

Образование ансамбля наночастиц серебра при испарении излучением импульсного CO₂-лазера поверхности стеклянных оптических волноводов, содержащих ионы серебра

В.И.Егоров, А.В.Нащекин, А.И.Сидоров

Показано, что воздействие импульсного лазерного излучения с длиной волны 10.6 мкм и плотностью энергии 0.6–8.5 Дж/см² на стекло с волноводным слоем, содержащим ионы серебра, приводит к формированию вокруг облученной зоны кольца, состоящего из расположенных на поверхности стекла наночастиц серебра. Обсуждается возможный процесс формирования наночастиц серебра при лазерном воздействии.

Ключевые слова: испарение, CO₂-лазер, стекло, наночастица серебра.

1. Введение

Методы лазерного испарения и лазерной абляции находят широкое применение для наноструктурирования поверхностей и создания наночастиц различных материалов [1]. Данные методы позволяют получать диэлектрические [2], полупроводниковые [3] и металлические наночастицы [4]. Наночастицы благородных металлов (Ag, Au, Pt) и меди, обладающие плазмонным резонансом [5], находят применение при создании химических сенсоров и биосенсоров на основе усиления люминесценции [6], рамановского рассеяния [7]. Основным эффектом, который при этом используется, является локальное усиление амплитуды поля электромагнитной волны в условиях плазмонного резонанса. Для синтеза металлических наночастиц могут быть использованы химические реакции в жидких и полимерных средах [8–10], электрохимические методы [11], вакуумное напыление или лазерная абляция на подложку [12], ионная имплантация [13, 14], воздействие электронным лучом [15], термообработка стекол, содержащих серебро, в восстановительной атмосфере [16, 17] и ряд других методов. По сравнению с другими методами лазерное испарение и абляция металлической мишени с осаждением наночастиц на подложку имеют ряд преимуществ, в первую очередь, это их простота и высокая производительность. Однако наночастицы серебра или золота, оседающие на подложку, имеют слабую адгезию к ней и легко удаляются. Такой же недостаток характерен для метода формирования наночастиц серебра в восстановительной атмосфере [17]. В работах [18, 19] показано, что для оптимизации характеристик химического сенсора или биосенсора на основе плазмонного резонанса наночастиц необходимо, чтобы наночасти-

цы были изолированы от окружающей среды слоем диэлектрика толщиной 5–15 нм. Поэтому после синтеза их покрывают слоем полимера или неорганического материала. С точки зрения конструкции сенсоров оптимальным является формирование металлических наночастиц на поверхности оптических волноводов или волокон [20, 21]. Это повышает эффективность и упрощает сбор анализируемого излучения, а также позволяет получать матрицы сенсоров в виде биочипов.

Исходя из вышеизложенного была поставлена цель настоящей работы: исследование возможности создания методом лазерного испарения наночастиц серебра на поверхности волноводов из силикатного стекла с ионами серебра и изучение особенностей данного процесса. При этом предполагалось, что лазерное испарение не должно приводить к существенным нарушениям оптических характеристик волновода (образование кратеров, растрескивание стекла и т. д.). Поэтому диапазон плотностей энергии воздействующего излучения был выбран минимальным.

2. Методика экспериментов

В экспериментах использовались полированные пластины из натриево-силикатного стекла состава SiO₂–Na₂O–MgO–Al₂O₃–CaO. Ионы серебра вводились в приповерхностные слои стекла методом ионного обмена Ag⁺ → Na⁺ [22] в расплаве смеси AgNO₃ (5 мол.%) + NaNO₃ (95 мол.%) при температуре 350 °С в течение 15 мин. Расчет показывает, что при таких условиях ионного обмена ионы серебра проникают в стекло на глубину 20 мкм. При этом в приповерхностном слое стекла формируется градиентный планарный волновод [22]. На стекло воздействовали сфокусированным излучением импульсного волноводного CO₂-лазера (Synrad) с длиной волны $\lambda = 10.6$ мкм. Облучение проводилось однократными лазерными импульсами на воздухе при атмосферном давлении. Диаметр облученной зоны стекла составлял 100 мкм. Средняя плотность энергии в облученной зоне E изменялась от 0.6 до 8.5 Дж/см². Длительность лазерного импульса составляла 40–150 мкс. Для измерения спектров оптической плотности были изготовлены образцы, облу-

В.И.Егоров, А.И.Сидоров. Университет ИТМО, Россия, 197101 С.-Петербург, Кронверкский просп., 49; e-mail: egorovvl@gmail.com, aisidorov@qip.ru

А.В.Нащекин. Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Россия, 194021 С.-Петербург, Политехническая ул., 26; e-mail: nashchekin@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 6 декабря 2014 г., после доработки – 2 февраля 2015 г.

