

УДК 546.571 (621.793.79)

МОДИФИКАЦИЯ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ  
ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ<sup>1</sup>В.С. Брунов<sup>a</sup>, О.А. Подсвиров<sup>b</sup>, А.И. Сидоров<sup>a, c</sup>, Д.В. Чураев<sup>b</sup><sup>a</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, brunov@oi.ifmo.ru<sup>b</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия, olegpodsvir@mail.ru<sup>c</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия, aisidorov@qip.ru

Представлены результаты экспериментального исследования модификации приповерхностных слоев силикатных стекол при воздействии электронных пучков с энергией электронов 5–50 кэВ и дозой облучения 20–50 мКл/см<sup>2</sup>. Показано, что при воздействии электронного пучка на стекла при энергии электронов 20–50 кэВ в приповерхностном слое стекла формируется градиентный оптический волновод с увеличением показателя преломления на оси волновода  $\Delta n = 0,01–0,04$ . Скорость химического травления стекла в облученной зоне увеличивается до двух раз, что связано с разрушением сетки стекла. При энергии электронов менее 10 кэВ на поверхности стекол, содержащих серебро, в зависимости от дозы облучения формируется пленка или наночастицы серебра размером менее 20 нм. При энергии электронов 20–50 кэВ и дозе облучения 20–50 мКл/см<sup>2</sup> происходит растворение в объеме стекла тонких пленок серебра, нанесенных на поверхность стекла. Основными механизмами, приводящими к данным эффектам, являются: разрыв химических связей пространственной сетки стекла энергичными электронами, формирование области отрицательного объемного заряда в стекле и полевая миграция положительных ионов металла в область отрицательного объемного заряда. Полученные результаты могут быть использованы для создания устройств фотоники, интегральной оптики и наноплазмоники.

**Ключевые слова:** электронное облучение, оптический волновод, пленка серебра, наночастицы серебра, плазмонный резонанс.

MODIFICATION OF SURFACE LAYERS FOR SILICATE GLASSES  
BY ELECTRON IRRADIATION<sup>1</sup>V.S. Brunov<sup>a</sup>, O.A. Podsvirov<sup>b</sup>, A.I. Sidorov<sup>a, c</sup>, D.V. Churaev<sup>b</sup><sup>a</sup> ITMO University, Saint Petersburg, Russia, brunov@oi.ifmo.ru<sup>b</sup> Saint Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, Russia, olegpodsvir@mail.ru<sup>c</sup> Saint Petersburg Electrotechnical State University «LETI», Saint Petersburg, Russia, aisidorov@qip.ru

Experimental research results of silicate glass surface layers modification by the influence of electron beams with 5-50 keV energies and 20-50 mC/cm<sup>2</sup> doses are presented. It is shown that during the glasses exposure to an electron beam with 20-50 keV electron energies, a gradient optical waveguide with increased refractive index on waveguide axis  $\Delta n = 0.01-0.04$  is formed in the surface layer. Chemical etching rate is increased in the exposed area by up to two times which is related to glass grid destruction. Depending on irradiation dose thin film or silver nanoparticles with the size less than 20nm are formed on the surface of the silver containing glasses for electron energies less than 10 keV. Silver films drawn on the surface of the glass are dissolved into the glass bulk for electron energies 20-50 keV and 20-50 mC/cm<sup>2</sup> dose. Basic mechanisms causing these effects are: chemical bonds breaking of spatial glass grid by high energy electrons, formation of negative volume charge inside the glass and field migration of positive metal ions into the volume charge region. Achieved results can be used in photonics, integral optics and nanoplasmonics device fabrication.

**Keywords:** electron irradiation, optical waveguide, silver film, silver nanoparticles, plasmon resonance.

## Введение

Модификация поверхности стекол широко используется для создания функциональных устройств фотоники – оптических волноводов и устройств на их основе, дифракционных решеток и голограмм, микроканалов для микрофлюидных устройств и других [1–7]. Для модификации приповерхностных слоев используют метод ионного обмена [7], ионную имплантацию [8], воздействие фемтосекундных лазерных импульсов [6, 9], термообработку в восстановительной атмосфере [10], химическое травление и ряд других методов. В работах [11–14] было экспериментально показано, что при воздействии электронного луча на стекла, содержащие ионы серебра или меди, в приповерхностном слое стекла непосредственно при электронном облучении либо при последующей термообработке формируются наночастицы серебра или меди, обладающие плазмонным резонансом. Толщина модифицированного слоя варьируется от 0,2 до 30 мкм при изменении энергии электронов от 5 до 50 кэВ.

