностью подавлено.

В экспериментах по исследованию наноостровковых пленок сформированных на поверхности подложек из силикатного и фосфатного стекол при обратной диффузии серебра обнаружено, что термообработка ионообменного силикатного стекла в водороде при 150°C позволяет получить наивысшую концентрацию наноостровков серебра, а повышение температуры приводит к появлению менее многочисленных крупных наноостровков; увеличение длительности отжига в водороде при фиксированной температуре приводит к увеличению размеров наноостровков. Продемонстрировано удовлетворительное совпадение результатов моделирования и экспериментальных данных. Установлена связь между оптическими характеристиками наноостровковых пленок и режимами их формирования.

Впервые построена электродинамическая модель полусферического островка на поверхности подложки, включая островок, покрытый защитным диэлектрическим слоем. Выполненные расчеты позволили определить характер распределения электрического поля падающей световой волны в окрестности наночастицы и положение пика плазмонного резонанса в зависимости от толщины и показателя преломления покрывающего слоя и от показателя преломления подложки. Сравнение результатов расчетов с измеренными положением плазмонного резонанса в серебряных наноостровковых пленках, покрытых слоями двуокиси титана различной толщины, продемонстрировало хорошее совпадение, что подтверждает правомерность модели.

Продемонстрировано, что металлические островковые пленки серебра, сформированные методом обратной диффузии серебра из стеклянной матрицы, могут быть использованы для регистрации родамина 6Ж в поверхностной концентрации $6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (0.06 монослоя) в экспериментах SERS, что говорит об их применимости в высокочувствительных датчиках на основе усиленного поверхностью рамановского рассеяния. Также показано, что подложки на основе таких пленок могут использоваться в экспериментах по измерениям SERS многократно.

ГЛАВА 7

ОПТИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ СМНК И ПОЛЯРИЗОВАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ СТЕКОЛ

В большинстве случаев для создания тех или иных структур для фотоники необходима локальная модификация оптических материалов, в том числе рассматриваемых в настоящей работе стекол, стеклометаллических нанокомпозитов и островковых пленок. Эта модификация, т.е. формирование структур, традиционно проводится на стадии ионного обмена в стекле (обмен через литографически нанесенную маску [2]). Эта методика в течение последних десятилетий используется для изготовления планарных и полосковых оптических волноводов [2, 247] и структур на их основе [248 - 250], дифракционных решеток [88], микролинз [251] и градианов [252]. Однако при ионном обмене латеральные диффузионные потоки «размывают» структуру [253], существенно снижая пространственное разрешение, и делают крайне неэффективным формирование структур субмикронного масштаба. Точность переноса структуры маски в ионообменное стекло может быть повышена за счет доминирования дрейфовой составляющей переноса ионов над диффузионной при использовании электростимулированной диффузии [254], характерные значения ответственных за дрейф электрических напряжений, приложенных к стеклянным пластинкам с характерной толщиной 1 мм, в которые проникают внедряемые при электростимулированном ионном обмене ионы, составляют при этом десятки и сотни вольт [255]. При повышении напряжения и, соответственно, управляющего дрейфом электрического поля следует ожидать дальнейшего улучшения локализации формируемых структур и элементов. Перспективным подходом к формированию сверхвысоких электрических полей в стеклах является их поляризация при которой, в соответствии с моделью Von Hippel [256], практически все напряжение оказывается приложенным к тонкому приповерхностному слою стекла. В случае многокомпонентных стекол напряженность электрического поля в приповерхностной области может составлять доли вольта на нанометр [257]. Такие поля оказываются достаточными для модификации структуры той области стекла, к которой приложено электрическое поле, за счет ухода из нее подвижных положительных ионов, преимущественно натрия [257, 258], и немостиковых атомов кислорода, которые отдают свой отрицательный заряд

электронам и образуют молекулярный кислород [259]. Как правило, модифицируется прианодная область стекла. При наличии в стекле или на его поверхности металлических наночастиц высокое электрическое поле приводит к ионной эмиссии с их поверхности и последующему растворению [260]. Существенно, что при поляризации в стекле формируется объемный электрический заряд, оказывающийся достаточным для снятия центральной симметрии стекла, что проявляется в генерации второй гармоник падающего на поляризованную область светового излучения [261] и в появлении линейной (Поккельсовской) электрооптической чувствительности поляризованных стекол [262]. Таким образом, высокие электрические поля, контролирующие изменение состава и структуры стекла, оказываются перспективными для его структурирования. Существенно, что при этом изменяется показатель преломления поляризованной области [263] и, за счет релаксации объема, формируется повторяющий геометрию анодного электрода рельеф на его поверхности [264]. В настоящей работе представлены две методики структурирования: поляризация ионообменных стекол [26] и электро-полевого просветления СМНК [20, 27]. Первая из них представляет интерес для формирования двумерного распределения показателя преломления в ионообменном стекле и одномерных и двумерных структур на основе островковых пленок. Вторая методика использует поляризацию уже сформированного СМНК с помощью профилированного анодного электрода и также позволяет получить высокое, по сравнению с достижимым ионообменными методами, пространственное разрешение.

В случае поляризации ионообменного стекла с помощью профилированного анодного электрода ионы, введенные в него при обмене, под выступами электрода уходят вглубь подложки, формируя при этом требуемое распределение показателя преломления. Этот процесс приводит к формированию фазовых дифракционных решеток в стекле, подобных тем, которые подробно рассматривались в Главе 1. Кроме того, при отжиге таких структур в водороде оказывается возможным подобрать такой режим термообработки, при котором ушедшие вглубь ионы не восстанавливаются. Соответственно, на поверхности этого участка стекла не происходит формирования nanoостровков металла за счет диффузии нейтрального металла на поверхность, как описано в Главе 6. В отличие от литографических методов такой подход не требует проведения литографии по сформированным и крайне чувствительным к внешним воздействиям островковым пленкам, но в то же время позволяет осуществлять тиражирование структур из nanoостровковых пленок при многократном применении одного и того же анодного электрода.

Электро-полевое просветление СМНК также использует поляризацию материала с помощью профилированного анодного электрода. Это позволяет локально растворить металлические наночастицы [32, 260] в областях под выступами электрода, т.е. сформировать структуру с профилем оптического пропускания, воспроизводящим профиль поверхности электрода.

В настоящей главе после краткого описания использованных методик приводятся результаты моделирования процесса формирования оптических волноводов при поляризации ионообменных стекол по разработанной методике, и продемонстрировано применение этой методики для формирования одномерных и двумерных структур из островковых пленок. Также здесь представлены результаты, относящиеся к формированию субмикронных дифракционных решеток из СМНК с помощью электрополевого просветления.

7.1. Новые методики формирования оптических структур: поляризация ионообменных стекол и просветление СМНК

7.1.1. Поляризация ионообменных стекол

При подаче напряжения на ионный проводник происходит смещение положительных подвижных ионов стекла от анода в направлении катода. Если приток носителей заряда от анода отсутствует, в материале формируется область объемного заряда, компенсирующего электрическое поле. Поскольку при уходе подвижных катионов существенно падает проводимость обедненной ими области, электрическое поле в стекле перераспределяется, в результате этого формируются сверхвысокие локальные поля, способные изменить структуру материала и снять его изотропию. В результате в субанодной области обработанных таким образом стекол, которые обычно называют поляризованными, наблюдаются такие не свойственные изотропным материалам эффекты, как электрооптический эффект Погкельса и генерация второй оптической гармоники [265, 266]. Ответственность за них несут как структурные изменения (ориентация силикатных тетраэдров матрицы стекла), так и «замороженное» в приповерхностной области стекла электрическое поле, которое «снимает» симметрию.

Поляризация ионообменного стекла позволяет локально менять его электрофизические и оптические характеристики и, при использовании в качестве электрода многоцветного штампа, «впечатывать» субмикронные структуры в подповерхностную область стекла (также и нанокомпозита). Этот процесс схож с

процессом литографии, и в дальнейшем мы будем называть его электро-полевой литографией.

Качество формируемой при электро-полевой литографии структуры зависит от большого числа различных факторов, в том числе от концентрации и подвижности носителей заряда и диэлектрической проницаемости подложки. Помимо этого, характер протекания процесса зависит от того, проводится он при «открытом электроде» (свободный доступ водяных паров, разлагающихся в прианодной области и являющихся источником водорода) или в вакууме. В случае «открытого электрода» под действием поля в образец из-под анодного электрода начинают диффундировать образующиеся в прианодной области положительно заряженные ионы гидрония H_3O^+ , изменяющие распределение пространственного заряда [257].

В случае электрополевой обработки, проводимой в вакууме или в инертной атмосфере (например, в аргоне), протекающие в прианодной области стекла процессы носят более сложный характер, включая, в частности, дрейф содержащегося в стекле кислорода.

Управляя величинами прикладываемого к электроду напряжения, временем процесса и геометрией штампа, можно добиться максимально четкой печати и минимизировать размытие, возникающее вследствие краевых эффектов, тангенциальных составляющих поля и латеральной диффузии. Такое размытие является основной причиной, по которой эффективные дифракционные решетки не могут быть сформированы в процессе ионного обмена в стекле (см. Главу 1).

Оценки характерных толщин модифицированных электрическим полем областей, выполненные по модели Von Hippel [256], предполагающей только дрейф положительных носителей заряда от анода вглубь подложки (в направлении катода), показали, что в случае многокомпонентных стекол эти толщины должны лежать на уровне 15-20 нм, в то время как измеренные значения лежат в области единиц микрон [257]. Поскольку при анализе состава субанодных областей поляризованных стекол было обнаружено высокое содержание отсутствовавшего до поляризации водорода, в настоящее время общепринятой является точка зрения о том, что в процессе поляризации стекол в субанодную область стекла инжектируются положительные ионы гидрония H_3O^+ , источником которых являются атмосферные водяные пары [267]. Существенно, что подвижность ионов гидрония в стекле примерно на три порядка ниже подвижности щелочных ионов [268], которые являются основными носителями заряда в стеклах. За счет этого толщина модифицированной подповерхностной области стекла определяется

глубиной проникновения ионов гидрония. При подаче на стекло электрического напряжения с помощью профилированного электрода ионы гидрония инжектируются только в поляризуемые области под электродом. В результате положительные ионы, в частности, введенные в стекло с помощью ионного обмена ионы серебра, в этих областях стекла «заглубляются» - см. Рисунок 7.1.

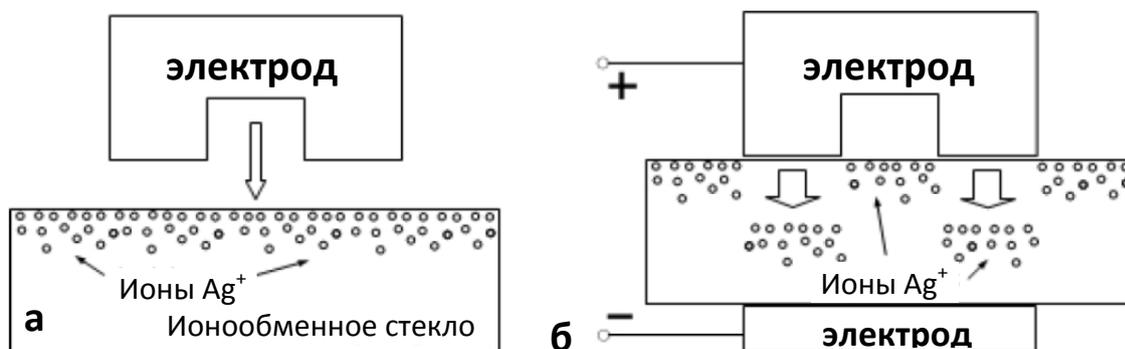


Рисунок 7.1 – Схема поляризации стекла с использованием профилированного анодного электрода

Поскольку, как обсуждалось в Главе 1, замена ионов натрия в стекле на ионы серебра увеличивает показатель преломления, области вблизи поверхности, обогащенные серебром, на Рисунке 7.1б имеют показатель преломления более высокий, чем их окружение. Замена ионов натрия на ионы гидрония приводит уменьшению показателя преломления на величину порядка 0,05-0,09 [263]. Результирующий перепад показателя преломления в случае ионов серебра, в соответствии с данными Главы 1, должен составлять $\sim 0,12 - 0.16$. В зависимости от геометрии электрода и глубины диффузии ионов гидрония, электро-полевая литография может быть использована для изготовления оптических структур различного типа, в том числе фазовых дифракционных решеток. Также поляризация некоторых промышленных силикатных стекол, содержащих малоподвижные ионы кальция, приводит к формированию обогащенной кальцием области с повышенным показателем преломления, способной поддерживать каналирование светового излучения, т.е. являющейся оптическим волноводом [269].

Существенно, что электрополевая обработка нанокомпозитов, как и ионообменных стекол сопровождается формированием рельефа на поверхности обрабатываемого образца, поляризованные области стекла и просветленные участки СМНК как бы проседают, что иллюстрируется Рисунком 7.2. Как показали измерения с помощью атомно-силовой микроскопии, высота формирующегося на поверхности нанокомпозита

рельефа в зависимости от режима обработки в электрическом поле может составлять до нескольких десятков нанометров.

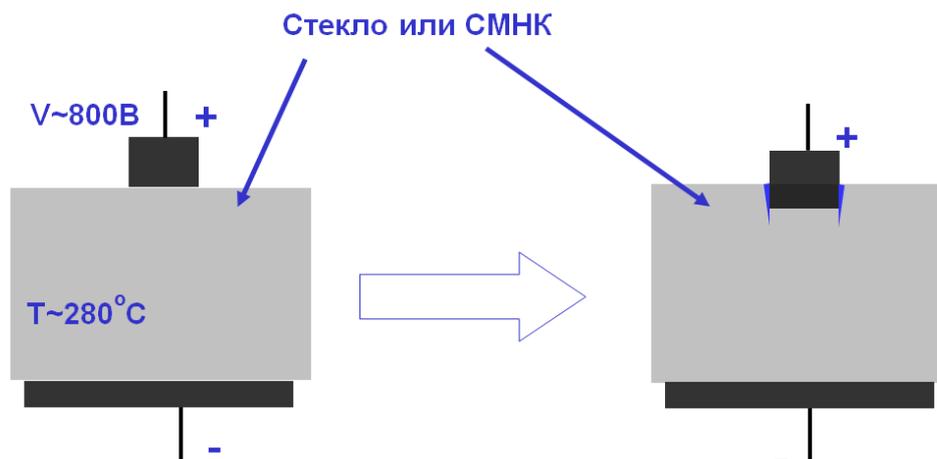


Рисунок 7.2 – Схема, иллюстрирующая формирование рельефа на поверхности ионообменных стекол и СМНК при поляризации (стекло) и электрополевым просветлении (СМНК)

Как показал выполненный в рамках работы анализ [32], причиной формирования рельефа является релаксация материала после ухода ионов металлов из субанодной области и присоединение водорода (гидрония) к немостиковым связям кремния в стекле. Согласно выполненным оценкам полная замена ионов серебра в стекле в области, толщина которой равна одному микрону, на ионы водорода и последующая полная релаксация возникающего дефекта объема может привести к перепаду высоты ~ 40 нм. Следует отметить, что при поляризации стекол могут также возникать дефекты поверхности [270], ухудшающие оптическое качество формируемых структур.

При термообработке поляризованной по описанной выше методике структуры в водороде латеральная диффузия серебра оказывается слабой в силу малой подвижности ионов гидрония, то есть «расплывание» структуры оказывается минимальным. Основной причиной ограничения пространственного разрешения в этом случае будет не латеральная диффузия, а латеральный дрейф, связанный с наличием тангенциальных составляющих электрического поля вблизи поверхности стекла. Если время обработки в водороде выбрано достаточно малым, таким образом, чтобы водород не успел дойти до заглубленных ионов серебра, то восстанавливаться будут только ионы, находящиеся в приповерхностных неполяризованных областях стекла. В соответствии с данными Главы 6 при этом можно выбрать «мягкий» режим отжига, при котором образование nanoостровков на поверхности превалирует над формированием наночастиц в объеме

стекла. В результате наноструктуры будут формироваться только на тех участках поверхности стекла, где не было поляризации – см. Рисунок 7.3.

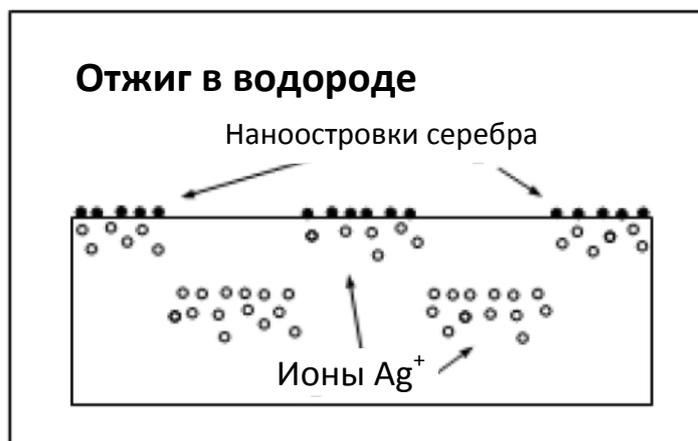


Рисунок 7.3 – Схема формирования структур из пленки наноструктур

Таким образом, при обработке поляризованного ионообменного стекла существует возможность получения одномерных и двумерных структур из наноструктур на его поверхности. При этом вид структур задается на стадии поляризации ионообменного стекла. Существенно, что при этой методике формирование наноструктур является последним этапом. В принципе, структуры из наноструктур могли бы быть изготовлены с помощью одного из литографических методов, однако при этом операции с фото- или электронным резистом, по крайней мере, его нанесение и удаление, должны проводиться при уже сформированной наноструктурной пленке металла, что крайне нежелательно ввиду ее высокой чувствительности к внешним механическим и химическим воздействиям и, как правило, достаточно слабой адгезии к подложке. Оценивая пространственное разрешение этого метода, можно предположить, что оно не хуже, чем при формировании поверхностного рельефа, поскольку в последнем случае приповерхностный слой должен прорабатываться электрическим полем на большую глубину. Поэтому можно предполагать, что достижимое пространственное разрешение во всяком случае не хуже 150 нм – пространственного разрешения приведенного в [271] для структур на основе стекло-металлического нанокompозита, формируемых при его электро-полевым просветлении.

7.1.2. Электро-полевое просветление СМНК

При электрополевым просветлении композита положительный электрод прикладывается к стеклу с уже сформированными наночастицами металла (см. Главу 2). При этом происходят те же процессы, что и при поляризации стекла, т.е. смещение

положительных ионов – носителей заряда от анодной поверхности образца по направлению к катоду. Однако в этом случае существенно отличаются начальные условия процесса. Это связано с тем, что при формировании наночастиц металла используется водород, который занимает места ионов восстанавливаемого металла, связанных с немостиковыми атомами кислорода в стекле (см. Главу 2). Отсюда следует, что ионы водорода (гидрония) уже присутствуют в материале к моменту подачи электрического напряжения. Поскольку проводимость гидрированной области стекла существенно ниже, чем проводимость исходного стекла [267], высокое электрическое поле формируется в слое нанокompозита сразу после подачи напряжения [26]. Согласно нашим оценкам и оценкам других исследователей [272], величина этого электрического поля может составлять доли вольта на нанометр. Такие напряженности оказываются достаточными для осуществления последовательной эмиссии ионов и электронов из металлической наночастицы, приводящей в конце концов к ее растворению, сопровождающемуся протеканием электрического тока через образец. В результате этого исчезает оптическое поглощение в области резонанса поверхностных плазмонов в наночастицах металла, и оптическая плотность стекла в спектральной области плазмонного резонанса падает, т.е. стекло просветляется. При этом эмитированные из наночастиц положительные ионы начинают свое движение в направлении катода, а электроны, как показали учитывающие зонную структуру стекла расчеты [20], туннелируют в зону проводимости материала. Поскольку работы выхода для электронов и ионов не совпадают, в процессе растворения наночастица заряжается до тех пор, пока потенциальные барьеры для эмиссии не окажутся совпадающими. Существенно, что эмиссия также ограничивается полем пространственного заряда положительных ионов, находящихся вблизи металлической частицы после эмиссии и дрейфующих к катоду под действием электрического поля. При электрополевым просветлении нанокompозита измеряемыми величинами являются оптическая плотность и электрический ток и, следовательно, перенесенный электрический заряд. Исходя из перенесенного заряда может быть оценена доля растворенных металлических наночастиц и, соответственно, изменение оптической плотности. Расчеты, выполненные в соответствии с [20], показали, что предложенная модель обеспечивает удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными - см. Рисунок 7.4.

