

СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.32/58

ОКРАШИВАНИЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА НАНОМЕТРОВЫМИ ЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

© 2007 г. Л. А. Агеев, В. К. Милославский, Е. Д. Маковецкий

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

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

Поступила в редакцию 20.02.2006 г.

В окончательной редакции 18.08.2006 г.

Обнаружена возможность легирования приповерхностного слоя плавленого оптического кварца гранулами Ag нанометрового размера при нагревании тонкой пленки Ag на поверхности кварца пучком CO₂-лазера ($P \approx 30$ Вт, $\lambda = 10.6$ мкм). Изучено зависящее от времени экспозиции строение легированного слоя. Исследована полоса поглощения коллоидного раствора Ag в кварце. Показано, что она имеет однородное уширение и по положению максимума (420 нм) соответствует малому объемному фактору заполнения ($q < 0.1$) при среднем радиусе гранул примерно 3 нм. Из измерений радиального распределения коэффициента отражения и показателя преломления на легированном участке при $\lambda = 633$ нм установлено, что легированный слой представляет собой нерегулярный по площади асимметричный ступенчатый волновод.

PACS: 78.20.Ci

ВВЕДЕНИЕ

Окрашивание диэлектриков путем введения в них мельчайших металлических частиц известно очень давно. Однако интерес к этой проблеме сохраняется и в настоящее время в связи с развитием нелинейной оптики, оптики волноводов и оптики наноразмерных структур [1, 2]. Обзор работ, опубликованных примерно до 1995 г. и посвященных оптическим свойствам металлических кластеров, содержится в монографии [2]. В ней, в частности, отмечается, что внедрение кластеров в кварцевое стекло представляет собой непростую задачу. Там же приводятся сводные данные, собранные из различных работ, которые указывают на возможность внедрения частиц Ag в кварцевое стекло методом совместного вакуумного напыления металла и кварца [3], и не упоминаются какие-либо другие методы легирования. В работе [1] применен метод ионной имплантации для легирования серебром силикатного стекла, но по указанному в работе показателю преломления ($n = 1.5$) это стекло не соответствует плавленому оптическому кварцу. В последнее время заметное внимание уделяется исследованиям кластеров, которые вводятся химическим способом с последующим отжигом в специально приготовленный пористый кварц с порами диаметром около 10 нм [4]. В настоящей работе показано, что легирование приповерхностного слоя кварцевого стекла можно осуществить путем облучения пучком от CO₂-лазера тонкой

пленки Ag, нанесенной на кварц вакуумным напылением.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

В эксперименте использованы плоскопараллельные полированные пластины кварца марки КУ [5, 6] с толщиной 2 мм и с площадью 10 см². На поверхность неподогретой пластины в вакууме 5×10^{-5} мм рт. ст. напылялась тонкая (≈ 10 нм) пленка Ag. Пленка такой толщины получалась при полном испарении 8 мг чистого Ag из плоского молибденового испарителя при расстоянии от испарителя до центра подложки 15 см. Толщина пленки затем измерялась интерференционным методом линий равного хроматического порядка [7]. Электронно-микроскопические исследования показывают, что пленки такой толщины не являются сплошными, а имеют островковое строение [8].

Пластина с пленкой Ag затем облучалась на воздухе со стороны пленки непрерывным гауссовым пучком от CO₂-лазера типа ИЛГН-704 ($\lambda = 10.6$ мкм, $P \approx 30$ Вт, эффективный диаметр пучка $\approx 3\text{--}4$ мм). Предварительные исследования теплового действия такого пучка на поглощающие среды показали, что он может нагревать поверхность различных образцов до температур 900–1200°C.