Целью настоящей работы было исследование новых функциональных возможностей модификации поверхности силикатных стекол методом электронного облучения.

## Методика экспериментов

В экспериментах использовались образцы, представляющие собой полированные плоскопарал-

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 г. (соглашение № 14.В37.21.0169 Минобрнауки РФ от 20.07.2012).

<sup>1</sup> The paper was supported by the Federal Program "Scientific and Scientific-pedagogical Personnel of Innovative Russia" for 2009-2013, (agreement № 14.B37.21.0169 of the Russian Federation Ministry of Education and Science dated 20.07.2012).

тельные пластины из оптического стекла К8 следующей системы:  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$  (первая группа образцов). Во второй группе образцов в приповерхностный слой стекла К8 вводилось серебро методом ионного обмена  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Na}^+$  в расплаве смеси  $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$  при  $t = 320^\circ\text{C}$ . В третьей группе образцов на поверхность стекла К8 методом вакуумного напыления наносилась пленка серебра толщиной 80–100 нм. Электронное облучение проводилось на сканирующем электронном микроскопе JEED-2 с энергией электронов  $E = 5\text{--}50$  кэВ, при плотности электронного тока  $j = 40\text{--}50$  мкА/см<sup>2</sup> и дозе облучения  $Q = 20\text{--}50$  мкКл/см<sup>2</sup>. Поперечный размер электронного пучка на поверхности образца составлял 1 мм. Поперечный размер пучка был выбран исходя из удобства последующих оптических измерений.

Облучение электронами проводилось при комнатной температуре, однако необходимо учитывать, что, согласно расчетам, при электронном облучении с указанными выше параметрами электронного луча приповерхностный слой стекла нагревается примерно до  $110^\circ\text{C}$ . Для удаления поверхностного заряда, возникающего на стекле в процессе облучения электронами, на поверхность стекла наносилась пленка Al толщиной 100 нм, которая заземлялась. После электронного облучения пленка Al удалялась травлением в водном растворе KOH. Спектры оптической плотности образцов измерялись с помощью спектрофотометра Cary500 при комнатной температуре.

### Экспериментальные результаты и обсуждение

**Формирование оптического волновода.** В данном эксперименте облучение стекла К8 из первой группа образцов проводилось путем сканирования электронного луча по поверхности стекла от одного края до другого края. Энергия электронов была равна 50 кэВ, доза облучения – 50 мкКл/см<sup>2</sup>. Последующий анализ показал, что после электронного облучения под поверхностью стекла в облученной зоне произошло увеличение показателя преломления стекла, что привело к формированию оптического волновода. На рис. 1, а, показана фотография торца волновода, сделанная с помощью оптического микроскопа. Возбуждение волноводных мод производилось с противоположного края пластины (рис. 1, б). Из рис. 1, а, видно, что в волноводе сформировались, по крайней мере, две волноводные моды. Их асимметрия вызвана асимметрией распределения плотности электронов в луче.

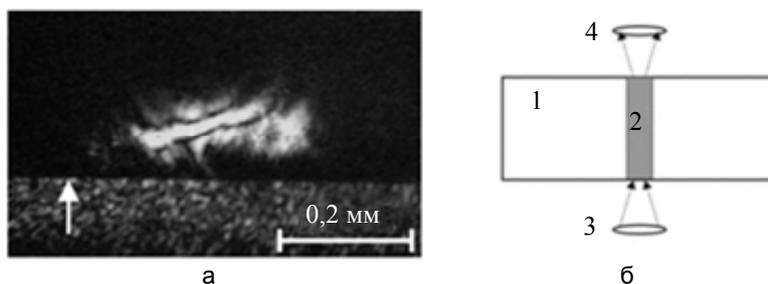


Рис. 1. Фотография торца стеклянной пластины с волноводными модами ( $E = 50$  кэВ,  $Q = 50$  мкКл/см<sup>2</sup>). Стрелка указывает на край пластины (а). Оптическая схема измерений: 1 – стеклянная пластина; 2 – волновод, записанный электронным лучом; 3 – линза, фокусирующая излучение лазера на торец волновода; 4 – объектив микроскопа (б)

Так как волновод находится под поверхностью стекла, то невозможно провести измерение изменения показателя преломления обычными методами. Однако при наблюдении в отраженном свете в области волновода видны интерференционные полосы (рис. 2, а).