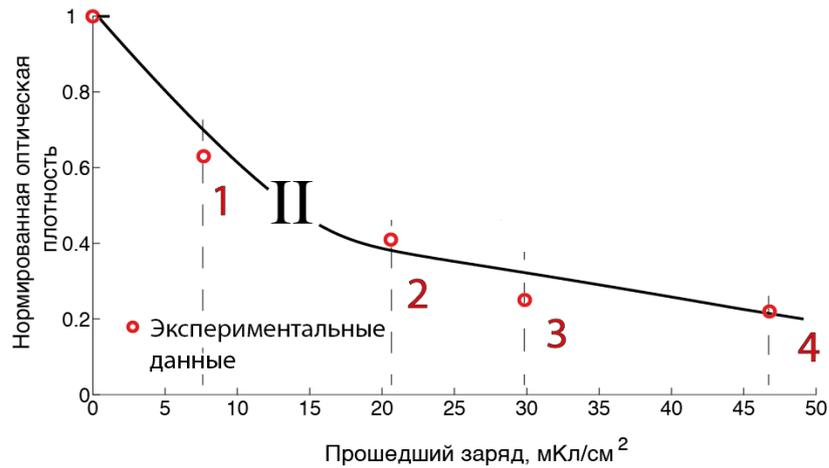


Рисунок 7.4 – Нормированная на максимальную оптическую плотность образца нанокомпозита в зависимости от прошедшего через него электрического заряда (точки), II - расчетная кривая, построенная в соответствии с моделью [20]

Аналогично поляризации стекла, электрополевым просветлением нанокомпозита может быть осуществлено с помощью профилированного электрода. В этом случае пространственное распределение участков нанокомпозита, в которых происходит растворение наночастиц, повторяет профиль электрода, т.е. распределение его «выпуклых» элементов, в результате чего могут быть сформированы двумерные амплитудные оптические структуры – см. Рисунок 7.5.

Как уже отмечалось ранее, в результате электро-полевой литографии, помимо формирования рельефа показателя преломления и коэффициента поглощения, формируется рельеф поверхности образца. В случае нанокомпозита, как и в случае стекла без металлических наночастиц, причиной возникновения этого рельефа, т.е. возникновения дефекта объема и его последующей релаксации, является именно поляризация матрицы стекла. Существенно, что после растворения наночастиц металла релаксации не происходит, свидетельством чего являются зарегистрированные в просветленном нанокомпозите поры, которые по размеру совпадают с наночастицами металла [273].

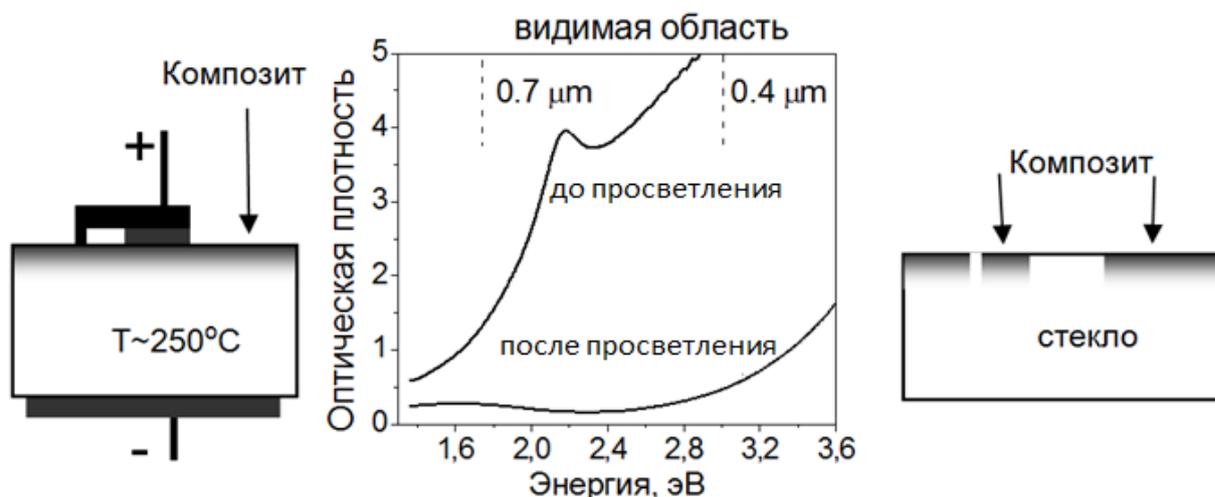


Рисунок 7.5 – Схема формирования нанокompозитных структур с помощью электрополевого просветления. На графике вверху спектр СМНК на основе меди до просветления, внизу – спектр просветленного участка

7.2. Оптические волноводы на основе ионообменных стекол

Оптические волноводы – структуры для направленного распространения светового излучения – широко используются в градиентной оптике и фотонике. Методика изготовления градиентных волноводов при помощи термического [111, 254, 274] и электростимулированного [71, 91, 275, 276] ионного обмена известна давно и достаточно хорошо изучена. Дополнительные возможности управления концентрацией ионов в стекле дает поляризация стекол [277]. Как было отмечено в предыдущем параграфе, при поляризации вблизи поверхности стекла формируется либо слой объемного заряда, компенсирующий в конечном итоге приложенное электрическое поле [257], либо область, обогащенная проникающими из атмосферы ионами водорода [268]; при этом исходно присутствующие в стекле ионы уходят в глубину образца и перераспределяются в соответствии с их подвижностями.

Формирование планарных оптических волноводов при поляризации стекол было зарегистрировано в эксперименте [269], однако обеспечиваемый в этом процессе перепад показателя преломления, связанный с накоплением ионов кальция, не превышал 0,01, и параметры этих структур не рассчитывались. В рамках настоящей работы построена физическая модель и выполнены численные расчеты, описывающие процесс формирования и свойства канальных оптических волноводов, формируемых при поляризации стекол с помощью профилированного электрода [278].

Моделировалось формирование волноводов при поляризации натриево-кальциево-силикатного стекла, в котором предварительно проводился ионный обмен $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$, с помощью профилированного электрода. Рассматривалась поляризация в атмосфере, из которой возможна диффузия ионов водорода/гидрония.

Для решения рассматриваемой задачи выполнялось моделирование распределения ионов серебра, участвующих в процессе поляризации, и распределения электромагнитного поля в формирующейся структуре в зависимости от условий процесса. Предполагалось, что перераспределение ионов серебра приведет к формированию выделенной серебросодержащей области с повышенным показателем преломления, способной локализовать световое излучение по двум поперечным координатам. Примерное расположение области с повышенной концентрацией ионов серебра показано на Рисунке 7.6.

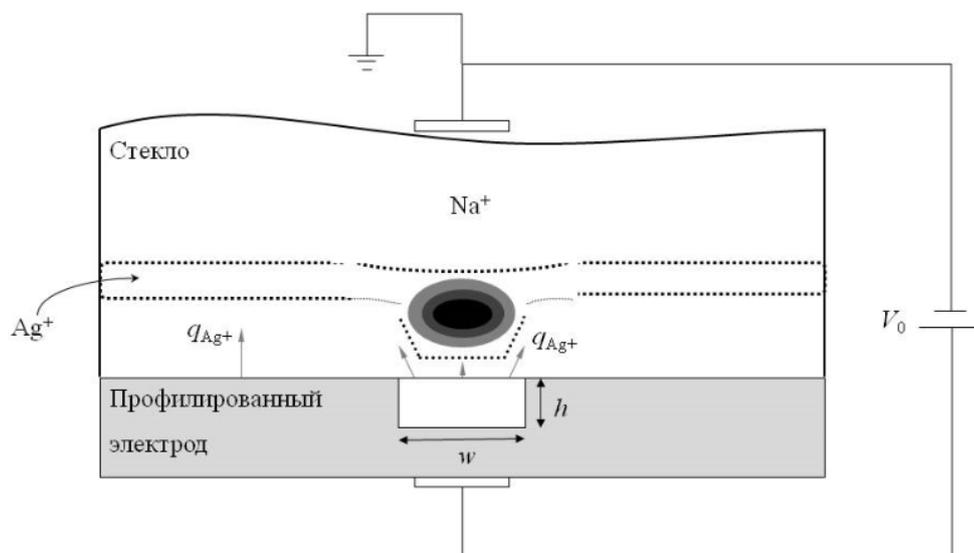


Рисунок 7.6 – Схема процесса поляризации, а также предполагаемая область повышенной концентрации ионов серебра (ограничена пунктиром) и распределение электрического поля каналируемой моды (овальная тонированная область). V_0 – напряжение, q_{Ag^+} – поток ионов серебра, h, w – геометрические размеры канавки электрода.

Для ионного обмена $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$ характерное значение максимального перепада показателя преломления составляет $\Delta n_{\text{max}} \approx 0,08-0,1$ (Глава 1). Для моделирования выбирались следующие значения эффективной глубины ионного обмена: $d = 0,5; 1; 2; 4$ мкм. Ионообменный профиль концентрации серебра, рассчитанный в соответствии с

данными Главы 1 для натриево-кальциево-силикатного стекла задавался в качестве начальных условий при моделировании поляризации.

Профили концентраций ионов натрия, серебра и водорода находились решением связанных уравнений диффузии-дрейфа и уравнения Пуассона, описывающих поляризацию стекол [279]. Начальные условия соответствовали отсутствию в стекле водорода и распределению ионов серебра и натрия, полученному при ионном обмене. Далее при моделировании учитывалось распределение электрического поля, формируемого электродом с прямоугольной канавкой. Потоки серебра и натрия через поверхность стекла под электродом отсутствуют.

В работе моделировались профили концентрации серебра и распределения показателя преломления при поляризации с использованием «П»-образного электрода (см. Рисунок 7.6). Размеры электрода составляли $h = 1$ мкм, $w = 2, 3, 4, 5$ мкм. Напряжение, подаваемое на электрод, $V_0 = 300, 400, 500, 600$ В. Рассматривался процесс поляризации при температуре 600 К. Коэффициенты диффузии и подвижности ионов выбирались в соответствии с принятыми в работе [280]: $D_{Ag^+} \approx D_{Na^+} \approx 10^3 \cdot D_{H^+} \approx 2 \cdot 10^{-15}$ м²/с. Моделирование выполнялось в симуляторе ComsolMultiphysics 4.3a.

Пример одного из полученных распределений концентрации ионов представлен на Рисунке 7.7.

Распределения концентраций для других исследованных режимов поляризации сохраняют основные черты распределения, представленного на Рисунке 7.7.

По распределению ионов серебра в области, находящейся под зазором электрода, определяется показатель преломления

$$n = n_0 + \frac{C_{Ag^+}}{C_0} \cdot \Delta n_{\max} \quad (7.1)$$

где $n_0 = 1,5$ – показатель преломления натриево-кальциево-силикатного стекла. Максимальный перепад показателя преломления Δn_{\max} после поляризации составляет примерно 0,080 – 0,095, то есть он несколько ниже, чем до поляризации.

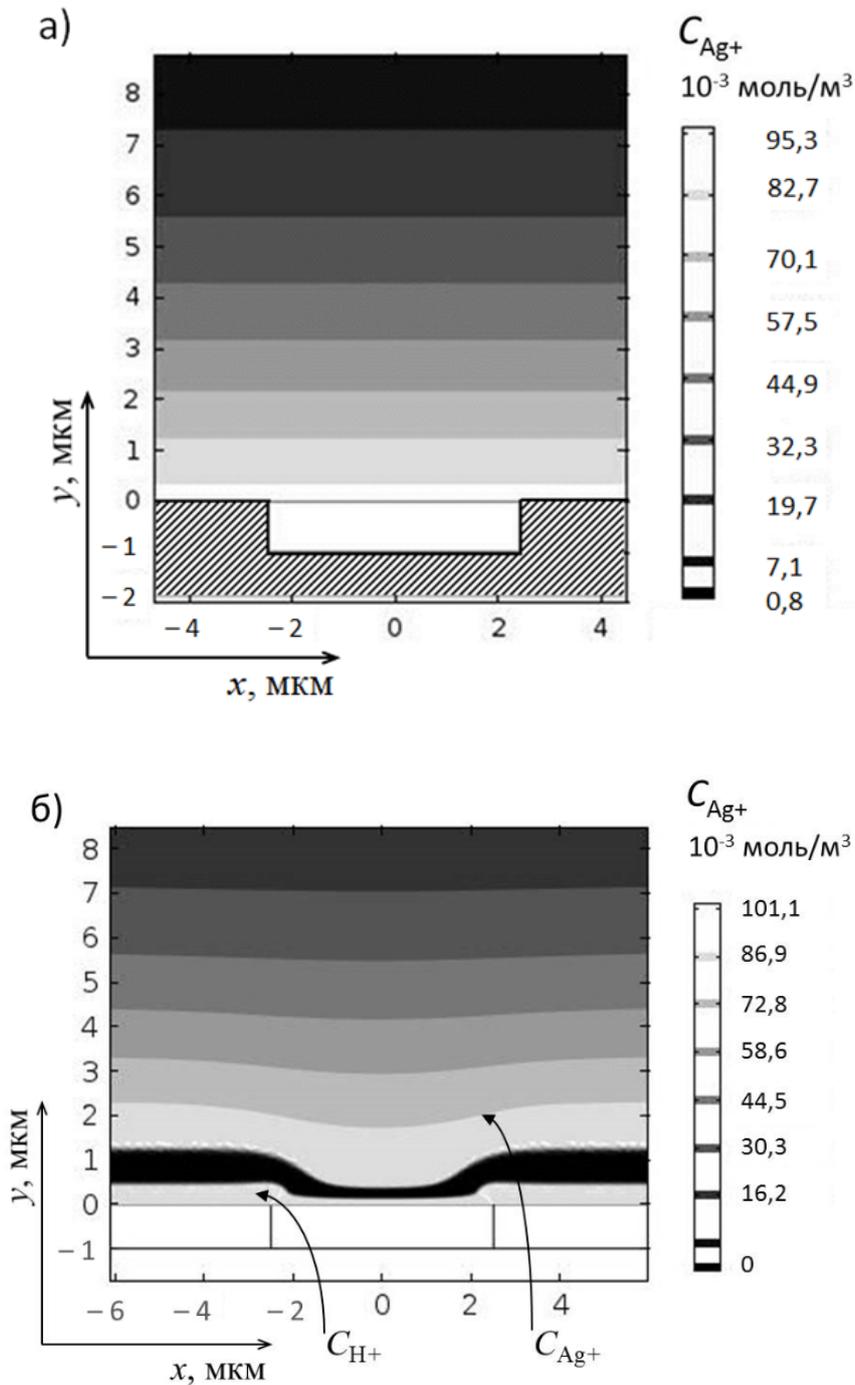


Рисунок 7.7 – Распределения концентрации ионов серебра C_{Ag^+} до (а) и после (б) поляризации образца при условиях: $V_0 = 300$ В, $w = 5$ мкм, толщина серебросодержащего слоя $d = 4$ мкм. (б) – дополнительно показано распределение протонов C_{H^+} .

Характерное значение показателя преломления, соответствующее такому профилю концентрации, представлено на Рисунке 7.8, где пунктиром выделена серебросодержащая область, способная локализовать световое излучение. Такая структура волноводной области является модификацией гребенчатого оптического волновода.

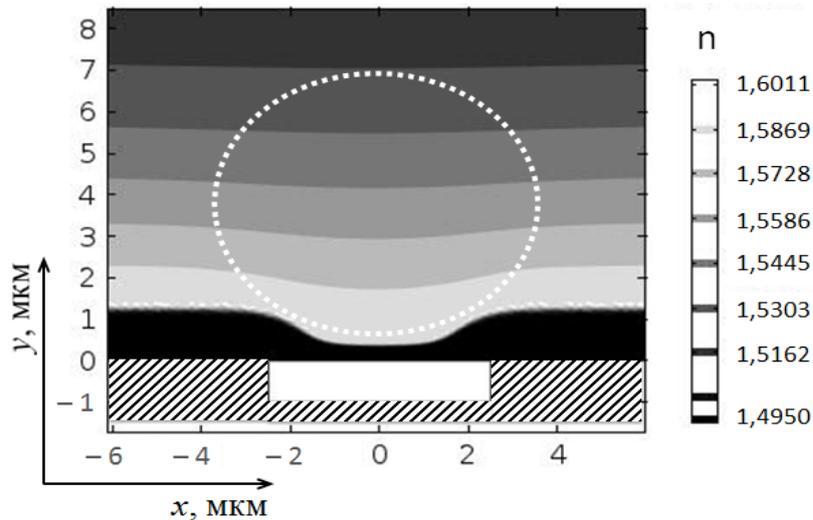


Рисунок 7.8 – Расчетное распределение показателя преломления для образца, полученного при условиях: $V_0 = 300$ В, $d = 4$ мкм, $w = 5$ мкм. Белым пунктиром выделена серебрясодержащая область, способная локализовать световое излучение.

Следующим этапом моделирования полученной структуры являлась проверка ее оптико-волноводных свойств, определение модового состава и расчет эффективных показателей преломления и распределений электрического поля каналируемых мод для длин световых волн $\Lambda = 0,63; 0,87; 1,30; 1,50$ мкм. При этом с помощью программы ComsolMultiphysics 4.3а решались уравнения Максвелла для среды с профилем показателя преломления, полученном на предыдущем этапе, и выполнялся поиск решений, соответствующих бегущим модам, локализованным по двум координатам в области с увеличенным показателем преломления. В Таблице 7.1 представлены режимы поляризации, при которых могут быть сформированы одномодовые оптические волноводы для различных значений длины световой волны.

Анализируя полученные при моделировании результаты, можно отметить, что модовый состав оптико-волноводной структуры, полученной для образца с эффективной толщиной слоя, содержащего ионы серебра, $d = 0,5$ мкм, состоит не более чем из трех типов низших ТЕМ мод, что связано с малым количеством ионов серебра. Одномодовый режим наблюдается для всех исследуемых длин волн при различных условиях поляризации. Модовый состав для случаев $w = 2, 3, 4$ мкм не меняется с ростом прикладываемого напряжения. На длинах волн 1,3 и 1,5 мкм одномодовый режим реализуется только для случая $w = 5$ мкм.

Таблица 7.1 – Результаты поиска решений, соответствующих одномодовому режиму в рассматриваемых волноводах

d , мкм	w , мкм	V_0 , В			
		$\Lambda=0,63$ мкм	$\Lambda=0,87$ мкм	$\Lambda=1,30$ мкм	$\Lambda=1,50$ мкм
0,5	2	300 – 600	300 – 600	–	–
	3		300 – 600	–	–
	4		300 – 600	–	–
	5			400 – 600	400 – 600
1,0	2			300 – 600	300 – 600
	3			300 – 600	300 – 600
	4			300 – 600	300 – 600
	5			300	300 – 600
2,0	2			300 – 600	300 – 600
	3			300 – 400	300 – 600
	4				
	5				
4,0	2				
	3				
	4				
	5				

Обозначения: d – глубина серебросодержащей области, w – ширина канавки профилированного электрода, V_0 – величина приложенного напряжения; прочерки и затушеванные области относятся к случаям, когда волноводные моды не поддерживаются либо наблюдается многомодовый режим, соответственно.

Увеличение толщины серебросодержащей области d до 1 мкм приводит к появлению высших мод на длинах волн 0,63 и 0,87 мкм. При этом для длин волн 1,3 и 1,5 мкм наблюдается одномодовый режим практически для всех исследуемых значений приложенного напряжения. Достаточно сложная структура волноводной области приводит к возможности существования распространяющихся мод с распределениями электрического поля, не характерными для диффузионных оптических волноводов, так называемых «развернутых» мод. Пример распределения электрического поля такой моды представлен на Рисунке 7.9а.

При толщине серебросодержащего слоя $d = 2$ мкм одномодовый режим поддерживается только для длин волн 1,3 и 1,5 мкм при использовании канавок шириной 2 и 3 мкм. В режиме $w = 4, 5$ мкм, $V_0 = 300 - 600$ В для всех рассматриваемых длин волн распространяются моды высших порядков.

Последняя группа волноводов, рассчитанных для образца с эффективной толщиной слоя серебра $d = 4$ мкм, отличается большим числом мод, особенно на длине волны 0,63 мкм (до 15). Характерной особенностью модового состава является появление поперечных мод более высокого порядка: TEM_{04} , TEM_{05} , TEM_{06} , TEM_{22} , TEM_{13} , TEM_{14} и увеличение числа развернутых мод. Примеры распределения электрического поля таких мод представлены на Рисунке 7.9.