О температуре нагреваемой поверхности прежде всего можно судить по яркости свечения облучаемого участка и путем измерений яркостной температуры с помощью пирометра. Коэф-

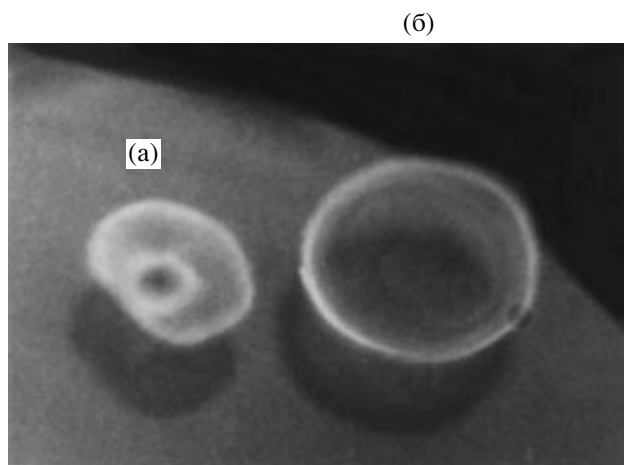


Рис. 1. Фотографии легированных участков в отраженном белом свете: а – участок, где облучение пучком CO_2 -лазера прервано на стадии белого свечения, неоднородный черно-белый контраст связан с различием интерференционной окраски участка; б – участок в виде кольца, полученный при большой экспозиции облучения. Видны тени от легированных участков на нижней поверхности кварцевой пластины.

коэффициент поглощения α кварцевого стекла для $\lambda = 10.6$ мкм равен $\approx 400 \text{ см}^{-1}$ [9], глубина затухания пучка $\delta = \alpha^{-1} \approx 25$ мкм много меньше толщины кварцевой пластины, и пучок полностью поглощается в ней. Однако нагрев пластины за счет поглощения пучка не приводит к видимому свечению облучаемого участка, так как в видимой области спектра излучательная способность у кварца мала. С помощью хромель-алюмелиевой термопары измерена температура на задней поверхности пластины ($T \approx 600^\circ\text{C}$). Можно предположить, что передняя поверхность нагревается до $T \approx 1000^\circ\text{C}$. Тогда в приближении линейного закона уменьшения T вдоль оси пучка z и при толщине пластины $\Delta z = 2$ мм получаем весьма большой градиент температуры $dT/dz \approx 200$ град/мм.

При облучении пластины с пленкой Ag вначале наблюдаются сильные изменения в пленке. В проходящем белом свете видно, как в кольцевой зоне, окружающей пучок, пленка быстро окрашивается в желтый цвет, и эта окраска распространяется по пленке в радиальных направлениях далеко от центра действующего пучка. Окрашивание связано с преобразованиями в строении пленки, которые вызваны термодиффузионными процессами. По мере нагревания пленка на поверхности приобретает строение двухмерного коллоида и поглощает свет по известному механизму плазменного резонанса [10].

По истечении примерно 1 мин в области действия пучка возникает свечение, которое быстро достигает практически белого цвета. Измерения с помощью пирометра показали, что цветовая

температура при этом составляет примерно 960°C . Поскольку истинная температура несколько выше цветовой, то пленка нагревается выше температуры плавления массивного серебра ($T_{\text{пл}} \approx 960.8^\circ\text{C}$). Из измерений в видимой области спектра давно известно, что островковые пленки Ag с толщиной около 10 нм имеют большую поглощательную способность (30–35%, [10]). По видимому, по этой причине возникает яркое тепловое свечение сильно нагретой пленки. Дальнейшая экспозиция приводит к постепенному исчезновению свечения в центральной зоне облучения, и светящаяся зона приобретает форму медленно расширяющегося кольца. При большой экспозиции свечение в центральной зоне окончательно исчезает, а окружающее ее светящееся кольцо достигает максимального, зависящего от экспозиции, диаметра.

Для проведения дальнейших исследований использовались образцы, облученные до стадии разгорания свечения в центральной зоне. После облучения образец погружался в раствор серной кислоты для удаления Ag с поверхности кварца. При этом серебро, проникшее в кварц, защищено от действия кислоты и сохраняется (при нормальных условиях) в неизменном состоянии сколь угодно долго. Легированный участок имеет диаметр примерно 3–4 мм и при наблюдении в проходящем белом свете выглядит желтым. В отраженном свете видна интерференционная окраска, подобная окраске тонких пленок. Различные цвета указывают на неоднородность распределения Ag по площади и глубине легированного участка. На рис. 1 показаны фотографии, сделанные в отраженном свете, легированного участка в центральной зоне облучения (а) и легированной кольцевой зоны (б), которая получается при большой экспозиции. Ряд проведенных опытов показал, что, несмотря на гауссов пучок CO_2 -лазера, концентрическая окраска легированных участков не наблюдается. Центры колец одинаковой окраски смещены между собой, кольца распадаются на дуги. На черно-белых фотографиях неоднородность окраски передается неоднородностью почернения. Возможной причиной неоднородности являются флуктуации в азимутальной зависимости поперечного градиента $\nabla T(x, y)$.