ченные зоны которых формировали матрицу в виде регулярно расположенных «точек» (см. вставку в рис.1,*а*), заполняющих площадь 2×2 мм. Спектры оптической плотности в этом случае являются интегральными и представляют собой сумму спектров исходного стекла, колец и облученных зон. Измерение спектров оптической плотности облученных участков проводилось с помощью спектрофотометра Lambda (Perkin-Elmer) при комнатной температуре. Для получения электронно-микроскопических изображений использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JSM 7001F (JEOL).

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Эксперименты показали, что воздействие импульса CO₂-лазера с $E = 0.6 - 8.5$ Дж/см² на стекло, содержащее ионы серебра, приводит к появлению вокруг облученной зоны кольца (рис. 1,*а*), окраска которого при увеличении плотности энергии излучения изменяется от светло-желтой до коричневой. Ширина кольца составляет 15–20 мкм. При $E = 0.95 - 8.5$ Дж/см² происходит окрашивание и непосредственно внутри облученной зоны. СЭМ-изображение облученной зоны при $E = 0.95$ Дж/см² (рис.1,*в*) показывает, что повреждение поверхности стекла лазерным излучением при такой плотности энергии минимально. (Дефект в верхней левой части рисунка не связан с воздействием лазерного импульса, а является результатом отслоения металлической пленки, нанесенной на поверхность для удаления поверхностного заряда при сканировании электронным лучом.) При $E \geq 3.8$ Дж/см² в центре облученной зоны формируется кратер (рис.1,*б*, *г*), а вокруг облученной зоны появляется растрескивание стекла вследствие механических и термических напряжений. Кольцо в этом случае представляет собой сплошную пленку из металлического серебра с высоким коэффициентом отражения, которую можно наблюдать визуально (рис.1,*б*). На рис 1,*г* показано СЭМ-изображение кратера в стекле после воздействия лазерного импульса с $E = 8.5$ Дж/см². Видно, что по периметру кратера в результате выплескивания расплава стекла формируется вал. На внутренней части вала видны два concentрических кольца, которые являются результатом движения волн расплавленного стекла. В центральной части кратера присутствуют темные точки – пузырьки газа, возникшие при кипении стекла. Очевидно, что такие изменения поверхности приведут к существенному ухудшению оптических характеристик волновода.

Интегральные спектры оптической плотности стекла после облучения CO₂-лазером показаны на рис.2. Видно, что облучение стекла приводит к появлению полос поглощения в спектральных интервалах 370–380 нм и 400–500 нм. При увеличении E максимум длинноволновой полосы поглощения смещается от $\lambda = 430$ до 445 нм. Известно [5, 23], что изолированные сферические наночастицы серебра без оболочки диаметром 2–20 нм имеют относительно узкие плазмонные полосы поглощения в спектральном интервале 390–400 нм. Показанные на рис.2 полосы поглощения характерны для плазмонных полос поглощения наночастиц серебра в следующих случаях:

1) наночастицы имеют форму, отличную от сферической, например форму эллипсоида [5];