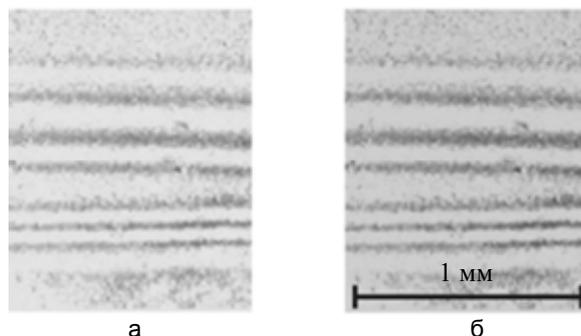


Рис. 2. Фотографии интерференционной картины в области волновода до термообработки (а) и после термообработки при  $t = 500^\circ\text{C}$  в течение 3 ч (б)

Это позволяет, зная толщину волновода, рассчитать изменение показателя преломления в данном слое стекла. Расчет показал, что изменение показателя преломления в центре волновода лежит в пределах

$\Delta n = 0,04-0,01$ . Такое изменение показателя преломления является чрезвычайно большим. Причиной увеличения показателя преломления в облученной зоне стекла может быть:

1. увеличение концентрации ионов натрия  $\text{Na}^+$ , обладающих высокой подвижностью, за счет их полевой миграции в область отрицательного объемного заряда, созданного электронным пучком. Однако увеличение концентрации ионов натрия может увеличить показатель преломления лишь на величину  $10^{-4}-10^{-5}$  [7];
2. возникновение механических напряжений в облученной зоне за счет перераспределения ионов натрия;
3. изменение структуры стекла за счет разрушения сетки стекла энергичными электронами.

Для определения основного механизма изменения показателя преломления была проведена термообработка образца при  $t = 500^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. При такой термообработке термическая диффузия ионов натрия должна привести к ликвидации градиента их концентрации и к исчезновению механических напряжений. Однако эксперимент показал, что после термообработки интерференционные полосы в области волновода практически не изменились (ср. рис. 2, а, и рис. 2, б). Это указывает на то, что основным механизмом увеличения показателя преломления стекла после облучения электронным лучом является радикальное изменение структуры стекла в результате разрушения пространственной сетки стекла энергичными электронами. Таким образом, облучение силикатных стекол электронным лучом позволяет формировать в них оптические волноводы. Достоинством данного метода является его органичное сочетание с электронной литографией, что позволяет формировать в стекле сложные волноводные структуры.

**Формирование канала.** Как было показано выше, электронное облучение вызывает разрушение пространственной сетки стекла. Это должно приводить к изменению химических свойств облученной зоны стекла. Для подтверждения этого было проведено химическое травление стекла с волноводом в 3*N* водном растворе плавиковой кислоты (HF) в течение 1,5 ч. На рис. 3 показана фотография фрагмента торца стекла после травления. Из рисунка видно, что в результате травления в облученной зоне стекла образовался канал. Глубина канала в центральной части составляет 19 мкм. Следует учитывать, что глубина канала не соответствует толщине модифицированного слоя стекла. Это связано с тем, что, во-первых, травлению подвергается не только облученная зона, но и вся поверхность стекла, во-вторых, с тем, что продолжительность травления была выбрана произвольно. Контрольный эксперимент показал, что скорость травления необлученного стекла аналогичного состава составляет 0,23 мкм/мин. Измерения толщины образца производились микрометрическим методом. Сравнение скоростей травления необлученного и облученного участков стекла позволяет сделать вывод, что в центре облученной зоны скорость травления увеличилась в 2,1 раза. Форма поперечного профиля канала определяется различной скоростью травления в центре канала и на его краях. Причиной этого является колоколообразный поперечный профиль пучка электронов.