Все дальнейшие исследования выполнены для образца, показанного на рис. 1а. Прежде всего легированная поверхность была изучена с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Для этого была приготовлена реплика, снятая с поверхности после ее ототенения тончайшей пленкой золота, напыленной в вакууме под углом 10° к поверхности. Полученный снимок (рис. 2) показывает, что на легированной поверхности имеется мельчайший хаотический рельеф. Выступающие участки сферической формы имеют

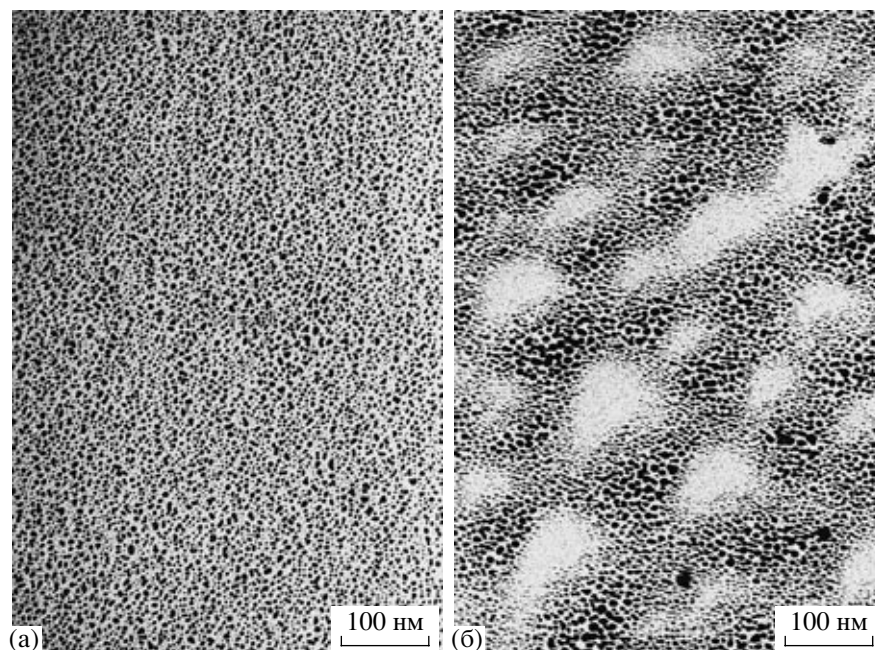


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки поверхности кварца: а – чистая поверхность, б – поверхность легированного участка.

среднюю высоту примерно 5 нм. Среднее расстояние между элементами рельефа ≈ 100 нм.

Далее исследованы оптические свойства легированного участка: радиальное распределение коэффициента отражения и показателя преломления и спектр поглощения.

Коэффициент отражения R при нормальном падении измерен по схеме рис. 3 с помощью сфокусированного гауссова пучка (перетяжка в фокусе около 30 мкм) от He–Ne-лазера ($\lambda = 633$ нм). Образец на препаратодержателе перемещался вдоль диаметра (ось x), проходящего через центр легированного участка. Измерения $R(x)$ выполнены с шагом $\Delta x = 0.2$ мм. За счет небольшой клиновидности кварцевой пластины узкий лазерный пучок при отражении от двух границ разделялся на два пучка. Это дало возможность измерить $R(x)$ только от легированного приповерхностного слоя. Величина $R(x)$ вычислялась по формуле

$$R(x) = 0.035 i(x)/i_0, \quad (1)$$

где $i(x)$ – сигнал ФЭУ от легированного участка, i_0 – сигнал от чистой поверхности, 0.035 – коэффициент отражения чистой поверхности для $\lambda = 633$ нм. Зависимость $R(x)$ показана штриховой линией на рис. 4. Пучок от легированного участка более яркий, но не имеет пространственных искажений, кроме очень слабого ореола рассеяния. Это указывает на отсутствие заметного нарушения полированной поверхности на легированном участке.