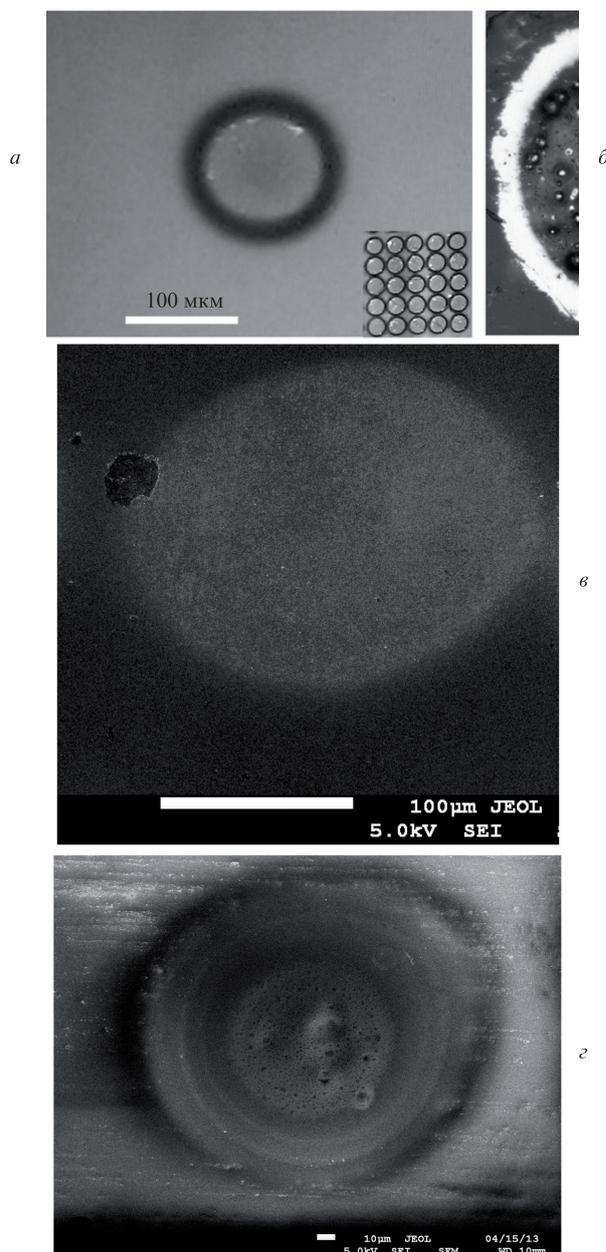


Рис.1. Фотографии облученной зоны стекла при $E = 0.95$ Дж/см² (на вставке – фотография фрагмента матрицы, использованной для измерения интегральной оптической плотности) (*а*) и края облученной зоны стекла при $E = 8.5$ Дж/см² (*б*), а также СЭМ-изображения облученной зоны при $E = 0.95$ Дж/см² (*в*) и кратера при $E = 3.8$ Дж/см² (*г*). Фотографии на рис.1,*а* и *б* сделаны с помощью оптического микроскопа в отраженном свете.

2) расстояние между наночастицами менее 20 нм, т. е. их необходимо рассматривать как ансамбль наночастиц с электромагнитным взаимодействием [5, 9];

3) дополнительное электромагнитное взаимодействие между наночастицами, расположенными на относительно больших расстояниях (как в нашем случае), возникает в результате возбуждения мод в волноводном слое, расположенном вблизи поверхности стекла [21, 24];

4) размер наночастицы превышает 20 нм, т. е. наночастица уже является мультиполем, что приводит к появлению дополнительных плазмонных резонансов [5];

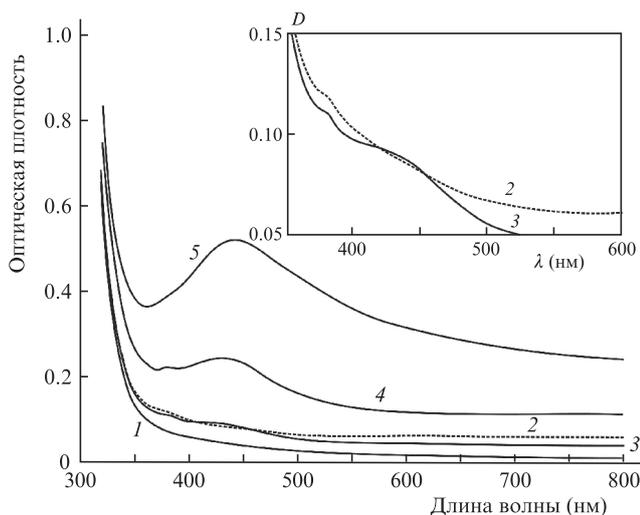


Рис.2. Спектры интегральной оптической плотности D стекла до (1) и после облучения CO_2 -лазером при $E = 0.6$ (2), 0.95 (3), 3.8 (4) и 8.5 Дж/см^2 (5). На вставке – кривые 2 и 3 в увеличенном масштабе.