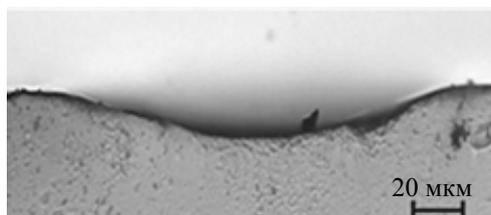


Рис. 3. Фотография торца стекла в области волновода после травления в плавиковой кислоте ( $E = 50$  кэВ,  $Q = 25$  мКл/см<sup>2</sup>)

Таким образом, облучение электронами с последующим химическим травлением позволяет формировать на поверхности силикатного стекла каналы. Данный метод может быть использован для создания микрофлюидных устройств – химических сенсоров и биосенсоров, а также микрореакторов. Для формирования системы закрытых каналов пластина с каналами может быть соединена с другой стеклянной пластиной методом оптического контакта [10].

**Формирование пленки и наночастиц серебра на поверхности стекла.** Эксперименты показали, что облучение электронами с энергией 5–7 кэВ стекло с ионами серебра (вторая группа образцов) приводит к появлению на поверхности стекла сплошной металлической пленки, обладающей зеркальным металлическим блеском. На рис. 4 показаны спектры оптической плотности образца стекла до электронного облучения и после облучения электронами с энергией 5 и 7 кэВ. На вставке (рис. 4) показана фотография пленки серебра на поверхности стекла, сделанная с помощью оптического микроскопа на просвет. Неправильная форма пленки связана с несимметричным распределением плотности электронного тока в пучке.

Необходимо отметить, что спектры оптической плотности являются интегральными по области, отмеченной пунктиром на вставке на рис. 4. Из рисунка видно, что после облучения электронами происходит не только увеличение оптической плотности в широком спектральном интервале, связанное с фор-

мированием сплошной пленки серебра, но и появление полосы поглощения с максимумом на  $\lambda = 425$  нм, что характерно для плазмонного резонанса наночастиц серебра [15–17]. Это указывает на то, что при электронном облучении формируется не только сплошная пленка серебра, но и наночастицы серебра. Спектральное положение и форма плазмонной полосы поглощения позволяют оценить размеры наночастиц серебра, которые могут варьироваться в пределах 1–20 нм [15–17]. При этом наночастицы могут формироваться как на поверхности стекла, так и в микро- и нанотрещинах вблизи поверхности, которые возникают при механической полировке стекла [18].

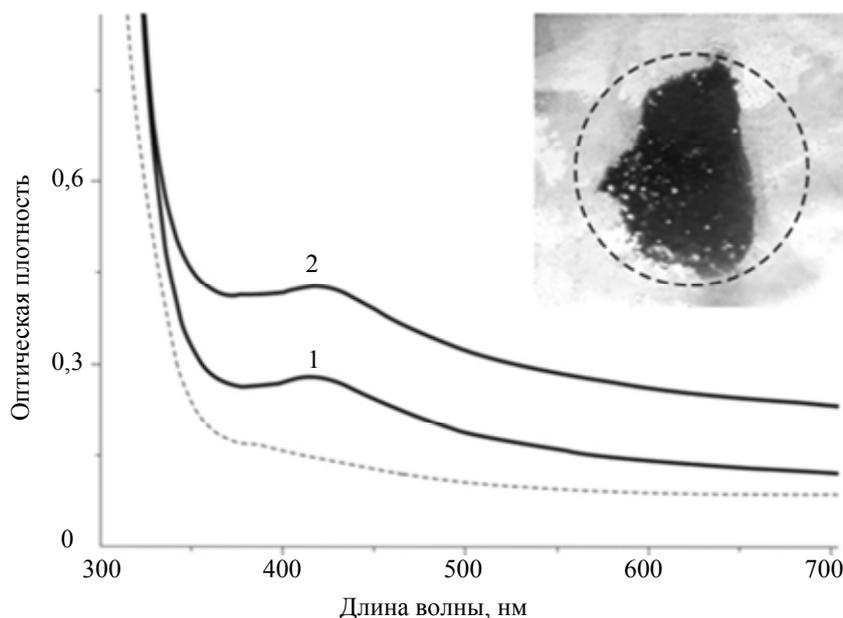


Рис. 4. Спектральные зависимости оптической плотности стекла после электронного облучения: 1 –  $E = 5$  кэВ,  $Q = 20$  мКл/см<sup>2</sup>; 2 –  $E = 7$  кэВ,  $Q = 33$  мКл/см<sup>2</sup>. Пунктирная линия – до электронного облучения. На вставке – фотография поверхностной пленки серебра под микроскопом на просвет. Пунктиром показана область измерения оптической плотности диаметром 2 мм