Измерения показателя преломления n (схема рис. 3) проведены по методике [11]. Для измерений образец подготавливается так: на исследуемую поверхность в вакууме напыляется тонкая (≈ 30 нм) пленка AgCl и затем пленка Ag (≈ 7 нм), подготовленный образец устанавливается на гониометр и облучается сфокусированным s -поляризованным пучком. Под действием пучка за счет рассеяния в светочувствительной пленке AgCl–

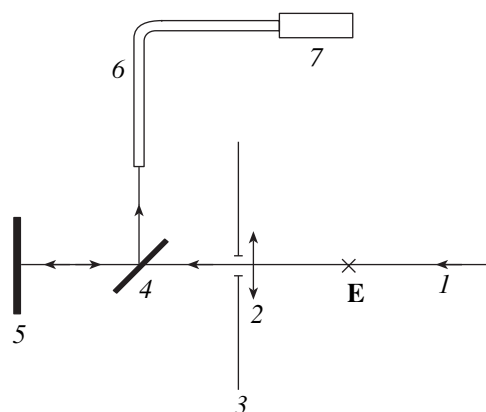


Рис. 3. Схема исследований оптических характеристик легированных образцов. 1 – пучок He–Ne-лазера ($\lambda = 633$ нм); E – направление линейной поляризации пучка, перпендикулярное к плоскости рисунка, 2 – фокусирующая линза ($F = 9.4$ см), 3 – экран с отверстием для пучка, 4 – светоделительная стеклянная пластинка (устанавливается для измерений $R(x)$), 5 – образец на препаратодержателе и гониометре; 6, 7 – световод и ФЭУ (при измерениях $R(x)$).

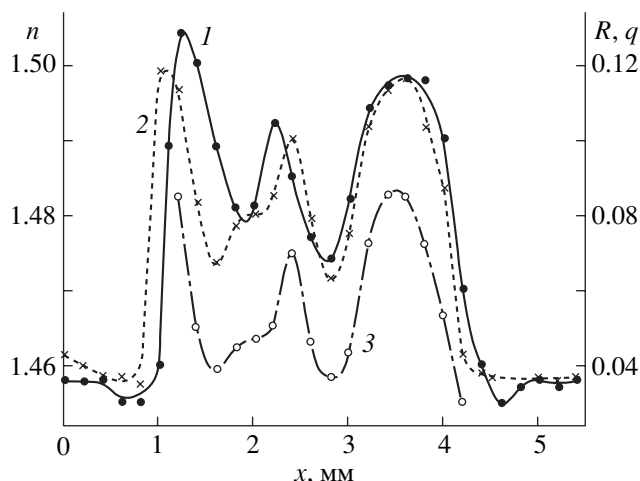


Рис. 4. Зависимости $n(x)$ (1), $R(x)$ (2), $q(x)$ (3).

Ag, как будет показано ниже, в легированном слое возбуждается волноводная TE_0 -мода, которая приводит к формированию в фотослое несовершенной дифракционной решетки. Дифракция от решетки в порядок $m = -1$ дает на экране узкую полосу, параллельную вектору поляризации пучка E . При толщине пленки AgCl–Ag, меньшей толщины отсечки TE_0 -моды (45 нм), измерение периода решетки дает показатель преломления подложки [11]. При измерениях угол падения пучка φ варьируется до достижения условия автоколлимации. При этом

$$n = 3 \sin \varphi. \quad (2)$$

При ошибке $\Delta\varphi = \pm 0.1^\circ$ ошибка в n равна ± 0.005 . Измерения $n(x)$ выполнены почти в том же направлении x , что и измерения $R(x)$, и результаты показаны на рис. 4 (кривая 1).