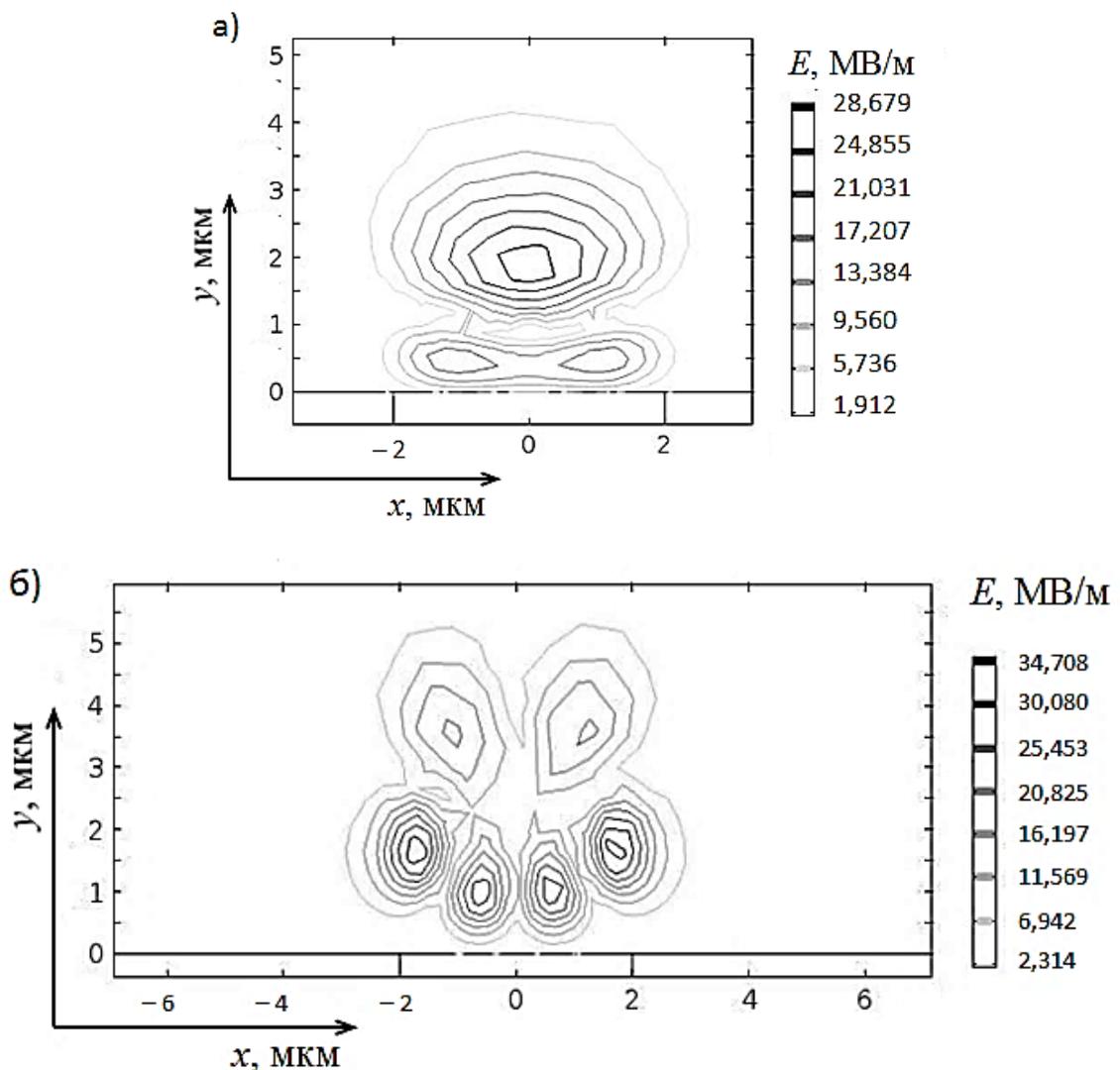


Рисунок 7.9 – Эквипотенциальные карты развернутых мод, распространяющихся на длине волны $\Lambda = 0,63$ мкм, для различных наборов параметров модели: а – $d = 1$ мкм, $w = 4$ мкм, $V_0 = 400$ В; б – $d = 4$ мкм, $w = 5$ мкм, $V_0 = 500$ В

Полученные результаты свидетельствуют о том, что рассматриваемая методика при достаточно тонкой диффузионной области (эффективная глубина диффузии до 2 мкм) позволяет получить пригодные для стыковки с лазерами и оптическими волокнами одномодовые волноводные структуры для всех рассматриваемых длин волн. Рассматриваемые структуры при определенных условиях поддерживают волноводное распространение мод, не характерных для стандартных диффузионных световодов.

7.3. Дифракционные решетки

Дифракционные структуры, в частности дифракционные решетки, являются одним из важнейших элементов фотоники. Ионообменная технология предоставляет возможность изготовить фазовые дифракционные решетки на основе стекол, однако, достигаемое при этом пространственное разрешение формируемой структуры недостаточно для изготовления решетки, работающей в режиме Брэгга (см. Главу 1). Помимо технологии ионного обмена, для формирования дифракционных структур в стекле могут быть использованы процессы поляризации ионообменных стекол и электро-полевого просветления СМНК, описанные в параграфе 7.1. Ниже будет приведена методика изготовления и рассмотрены параметры дифракционных решеток, формируемых с помощью этих процессов.

7.3.1. Дифракционные решетки на основе поляризованных ионообменных стекол

В настоящей работе было рассмотрено формирование дифракционных решеток в процессе электро-полевой литографии при участии двух типов носителей заряда: натрия, находящегося в матрице стекла, и водорода (гидрония), диффундирующего из атмосферы. Исследовано влияние приложенного напряжения, размера минимального элемента используемого электрода и длительности процесса на параметры формируемых структур. Проведена оценка достижимого пространственного разрешения в зависимости от условий процесса электро-полевой литографии.

Моделирование процессов, протекающих под действием электрического поля в среде с ограниченной концентрацией носителей заряда, было впервые выполнено Von Hippel [256]. Однако, во-первых, его модель была одномерной, что исключало учет тангенциальных составляющих поля и диффузии, а во-вторых, рассматривались основные носители заряда лишь одного типа – электроны, в то время как в стеклах и нанокompозитах в зарядоперенос вовлечены также проникающие извне ионы гидрония. По этой причине результаты расчетов, выполненных по модели Von Hippel, в частности,

глубина поляризованного слоя при поляризации с открытым электродом, не совпадают с экспериментальными данными [257].

В этом параграфе рассмотрен процесс поляризации ионообменного стекла с помощью периодического рельефного электрода. Электрод представляет собой рельефную структуру типа дифракционной решетки (меандр) с периодом T и высотой меандра h и вплотную прилегает к пластине стекла толщиной L с диэлектрической проницаемостью ε – Рисунок 7.10. Между зубцами электрода находится среда с диэлектрической проницаемостью ε_0 (воздух).

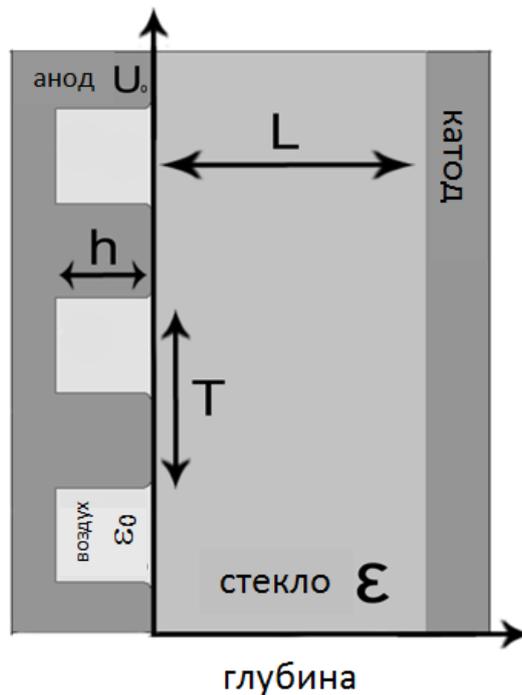


Рисунок 7.10 – Схематическое изображение процесса поляризации с помощью периодического рельефного электрода

В работе моделировалось двумерное распределение положительно заряженных ионов, один из которых, Na^+ , изначально находится в подложке, другой, H_3O^+ с меньшей подвижностью, проникает в стекло под действием неравномерно распределенного электрического поля, создаваемого периодическим анодом, к которому приложено напряжение U_0 . Начальная концентрация подвижных ионов натрия в стекле была равна C_0 , концентрация этих же ионов в стекле в процессе поляризации – C_{Na^+} , а концентрация ионов гидрония в стекле C_{H^+} . Подвижность ионов μ связана с коэффициентом самодиффузии D через формулу Нернста-Эйнштейна.

Распределение концентраций и электрического поля E может быть описано следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{H^+}}{\partial \tau} + \mu_H \operatorname{div}(\mathbf{E}C_{H^+}) &= D_H \Delta C_{H^+}, \\ \frac{\partial C_{Na^+}}{\partial \tau} + \mu_{Na} \operatorname{div}(\mathbf{E}C_{Na^+}) &= D_{Na} \Delta C_{Na^+}, \\ \operatorname{div} \mathbf{E} &= \frac{4\pi e(C_0 - C_{Na^+} - C_{H^+})}{\varepsilon}. \end{aligned} \quad (7.2)$$

Скорости u и плотности потока носителей заряда \mathbf{J} связаны между собой соотношениями

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_{Na^+} &= -D_{Na} \nabla C_{Na^+} + u_{Na^+} C_{Na^+}, \\ \mathbf{J}_{H^+} &= -D_H \nabla C_{H^+} + u_{H^+} C_{H^+}. \end{aligned} \quad (7.3)$$

Граничные условия для области, в которой электрод примыкает вплотную к образцу, имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_{Na^+}|_{x=0} &= 0, \\ C_{H^+}|_{x=0} &= 0, \\ U|_{x=0} &= U_0. \end{aligned} \quad (7.4)$$

Для участков образца, не соприкасающихся с поверхностью электрода, граничные условия запишутся в виде:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_{Na^+}|_{x=0} &= 0, \\ C_{H^+}|_{x=0} &= C_0, \\ E_{1y} &= E_{2y}. \end{aligned} \quad (7.5)$$

В глубине образца ионы гидрония отсутствуют, а концентрация ионов натрия равна C_0 :

$$C_{Na^+}|_{x=l} = C_0, \quad C_{H^+}|_{x=l} = 0. \quad (7.6)$$

Будем считать, что за границей тонкой прианодной области, ограниченной некоторой глубиной l , электрическое поле линейно убывает до нуля вплоть до задней границы образца – см. Рисунок 7.11.

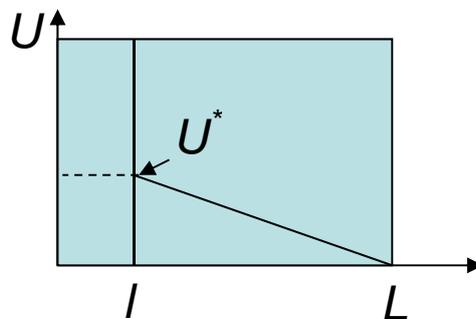


Рисунок 7.11 – Схематическое изображение распределения электрического поля в образце

Поэтому на дальней границе можно наложить на потенциал граничные условия третьего рода.

$$-\frac{\partial U}{\partial x} \varepsilon \Big|_{x=l} = \frac{U^*}{L-l}. \quad (7.7)$$

В направлении, перпендикулярном поверхности электрода, граничные условия формулируются, исходя из соображений симметрии:

$$\begin{aligned} (J_{Na^+})_y \Big|_{y=0} = 0, (J_{Na^+})_y \Big|_{y=H} = 0, \\ (J_{H^+})_y \Big|_{y=0} = 0, (J_{H^+})_y \Big|_{y=H} = 0. \end{aligned} \quad (7.8)$$

При моделировании варьировались такие параметры, как период дифракционной решетки – 200-800нм, глубина зазоров между зубцами – 100-400нм, и напряжение на аноде – 300-2000В. В качестве подложек, для которых моделировался процесс электро-полевой литографии, рассматривались пластины стекла толщиной $L=2$ мм с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon=4.6$ [281]. Кроме того, менялась концентрация основного носителя заряда – Na^+ . Значения коэффициентов диффузии и подвижностей приведены в Таблице 7.2.

Таблица 7.2 – Значения параметров, использованные при моделировании

C_0	T	μ_{Na}	D_{Na}	μ_H	D_H
0.166 мол/м ³ [282]	250 ^o C	2.7x10 ⁻¹⁴ м ² /(В·сек) [272]	1.2x10 ⁻¹⁵ м ² /сек [283]	2.7x10 ⁻¹⁷ м ² /(В·сек), $\mu_1/\mu_2=1000$ [90]	1.2x10 ⁻¹⁸ м ² /сек [20]

Моделирование позволило получить распределение концентраций носителей заряда, поля, плотности заряда и контуров электрического потенциала в любой момент времени – см. Рисунок 7.12.

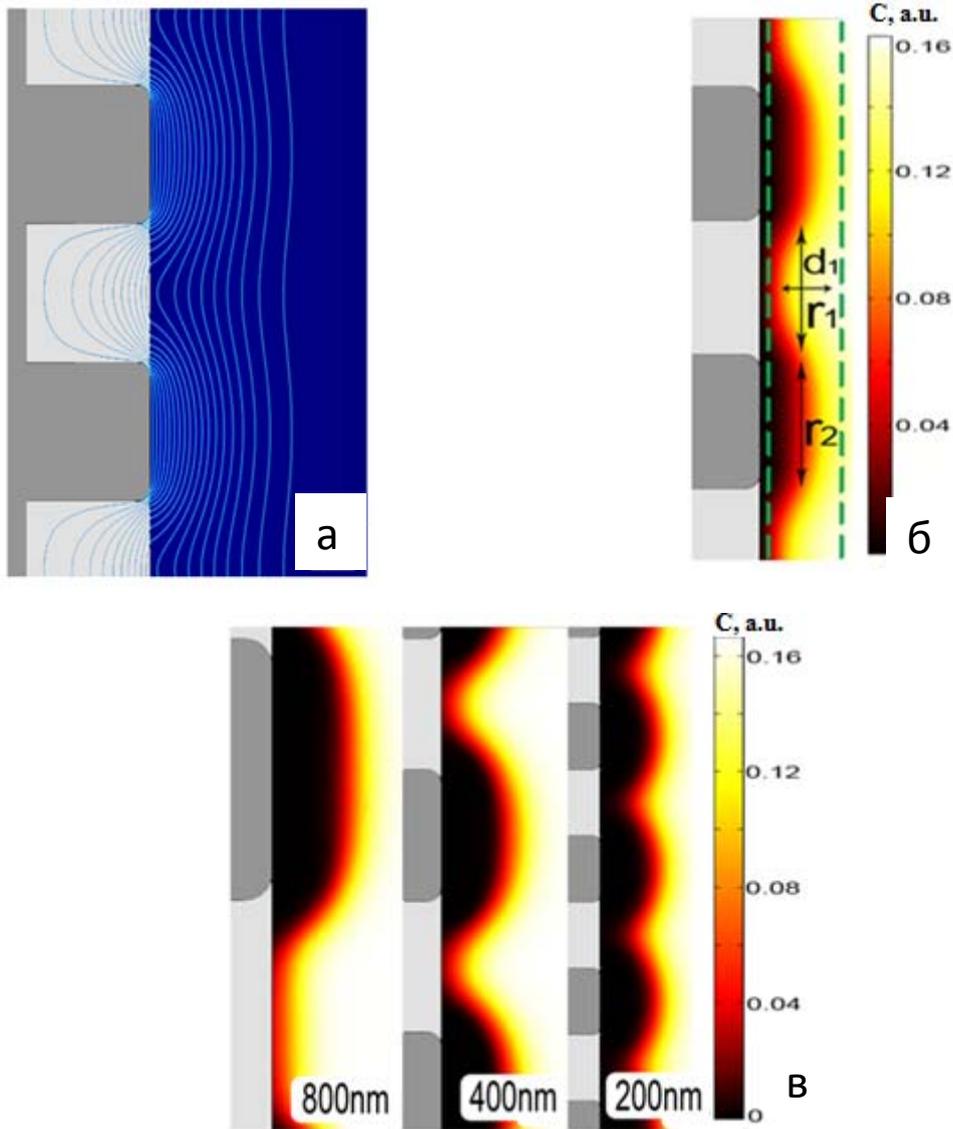


Рисунок 7.12 – Распределение контуров электрического потенциала U (а) и распределение концентрации C_{Na} после поляризации в течение 3 мин (б), период решетки 400нм, напряжение 1000 В. Распределение концентрационных профилей C_{Na} (в) после трехминутного процесса поляризации при напряжении 1000 В, для периодов структуры 800, 400 и 200 нм, глубина рельефа электрода 200 нм.

На Рисунке 7.12 приведено распределение контуров потенциала электрического поля (Рисунок 7.12 (а)) и концентрации ионов натрия в приповерхностной области стекла (Рисунок 7.12 (б, в)), соответствующее различным периодам используемой в качестве анодного электрода решетки. Размывание концентрационных профилей определяет пространственное разрешение моделируемого литографического процесса. При уменьшении характерного размера элемента анодного электрода концентрационные профили натрия, формируемые его соседними участками, перекрываются, что приводит к искажению образа электрода, переносимого на материал с помощью электро-полевой

литографии. При увеличении напряжения длительность процесса уменьшается, а пространственное разрешение увеличивается.

Качество перенесенного рельефа можно охарактеризовать двумя параметрами – высотой профиля отпечатанной решетки (d_1 на Рисунке 7.12(б)) – «высота концентрационного рельефа», и отношением полуширины пиков к полуширине зазора между ними (отношение r_1 к r_2 на Рисунке 7.12 (б)) – «сглаживание рельефа», w . Два эти параметра в совокупности позволяют определить оптимальное время процесса. На Рисунке 7.13 представлены зависимости параметров d_1 и w от времени поляризации.

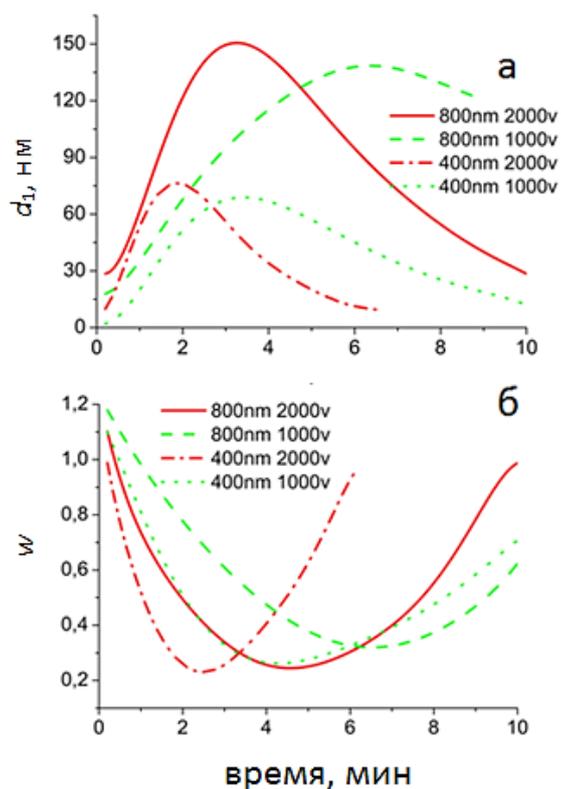


Рисунок 7.13 –Зависимость «высоты концентрационного рельефа» от времени для напряжений 1000 и 2000В и периодов решетки 400 и 800нм (а); зависимость «сглаживания рельефа» от времени для напряжений 1000 и 2000В и периодов решетки 800 и 400нм (б)

Видно, что для каждого значения периода решетки, а также для каждого значения напряжения, существует определенное время достижения максимума «высоты концентрационного рельефа». При этом, чем меньше период решетки, тем меньше высота рельефа. Кроме того, для одного и того же периода решетки при большем напряжении максимум глубины поляризованной области достигается при меньших временах. Из графика на Рисунке 7.13 (б) видно, что чем выше напряжение и чем меньше период решетки, тем быстрее достигается минимум размытия печати (быстрее уменьшается

параметр «сглаживание рельефа» и раньше достигает своего минимума). Дальнейший рост параметра w связан с резким падением глубины печати, профиль постепенно выравнивается до тех пор, пока рельеф окончательно не сгладится.