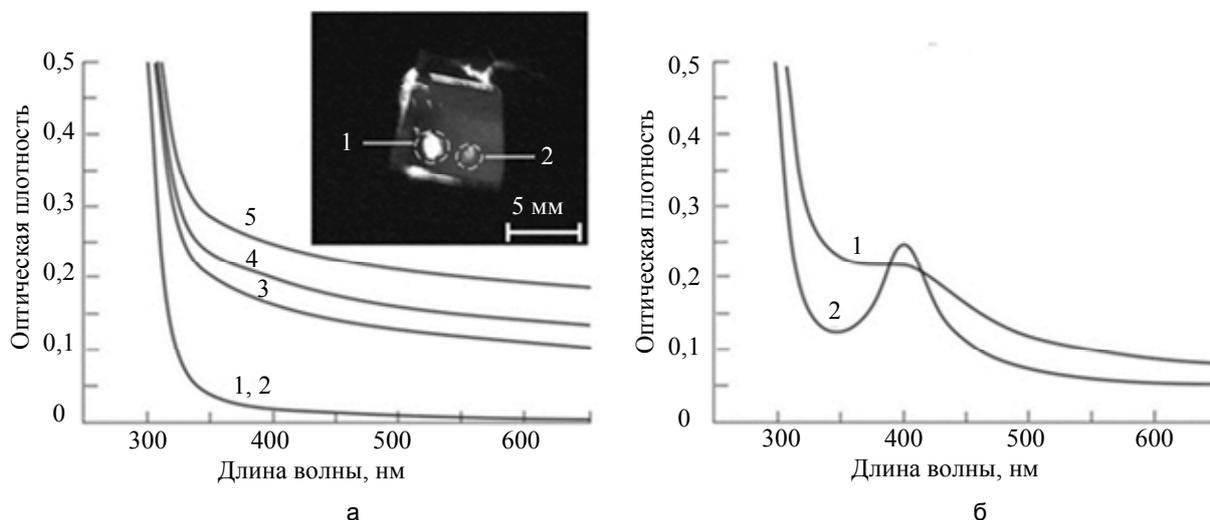


Рис. 5. Спектры оптической плотности: 1 – необлученное стекло; облученных зон образца после удаления пленки серебра: 2 –  $E = 10$  кэВ; 3 – 30 кэВ; 4 – 40 кэВ; 5 – 50 кэВ (на вставке – фотография образца на просвет до удаления оставшейся пленки серебра: 1 –  $E = 50$  кэВ, 2 – 40 кэВ) (а); после электронного облучения и термообработки при  $t = 500^\circ\text{C}$  в течение 1 ч: 1 –  $E = 40$  кэВ, 2 – 50 кэВ (б). Толщина пленки серебра 80 нм,  $Q = 20$  мКл/см<sup>2</sup>,  $j = 50$  мкА/см<sup>2</sup>

Облучение электронами относительно малой энергии приводит к образованию непосредственно вблизи поверхности стекла отрицательного объемного заряда. Возникающее при этом электрическое поле вызывает полевую миграцию подвижных положительных ионов металлов ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) из объема стекла в

область отрицательного объемного заряда. Эксперименты показали, что пленка серебра, образовавшаяся на поверхности стекла после электронного облучения, растворяется в 10% водном растворе  $\text{HNO}_3$  за время менее 5 мин. При этом исчезает и плазменная полоса поглощения.