5) у металлической наночастицы имеется диэлектрическая оболочка, т.е. в этом случае происходит длинноволновый сдвиг плазмонной полосы поглощения [5].

На рис.3 показано СЭМ-изображение наночастиц серебра в области внешней стороны кольца вокруг облученной зоны. Видно, что на спектры оптической плотности, с учетом того что наночастицы расположены на волноводе, оказывают влияние первые четыре фактора из перечисленных. Далее будет показано, что на поверхности наночастиц серебра образуется диэлектрическая оболочка. Поэтому данный фактор также оказывает влияние на спектральное положение плазмонной полосы поглощения. Размер наночастиц варьируется от 10 до 100 нм. Многие из них имеют форму, близкую к сферической, однако ряд наночастиц имеет форму вытянутых эллипсоидов. Расстояние между ними на отдельных участках не превышает 10 нм. Из рис.3 также видно, что наночастицы, имеющие форму эллипсоидов, ориентированы одинаково – их длинные оси направлены в сторону разлета плазмы лазерного факела.

На рис.4 показано нормированное распределение наночастиц по размерам на внешней стороне кольца. Вид-

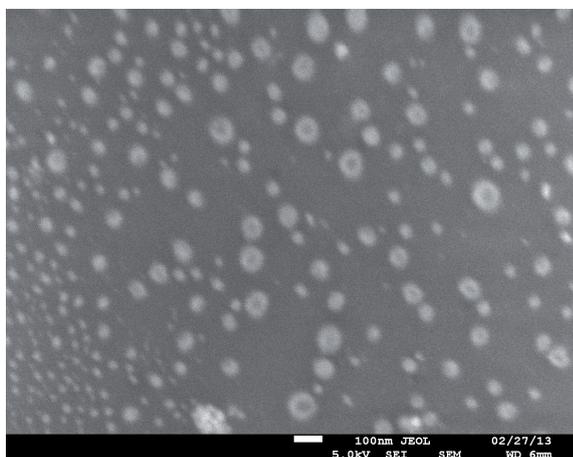


Рис.3. СЭМ-изображение наночастиц серебра на внешней стороне кольца при $E = 3.8 \text{ Дж/см}^2$.

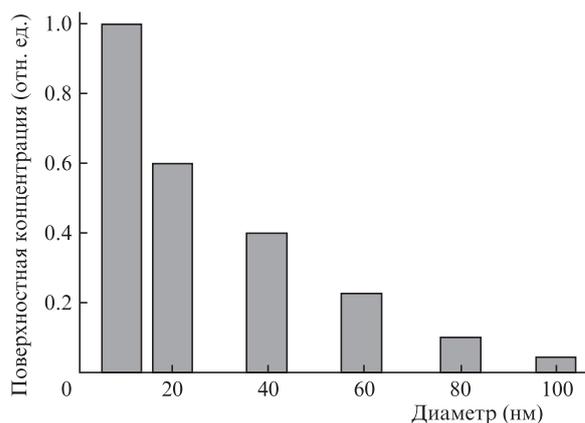


Рис.4. Нормированное распределение наночастиц серебра по размерам на внешней стороне кольца.

но, что наночастицы диаметром 10–15 нм имеют максимальную поверхностную концентрацию. Увеличение диаметра наночастиц сопровождается уменьшением их концентрации. Форма огибающей распределения наночастиц по размерам близка к экспоненте.

Коэффициент поглощения силикатных стекол на длине волны 10.6 мкм лежит в интервале $1800\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$ [25]. Расчет показывает, что в слое силикатного стекла толщиной 3–4 мкм поглощается 50% мощности излучения с этой длиной волны. Известно, что температура кипения натриевосодержащих силикатных стекол в зависимости от состава варьируется в интервале $1800\text{--}1900 \text{ }^\circ\text{C}$. Для оценки верхней границы нагрева поверхности в условиях наших экспериментов было проведено лазерное облучение кварцевого стекла (температура кипения $2230 \text{ }^\circ\text{C}$), которое не привело к испарению поверхностного слоя. Отсюда можно сделать вывод, что температура нагрева поверхности стекла ограничена указанными выше значениями. Испаренные компоненты стекла, включая серебро, образуют факел, который поглощает часть лазерного излучения. Нагрев факела в области лазерного пучка приводит к термической ионизации его компонентов [26] и к образованию плазмы, наличие которой подтверждается бело-голубым свечением области воздействия во время лазерного импульса.