Из Рисунка 7.13 видно, что время достижения максимума высоты рельефа совпадает с временем, для которого наблюдается минимум размытия профиля. Однако, время бокового размытия профиля можно изменить, меняя зазор между полосками электрода при постоянном периоде. Таким образом, у нас есть дополнительный инструмент для управления пространственным разрешением при электро-полевой литографии.

Если провести оценку фазового контраста решетки, формируемой методом электро-полевой литографии, то согласно Рисунку 7.13а, при периоде 800 нм максимально достижимая высота рельефа составляет 150 нм. Считая перепад показателя преломления равным 0,1 и воспользовавшись приближенной оценкой фазового контраста $\Delta\phi = (2\pi/\lambda) \cdot \Delta n_{max} \cdot depth$ (см. параграф 1.3), получим $\Delta\phi = 0,15\pi$ на длине волны 0,63 микрона. Поскольку задача масштабируется, для периода решетки 4 микрона получим, соответственно, $\Delta\phi = 0,75\pi$, что почти на порядок превышает максимально достижимый фазовый контраст для решеток того же периода, сформированных методом термического ионного обмена (см. параграф 1.3).

На Рисунке 7.14 представлена зависимость высоты концентрационного рельефа от времени для разной высоты зубцов электрода. Из Рисунка 7.14 видно, что чем ниже зубцы электрода, тем меньше высота концентрационного рельефа, т.е. формируется более гладкий профиль. Однако при увеличении напряжения до 1000 В высота зубцов электрода практически не влияет на высоту рельефа.

В работе также было проведено исследование влияния условий поляризации, а именно поляризации в вакууме (при полном отсутствии гидрония), поляризации с блокирующим анодом (гидроний проникает в подложку только между зубцами электрода) и поляризации с открытым анодом (гидроний проникает в подложку по всей поверхности). Результаты расчетов приведены на Рисунке 7.15. Вопреки ожиданиям, при достаточно высоких (порядка киловольта) напряжениях наличие атмосферы и тип электрода существенно не влияют на результаты печати.

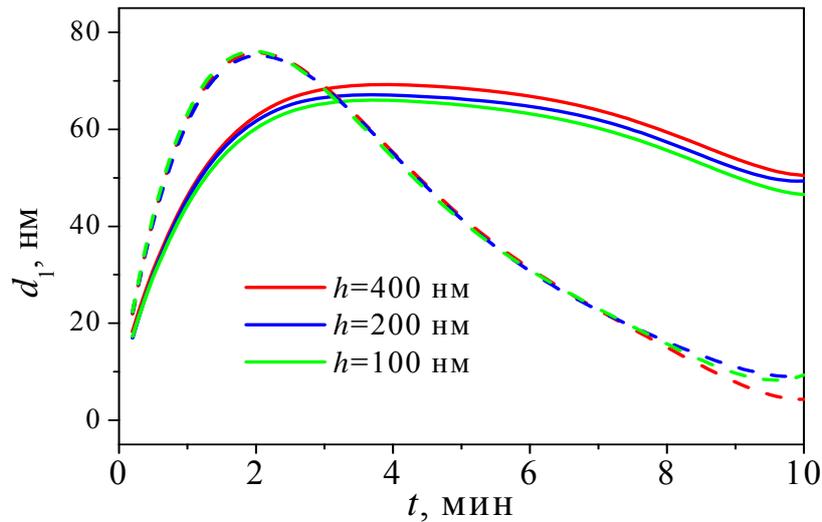


Рисунок 7.14 – Зависимость высоты концентрационного рельефа от времени для высоты зубцов электрода $h=100, 200, 400$ нм, период решетки $T = 400$ нм, напряжение $U_0 = 300$ В (сплошные линии) и 1000 В (штрихованные линии)

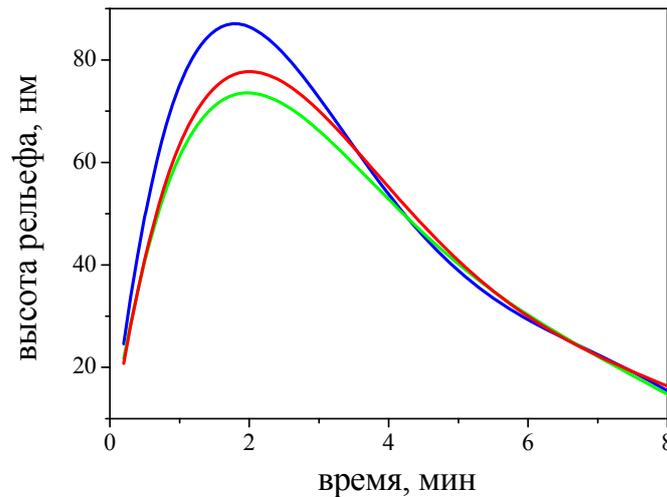


Рисунок 7.15 – Высота концентрационного рельефа от времени для процессов без водорода (синяя линия), с водородом, проникающим в подложку в зазорах между зубцами электрода (красная линия), и с водородом, проникающим в подложку под всей поверхностью электрода (зеленая линия), для структуры с периодом 400 нм под воздействием приложенного напряжения 1000 В

Таким образом, процесс поляризации ионообменных стекол позволяет сформировать дифракционные структуры с периодом до сотен нанометров. Проведенное моделирование позволило определить глубину модуляции и пространственное разрешение при электро-полевой печати. Последнее определяется, в основном, дрейфом носителей заряда в электрическом поле. При высоком (порядка киловольт) напряжении

наличие атмосферы, тип используемого электрода и высота зубцов электрода практически не влияют на параметры формируемых структур.

7.3.2. Решетки из nanoостровковых пленок

Поляризация ионообменных стекол с использованием периодического штампа и последующий отжиг в водороде позволила нам сформировать на поверхности стекла упорядоченные структуры из островков и островковых пленок металла согласно механизму, описанному в параграфе 7.1.1. Такие структуры представляют интерес для фотоники и плазмоники, а также для SERS - приложений, в том числе для локальных измерений усиленного поверхностью Рамановского рассеяния.

Для изготовления периодических структур использовался литографически изготовленный профилированный электрод из стеклографита, поляризация проводилась напряжением 500-600В при температуре 250-300°C в течение 5-30 минут. Восстановленное серебро выходило на поверхность и образовывало nanoостровки только в областях, не подвергшихся поляризации, в результате чего на поверхности формировались упорядоченные структуры из островковых пленок (Рисунок 7.16) или отдельных островков (Рисунок 7.17).

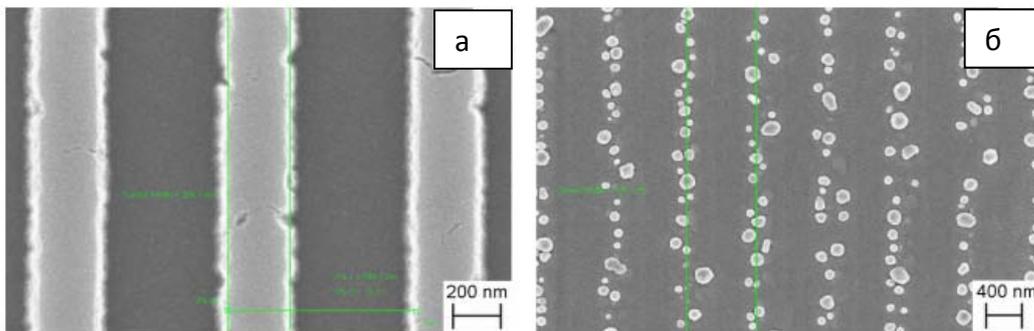


Рисунок 7.16 – СЭМ стеклографитового электрода – штампа (а) и сформированная периодическая решетка из nanoостровков (б)

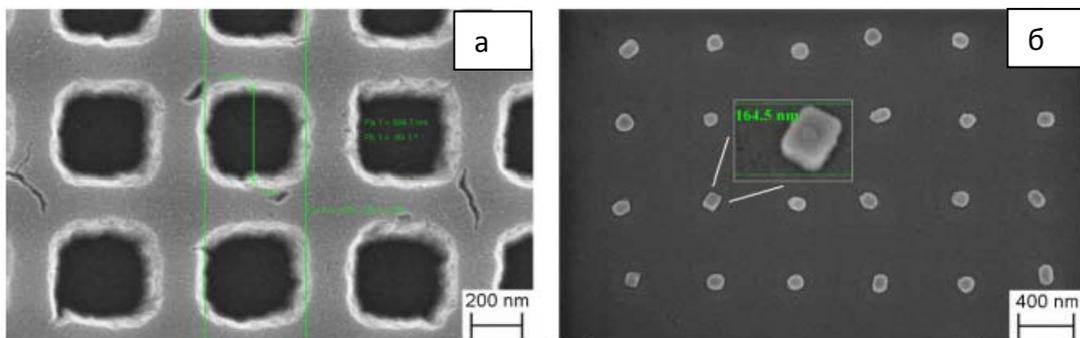


Рисунок 7.17 – СЭМ стеклографитового электрода – штампа (а) и сформированная упорядоченная структура из отдельных nanoостровков (б)

7.3.3. Дифракционные решетки на основе просветления СМНК

В этом параграфе будет рассмотрен альтернативный ионному обмену и поляризации ионообменных стекол способ формирования дифракционных структур в стекле – просветление СМНК. Решетки на основе СМНК представляют особый интерес из-за высоких нелинейных свойств нанокompозитов, которые, в принципе, дают возможность управлять эффективностью дифракции на решетках из таких материалов. Методика просветления СМНК подробно рассмотрена в разделе 7.1.2. В этом параграфе будут приведены результаты, относящиеся к формированию дифракционных решеток и расчетам эффективности дифракции.

Для формирования дифракционных структур с помощью просветления СМНК использовался периодический электрод с толщиной линий 200 нм, 500 нм, 1 мкм, 2 мкм и 5 мкм, к которому было приложено напряжение 200 – 300В. Температура процесса варьировалась от 200 до 280°C, время – от 3 до 15 минут. При продолжительности процесса 15 минут наблюдалось падение электрического тока через образец, что свидетельствовало о полном растворении металлических наночастиц под электродом.

На Рисунках 7.18 и 7.19 представлены микрофотографии структур, сформированных с помощью электро-полевого просветления СМНК. Более темные области соответствуют отсутствию наночастиц в стекле. Разница в оптической плотности (логарифмическая шкала) просветленной и непросветленной области равна 4 на длине волны 400 нм.

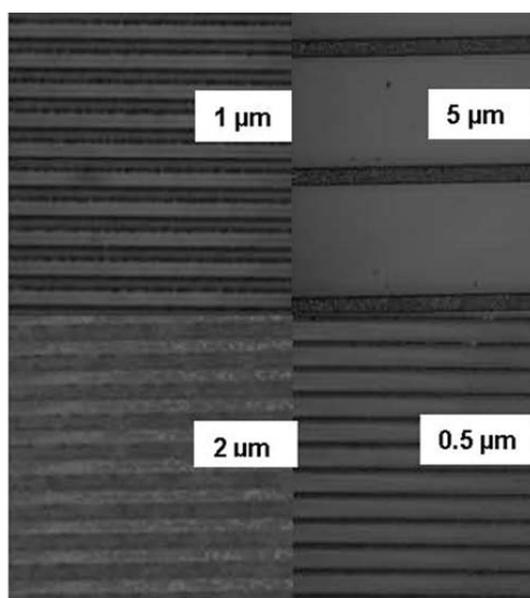


Рисунок 7.18 – Микрофотографии дифракционных решеток, толщины линий обозначены на рисунке

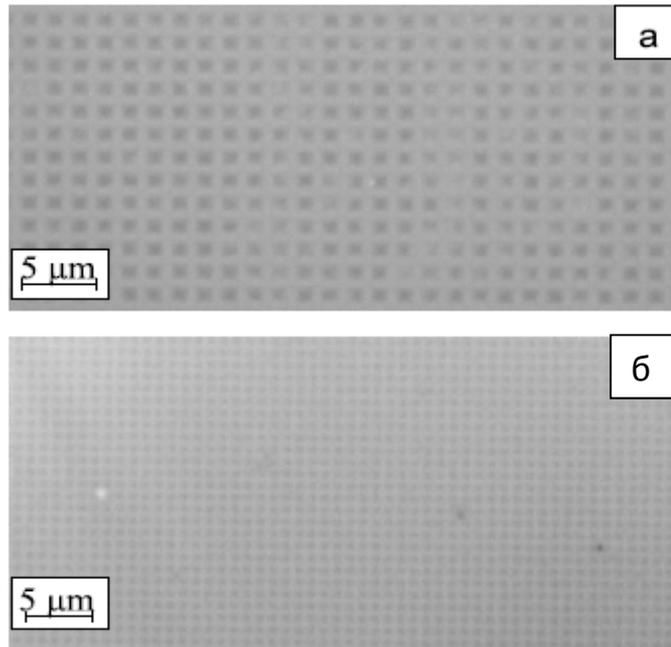


Рисунок 7.19 – Микрофотография двумерных дифракционных структур с толщиной линий 500 нм и периодом 2 мкм (а) и толщиной линий 200 нм и периодом 1 мкм (б)

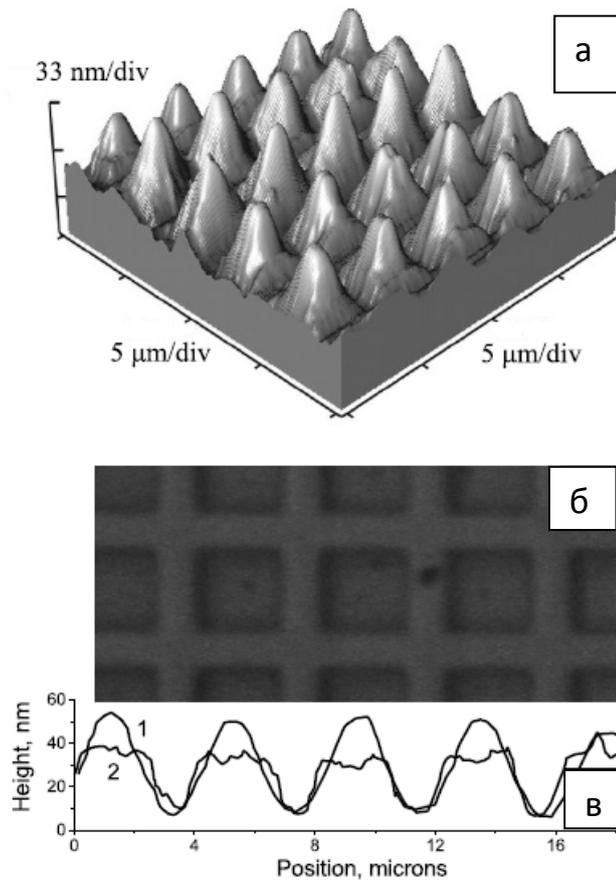


Рисунок 7.20 – АСМ изображение стекла с отпечатанной двумерной дифракционной структурой периодом 4 мкм (а), фотография структуры (б) и профиль поверхностного рельефа (в) для более длинной (1) и короткой (2) продолжительности процесса просветления

Данные атомно-силовой микроскопии свидетельствуют также о формировании поверхностного рельефа, связанного с поляризацией матрицы стекла (см. параграф 7.1.1) и повторяющего рисунок электрода. На Рисунке 7.20 представлен рельеф поверхности, сформировавшийся при просветлении СМНК в режиме: напряжение 200 В, температура 280°C, продолжительность процесса 15 минут. Электрод представлял собой решетку с толщиной линий 1 мкм и периодом 4 мкм.

Таким образом, электро-полевое просветление нанокompозита позволяет формировать двумерные структуры, параметры которых определяются временем обработки и приложенным напряжением. В частности, высота и форма рельефа поверхности может контролироваться изменением продолжительности процесса просветления (Рисунок 7.20 (в)).

Электро-полевое просветление нанокompозитов, как и поляризация стекол, при жестком режиме обработки (напряжение порядка 1 кВ при толщине образца 1 мм) приводит также к образованию дефектов на анодной поверхности образца даже при использовании конфигурации с открытым анодом. Эти повреждения поверхности могут повлиять на оптические свойства формируемых структур [270]. СЭМ изображения дефектов поверхности нанокompозита после просветления представлено на Рисунке 7.21.

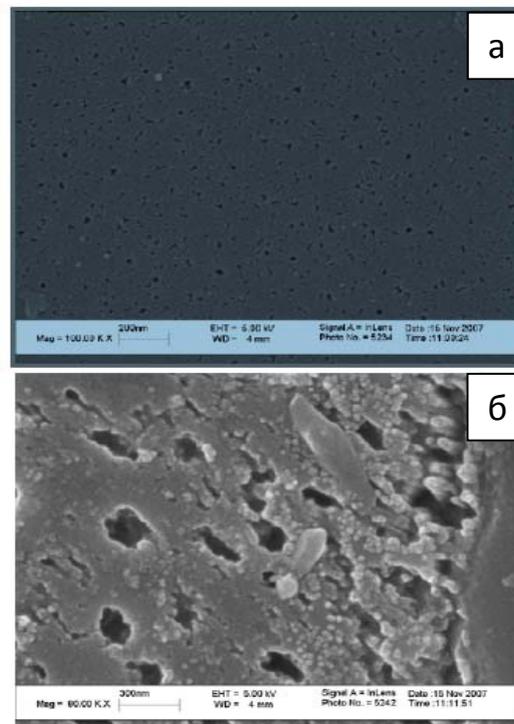


Рисунок 7.21 – Фотография анодной поверхности образца после мягкого и жесткого режимов просветления, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа

7.4. Выводы к Главе 7

Рассмотренные выше подходы к поляризации ионообменных стекол и электрополевого просветления СМНК позволяют сформировать структуры с субмикронным разрешением с помощью приложения постоянного электрического поля с использованием анодного электрода с необходимой геометрией. В отличие от обычной фотолитографии, пространственное разрешение вышеприведенных методик формирования одномерных и двумерных оптических структур определяется пространственным распределением электрического поля и, в случае просветления СМНК, размерами наночастиц. Существенно, что приложение электрического поля с использованием профилированного электрода приводит к формированию рельефа на поверхности обрабатываемого таким образом стекла или стеклометаллического нанокompозита. Образование рельефа определяется преимущественно релаксацией матрицы стекла, вызванной заменой щелочных ионов, связанных с немостиковыми атомами кислорода, на ионы водорода.

Выполненные эксперименты продемонстрировали формирование одномерных и двумерных структур из nanoостровковых пленок серебра, при этом обработка в электрическом поле проводится до стадии выращивания пленки. Эта методика позволяет избежать постростовой обработки высокочувствительных к внешним воздействиям nanoостровковых пленок металла. Методика электрополевой обработки также успешно использована для формирования одномерных и двумерных периодических структур (дифракционных решеток) на основе нанокompозита, а результаты выполненного моделирования показывают эффективность электрополевой обработки стекол для формирования канальных оптических волноводов и фазовых структур, в первую очередь дифракционных решеток, более эффективных, чем формируемые термическим ионным обменом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в диссертационной работе проведено детальное исследование процессов формирования и свойств изготавливаемых с помощью ионообменной технологии стеклометаллических нанокомпозитов и nanoостровковых пленок металлов, включая плазмонные, нелинейные и оптические характеристики таких материалов, а также структур на их основе. Это включает:

1. Впервые предложенные модели формирования СМНК на основе ионообменных стекол, учитывающие реактивный характер диффузии при восстановлении металлов водородом или содержащимся в стекле восстановителем, а также последующие образование и рост металлических наночастиц. Разработанные физические модели формирования стеклометаллических нанокомпозитов позволяют предсказывать параметры СМНК в зависимости от свойств стеклянной матрицы и режима термообработки, т.е. выбирать условия изготовления материала с заданными характеристиками. Разработанные модели верифицированы в эксперименте. В частности:

- Проведено детальное исследование серебряно-натриевого и медно-натриевого ионного обмена в промышленных натриево-кальциево-силикатных стеклах. Для серебряно-натриевого обмена определены коэффициент диффузии, его зависимость от концентрации обмениваемых ионов, энергия активации, связь между составом используемой ионообменной ванны, профилем концентрации и показателем преломления ионообменного стекла. Для медно-натриевого обмена построена модель процесса трехкомпонентного ионного обмена Cu^+ , $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Na}^+$ и определены профили концентрации одно- и двухвалентной меди, показано, что двухвалентные ионы щелочно-земельных металлов, входящие в состав стекла, в ионном обмене не участвуют.
- Для случая восстановления ионов металлов содержащимся в стекле восстановителем исследовано влияние коэффициентов диффузии, скорости нуклеации, вероятности восстановления и пороговой энергии зародышеобразования на радиус формирующихся частиц. Показано, что увеличение пороговой энергии и скорости нуклеации приводят к уменьшению среднего радиуса, а увеличение коэффициента диффузии ионов серебра и

вероятности их восстановления приводят к смещению фронта диффузии вглубь образца.