**Растворение пленки серебра в стекле.** На вставке (рис. 5, а) показана фотография образца из стекла с пленкой серебра толщиной 80 нм (третья группа образцов), сделанная на просвет, после облучения электронами с энергией  $E = 10, 30, 40$  и  $50$  кэВ и дозой  $20$  мКл/см<sup>2</sup>. Из фотографии видно, что при  $E = 50$  кэВ произошло полное исчезновение пленки серебра в облученной зоне, а при  $E = 40$  кэВ – частичное. После химического удаления оставшейся пленки серебра было обнаружено слабое изменение окраски облученных зон от исходно бесцветной до серой при  $E = 30, 40$  и  $50$  кэВ. Спектры оптической плотности необлученного стекла и облученных зон показаны на рис. 5, а. Из рисунка видно, что для  $E = 10$  кэВ изменения поглощения стекла не произошло. Для  $E = 30, 40$  и  $50$  кэВ произошло равномерное увеличение поглощения в спектральном интервале  $300\text{--}650$  нм. Увеличение оптической плотности связано, в основном, с увеличением дефектов структуры стекла. После термообработки при  $t = 500^\circ\text{C}$  спектры оптической плотности участков, облученных электронами с  $E = 10$  и  $30$  кэВ, не изменились.

Однако на спектрах оптической плотности участков, облученных электронами с  $E = 40$  и  $50$  кэВ, появились плазменные полосы поглощения (рис. 5, б), характерные для сферических наночастиц серебра размером  $2\text{--}10$  нм [12]. Таким образом, воздействие электронов с энергией  $40\text{--}50$  кэВ на стекло с пленкой серебра на поверхности приводит к растворению этой пленки в стекле. Последующая термообработка позволяет преобразовать растворенное в стекле серебро в наночастицы. Механизм растворения пленки серебра в стекле заключается в следующем. При облучении стекла электронами с энергией  $40\text{--}50$  кэВ в объеме стекла на глубине  $20\text{--}30$  мкм формируется область отрицательного объемного заряда. Это приводит к вытягиванию ионов  $\text{Ag}^+$  из пленки и их полевой миграции в стекло в область отрицательного заряда.

### Заключение

Таким образом, облучение электронами силикатных стекол приводит к существенному изменению физических, химических и оптических свойств приповерхностного слоя стекла. Это позволяет формировать на поверхности стекла электронно-лучевым методом оптические волноводы, каналы, тонкие пленки и наночастицы серебра для стекол, содержащих ионы серебра, а также растворять пленки серебра в объеме стекла. Полученные результаты могут найти применение при создании устройств фотоники, плазмоники и микрофлюидных устройств для биологии и медицины.

### Reference

- Engheta N., Salandrino A., Alu A. Circuit elements at optical frequencies: nanoinductors, nanocapacitors, and nanoresistors. *Physical Review Letters*, 2005, vol. 95, no. 9, art. no. 095504. doi: 10.1103/PhysRevLett.95.095504
- Ams M., Marshall G.D., Dekker P., Dubov M., Mezentsev V.K., Bennion I., Withford M.J. Investigation of ultrafast laser–photonic material interactions: challenges for directly written glass photonics. *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, 2008, vol. 14, no. 5, pp. 1370–1388. doi: 10.1109/JSTQE.2008.925809
- Qiu J., Miura K., Hirao K. Femtosecond laser-induced microfeatures in glasses and their applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, vol. 354, no. 12–13, pp. 1100–1111. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2007.02.092
- Quaranta A., Cattaruzza E., Gonella F. Modeling the ion exchange process in glass: Phenomenological approaches and perspectives. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 2008, vol. 149, pp. 133–139. doi: 10.1016/j.mseb.2007.11.016
- Gallagher J.G., de la Rue R.M. Single-mode stripe optical waveguides formed by silver ion exchange. *Electronics Letters*, 1976, vol. 12, no. 16, pp. 397–398. doi: 10.1049/el:19760304
- Femtosecond Laser Micromachining: Photonic and Microfluidic Devices in Transparent Materials* / Eds R. Osellame, G. Cerullo, R. Ramponi. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2012, 483 p.
- Tervonen A., West B.R., Honkanen S. Ion-exchanged glass waveguide technology: a review. *Optical Engineering*, 2011, vol. 50, no. 7, art. no. 071107. doi: 10.1117/1.3559213
- Stepanov A.L. Modification of implanted metal nanoparticles in dielectrics by high-power laser pulses. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2003, vol. 4, no. 2, pp. 123–138.
- Zavestovskaya I.N. Laser nanostructuring of materials surfaces. *Quantum Electron*, 2010, vol. 40, no. 11, pp. 942–954. doi: 10.1070/QE2010v040n11ABEH014447
- Obraztsov P.A., Nashchekin A.V., Panfilova A.V., Brunkov P.N., Nikonov N.V., Sidorov A.I. Formation of silver nanoparticles on the silicate glass surface after ion exchange. *Physics of the Solid State*, 2013, vol. 55, no. 6, pp. 1272–1278. doi: 10.1134/S1063783413060267
- Ignat'ev A.I., Nashchekin A.V., Nevedomskii V.M., Podsvirov O.A., Sidorov A.I., Solov'ev A.P., Usov O.A. Formation of silver nanoparticles in photothermorefractive glasses during electron irradiation. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*, 2011, vol. 56, no. 5, pp. 662–667. doi: 10.1134/S1063784211050148
- Podsvirov O.A., Ignatiev A.I., Nashchekin A.V., Nikonov N.V., Sidorov A.I., Tsekhomskii V.A., Usov O.A., Vostokov A.V. Modification of Ag containing photo-thermo-refractive glasses induced by electron-beam irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2010, vol. 268, no. 19, pp. 3103–3106. doi: 10.1016/j.nimb.2010.05.061