На границах факела могут происходить рекомбинация электронов и ионов и осаждение компонентов стекла вокруг облученной зоны. Однако малое время воздействия лазерного импульса (100 мкс) и относительно низкая температура стекла вокруг облученной зоны не обеспечивают возможности формирования наночастиц серебра за счет процессов диффузии атомов серебра по поверхности стекла. Этому препятствует и быстрое остывание облученной зоны. Согласно [2] скорость остывания облученной зоны диэлектрика после окончания воздействия импульса CO_2 -лазера составляет примерно 1.3 К/мкс поэтому единственно возможным механизмом формирования наночастиц серебра во время лазерного импульса является их формирование на границах факела, где концентрация и подвижность атомов серебра относительно высоки. На завершающей стадии лазерного импульса и после его завершения, в результате уменьшения температуры факела, происходит формирование наночастиц и в центральной его части, что подтверждается появлением окраски в центральной части облученной зоны. Представляет интерес тот факт, что, несмотря на сложный хи-

мический состав стекла, на границах факела формируются наночастицы серебра, а не его химических соединений, например силикатов серебра. Причиной этого может быть нестойкость большинства химических соединений серебра, которые легко разлагаются при повышенной температуре.

Рассмотрим, какова вероятность того, что при воздействии лазерного импульса происходит формирование наночастиц серебра и под поверхностью стекла, например в области кратера. Известно (см., напр., [27]), что в натриево-силикатных стеклах с нейтральными атомами серебра в процессе термообработки при температуре, незначительно превышающей температуру стеклования T_g ($T_g = 480 - 560$ °C в зависимости от состава стекла), происходит формирование наночастиц серебра в результате термической диффузии его атомов. Продолжительность термообработки при этом составляет 1–10 ч. Ионы серебра образовать наночастицу не могут из-за кулоновского отталкивания. При существенно более высоких температурах, например более 900 °C, происходит обратный процесс – растворение наночастиц серебра в стекле с переходом серебра в атомарное состояние. В наших эксперимен-

тах серебро в стекле исходно находилось в ионном состоянии. Нагрев или плавление стекла, при отсутствии в нем специальных добавок-восстановителей, не приводит к появлению свободных электронов. Высокая температура в области кратера и быстрое остывание облученной зоны после лазерного импульса препятствуют формированию наночастиц в стекле даже при появлении нейтральных атомов серебра. Таким образом, можно утверждать, что импульсное облучение CO₂-лазером не может приводить к формированию наночастиц серебра в приповерхностном слое стекла.

Для подтверждения выводов, сделанных выше, был проведен следующий эксперимент. Излучение CO₂-лазера фокусировалось на стеклянную подложку с ионами серебра через полированные пластины из монокристаллических KBr или ZnSe (рис.5,а), прозрачные в 10-микронной области спектра. Пластины располагались непосредственно на поверхности стеклянной подложки. В результате облучения на поверхностях пластин из KBr и ZnSe, примыкающих к стеклянной подложке, появились круги и кольца (рис.5,б, в), аналогичные кругам и кольцам на стеклянной подложке. Причиной более слабого «отпечатка» на пластине из ZnSe по сравнению с пластиной из KBr может быть меньшая энергия воздействующего излучения (из-за высокого ($n = 2.5$) показателя преломления ZnSe френелевский коэффициент отражения от двух границ составляет 30%). Спектральные измерения показали, что на спектрах оптической плотности (рис.6) данных пластин возникают плазмонные полосы поглощения, аналогичные показанным на рис.2. Таким образом, данный эксперимент подтверждает, что формирование наночастиц серебра происходит непосредственно на границах лазерного факела во время воздействия лазерного импульса и внутри факела после окончания воздействия.