- Проведенное численное моделирование восстановления ионов металлов водородом предсказывает два возможных сценария формирования наночастиц – равномерное распределение или образование слоистой структуры. При этом установлено, что коэффициент диффузии нейтрального серебра является критичным для формирования слоистой структуры СМНК. Также определено, как начальное распределение ионов серебра в образце влияет на формирование слоистой структуры.
- На основе выполненного моделирования показано, что формирование заданного начального распределения металлических ионов в стекле, достигаемое подбором режимов ионообменной диффузии, дает возможность управления параметрами СМНК, в частности, возможность формирования эквидистантных слоев наночастиц, имеющих большой практический интерес в оптике и плазмонике.
- Представлены результаты систематических экспериментальных исследований ионообменного формирования СМНК, основанного на термообработке стекол, содержащих ионы серебра и меди в присутствии восстановителя. Продемонстрировано, что эта методика позволяет сформировать СМНК, содержащие сферические наночастицы металлов диаметром от 2 нм (серебро) до 20 нм (медь), размер, объемная доля и глубина залегания которых зависят от режимов обработки и соответствуют разработанным и представленным в диссертации моделям. Концентрации наночастиц могут достигать 15-20 объемных процентов.

2. Впервые обнаруженные новые эффекты:

- Выявлен процесс восходящей диффузии ионов серебра к поверхности, что свидетельствует об участии ионов натрия в процессе формирования наночастиц. В результате этого концентрация серебра, содержащегося в наночастицах, превышает концентрацию ионов серебра в ионообменной области в несколько раз.
- Показано, что наличие выщелоченного слоя вблизи поверхности стекла приводит к тому, что при ионном обмене эта область оказывается обедненной ионами металлов, в результате чего слой наночастиц формируется на

расстоянии от поверхности стекла, соответствующем толщине выщелоченного слоя. Продемонстрировано, что при использовании сульфатного ионного обмена для формирования нанокompозитов на основе меди, слой наночастиц оказывается заглубленным под поверхность стекла на расстояние, превышающее толщину выщелоченного слоя. Это связано с участием в процессе ионного обмена двухвалентной меди, которая не восстанавливается водородом при используемых режимах термообработок.

- Продемонстрировано ионообменное формирование биметаллических СМНК, содержащих наночастицы серебра и меди, локализованные на различных глубинах. Такие нанокompозиты характеризуются значительной оптической плотностью на длинах волн, соответствующих резонансам поверхностных плазмонов в наночастицах как серебра, так и меди.

3. Построенные с использованием подхода эффективной среды физические модели диэлектрических, в частности нелинейных и плазмонных, свойств стеклометаллических нанокompозитов, а именно:

- Анализ границ комплексной диэлектрической проницаемости СМНК для различного спектрального диапазона и применимости существующих теорий эффективной среды для вычисления диэлектрической функции СМНК. Установлено, что оптимальной является модель эффективной среды Шенга, предсказывающая наличие плазмонного резонанса и не имеющая ограничений по объемной доле наночастиц.
- Исследование частотной зависимости нелинейной восприимчивости стеклометаллических нанокompозитов с учетом дисперсии нелинейной восприимчивости металлов. Нелинейная восприимчивость металлов описана с помощью модели ангармонических осцилляторов, что, в совокупности с теорией эффективной среды, дало возможность построить карту нелинейности СМНК в режимах самовоздействия и pump-probe.
- Выполненный помощью предложенной оригинальной методики анализ частотной зависимости нелинейной восприимчивости СМНК как в режиме самовоздействия, так и в режиме pump-probe. Показано, что в зависимости от частоты внешнего поля возможно самоиндуцированное уменьшение или увеличение пропускания, что позволяет объяснить имеющиеся в литературе экспериментальные данные.

- Построенная для режима pump-probe спектральная карта нелинейного оптического пропускания композита. Зарегистрированная несимметричность спектрального отклика на излучение накачки и зондирующее излучение совпадает с экспериментом.
- Предложенное описание распространения поверхностных плазмон-поляритонов по границе СМНК. Рассмотрен идеальный случай СМНК без потерь (Друде-композит) и композит на основе благородных металлов с учетом диссипации энергии. Определены дисперсия, длина распространения и глубина локализации, а также частотный диапазон существования ППП.
- Демонстрация того, что в рамках теории эффективной среды в идеальном случае Друде-композита распространение ППП возможно при любых объемных долях металла. При этом при низком содержании металла в композите частотный диапазон существования ППП расширяется линейно с увеличением объемной доли металлических включений. В СМНК с высоким содержанием металла зона существования ППП расщепляется на две, разделенные запрещенной зоной и зоной поперечной электромагнитной волны. Относительное положение зон и их ширина могут варьироваться при изменении проницаемости диэлектрика, входящего в композит.
- Проведенный анализ СМНК на основе благородных металлов, показывающий, что серебряный композит демонстрирует схожее поведение с композитом Друде: распространение ППП возможно даже при низкой объемной доле металла, при высоком содержании серебра существуют две зоны ППП. В СМНК на основе золота и меди возбуждение плазмон-поляритона начинается с объемных долей металла порядка 0.3-0.4, расщепление зоны ППП на две отсутствует. Характеристики ППП также могут варьироваться в зависимости от размера и формы наночастиц.
- Рассмотрение условий возбуждения ППП на границе СМНК при использовании решеточного ввода светового излучения. Проведен расчет углов падения, обеспечивающих возбуждение ППП на границе композитов с различной объемной долей металла. Найдены длины волн и периоды дифракционных решеток, обеспечивающие возбуждение ППП на границе СМНК при нормальном падении.

4. Разработанную новую методику формирования nanoостровковых пленок серебра на поверхности стекол на основе обратной диффузии металла из подложки наружу. При этом:

- Показано, что формирующиеся наночастицы имеют полусферическую форму.
- Впервые построена модель, описывающая рост nanoостровков металла при таком процессе. Показано, что увеличение коэффициента диффузии водорода приводит к уменьшению толщины формирующейся nanoостровковой пленки, а коэффициент диффузии нейтрального серебра практически не влияет на эффективную толщину пленки на начальном этапе роста nanoостровков. В то же время начальная концентрация ионов серебра в стекле влияет как на концентрацию наночастиц в объеме, так и на конечную эффективную толщину nanoостровковой пленки. Также в работе показано, что при высоких коэффициентах диффузии водорода образование поверхностной пленки может быть полностью подавлено.
- В экспериментах по исследованию nanoостровковых пленок сформированных на поверхности подложек из силикатного и фосфатного стекол при обратной диффузии серебра обнаружено, что термообработка ионообменного силикатного стекла в водороде при 150°C позволяет получить наивысшую концентрацию nanoостровков серебра, а повышение температуры приводит к появлению менее многочисленных крупных nanoостровков; увеличение длительности отжига в водороде при фиксированной температуре приводит к увеличению размеров nanoостровков. Продемонстрировано удовлетворительное совпадение результатов моделирования и экспериментальных данных.
- Установлена связь между оптическими характеристиками nanoостровковых пленок и режимами их формирования.

5. Впервые построенную электродинамическую модель полусферического островка на поверхности подложки, включая островок, покрытый защитным диэлектрическим слоем. На основе разработанной модели рассчитаны:

- Распределение потенциала и электрического поля падающей световой волны в окрестности наночастицы.

– Положение пика плазмонного резонанса в зависимости от толщины и показателя преломления покрывающего слоя и от показателя преломления подложки.

6. Демонстрацию того, что металлические nanoостровковые пленки серебра, сформированные методом обратной диффузии серебра из стеклянной матрицы, могут быть эффективно использованы в спектроскопии усиленного поверхностью Рамановского рассеяния, в частности, в экспериментах была продемонстрирована регистрация молекул родамина 6Ж в поверхностной концентрации $6 \cdot 10^{12}$ см⁻² (мономолекулярный слой), что говорит о применимости таких структур в высокочувствительных датчиках.

Полученные в работе результаты позволяют утверждать, что стеклометаллические наноконпозиты и nanoостровковые металлические пленки, изготовленные ионообменными методами, перспективны для использования в оптике, плазмонике и высокочувствительных датчиках. Возможность задания свойств этих материалов режимом изготовления, определяющим размер и форму металлических наночастиц, и выбором матрицы стекла с требуемой диэлектрической проницаемостью является их существенным достоинством.

Автор выражает признательность и благодарность руководству и сотрудникам кафедры физики и технологии наноструктур С.-Петербургского политехнического университета, на которой была выполнена эта работа, нынешним и бывшим аспирантам и студентам – М.И.Петрову, А.В.Редькову, О.В.Шустовой, К.С.Соколову, С.Д.Червинскому, В.В.Руцкой, С.А.Щербаку, И.В.Редуто, З.Ф.Садриевой, Е.О.Сливиной за поддержку этой работы делом, а также сотруднику ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН В.Г.Мелехину за участие в совместных экспериментах, полезные советы и доброжелательную критику. Автор выражает глубокую признательность научному консультанту профессору Липовскому А.А. за ценные советы. Помимо этого, автор благодарит центр коллективного пользования «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях» за помощь в проведении ряда измерений.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ВИМС – вторично-ионная масс-спектрометрия

НКС – натрий-кальций силикатные стекла

ППП – поверхностные плазмон поляритоны

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

СМНК – стеклометаллический нанокомпозит

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ЭЗМ – электронно-зондовый микроанализ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moore, D. T. Gradient-index optics: a review / D. T. Moore // *Appl.Opt.* – 1980. – V.19. – N.7. – P.1035-1038.
2. Tervonen, A. Ion-exchanged glass waveguide technology: a review / A. Tervonen , B. R. West, S. Honkanen // *Opt. Eng.* – 2011. – V.50. – N.7. – P.071107.
3. Korkishko, Yu. N. Ion exchange in single crystals for integrated optics and optoelectronics / Yu. N. Korkishko, V. A. Fedorov – Cambridge International Science Publishing, 1999. – 512 p.
4. Ji, S. Polymeric nanolayered gradient refractive index lenses: technology review and introduction of spherical gradient refractive index ball lenses / S. Ji, K. Yin, M. Mackey, A. Brister, M. Ponting, E. Baer // *Optical Engineering.* – 2013. – V.52. – N.11. – P.112105 (8 pp).
5. Pelton, M. Introduction to metal-nanoparticle plasmonics / M. Pelton, G. W. Bryant – Wiley, 2013. – 296 p.
6. Catchpole, K.R. Plasmonic solar cells / K.R. Catchpole, A. Polman // *Optics Express.* – 2008. – V.16. – N.26. – P.21793-21800.
7. Willets, K. A. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing / K. A. Willets, R. P. Van Duyne // *Annual Review of Physical Chemistry.* – 2007. – V.58. – P.267-297.
8. Bigot, J.Y. Electron dynamics in metallic nanoparticles / J.-Y. Bigot, V. Halte, J.-C. Merle, A. Daunois // *Chemical Physics.* – 2000. – V.251. – P.181–203.
9. Lipovskii, A.A. Raman spectroscopy and the origin of electrooptical Kerr phenomenon in niobium alkali-silicate glasses / A.A.Lipovskii, D.K.Tagantsev, A.A.Vetrov, O.V.Yanush // *Optical Materials.* – 2002. – V.21. – N.4. – P.749 – 757.
10. Lu, D. Tunable surface plasmon polaritons in Ag composite films by adding dielectrics or semiconductors / D. Lu, J. Kan, E.E. Fullerton, Z. Liu // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V.98. – P.243114-243117.
11. Shi, Z. Surface plasmon polaritons on metal-dielectric nanocomposite films / Z. Shi, G. Piredda, A.C. Liapis, M.A. Nelson, L. Novotny, R.W. Boyd // *Opt. Lett.* – 2009. – V.34. – P.3535-3537.
12. De Marchi, G. Silver nanoclusters formation in ion-exchanged waveguides by annealing in hydrogen atmosphere / G. De Marchi, F. Caccavale, F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, G. Battaglin, A. Quaranta // *Appl. Phys. A* – 1996. – V.63. – P.403-407.

13. Klimov, V. Nanoplasmonics / V. Klimov. – Pan Stanford Publishing, 2014. – 250 p.
14. Redkov, A. Plasmonic molecules via glass annealing in hydrogen / A. Redkov, S. Chervinskii, A. Baklanov, I. Reduto, V. Zhurikhina, A. Lipovskii // Nanoscale Research Letters. – 2014. – V.9. – P.606 (6p.).
15. Scherbak, S. A. Electric properties of hemispherical metal nanoparticles: influence of dielectric substrate and cover / S. A. Scherbak, O. V. Shustova, V. V. Zhurikhina, A. A. Lipovskii // Journal of Physics: Conference Series. – 2014. – V.541. –P.012077 (6p.).
16. Red'kov, A. Bottom-up approach for the formation of regular layers of metal nanoparticles in glass: numerical simulation /A. Red'kov, A. Lipovskii, V. Zhurikhina // Journal of Physics: Conference Series. – 2014. – V.541. – P.012005 (6p.).
17. Redkov, A.V. Formation and self-arrangement of glass-metal nanocomposite via glass anneal in hydrogen / A.V. Redkov, A.A. Lipovskii, V.V. Zhurikhina // Journal of Non-Crystalline solids. – 2013. – V.376. – P.152–157.
18. Журихина, В.В. Формирование канальных оптических волноводов при поляризации стекол / В.В. Журихина, З.Ф. Садриева // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. – 2013. – № 4-1. – С. 105 – 111.
19. Zhurikhina, V.V. Plasmonic bandgap in random media / V.V. Zhurikhina, M. I. Petrov, O.V. Shustova, Yu. Svirko, A.A. Lipovskii // Nanoscale Research Letters. – 2013. – V.8. – P.324 (6 p.).
20. Petrov, M.I. Dissolution of metal nanoparticles in glass under a dc electric field / M.I. Petrov, V.G. Melehin, V.V. Zhurikhina, Yu.P. Svirko, A.A. Lipovskii // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2013. – V.46. – P.045302 (14p.).
21. Sokolov, K.S. Studies of copper–silver glass–metal nanocomposites / K.S. Sokolov, V.V. Zhurikhina, D.Yu. Kazantsev, A.P. Kovarsky // Surf. Interface Anal. – 2013. – V.45. – P.366–368. – doi: 10.1002/sia.4935.
22. Zhurikhina, V. On the origin of the high Kerr coefficient measured in thallium–zinc–tellurite glasses / V. Zhurikhina, J.-R. Duclère, A. Lipovskii, A.P. Mirgorodski, D. Tagantsev, P. Thomas // J.Non-Cryst.Solids. – 2012. – V.358. – P.1870-1872. – doi:10.1016/j.jnoncrysol.2012.05.011.
23. Lipovskii, A.A. On the modeling of spectral map of glass-metal nanocomposite optical nonlinearity / A.A. Lipovskii, O.V. Shustova, V.V. Zhurikhina, Yu. Svirko // Optics Express. – 2012. – V.20. – N.11. – P.12040–12047.
24. Zhurikhina, V. V. Self-assembled silver nanoislands formed on glass surface via out-diffusion for multiple usages in SERS applications / V.V. Zhurikhina, P.N. Brunkov, V.G.

- Melehin, T. Kaplas, Yu. Svirko, V.V. Rutckaia, A.A.Lipovskii // *Nanoscale Research Letters*. – 2012. – V.7. – P.676.
25. Sokolov, K. On spatially periodical poling of silica glass / K. Sokolov, V. Melehin, M. Petrov, V. Zhurikhina, A. Lipovskii // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V.111. – N.10. – P.104307-1 - 104307-4.
26. Lipovskii, A.A. Bleaching vs poling: comparison of electric field induced phenomena in glasses and glass-metal nanocomposites / A.A. Lipovskii, V.G. Melehin, M.I. Petrov, Yu.P. Svirko, V.V. Zhurikhina // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – V.109. – N.1. – P.011101-1-11.
27. Афросимов, В.В. Массоперенос при термо-электрополевой модификации стеклометаллических нанокмполитов / В.В. Афросимов, Б.Я. Бер, В.В. Журихина, М.В. Заморянская, Д.Ю. Казанцев, Е.В. Колесникова, А.А. Липовский, В.Г. Мелехин, М.И. Петров // *ЖТФ*. – 2010. – Т.80. – №11. – С. 53-61.
28. Журихина, В.В. Ионнообменные характеристики натриево-кальциево-силикатного стекла: определение по модовым спектрам / В.В. Журихина, М.И. Петров, К.С. Соколов, О.В. Шустова // *ЖТФ*. – 2010. – Т.80. – №10. – С.58-63.
29. Lipovskii, A.A. Formation and studies of highly-nonlinear glass-copper nanocomposite / A.A. Lipovskii, V.V. Zhurikhina, M. Halonen, Yu.P. Svirko, Yu. Kaganovskii // *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A*. – 2010. – V.51. – N.5. – P.216-219.
30. Duclere, J.R. Kerr studies of several tellurite glasses / J.R. Duclere, A.A. Lipovskii, A.P. Mirgorodsky, Ph. Thomas, D.K. Tagantsev, V.V. Zhurikhina // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2009. – V.355. – P.2195–2198.
31. Halonen, M. Spectral mapping of the third-order optical nonlinearity of glass-metal nanocomposites / M. Halonen, A. Lipovskii, V. Zhurikhina, D. Lyashenko, Yu. Svirko // *Optics Express*. – 2009. – V.17. – N.19. – P.17170-17178.
32. Lipovskii, A.A. Electric field imprinting of sub-micron patterns in glass-metal nanocomposites / A.A. Lipovskii, M. Kuittinen, P. Karvinen, K. Leinonen, V.G. Melehin, V.V. Zhurikhina, Yu. P. Svirko // *Nanotechnology*. – 2008. – V.19. – P.1-5.
33. Lipovskii, A.A. Aluminum-boron-silicate glasses for ion exchange: characterization and influence of diffusion non-linearity / A.A. Lipovskii, D.V. Svistunov, D.K. Tagantsev, V.V. Zhurihina // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2008. – V.354 – P.1164-1168.
34. Kaganovskii, Yu. Formation of nanoclusters through silver reduction in glasses: the model / Yu. Kaganovskii, A. Lipovskii, M. Rosenbluh, V. Zhurikhina // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2007. – V.353. – P.2263–2271.