13. Podsvirov O.A., Vostokov A.V., Sidorov A.I., Tsekhomskii V.A. Formation of copper nanocrystals in photochromic glasses under electron irradiation and heat treatment. *Physics of the Solid State*, 2010, vol. 52, no. 9, pp. 1906–1909. doi: 10.1134/S1063783410090192
14. Sidorov A.I., Nashchekin A.V., Nevedomsky V.N., Usov O.A., Podsvirov O.A. Self-assembling of silver nanoparticles in glasses under electron beam irradiation. *International Journal of Nanoscience*, 2011, vol. 10, no. 6, pp. 1265–1268. doi: 10.1142/S0219581X11008411
15. Klimov V.V. *Nanoplasmonika* [Nanoplasmonics]. Moscow, FIZMATLIT Publ., 2009, 480 p.
16. Kriebig U., Vollmer M. *Optical properties of metal clusters*. Berlin, Springer-Verlag, 1995, 532 p.
17. Nikonov N.V., Sidorov A.I., Tsekhomsky V.A. *Silver nanoparticles in oxide glasses: Technologies and properties, Silver Nanoparticles* / Ed. D.P. Perez. Vukovar, In-Tech, 2010, pp. 177–201.
18. *Spravochnik tekhnologa-optika* [Optician technologist handbook] / Eds S.M. Kuznetsov, M.A. Okatov. Leningrad, Mashinostroenie Publ., 1983, 414 p.

<b>Брунов Вячеслав Сергеевич</b>	– инженер, аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, brunov@oi.ifmo.ru
<b>Подсви́ров Олег Алексеевич</b>	– доктор физ.-мат. наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия, olegpodsvir@mail.ru
<b>Сидоров Александр Иванович</b>	– доктор физ.-мат. наук, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия; профессор, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия, aisidorov@qip.ru
<b>Чураев Денис Владиславович</b>	– аспирант, Санкт-Петербургский политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия, deon_ac@yahoo.com
<b>Vyacheslav S. Brunov</b>	– engineer, postgraduate, ITMO University, Saint Petersburg, Russia, brunov@oi.ifmo.ru
<b>Oleg A. Podsvirov</b>	– Professor, D.Sc., Professor, Saint Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, Russia, olegpodsvir@mail.ru
<b>Aleksander I. Sidorov</b>	– Professor, D.Sc., Professor, ITMO University, Saint Petersburg, Russia; Professor, Saint Petersburg Electrotechnical State University «LETI», Saint Petersburg, Russia, aisidorov@qip.ru
<b>Denis V. Churaev</b>	– postgraduate, Saint Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, Russia, deon_ac@yahoo.com

*Принято к печати 26.02.2014*

*Accepted 26.02.2014*