Осаждение наночастиц серебра на поверхности стекла вокруг облученной зоны сопровождается осаждением других диэлектрических компонентов стекла, которые обеспечивают прочную фиксацию наночастиц на поверхности стекла и формируют на них диэлектрическую оболочку. Удаление наночастиц с поверхности стекла при этом возможно только механической шлифовкой или полировкой. Основными компонентами оболочки могут быть оксиды кремния (основной компонент силикатного стекла) и нитриды кремния (облучение происходит на воздухе). Для проверки этого стекло после облучения CO₂-лазером травили в 10-процентном водном растворе

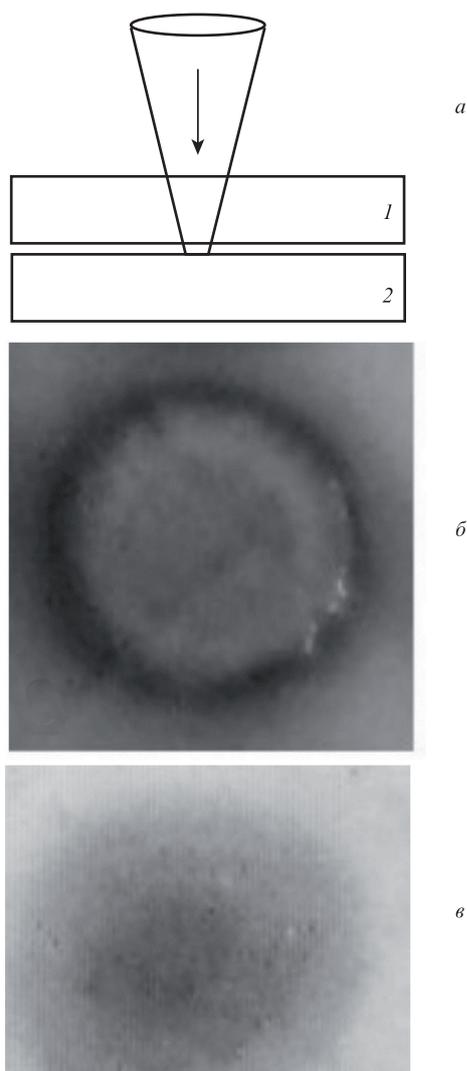


Рис.5. Схема облучения стекла CO₂-лазером (1 – пластина из KBr или ZnSe, 2 – стекло с ионами серебра) (а) и фотографии следа лазерного факела на пластинах KBr (б) и ZnSe (в). Фотографии сделаны в отраженном свете; $E = 3.8$ Дж/см².

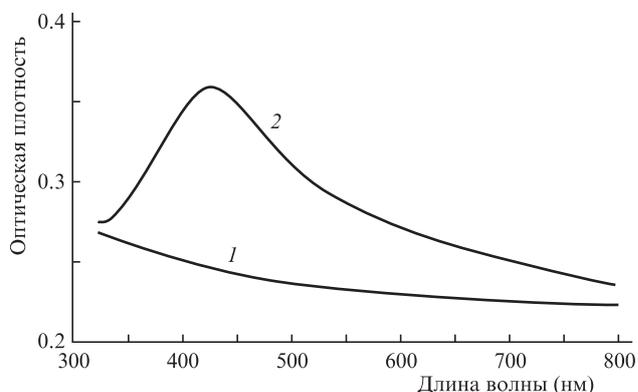


Рис.6. Спектры интегральной оптической плотности пластины из KBr до (1) и после (2) облучения стекла с ионами серебра CO₂-лазером; $E = 3.8$ Дж/см².

HNO_3 в течение 15 мин. Травление не привело к исчезновению плазмонных полос поглощения наночастиц серебра. Контрольный эксперимент показал, что пленка серебра толщиной 100 нм на стекле растворяется в аналогичном растворе HNO_3 менее чем за 5 мин. Так как оксиды и нитриды кремния растворяются в плавиковой кислоте, было проведено травление облученных образцов в 2.5-процентном водном растворе HF в течение 2–4 с при комнатной температуре, затем образец сразу промывался в воде. После данной процедуры наночастицы легко удаляются с поверхности тканью или струей воды. Это подтверждает предположение о возникновении диэлектрического буферного слоя на поверхности наночастиц серебра. Данный эксперимент позволяет грубо оценить толщину диэлектрического слоя на поверхности наночастиц – менее 50 нм.