35. Kaganovskii, Yu. Spatially periodic formation of nanoparticles in metal-doped glasses / Yu. Kaganovskii, A.A. Lipovskii, M. Rosenbluh, V. Zhurikhina // Defect and Diffusion Forum. – 2007. – V. 263. – P. 57-61.
36. Kaganovskii, Yu. Kinetics of bulk nano-clustering in silver-doped glasses during reactive hydrogen diffusion / Yu. Kaganovskii, A. A. Lipovskii, E. Mogilko, V. Zhurikhina, M. Rosenbluh // Diffusion Fundamentals. – 2007. – V.6. – P. 42.1 - 42.2.
37. Lipovskii, A.A. Diffusion nonlinearity in aluminum-boron-silicate glasses for ion-exchanged GRIN structures: A simple technique to evaluate diffusion nonlinearity of glasses / A.A. Lipovskii, D.V. Svistunov, D.K. Tagantsev, V.V. Zhurikhina // Optical Materials. – 2006. – V.28. – N.3. – P.276-284.
38. Lipovskii, A.A. Is it possible to use ion exchange in glasses for producing effective diffraction gratings? / A.A. Lipovskii, V.V. Zhurikhina // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2005. – V.351. – P.3784-3788.
39. Gordova, M.R. A prototype of hybrid diffractive/graded-index splitter for fiber optics / M.R. Gordova, J. Liñares, A.A. Lipovskii, V.V. Zhurikhina, D.K. Tagantsev, B.V. Tatarintsev, J. Turunen // Optical Engineering. – 2001. – V.40. – N.8. – P.1507-1512.
40. Журихина, В.В. Влияние нелинейности диффузии и внешнего электрического поля на формирование ионообменных дифракционных решеток в стекле / В.В. Журихина // Оптика и спектроскопия. – 2001. – Т.91. – №1. – С.144-146.
41. Linares, J. New glasses for graded-index optics: influence of non-linear diffusion in the formation of optical microstructures / J. Linares, D. Sotelo, A.A. Lipovskii, V.V. Zhurikhina, D.K. Tagantsev, J. Turunen // Opt. Materials. – 2000. – V.14. – N.2. – P.145-153.
42. Карапетян, Г.О. Влияние нелинейности диффузии на характеристики градиентных дифракционных структур, формируемых в стеклах методом ионного обмена / Г.О. Карапетян, В.В. Журихина, А.А. Липовский, Д.К. Таганцев, Б.В. Татаринцев // Физика и химия стекла. – 2000. – Т.26. – №2. – С. 258-269.
43. Журихина, В.В. Диффузионные фазовые дифракционные решетки / В.В. Журихина // Оптика и спектроскопия. – 2000. – Т.89. – №6. – С.1000-1004.
44. Scherbak, S.A. Electric properties of hemispherical metal nanoparticles: influence of dielectric substrate and cover / S.A. Scherbak, O.V. Shustova, V.V. Zhurikhina, A.A. Lipovskii // 1st International School and Conference Saint-Petersburg OPEN 2014 (St.-Petersburg, Russia. March 25-27, 2014): Book of abstracts. – St. Petersburg: Academic University Publishing, 2014. – P.292-293.

45. Red'kov, A.V. Self-arrangement of periodic layers of silver nanoparticles in silicate glass / A.V. Red'kov, A.A. Lipovskii, V.V. Zhurikhina // 1st International School and Conference Saint-Petersburg OPEN 2014 (St.-Petersburg, Russia. March 25-27, 2014): Book of abstracts. – St. Petersburg: Academic University Publishing, 2014. – P.36-37.
46. Chervinskii, S. Silver nanoisland films by out-diffusion from glass substrate / S. Chervinskii, N. Kapralov, A. Red'kov, I. Reduto, V. Sevriuk, A. Lipovskii, V. Zhurikhina // "Physics, chemistry and application of nanostructures": Proceedings of the International conference Nanomeeting-2013 (Minsk, Belarus. 28-31 May, 2013). – Singapore: World scientific, 2013. – P.444 – 447.
47. Zhurikhina, V.V. Metal-dielectric nanocomposites: novel materials for plasmonics / V.V. Zhurikhina, A.A. Lipovskii, O.V. Shustova, E.O. Slivina, Yu. Svirko // "Physics, chemistry and application of nanostructures": Proceedings of the International conference Nanomeeting-2013 (Minsk, Belarus. 28-31 May, 2013). – Singapore: World scientific, 2013. – P.254 – 256.
48. Червинский, С.Д. Дифракционные решетки на основе наноостровковой пленки серебра / С.Д. Червинский, О.В. Шустова, В.В. Журихина, А.А. Липовский // Российская молодежная конференция по физике и астрономии «Физика. СПб» (С.-Петербург, Россия. 23-24 октября, 2013): Тезисы докладов – С.-Петербург: Квадра-принт, 2013. – С.92-94.
49. Lipovskii, A.A. Spectral peculiarities of optical nonlinearity of nanocomposites containing metal inclusions / A.A. Lipovskii, O.V. Shustova, V.V. Zhurikhina, Yu.P. Svirko // International Scientific and Technical Conference Nanotechnologies of Functional Materials (NFM'2012) (Saint Petersburg, Russia. June 27–29, 2012): Book of abstracts. – Saint Petersburg: Polytechnic University Publishing, 2012 – P. 98-102.
50. Редьков, А.В. Формирование и самоорганизация нанокомпозитов при отжиге стекол в водороде / А.В. Редьков, В.В. Журихина, А.А. Липовский // Международная Балтийская школа по физике твердого тела и магнетизму (Светлогорск, Россия. 11 - 18 августа, 2012): Тезисы докладов. – Калининград: Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, 2012. – С.66-68.
51. Redkov, A.V. Formation and self-arrangement of nanocomposite materials via glass anneal in hydrogen / A.V. Redkov, A.A. Lipovskii, V.V. Zhurikhina // International conference "Nanomaterials: applications and properties" (Alushta, Ukraine. 17-22 September, 2012): Proceedings of the conference. – Sumy: Sumy State University Publishing, 2012. – V. 1. – N.1. – P.01PCN05 (4p.).

52. Halonen, M. Studies of fast optical nonlinearity of glass-metalnanocomposites / M. Halonen, Yu.P. Svirko, A.A. Lipovskii, V.V. Zhurikhina // 5th Finnish-Russian Photonics and Laser Symposium - PALS 2011 (St.-Petersburg, Russia. 18-20 October, 2011): Proceedings of the conference. – St.-Petersburg: Institution “Universities Telecommunications”, 2011. – P. 3-4.
53. Mogilko, E. Kinetics of surface clustering in silver doped glasses during reactive hydrogen diffusion / E. Mogilko, Yu. Kaganovskii, A. Lipovskii, V. Zhurikhina // Proceedings of sixteenth annual international conference on composites/nano engineering (ICCE-16) (Kunming, Yunnan Province, China. July 20-26, 2008.): Proceedings of the conference. – Sun Light Publishing, Canada, 2008. – P. 491-492.
54. Журихина, В.В. Электролитография на основе нового нанокompозитного материала. / В.В. Журихина // Политехнический симпозиум «Молодые ученые – промышленности Северо-Западного региона» (Санкт-Петербург, Россия. 6 декабря, 2007): Материалы конференции. – Санкт-Петербург: Издательство Политехнического университета, 2007. – С.107-108.
55. Zhurikhina, V.V. Electrolithography based on a novel nanocomposite material / V.V. Zhurikhina, A.A. Lipovskii, V.G. Melehin // 11th International Venturing Seminar “Russian technologies for industry, nanotechnologies in electronics, energetic, ecology and medicine” (St.Petersburg, Russia. 20-23 November, 2007): Book of Abstracts. – St. Petersburg, 2007. – P.81.
56. Kaganovskii, Yu. Spatially periodic formation of nanoparticles in metal-doped glasses / Yu. Kaganovskii, A. Lipovskii, V. Zhurikhina, M. Rosenbluh // 4th international Workshop DIFTRANS-07 (Sofiyivka (Uman), Ukraine. July 16-21, 2007): Proceedings of the conference. – Cherkasy, 2007. – P. PL-4.
57. Halonen, M. Formation and studies of highly-nonlinear glass-metal nanocomposite / M. Halonen, Yu. Kaganovskii, A.A. Lipovskii, Yu.P. Svirko, V.V. Zhurikhina // Proceedings of International Congress on Glass 2007 (Strasbourg, France. July 1-6, 2007): Proceedings of the conference. – Strasbourg, 2007. – Paper K32.
58. Tagantsev, D.K. Silver-phosphate glasses for grin lenses with high numerical aperture / D.K. Tagantsev, A.A. Lipovskii, P.C. Schultz, B.V. Tatarintsev, V.V. Zhurikhina // International Congress on Glass (Strasbourg, France. July 1-6, 2007): Proceedings of the conference. – Strasbourg, 2007. – Paper L17.
59. Zhurikhina, V. Formation of glass-metal metamaterials via reactive diffusion: a model / V. Zhurikhina, A. Lipovskii, Y. Kaganovskii // SPIE Europe Optics and Optoelectronics,

- Conference 6581: Metamaterials (Prague, Czech Republic. 16-19 April, 2007): Proceedings of the conference. – Proceedings of SPIE, Volume 6581: Metamaterials II Editor(s): Vladimir Kuzmiak, Peter Markos, Tomasz Szoplik, 2007. – Paper 6581-09.
60. Kaganovskii, Yu. Spatially periodic formation of nanoparticles in metal-doped glasses / Yu. Kaganovskii, A. A. Lipovskii, M. Rosenbluh, V. Zhurikhina // IXth Seminar on diffusion and thermodynamics of materials (Brno, Czech Republic, 2006): Proceedings of the conference. – Trans. Tech. Publications, 2006. – P.19.
61. Kaganovskii, Yu. Nano-clustering in silver-doped glass in hydrogen atmosphere / Kaganovskii Yu., Lipovskii A., Rosenbluh M., Zhurikhina V. // International Conference on Nanoscience and Technology (Basel, Switzerland, 2006): Abstracts book. – P.105.
62. Zhurikhina, V.V. Design and studies of new glasses for GRIN optics within the frames of joint research project under CRDF / V.V. Zhurikhina, A.A. Lipovskii, D.K. Tagantsev, P.C. Schultz // International Education and Science Cooperation (Saint Petersburg, Russia, 21-25 June, 2006): Proceedings of the conference. – P.121-128.
63. Kaganovskii, Yu. Formation of metallic nanoparticles in glasses: the model / Yu. Kaganovskii, A. Lipovskii, M. Rosenbluh, V. Zhurikhina // 1st International Symposium on Innovations in Advanced Materials for Optics and Electronics (La Rochelle, France. 14 -17 June, 2006): Proceedings of the conference. – Universite de La Rochelle, 2006. – P.17.
64. Lipovskii, A.A. Aluminum-boron-silicate glasses for ion exchange: characterization and influence of diffusion non-linearity / A.A. Lipovskii, D.V. Svistunov, D.K. Tagantsev, V.V.Zhurikhina // International Symposium on Glass in connection with the Annual Meeting of the International Commission on Glass (ISG/ICG' 2005) (Shanghai, China. April 10-14, 2005): Proceedings of the conference. – Paper P-44.
65. Журихина, В.В. Элементы оптики твердого тела и твердотельных нанокомпозитов // В.В. Журихина, А.А. Липовский: Учеб. пособие. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2008. – 125 с. (Физика в политехническом университете).
66. Никоноров, Н.В. Стекла для ионного обмена в интегральной оптике: современное состояние и тенденции дальнейшего развития (обзор) / Н.В. Никоноров, Г.Т. Петровский // Физика и химия стекла. – 1999. – Т.25. – N1. – С.21-69.
67. Honkanen, S. Recent advances in ion exchanged glass waveguides and devices / S. Honkanen, B.R. West, S. Yliniemi, P. Madasamy, M. Morrell, J. Auxier, A. Schülzgen, N. Peyghambarian, J. Carriere, J. Frantz, R. Kostuk // Phys. Chem. Glasses: Eur. J.Glass Sci. Technol. B –2006. – V.47. – N.2. – P.110–120.

68. Araujo, R. J. Ion exchange equilibria between glass and molten salts / R. J. Araujo, S. Likitvanichkul, Y. Thibault, D. C. Allan // *J.Non-Cryst.Solids* – 2003. – V.318. – P.262-267.
69. Linares, J. Graded-index profiles produced by ion exchange in an interacting system / J. Linares, K. S. R. Krishna, M. C. Nistal // *Appl.Opt.* – 1997. – V.36. – N.27. – P.6838-42.
70. Kistler, S. S. Stresses in glass produced by nonuniform exchange of monovalent ions / S. S. Kistler // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1962. – V.45. – P.59–68.
71. Zijlstra, A. L. Fracture phenomena and strength properties of chemically and physically strengthened glass / A. L. Zijlstra, A. J. Burggraaf // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1968. – V.1. – P. 49–68.
72. Jiang, S. Chemically strengthened Er^{3+} , Nd^{3+} doped phosphate laser glasses / S. Jiang, J. D. Myers, R. Wu, G. M. Bishop, D. L. Rhonehouse, M. J. Myers, S. J. Hamlin // *Proc. SPIE.* – 1995. – V. 2379. – P.17–25.
73. Izawa, T. Optical waveguide formed by electrically induced migration of ions in glass plates / T.Izawa, H. Nagahome // *Appl.Phys.Lett.* – 1972. – V. 21. – N. 12. – P.584 – 586.
74. Steward, G. Planar optical waveguides formed by silver-ion migration / G.Steward, C.A. Millar, P.J.R. Laybourn, C.D.W. Wilkinson, R.M. De La Rue // *IEEE J.Quantum Electron.* – 1977. – V.QE-13. – P.192-200.
75. Giallorenzi, T. G. Optical waveguides formed by thermal migration of ions in glass / T. G. Giallorenzi, E. J. West, R. Kirk, R. Ginther, R. A. Andrews // *Appl. Opt.* – 1973. – V.12 – P.1240–1245.
76. Chartier, G. Graded-index surface or buried waveguides by ion-exchange in glass / G. Chartier, P. Collier, A. Guez, P. Jaussand, Y. Won // *Appl.Opt.* – 1980. – V.19. – N.7. – P.1092-1095.
77. Madasamy, P. Buried ion-exchanged glass waveguides: burial depth dependence on the waveguide width / P. Madasamy, B. R. West, M. M. Morrell, D. F. Geraghty, S. Honkanen, N. Peyghambarian // *Opt. Lett.* – 2003. – V.28. –P.1132–1134.
78. Pun, E.Y.B. Fabrication of periodic waveguides by ion-exchange / E.Y.B. Pun, A. Yi-Yan // *Appl.Phys.Lett.* – 1981. – V.38. – N.9. – P.673-674.
79. Bähr, J. Realization and optimization of planar refracting microlenses by Ag-Na ion-exchange techniques / J. Bähr, K.H. Brenner // *Appl.Opt.* – 1996. – V.35. – N.25. – P.5102-5016.
80. Honkanen, S. Waveguide coupler for potassium- and silver-ion-exchanged waveguides in glass / S. Honkanen, P. Pöyhönen, A. Tervonen, S. I. Najafi // *Appl. Opt.* – 1993. – V.32. – P.2109–2111.

81. Auxier, J. M. Ion-exchanged waveguides in glass doped with PbS quantum dots / J. M. Auxier, M. M. Morrell, B. R. West, S. Honkanen, A. Schultzen, N. Peyghambarian, S. Sen, N. F. Borrelli // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V.85. – P.6098–100.
82. Malyarevich, A.M. PbS(Se) quantum dot doped glass applications as laser passive Q-switches / A.M. Malyarevich, V.G. Savitsky, I.A. Denisov, P.V. Prokoshin, K.V. Yumashev, E. Raaben, A.A. Zhilin, A.A. Lipovskii // *Physica Status Solidi (b)* – 2001. – V. 224. – Issue 1. – P. 253–256.
83. Righini, G. C. Ion exchange process for glass waveguide fabrication: in *Critical reviews of optical science and technology* / S. I. Najafi (Ed.). – SPIE, Bellingham, WA, 1994, vol. CR53 – 384 p.
84. Crank, J. *The Mathematics of Diffusion* / J. Crank – Oxford University Press, 1980. – 424 p.
85. Lupascu, A. Modeling ion exchange in glass with concentration-dependent diffusion coefficients and mobilities / A. Lupascu, A. Kevorkian, T. Boudet, F. Saint-Andre, D. Persegol, M. Levy // *Opt.Eng.* – 1996. – V.35. – N.6. – P.1603-1610.
86. Albert, J. Full modeling of field assisted ion-exchange for graded index buried channel optical waveguides / J. Albert, J.W.Y. Lit // *Appl.Opt.* – 1990. – V.29. – N.18. – P.2798-2804.
87. Boltzmann, L. Zur Integration der Diffusiongleichung bei variablen Diffusioncoefficient / L. Boltzmann // *Ann. Phys. Chem.* – 1894. – V.53. – P.959–964.
88. Salmio, R.-P. Graded-index diffractive elements by thermal ion exchange in glass / R.-P. Salmio, J. Saarinen, J. Turunen, A. Tervonen // *Appl.Phys.Lett.* – 1995. – V.66. – N.8. – P.917-919.
89. Gonella, F. Copper diffusion in ion-exchanged soda-lime glass / F. Gonella, A. Quaranta, S. Padovani, C. Sada, F. D'Acapito, C. Maurizio, G. Battaglin, E. Cattaruzza, // *Appl. Phys.* – 2005. – V.A81. – P.1065-1071.
90. White, J.M. Optical waveguide refractive index profiles determined from measurement of mode indices: a simple analysis / J.M. White, P.F. Heidrich // *Appl.Opt.* – 1976. – V.15. – N.1. – P.151-155.
91. Findakly, T. Glass waveguides by optical exchange: a review / T. Findakly // *Opt. Eng.* – 1985. – Vol. 24. – No. 2. – P.244 - 250.
92. Goodman, J.W. *Introduction to Fourier optics* / J.W.Goodman. – 3rd edition. – Greenwood Village: Roberts and Company Publishers, 2004. – 491 p.
93. Meldrum, A. Nanocomposites formed by ion implantation: Recent developments and future opportunities / A. Meldrum, L.A. Boatner, C.W. White // *Nuclear Instruments and*

- Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2001. – V.178. – Issues 1–4. – P.7–16.
94. Oliver, A. Metallic nanoparticle formation in ion-implanted silica after thermal annealing in reducing or oxidizing atmospheres / A. Oliver, J. C. Cheang-Wong, J. Roiz, L. Rodríguez-Fernández, J. M. Hernández, A. Crespo-Sosa, E. Muñoz // Nucl. Instrum. Meth. B. – 2002. – V.191 – N.1-4. – P.333-336.
95. Schmidt, H.K. The sol-gel process for nano-technologies: new nanocomposites with interesting optical and mechanical properties / H.K. Schmidt, E. Geiter, M. Mennig, H. Krug, C. Becker, R.-P. Winkler // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 1998. – V.13. – Issue 1-3. – P.397-404.
96. De, G. Sol-gel synthesis of metal nanoclusters-silica composite films / De, G. // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 1997. – V.11. – N.3. – P.289-298.
97. Rahman, I. A. Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites—a review [электронный ресурс] / I.A. Rahman, V. Padavettan // Journal of Nanomaterials – 2012. – V. 2012. – Article ID 132424, 15 pages. – <http://dx.doi.org/10.1155/2012/132424>.
98. Wackerow, S. Homogenous silver-doped nanocomposite glass / S. Wackerow, G. Seifert, A. Abdolvand // Optical Materials Express – 2011. – V.1. – Issue 7 – P. 1224-1231.
99. Stepanov, A. Synthesis of Cu nanoparticles in Al₂O₃ by ion implantation and subsequent laser annealing / A. Stepanov, V. Popok // AIP Conf. Proc. – 2003. – V.680 –N.1 – P.601-604.
100. Ziegler, J. F. The stopping and range of ions in solids / J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark – Pergamon Pr., 1985. – 321 p.
101. De Oliveira, P.W. Sol-gel derived nanocomposites for optical applications / P.W. de Oliveira, C. Becker-Willinger, M.H. Jilavi // Advanced Engineering Materials – 2010. – V.12. – N.5. – P.349 - 361.
102. Pope, E.J.A. Sol-gel optical nanocomposites: design and applications / E. J. A. Pope // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 1994. – V.2. – Issue 1-3. –P.717-722.
103. Dubiel, M. Ag/Na ion exchange in soda-lime glasses and the formation of small Ag nanoparticles / M. Dubiel, J. Haug, H. Kruth, H. Hofmeister, K.-D. Schicke // Materials Science and Engineering B – 2008. – V.149 – P.146–151.
104. Paje, S.E. Cerium doped soda-lime-silicate glasses: effects of silver ion-exchange on optical properties / S.E. Paje, M. A García, M. A. Villegas, J. Llopis // Opt. Mater. – 2001. – V.17. – N.4 – P.459-469.