4. Выводы

Воздействие импульсного излучения CO_2 -лазера на стеклянный оптический волновод, содержащий ионы серебра, в интервале плотностей энергии 0.6–8.5 Дж/см² приводит к образованию на границах лазерного факела наночастиц серебра, которые оседают на поверхность волновода, образуя кольцо вокруг облученной зоны. Размер наночастиц составляет 10–100 нм. Диэлектрические компоненты стекла, оседающие из факела на поверхность, образуют защитную оболочку наночастиц серебра, фиксируя их на поверхности волновода. «Мягкий» режим воздействия излучения на стекло позволяет избежать растрескивания стекла, образования кратера и существенного ухудшения оптических характеристик волновода.

Работа выполнена при поддержке РНФ (соглашение № 14-23-00136).

1. Завестовская И.Н. *Квантовая электроника*, **40**, 942 (2010).
2. Осипов В.В., Платонов В.В., Лисенков В.В. *Квантовая электроника*, **39**, 541 (2009).
3. Булгаков А.В., Евтушенко А.Б., Шухов Ю.Г., Озеров И., Марин В. *Квантовая электроника*, **40**, 1021 (2010).
4. Amoroso S., Ausanio G., Bruzzese R., Vitiello M., Wang X. *Phys. Rev. B*, **71**, 033406 (2005).
5. Климов В.В. *Наноплазмоника* (М.: Физматлит, 2009).
6. Eichelbaum M., Rademann K. *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1 (2009).
7. Chen Y., Jaakola J.J., Saynatjoki A., Tervonen A., Honkanen S. *J. Raman Spectrosc.*, **42**, 936 (2011).
8. Дыкман Л.А., Богатырев В.А., Щеголев С.Ю., Хлебцов Н.Г. *Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение* (М.: Наука, 2008).
9. Карпов С.В., Слабко В.В. *Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов* (Новосибирск: Изд. СО РАН, 2003).
10. Shang L., Dong S., Nienhaus G.U. *Nano Today*, **6**, 401 (2011).
11. Gonzalez B.S., Rodriguez M.J., Blanco C., Rivas J., Lopez-Quintela M.A., Martinho J.M.G. *Nano Lett.*, **10**, 4217 (2010).
12. Болтаев А.П., Пенин Н.А., Погосов А.О., Пудонин Ф.А. *ЖЭТФ*, **123**, 1067 (2003).
13. Ганеев Р.А., Ряснянский А.И., Степанов А.Л., Кодиров М.К., Усманов Т. *Оптика и спектроскопия*, **95**, 1034 (2003).
14. Stepanov A.L. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **4**, 45 (2003).
15. Игнатьев А.И., Нашекин А.В., Неведомский В.М., Подсвилов О.А., Сидоров А.И., Соловьев А.П., Усов О.А. *ЖТФ*, **81**, 75 (2011).
16. Kaganovskii Yu., Mogilko E., Lipovskii A.A., Rosenbluh M. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **61**, 508 (2007).
17. Образцов П.А., Нашекин А.В., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Панфилова А.В., Брунков П.Н. *ФТТ*, **55**, 1180 (2013).
18. Guzatov D.V., Vaschenko S.V., Stankevich V.V., Lunevich A.Y., Glukhov Y.F., Gaponenko S.V. *J. Phys. Chem.*, **116**, 10723 (2012).
19. Anger P., Bharadwaj P., Novotny L. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 113002 (2006).
20. Février M., Gogol P., Aassime A., Mégy R., Delacour C., Chelnokov A., Apuzzo A., Blaize S., Lourtioz J.-M., Dagens B. *Nano Lett.*, **12**, 1032 (2012).
21. Cheng T., Rangan C., Sipe J.E. *J. Opt. Soc. Am. B*, **30**, 743 (2013).
22. Tervonen A., West B.R., Honkanen S. *Opt. Eng.*, **50**, 071107 (2011).
23. Kriebig U., Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin: Springer-Verlag, 2010).
24. Soller B., Hall D. *J. Opt. Soc. Am. B*, **19**, 2437 (2002).
25. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. *Оптические постоянные природных и технических сред. Справочник* (Л.: Химия, 1984).
26. Коротеев Н.И., Шумай И.Л. *Физика мощного лазерного излучения* (М.: Наука, 1991).
27. Nikonov N.V., Sidorov A.I., Tsekhomskii V.A., in *Silver nanoparticles*. Ed. by D.P.Perez (Vukovar: In-Tech, 2010).