105. Berger, A. Concentration and size depth profile of colloidal silver particles in glass surfaces produced by sodium-silver ion-exchange / A. Berger // *J. Non-Crystalline Solids*. – 1992. – V.151. – P.88-94.
106. Лифшиц, Е.М. Физическая кинетика / Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. – М.: Наука, 1979. – 432 с.
107. Кукушкин, С.А. Процессы конденсации тонких пленок / С.А. Кукушкин, А.В. Осипов // *УФН*. – 1998. – Т.168. – С.1083-1116.
108. Mohr, C. Formation of silver particles and periodic precipitate layers in silicate glass induced by thermally assisted hydrogen permeation / C. Mohr, M. Dubiel, H. Hofmeister // *J. Phys. Condens. Matter*. – 2001. – V.13. – P.525-536.
109. Estournes, C. Reduction of copper in soda-lime-silicate glass by hydrogen / C. Estournes, N. Cornu, J.L. Guille // *J. Non-Cryst. Solids* – 1994. – V.170 – P.287-294.
110. Droz, M. Liesegang patterns: studies on the width law / M. Droz, J. Magnin, M. Zrinyi // *J. Chem. Phys.* – 1999. – V.110. – N.19. – P.9618-9622.
111. Малкович, Р.Ш. Математика диффузии в полупроводниках / Р.Ш.Малкович – М.: Наука, 1999. – 388 с.
112. Stepanov, A. L. Laser annealing induced melting of silver nanoparticles in a glass matrix / A. L. Stepanov, V. F. Valeev, V. I. Nuzhdin, I. A. Faizrakhmanov, B. N. Chichkov // *Technical Physics Letters* – 2008. – V.34. – N.12. – P.1014-1017.
113. Wang, Y. H. Optical properties of Cu and Ag nanoparticles synthesized in glass by ion implantation / Y. H. Wang, S. J. Peng, J. D. Lu, R. W. Wang, Y. L. Mao, Y. G. Cheng // *Vacuum* – 2008. – V.83. – N.2. – P.408-411.
114. Zakery, A. The effect of graded nanometal particles and their shape on the enhancement of nonlinear optical properties of oxide glasses / A. Zakery, H. Shahmirzaee // *Journal of Physics D: Applied Physics* – 2008. – V.41. – P. 225106 (7 p.)
115. Plaksin, O. A. Preparation, structure, and properties of metal nanocomposites in lithium niobate / O. A. Plaksin, N. Kishimoto // *Physics of the Solid State* – 2006. – V.48. – N.10. – P.1933-1939.
116. Plaksin, O. Electronic excitation and optical responses of metal-nanoparticle composites under heavy-ion implantation / O. Plaksin, Y. Takeda, H. Amekura, N. Kishimoto // *J. Appl. Phys.* – 2006. – V.99. – N.4. – P. 044307 (10 p.)
117. Dubiel, M. Formation of nanoparticles in soda-lime glasses by single and double ion implantation / M. Dubiel, H. Hofmeister, E. Wendler // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2008. – V. 354. – P. 607-611.

118. Плаксин, О.А. Методы радиационной фотоники / О.А. Плаксин // Журнал функциональных материалов – 2007. – Т. 1. – №3. – С.82–92.
119. Cattaruzza, E. Some structural and optical properties of copper and copper oxide nanoparticles in silica films formed by co-deposition of copper and silica / E. Cattaruzza, C. Battaglin, P. Canton, C. Sada // J. Non-Cryst. Solids – 2005. – V.352. – P.1932-1936.
120. Cattaruzza, E. Copper-based nanocluster composite silica films by rf-sputtering deposition / E. Cattaruzza, G. Battaglin, P. Canton, T. Finotto, C. Sada // Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems – 2006. – V.26. – N.5-7. – P.1092-1096.
121. Игнатъев, А.И. Особенности формирования наночастиц серебра в фототерморефрактивных стеклах при электронном облучении / А.И. Игнатъев, А.В. Нащекин, В.М. Неведомский, О.А. Подсвилов, А.И. Сидоров, А.П. Соловьев, О.А. Усов // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81. – № 5. – С. 75-80.
122. Начаров, А.П. Влияние ультрафиолетового облучения и термообработки на морфологию наночастиц серебра в фототерморефрактивных стеклах / А.П. Начаров, Н.В. Никоноров, А.И. Сидоров, В.А. Цехомский // Физика и химия стекла. – 2008. – Т. 34. – № 6. – С. 912-921.
123. Sheng, J.W. The development of silver nanoclusters in ion-exchanged soda-lime silicate glasses / J. W. Sheng, J. Li, J. Yu // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – V.32. – N.13. – P.2598-2601.
124. Yang, X. Depth profiles of Ag nanoparticles in silicate glass / X. Yang, W. Li, Z. Li, Y. Wei, W. Huang // Applied physics A: Materials science and processing – 2008. – V.90. – N.3. – P.465-467.
125. Suszynska, M. TEM studies of silver nanoparticles in phase-separated soda lime silicate glasses / M. Suszynska, L. Krajczyk, Z. Mazurkiewicz // Materials chemistry and physics. – 2003. – V.81. – N.2-3. – P.404-406.
126. Chakravorty, D. Novel properties of glass-metal nanocomposites / D. Chakravorty, S. Basu, P.K. Mukherjee, S.K. Saha, B.N. Pal, A. Dan, S. Bhattacharya // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2006. – V.352. – Issues 6–7. – P.601–609.
127. Yang, X. C. In situ synthesis of Ag–Cu bimetallic nanoparticles in silicate glass by a two-step ion-exchange route / X. C. Yang, L. L. Li, M. Huang, J. F. Zhao, J. W. Hou // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2011. – V.357. – N.11. – P.2306-2308.
128. Диаграммы плавкости солевых систем: справочник / Ред. В.И.Посыпайко, Е.А.Алексеева. – М.: Металлургия, 1977. – 415 с.

129. Tsong, I.S.T. Evidence for interdiffusion of hydronium and alkali ions in leached glasses / I.S.T. Tsong, C.A. Houser, W.B. White, A.L. Wintenberg, P.D. Miller, C.D. Moak // Applied Physics Letters. – 1981. – V.39. – N.8. – P.669-670.
130. Skuja, L. The origin of the intrinsic 1.9 eV luminescence band in glassy SiO₂ / L. Skuja // J. Non-Cryst. Solids. – 1994. – V.179. – P. 51-69.
131. Moskovits, M. Surface-enhanced spectroscopy / M. Moskovits // Rev.Mod.Phys. – 1985. – V.57. – N.3. – P.783-826.
132. Moskovits, M. Bimetallic Ag-Au nanoparticles: Extracting meaningful optical constants from the surface-plasmon extinction spectrum / M. Moskovits, I. Srnova-Sloufova, B. Vlckova // J. Chem. Phys. – 2002. – V.116. – N.23. – P.10435-10446.
133. Douglas, F. Silver, gold and the corresponding core shell nanoparticles: Synthesis and characterization / F. Douglas, R. Yanez, J. Ros, S. Marin, A. Escosura-Muniz, S. Alegret, A. Merkoci // Journal of Nanoparticle Research. – 2008. – V.10. – SUPPL. 1. – P.97-106.
134. Hubenthal, F. Optical properties and ultrafast electron dynamics in gold-silver alloy and core-shell nanoparticles / F. Hubenthal, N. Borg, F. Trager // Applied Physics B- Lasers and Optics. – 2008. – V.93. – N.1. – P.39-45.
135. Prodan, E. Plasmon hybridization in spherical nanoparticles/ E. Prodan, P. Nordlander // J. Chem. Phys. – 2004. – V.120. – N.11. – P.5444-5454.
136. Kreibig, U. Optical Properties of Metal Clusters: in Springer Series in Materials Science / U. Kreibig. – Berlin: Springer-Verlag, 1995. – V.25. – 535 p.
137. Кособукин, В.А. Анизотропные эффекты локального поля наночастиц в плазмонной оптике и магнитооптике / В.А. Кособукин // Физика твердого тела. – 2012. – Т.54. – №. 12. – С.2340-2348.
138. Boyd, R.W. Nonlinear optical properties of nanocomposite materials / R.W.Boyd, R. J. Gehry, G. L. Fischery, J. E. Sipe // Appl. Opt. – 1996. – V.5. – P. 505-512.
139. Bigot, J.-Y. Electron dynamics in metallic nanoparticles / J.-Y. Bigot, V. Halté, J.-C. Merle, A. Daunois // Chem. Phys. – 2000. – V.251. – P.181-203.
140. Hamanaka, Y. Dispersion curves of complex third-order optical susceptibilities around the surface plasmon resonance in Ag nanocrystal-glass composites / Y. Hamanaka, A. Nakamura, N. Hayashi, S. Omi // J. Opt. Soc. Am. B. – 2003. – V.20. – N.6 – P. 1227-1232.
141. Wang, Q. Nonlinear optics of nanoparticles and nanocomposites / Q. Wang; J. Xu; R.-H. Xie // Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. – 2004. – V.8. – N.1. – P. 101-112.

142. Palpant, B. Third order nonlinear optical response of metal nanoparticles: in *Nonlinear optical properties of matter* / M.G.Papadopoulos et al. (eds.). – Dordrecht: Springer, 2006. – P. 461 - 508.
143. Hamanaka, Y. Ultrafast response of nonlinear refractive index of silver nanocrystals embedded in glass / Y. Hamanaka et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V.75. – N.12. – P.1712-1714.
144. Ряснянский, А.И. Нелинейные оптические свойства наночастиц золота, диспергированных в различных оптически прозрачных матрицах / А.И.Ряснянский, B.Palpant, S.Debrus, U.Pal, А.Л.Степанов // *ФТТ.* – 2009. – Т.51. – №1. – С.52-56.
145. Stepanov, A.L. Non-linear optical properties of metal nanoparticles implanted in silicate glass / A.L. Stepanov, R.A. Ganeev, A.I. Ryasnyansky, T. Usmanov // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* – 2003. – V.206. – P.624–628.
146. Lysenko, S. Nonlinear optical dynamics of glass-embedded silver nanoparticles / S. Lysenko, J. Jimenez, G.Zhang, H. Liu // *Journal of Electronic Materials.* – 2006. – V.35. – N.9. – P.1715-1721.
147. Takeda, Y. Wavelength dispersion of nonlinear dielectric function of Cu nanoparticle materials / Y. Takeda, H. Momida, M. Ohnuma, T. Ohno, N. Kishimoto // *Opt. Express.* – 2008. – V.16. – N.10. – P.7471–7480.
148. Takeda, Y. Dispersion of nonlinear dielectric function of Au nanoparticles in silica glass / Y. Takeda, O. A. Plaksin, and N. Kishimoto // *Opt. Express.* – 2007. – V. 15. – N.10. – P. 6010–6018.
149. Del Fatti, N. Electron dynamics and surface plasmon resonance nonlinearities in metal nanoparticles / N. Del Fatti, F. Vallee, C. Flytzanis, Y. Hamanaka, A. Nakamura // *Chem. Phys.* – 2000. – V.251. – N.1-3. – P. 215–226.
150. Karthikeyan, B. Optical nonlinearity in glass-embedded silver nanoclusters under ultrafast laser excitation / B. Karthikeyan, J. Thomas, R. Philip // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – V.414. – N.4-6. – P.346–350.
151. Kiran, P. P. Nonlinear optical properties of copper and silver nanoclusters in SiO₂ sol-gel films / P. P. Kiran, G. De, D. N. Rao // *IEEE Proc. – Circuits Dev. and Syst.* – 2003. – V.150. – N.6. – P.559–562.
152. Yang, X. C. Optical nonlinearity and ultrafast dynamics of ion exchanged silver nanoparticles embedded in soda-lime silicate glass / X. C. Yang, Z. H. Li, W. J. Li, J. X. Xu, Z. W. Dong, S. X. Qian // *Chin. Sci. Bull.* – 2008. – V.53. – N.5. – P.695–699.

153. Бломберген, Н. Нелинейная оптика / Н. Бломберген. – М.: Мир, 1966. – 424 с.
154. Garnett, J.C.M. Colours in metal glasses and in metallic films / J.C.M. Garnett // Philos. Trans. R. Soc. Lond. A – 1904. – V.203. – P.385–420.
155. Bruggeman, D.A.G. The calculation of various physical constants of heterogeneous substances. The dielectric constants and conductivities of mixtures composed of isotropic substances / D.A.G. Bruggeman // Ann. Phys. (Leipzig). – 1935. – V. 24. –P. 636–664, 665–679.
156. Wiener, O. Die theorie des mischkorpers fur das feld der stationaren stromung / O. Wiener // Abh. Math. Phys. Kl. Saechs. Akad. Wiss. Leipzig – 1912. – V.32. – P.509-604
157. Bergman, D. J. Bounds for the complex dielectric constant of a two-component composite material / D. J. Bergman // Phys. Rev. B – 1981. – V.23. – P.3058–3065.
158. Hashin, Z. A variation approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials / Z. Hashin, S. Shtrikman // JAP – 1962. –V.33. – N.10. – P.3125-3131
159. Milton, G. W. Bounds on the complex permittivity of a two-component composite material / G. W. Milton // JAP – 1981. – V.52. – P.5286-5293.
160. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела / Н. Ашкрофт, Н. Мермин; пер. М.И Каганов. – М.: Мир, 1979. – 824 с.
161. Ordal, M. A. Optical properties of the metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, and W in the infrared and far infrared / M. A. Ordal et al. // Appl. Opt. – 1983. – V.22. – N.7. – P.1099 – 1120.
162. Johnson, P.B. Optical constants of noble metals / P.B. Johnson, R.W. Christy // Phys. Rev. B – 1972. – V.6. – P.4370–4379.
163. Ландау, Л. Д. Электродинамика сплошных сред / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1982. – 620 с.
164. Тамм, И.Е. Основы теории электричества / И.Е. Тамм. – М.: Издательство научно-технической литературы, 1954. – 620 с.
165. Aspnes, D.E. Local field effects and effective medium theory: A microscopic perspective / D.E.Aspnes // Am.J.Phys. – 1982. – V.50 – N.8. – P.704-709.
166. Sarychev, A.K. Electromagnetic field fluctuations and optical nonlinearities in metal-dielectric composites / A.K. Sarychev, V. M. Shalaev // Physics Reports – 2000. – V.335. – P.275-371.
167. Виноградов, А.П. К вопросу об эффективных параметрах метаматериалов / А. П. Виноградов, А. В. Дорофеенко, С. Зухди // УФН – 2008. –Т.178. – №5. – С.511-518.

168. Graener, H. Optical properties of photonic/plasmonic structures in nanocomposite glass / H. Graener, A. Abdolvand, S. Wackerow, O. Kiriyyenko, W. Hergert // *Phys. Stat. Sol. (a)* – 2007. – V.204. – N. 11. – P.3838– 3847.
169. Sheng, P. Theory for the dielectric function of the granular composite media / P. Sheng // *Phys. Rev. Letters* – 1980. – V.45. – N.1. – P.60 – 63.
170. Sellmeier, W. Zur Erklärung der abnormen Farbenfolge im Spectrum einiger Substanzen / W. Sellmeier // *Annalen der Physik und Chemie* – 1871. – V.219. – P.272-282.
171. Shahbazyan, T.V. Size-dependent surface plasmon dynamics in metal nanoparticles / T. V. Shahbazyan, I. E. Perakis, J.-Y. Bigot // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V.81. – N.15. – P.3120 – 3123.
172. Osborne, D.H., Jr. Laser-induced sign reversal of the nonlinear refractive index of Ag nanoclusters in soda-lime glass / D.H. Osborne, Jr., R.F. Haglund, Jr., F. Gonella, F. Garrido // *Appl. Phys. B* – 1998. – V.66. – P.517–521.
173. Philip, R. Picosecond optical nonlinearity in monolayer-protected gold, silver, and gold-silver alloy nanoclusters / R. Philip, G.R.Kumar, N. Sandhyarani, T. Pradeep // *Phys. Rev. B* – 2000. – V.62. – P.13160-13166.
174. Niklasson, G. A. Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials / G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, O. Hunderi // *Applied optics* – 1981. – V.20. – N.1. – P. 26-30.
175. Sipe, J. E. Nonlinear susceptibility of the composite optical materials in the Maxwell Garnett model / J. E. Sipe, R. W. Boyd // *Phys. Rev. A* – 1992. – V.46. – N.3. – P.1614-1629.
176. Zeng, X.C. Effective medium theory for weakly nonlinear composites / X.C.Zeng, D.J.Bergman, P.M.Hui, D.Stroud // *Phys.Rev.B.* – 1988 – V.38. – N.15. – P. 10970 – 10973.
177. Kreibig, U. Electronic properties of small silver particles: the optical constants and their temperature dependence / U. Kreibig // *J. Phys. F: Metal Phys.* – 1974. – V.4. – P.999-1014.
178. Wackerow, S. Optical analyses of the formation of a silver nanoparticle-containing layer in glass / S. Wackerow, A. Abdolvand // *Opt. Exp.* – 2012. – V.20. –N.21. – P. 23227 – 23234.
179. Boyd, R.W. Nonlinear optical materials / R.W.Boyd, G.L.Fischer: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology.* – Elsevier Science Ltd., 2001. – pp. 6237-6244
180. Halonen, M. Femtosecond pump-probe spectroscopy of the glass-copper nanocomposite/ M. Halonen, Yu.P.Svirko, A.A.Lipovskii // *Technical Digest of the Seventh*

- Finnish-Japanese Joint Symposium on Optics in Engineering (OIE'07), eds. K.-E. Peiponen, R. Hernberg, and T. Yatagai, 2007. – P.75-76.
181. Stockman M.I., Nanoplasmonics. The Physics behind the applications / M.I.Stockman // *Physics Today*. – 2011. – V.64. – N.2. – P.39-44.
182. Ritchie, H. Plasmon losses by fast electrons in thin films / H. Ritchie // *Physical Review* – 1957. – V.106. – P.874–881.
183. Stern, E. A. Surface plasma oscillations of a degenerate electron gas / E. A. Stern, R. A. Ferrell // *Phys. Rev.* – 1960. – V. 120. – P. 130-136.
184. Berini, P. Long-range surface plasmon polaritons / P.Berini // *Advances in Optics and Photonics*. – 2009. – V.1. – N.3. – P.484–588.
185. Otto, A. Excitation of surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection / A. Otto // *Zeitschrift Für Physik a Hadrons and Nuclei*. – 1968. – V. 216. – P. 398-410.
186. Kretschmann, B. Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light / B. Kretschmann, H. Raether // *Z. Naturforsch. Teil A*. – 1968. – V. 23. – P. 2135-2136.
187. Schröter, U. Grating couplers for surface plasmons excited on thin metal films in the Kretschmann-Raether configuration / U. Schröter, D. Heitmann // *Phys. Rev. B* – 1999. – V. 60. – P. 4992-4997.
188. Gong, S. Electron beam excitation of surface plasmon polaritons / S. Gong, M. Hu, R. Zhong, X. Chen, P. Zhang, T. Zhao, S. Liu // *Optics Express* – 2014. – V.22. – Issue 16. – P. 19252-19261.
189. Stockman M.I., Nanofocusing of optical energy in tapered plasmonic waveguides / M. I. Stockman // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V.93. – P.137404-14.
190. Park, Y. Plasmonic generation of ultrashort extreme-ultraviolet light pulses / Y. Park, S. Kim, J. Choi, D.-H. Lee, Y.-J. Kim, M. F. Kling, M. I. Stockman, S.-W. Kim // *Nat. Phot.* – 2011. – V. 5. – P.677–681.
191. Verhagen, E. Three-dimensional negative index of refraction at optical frequencies by coupling plasmonic waveguides / E. Verhagen, R. de Waele, L. Kuipers, A. Polman // *Physical Review Letters* – 2010. – V.105. – Id.223901.
192. Ni, X. Effect of metallic and hyperbolic metamaterial surfaces on electric and magnetic dipole emission transitions / X. Ni, G. V. Naik, A. V. Kildishev, Y. Barnakov, A. Boltasseva, V. M. Shalaev // *Applied Physics B-Lasers and Optics* – 2011. – V.103. – N.3. – P.553-558.

193. Iorsh, I. Spontaneous emission enhancement in metal-dielectric metamaterials / I.Iorsh, A. Poddubny, A. Orlov, P. Belov, Y. Kivshar // *Physics Letters A*. – 2012. – V.376. – P.185-187.
194. Krasavin, V. Active plasmonics: Controlling signals in Au/Ga waveguide using nanoscale structural transformations / V. Krasavin, N. I. Zheludev // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 84. – P. 1416-1419.
195. Ozbay, E. Plasmonics: Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions / E. Ozbay // *Science*. – 2006. – V. 311. – P. 189-193.
196. Агранович, В.М. Поверхностные поляритоны / ред. В.М. Агранович, Д.Л. Миллс. – М.: Наука, 1985. – 525 с.
197. Iorsh, I.V. Interface modes in nanostructured metal-dielectric metamaterials / I.V. Iorsh, A. Orlov, P.A. Belov, Yu. S. Kivshar // *Applied Physics Letters* – 2011. – V.99. – Id.151914.
198. Lamprecht, B. Metal nanoparticle gratings: Influence of dipolar particle interaction on the plasmon resonance / B.Lamprecht, G. Schider, R. T. Lechner, H. Ditlbacher, J. R. Krenn, A. Leitner, F. R. Aussenegg // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V.84. – P.4721.
199. Genov, D. Plasmon localization and local field distribution in metal-dielectric films / D. Genov, A. K. Sarychev, V.M. Shalev // *Physical Review E* – 2003. – V.67. – P.056611 1-10.
200. Genov, D. A. Surface plasmon excitation and correlation-induced localization-delocalization transition in semicontinuous metal films / D. A. Genov, V. M. Shalaev, A. K. Sarychev // *Phys. Rev. B* – 2005. – V.72. – Id.113102.
201. Chen, W. Fabrication and optical characterizations of smooth silver-silica nanocomposite films / W. Chen, M.D. Thoreson, A.V. Kildishev, V.M. Shalaev // *Laser Phys. Lett.* – 2010. – V.7. – N.9. – P.677-684.
202. Stockman, M.I. Linear and nonlinear optical susceptibilities of Maxwell-Garnett composites: Dipolar spectral theory / M. I. Stockman, K. B. Kurlayev, T. F. George // *Phys. Rev. B* – 1999. – V.60. – N.24. – P.17071-17083.
203. Stockman, M.I. Giant attosecond fluctuations of local optical fields in disordered nanostructured media / M. I. Stockman // *Phys. Rev. B* – 2000. – V.65. – N.15. – P.10494-10497.
204. Stockman, M.I. Femtosecond optical responses of disordered clusters, composites, and rough surfaces: "The ninth wave" effect / M. I. Stockman // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V.84. – N.5. – P.1011-1014.

205. Thoreson, M.D. Fabrication and realistic modeling of three-dimensional metal-dielectric composites / M. D. Thoreson, J. Fang, A. V. Kildishev, L. J. Prokopeva, P. Nyga, U. K. Chettiar, V. M. ShalaeV, V. P. Drachev // Journal of Nanophotonics – 2011. – V.5. – Id.051513.
206. Nielsen, R. B. Toward superlensing with metal-dielectric composites and multilayers/ R. B. Nielsen, M. D. Thoreson, W. Chen, A. Kristensen, J. M. Hvam, V. M. ShalaeV, A. Boltasseva // Special Issue: "Celebrating Volume 100 of Applied Physics B - Lasers and Optics" – 2010. – P.93-100.
207. Podolskiy, V.A. Percolation composites: Localization of surface plasmons and enhanced optical nonlinearities: in Photonic Crystals and Light Localization in the 21st Century [ed. C. M. Soukoulis] / V.A. Podolskiy, A. K. Sarychev, V. M. ShalaeV. – Kluwer Academic Publishers, 2001. – P.567-575.
208. Pitarke, J. M. Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons / J. M. Pitarke, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, P. M. Echenique // Rep. Prog. Phys. – 2007. – V.70. – P.1–87.
209. Zayats, A. V. Nano-optics of surface plasmon polaritons / A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, A. A. Maradudin // Physics Reports – 2005. – V.408. – P.131–314.
210. Adachi, S. The handbook on optical constants of metals / S. Adachi. – World Scientific Publishing Company, 2012. – 684p.
211. Drachev, V. P. The Ag dielectric function in plasmonic metamaterials / V. P. Drachev, U.K. Chettiar, A.V. Kildishev, H.-K.Yuan, V. M. ShalaeV // Optics Express – 2008. – V.16. – N.2. – P.1186–1195.
212. Economou, E. N. Surface plasmons in thin films / E. N. Economou // Phys. Rev. – 1969. – V.182. – N.2. – P.539–554.
213. Mills, D.L. Properties of surface polaritons in layered structures / D.L. Mills, A.A. Maradudin // Phys. Rev. Lett. – 1973. – V.31. – P.372-375.
214. Schuchinsky, A.G. Surface plasmons in layered structures with semiconductor and metallic films / A. G. Schuchinsky, X. Yan // Eur. Phys. J. Appl. Phys. – 2009. – V.46. – P.32605.
215. Sardana, N. Propagating surface plasmons on nanoporous gold / N. Sardana, F. Heyroth, J. Schilling // J. Opt. Soc. Am. B – 2012. – V.29. – P.1778-1783.
216. Stefanou, N. Optical transparency of mesoporous metals / N. Stefanou, A. Modinos, V. Yannopapas // Solid State Commun. – 2001. – V.118. – N.2. – P.69–73.

217. Held, M. Manufacture and characterization of optical coatings with incorporated copper island films / M. Held, O. Stenzel, S. Wilbrandt, N. Kaiser, A. Tünnermann // *Appl. Optics* – 2012. – V.51. – P. 4436-4447.
218. Aslan, K. Angular-dependent metal-enhanced fluorescence from silver island films / K. Aslan, S. N. Malyn, C. D. Geddes // *Chem. Phys. Lett.* – 2008. – V.453. – P.222-228.
219. Jensen, T. R. Surface-enhanced infrared spectroscopy: a comparison of metal island films with discrete and nondiscrete surface plasmons / T. R. Jensen, R. P. Van Duyne, S. A. Johnson, V. A. Maroni // *Appl. Spectroscopy* – 2000. – V.54. – P.371- 377.
220. Haynes, C. L. Plasmon-sampled surface-enhanced Raman excitation spectroscopy / C. L. Haynes, R. P. van Duyne // *J. Phys. Chem. B* – 2003. – V.107. – P.7426- 7433.
221. Santbergen, R. Application of plasmonic silver island films in thin-film silicon solar cells / R. Santbergen, T. L. Temple, R. Liang, A.H.M. Smets, R.A.C.M.M. van Swaaij, M. Zeman // *J. Optics* – 2012. – V.14. – Id.024010 (10p.).
222. Narayanan, R. Catalysis with transition metal nanoparticles in colloidal solution: nanoparticle shape dependence and stability / R. Narayanan, M. A. El-Sayed // *J. Phys. Chem. B* – 2005. – V.109. – N.26. – P.12663–12676.
223. Tian, Z. Q. Raman spectroscopy of electrode surfaces / Z. Q. Tian, B. Ren in *Encyclopedia of electrochemistry, instrumentation and electroanalytical.* – A.J.Bard, M.Stratmann, P.R.Unwin (Eds.). – Wiley & VCH: Weinheim, 2003. – V.3. – P.572-659.
224. Fleischmann, M. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode / M. Fleischmann, P. Hendra, A. McQuillan // *Chem. Phys. Lett.* – 1974. – V.26. – P.163-166.
225. Nie, S. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering / S. Nie, S.R. Emory // *Science* – 1997. – V.275. – P.1102-1106.
226. Moskovits, M. Surface roughness and the enhanced intensity of Raman scattering by molecules adsorbed on metals / M. Moskovits // *J. Chem. Phys.* – 1978. – V.69. – N.9. – P.4159–4161.
227. Smith, D. L. Thin-film deposition. Principle and practice / D. L. Smith. – New York: McGraw-Hill, 1995. – 616p.
228. Loncaric, M. Optical and structural characterization of silver islands films on glass substrates / M. Loncaric, J. Sancho-Parramon, M. Pavlovic, H. Zorc, P. Dubcek, A. Turkovic, S. Bernstorff, G. Jakopic, A. Haase // *Vacuum* – 2010. – V.84. – P.188–192.
229. Sreenivasan, M. G. Dependence of plasmonic properties of silver island films on nanoparticle size and substrate coverage / M. G. Sreenivasan, S. Malik, S. Thigulla, B. R. Mehta // *Journal of Nanomaterials* – 2013. – V.2013. – Article ID 247045. – 8 pages.

230. Pavaskar, P. A microscopic study of strongly plasmonic Au and Ag island thin films / P.Pavaskar, I-Kai Hsu, J. Theiss, W. Hsuan Hung, S.B.Cronin // J. Appl. Phys. – 2013. – V.113. – N.3. – P.034302-1 - 034302-6.
231. Aslan, K. Annealed silver-island films for applications in metal-enhanced fluorescence: interpretation in terms of radiating plasmons / K. Aslan, Z. Leonenko, J. R. Lakowicz, C. D. Geddes // J. Fluoresc. – 2005. – V.15. – N.5. – P.643–654.
232. Borys, N. J. Surface plasmon delocalization in silver nanoparticle aggregates revealed by subdiffraction supercontinuum hot spots / N. J. Borys, E. Shafran, J. M. Lupton // Scientific Reports. – 2013. – V.3. – P.1-7.
233. Wei, H. From silver nanoparticles to thin films: Evolution of microstructure and electrical conduction on glass substrates / H. Wei, H.Eilers //J. Phys. Chem. Solids – 2009. – V. 70. – N.2. – P.459–465.
234. Kettunen, H. Electrostatic resonances of a negative-permittivity hemisphere / H. Kettunen, H. Wallén, A. Sihvola // J. Appl. Phys. – 2008. – V.103. – Id.094112 (8 p.).
235. Fedotov, V. Optical properties of closely packed nanoparticle films: spheroids and nanoshells / V. Fedotov, V. Emel'yanov, K. MacDonald, N. Zheludev // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. – 2004. – V.6. – P.155–160.
236. Кукушкин, С.А. Дисперсные системы на поверхности твердых тел: механизмы образования тонких пленок (эволюционный подход) / С.А.Кукушкин, В.В.Слезов. – М.:Наука, 1996. – 309 с.
237. Albella, P. Shape matters: plasmonic nanoparticle shape enhances interaction with dielectric substrate / P. Albella, B. Garcia-Cueto, F. González, F. Moreno, P.C. Wu, T.H. Kim, A. Brown, Y. Yang, H.O. Everitt, G. Videen // Nano Lett. – 2011. – V.11. – P.3531–3537.
238. Alù, A. Optical nanoswitch: an engineered plasmonic nanoparticle with extreme parameters and giant anisotropy / A. Alù, N. Engheta // New J. Phys. – 2009. –V.11. – Id.013026 (14 p.).
239. Kettunen, H. Polarizability of a dielectric hemisphere / H. Kettunen, H. Wallén, A. Sihvola // J. Appl. Phys. – 2007. – V.102. – Id.044105.
240. Oates, T.W.H. The effect of atmospheric tarnishing on the optical and structural properties of silver nanoparticles / T.W.H. Oates, M. Losurdo, S. Noda, K. Hinrichs // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2013. – V.46. – Id.145308.
241. Jellison, G. E., Jr. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region/ G. E. Jellison, Jr., F. A. Modine // Appl. Phys. Lett. – 1996. – V.69. – N.3. – P. 371-373.

242. Kneipp, K. Surface enhanced Raman scattering. Physics and applications: in Springer Topics in Applied Physics / K. Kneipp, M. Moskowitz, H. Kneipp (Eds). – V. 103. – New York: Springer, 2006. – 460 p.
243. Jackson, J.B. Surface-enhanced Raman scattering on tunable plasmonic nanoparticle substrates / J.B. Jackson, N.J. Halas // Proc. Natl. Acad. Sci. – 2004 – V.101. – P.17930–17935.
244. Aroca, R. Tuning metal island films for maximum surface-enhanced Raman scattering / R. Aroca, F. Martin // J. Raman Spectrosc. – 1985. – V.16. – P.156–162.
245. Zhu, S.Q. Gold nanoparticle thin films fabricated by electrophoretic deposition method for highly sensitive SERS application / S.Q. Zhu, T. Zhang, X.L. Guo, Q.L. Wang, X. Liu, X.Y. Zhang // Nanoscale Research Letters – 2012. – V.7. – P.613 (7p.).
246. Zhao, J. Interaction of plasmon and molecular resonances for Rhodamine 6G adsorbed on silver nanoparticles / J. Zhao, L. Jensen, J. Sung, S. Zou, G.C. Scharz, R.P. Van Duyne // J.Am.Chem.Soc. – 2007. – V.129. – P.7647-7656.
247. Opilski, A. Present state and perspectives involving application of ion exchange in glass / A. Opilski, R. Rogozinski, K. Gut, M. Blahut, Z. Opilski // Elektronika – 2000. – V. 8. – N.2. – P.117-128.
248. Tervonen, A. A guided-wave Mach-Zehnder interferometer structure for wavelength multiplexing / A. Tervonen, P. Poyhonen, S. Honkanen, M. Tahkokorpi // IEEE Photonics Technology Letters – 1991. – V.3. – N.6. – P.516-518.
249. Beguin, A. Fabrication and performance of low loss optical components made by ion exchange in glass / A. Beguin, T. Dumas, M. J. Hackert, R. Jansen, C. Nissim // Journal of Lightwave Technology – 1988. – V.6. – N.10. – P.1483-1487.
250. Connors, J. M. / High finesse ring resonators made by silver ion exchange in glass J. M. Connors, A. Mahapatra // Journal of Lightwave Technology – 1987. – V. LT-5. – N.12. – P.1686-1689.
251. Bahr, J. Index-distributed planar microlenses for three-dimensional micro-optics fabricated by silver-sodium ion exchange in BGG35 substrates / J. Bahr, K.-H. Brenner, S. Sinzinger, T. Spick, M. Testorf // Appl. Opt. – 1994. – V.33. – N.25. – P.5919-5924.
252. Biswas, N. S. GRIN rod lenses for optical fiber communication systems / N. S. Biswas, S. K. Sarkar, A. Basuray // Proceedings of SPIE – 1997. – V.3211. – P.237-242.
253. Patej, E. J. Realisation and investigation of phase diffraction gratings in glass / E. J. Patej, B. E. Oron // Proceedings of SPIE – 1990. – V.1085. – P.436-437.

254. Abou-El-Leil', M. Analysis of field-assisted binary ion exchange / M. Abou-El-Leil', A.R.Cooper // J. of the American Ceramic Society. – 1979. – V. 62. – N. 7-8. – P. 390 – 395.
255. Batchelor, S. Characterization of electric field assisted diffused potassium ion planar optical waveguides / S. Batchelor, R. Oven, G. Ashworth // Electronics Letters – 1996. – V.32. – N.22. – P.2082-2083.
256. Von Hippel, A. Photocurrent, space charge build-up, and field emission in alkali halide crystals / A. von Hippel, E. P. Gross, J. G. Jelatis, M. Geller // Phys. Rev. – 1953. – V.91. – P.568 -579.
257. Lepienski, C. M. Electric-field distribution and near-surface modifications in soda lime glass submitted to a dc potential / C. M. Lepienski, J. A. Giacometti, G. F. L. Ferreira, F. L. Freire, C. A. Achete // J. Non-Cryst. Solids – 1993. – V.159. – N.3. – P.204-212.
258. Krieger, U. V. Field assisted transport of Na⁺ ions, Ca²⁺ ions and electrons in commercial soda-lime glass: experimental / U. V. Krieger, W. A. Lanford // J. Non-Cryst. Solids - 1988. – V.102. – P.50-61.
259. Dussauze, M. How does thermal poling affect the structure of soda-lime glass? / M. Dussauze, V. Rodriguez, A. Lipovskii, M. Petrov, C. Smith, K. Richardson, T. Cardinal, E. Fargin, E. I. Kamitsos // The Journal of Physical Chemistry C – 2010. – V.114. – N.29. – P.12754-12759.
260. Deparis, O. Poling-assisted bleaching of metal-doped nanocomposite glass / O. Deparis, P.G. Kazansky, A. Abdolvand, A. Podlipensky, G. Seifert, H. Graener // Applied Physics Lett. – 2004. – V.85. – P.872-874.
261. An, H. Second-order optical nonlinearity and accompanying near-surface structural modifications in thermally poled soda-lime silicate glasses / H. An, S. Fleming // J. Opt. Soc. Am. B – 2006. – V.23. – N.11. – P.2303-2309.
262. Long, X.-C. Measurement of the linear electro-optic coefficient in poled amorphous silica // X.-C. Long, R. A. Myers, S. R. J. Brueck // Opt. Lett. – 1994. – V.19. – N.22. – P.1819-1821.
263. Dussauze, M. Refractive index distribution in the non-linear optical layer of thermally poled oxide glasses / M. Dussauze, E.I. Kamitsos, E. Fargin, V. Rodriguez // Chemical Physics Letters – 2009. – V.470. – P.63–66
264. Brunkov, P. Submicron surface relief formation using thermal poling of glasses [электронный ресурс]/ P. Brunkov, V. Goncharov, V. Melehin, A. Lipovskii, M. Petrov // e-Journal of Surface Science and Nanotechnology – 2009. – V.7. – P.617-620.

265. Long, X. C. Large-signal phase retardation with a poled electrooptic fiber / X. C. Long, S. R. J. Brueck // IEEE Photonics Technology Lett. – 1997. – V.9. – P.767-769.
266. Bethea, C. G. Electric field induced second harmonic generation in glass / C. G. Bethea // Appl. Opt. – 1975. – V.14. – P.2435-2437.
267. Alley, T. G. Secondary ion mass spectrometry study of space-charge formation in thermally poled fused silica / T. G. Alley, S. R. J. Brueck, M. Wiedenbeck // J. Appl. Phys. – 1999. – V.86. – P.6634-6640.
268. Doremus, R. H. Mechanism of electrical polarization of silica glass / R. H. Doremus // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 87. – N. 23. – Id. 232904.
269. Brennand, A. L. R. Planar waveguides in multicomponent glasses fabricated by field-driven differential drift of cations / A. L. R. Brennand, J. S. Wilkinson // Opt. Lett. – 2002. – V. 27. – N. 11. – P. 906 – 908.
270. Alley, T. G. Space charge dynamics in thermally poled fused silica / T. G. Alley, S. R. J. Brueck, R. A. Myers // J. Non-Cryst. Solids – 1998. – V.242. – P.165-176.
271. Sinev, I. S. Nanoscale patterning of metal nanoparticles distribution in glasses / I. S. Sinev, M. I. Petrov, A. K. Samusev, V. V. Rutsкая, A.A. Lipovskii // Nanoscale Research Lett. – 2013. – V.8. – P.260 (5 p.).
272. Deparis, O. Poling-assisted bleaching of soda-lime float glasses containing silver nanoparticles with a decreasing filling factor across the depth / O. Deparis, P. G. Kazansky, A. Podlipensky, A. Abdolvand, G. Seifert, H. Graener // J. Appl. Phys. – 2006. – V.100. – Id.044318.
273. Leitner, M. Uniformly oriented, ellipsoidal nanovoids in glass created by electric-field-assisted dissolution of metallic nanoparticles / M. Leitner, H. Peterlik, B. Sepiol, H. Graener, M. Beleites, G. Seifert // Phys. Rev. B – 2009. – V.79. – Id.153408.
274. Albert, J. Ion exchange from salt melts: in Introduction to glass integrated optics /J.Albert, S.I.Najafi (eds). – Boston: Artech House, 1992. – P. 59 – 81.
275. Ramaswamy, R.V. Ion-exchanged glass waveguides: a review [Text] / R.V. Ramaswamy, R. Srivastava // Journal Of Lightwave Technology. – 1988. – V. 6. – N. 6. – P.984 – 1002.
276. Prieto, X. Increasing resistivity effects in field-assisted ion exchange for planar optical waveguide fabrication / X. Prieto, J. Linares // Opt. Lett. – 1996. – V. 21. – N. 17. – P. 1363 – 1365.

277. Lepiński, C. M. LIPP study of a glass sample previously submitted to a DC potential / C. M. Lepiński, J. A. Giacometti, C. A. Achete // *Solid State Commun.* – 1991. – V. 79. – N. 10. – P. 825 – 828.
278. Русан, В.В. Новый метод записи фазовых оптических структур в стеклах / В. В. Русан, Д.К.Таганцев, А.А.Липовский, К. Пайвасаари // *Физика и химия стекла.* – 2010. – Т. 36. – № 4. – С. 642 – 645.
279. Petrov, M. I. Polarization of glass containing fast and slow ions / M.I.Petrov, Ya.A.Lepen'kin, A.A.Lipovskii // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 112. – N. 4. – 043101 (8 p.).
280. Doremus, R. H. Exchange and diffusion of ions in glass / R. H. Doremus // *J. of Physical Chemistry.* – 1964. – V. 68. – N. 8. – P. 2212 – 2218.
281. Geyer, R. G. Microwave dielectric properties of anisotropic materials at cryogenic temperatures / R.G. Geyer, J.Krupka // *IEEE Trans. Instrum. Meas.* – 1995. – V. 44. – P. 329-331.
282. <http://www.menzel.de>
283. Deineka, V. S. Identifying kinetic parameters of mass transfer in components of multicomponent heterogeneous nanoporous media of a competitive diffusion system / V. S. Deineka, M. R. Petryk, J. Fraissard // *Cybernetics and Systems Analysis* – 2011. – V. 47. – Issue 5. – P. 705 - 723.