Наконец, измерен спектр поглощения в интервале длин волн $\lambda = 270\text{--}620$ нм (рис. 5). Измерительный пучок спектрофотометра ограничивался диафрагмой так, чтобы диаметр пучка был меньше диаметра легированного участка. Измерения выполнены относительно чистой пластины кварца.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

О механизме легирования можно сказать следующее. При достижении на поверхности $T_{пл}$, по-видимому, возникают эмиссия электронов в кварц и их захват ловушками. Расплавленные частицы заряжаются положительно, между ними и ловушками возникает электростатическое поле, которое приводит к отрыву ионов Ag^+ и их переносу к ловушкам. Этот процесс повторяется многократно и в итоге приводит к выделению гранул

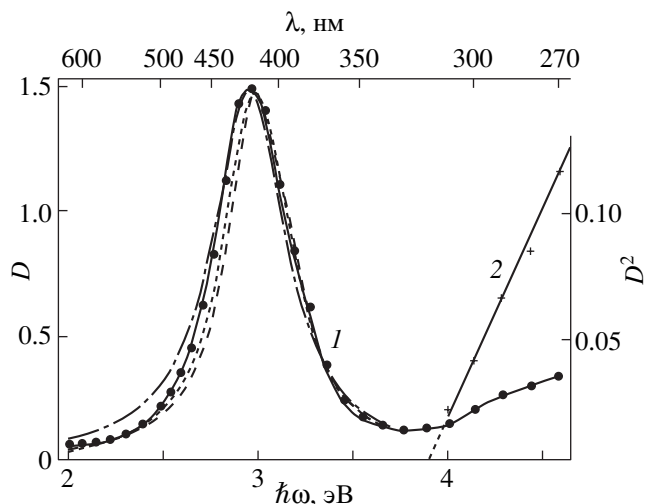


Рис. 5. Спектр поглощения (1). Зависимость $D^2(h\omega)$ (2). Точки и сплошные кривые – эксперимент. Штрихпунктир – контур Лоренца. Длинные штрихи – контур по Максвеллу–Гарнети при $q = 0.05$. Короткие штрихи – контур по Максвеллу–Гарнети при $q = 0.1$.

Ag в приповерхностном слое кварца. Заметим, что выделению гранул способствует “пористость” плавленого кварца: отношение его плотности к плотности кристаллического SiO_2 равно 0.83.

Предполагаемый процесс легирования происходит на начальной стадии, когда достигается $T = T_{пл}$ в центральной зоне. Далее свечение в центре облучения исчезает, темная область постепенно расширяется, свечение принимает вид кольца, диаметр кольца растет при одновременном уменьшении его ширины. По-видимому, такие превращения связаны с исчезновением Ag на поверхности кварца в центральной зоне и с постепенным ростом T на поверхности в направлениях, поперечных к действующему лазерному пучку. Такая зависящая от времени экспозиции крупномасштабная неравномерность легирования соответствует гауссову пучку, однако тепловые процессы приводят и к дополнительным неоднородностям более мелкого масштаба (рис. 1а и рис. 4).

Микрорельеф поверхности (рис. 2), обнаруженный с помощью электронного микроскопа, возникает в результате легирования. Образование частиц Ag должно увеличивать объем и создавать внутренние напряжения в кварце. Если частица находится непосредственно под поверхностью, то на поверхности должна появиться выпуклость, размер и форма которой связаны с размером и формой частицы. Поскольку отдельные элементы микрорельефа имеют сферическую форму, то можно считать, что они создаются сферическими гранулами, радиус которых примерно равен высоте элемента рельефа (≈ 5 нм).

Из оптических измерений можно получить информацию о строении легированного слоя. Спектр поглощения (рис. 5) показан в интервале энергий 2–4.6 эВ, в котором находится не только резонансная полоса частиц Ag, но и край собственного поглощения серебра. Видно, что полоса поглощения имеет максимум при $\hbar\omega_m = 2.95$ эВ ($\lambda_m = 420$ нм) и полуширину $\gamma = 0.47$ эВ. Полоса практически симметрична, и ее контур близок к лоренцеву:

$$D = D_m \frac{\gamma^2}{4[\hbar^2(\omega - \omega_m)^2 + \gamma^2/4]}, \quad (3)$$

где $D = \alpha h$ – оптическая плотность, α – коэффициент поглощения, h – толщина легированного слоя, $D_m = 1.49$ – оптическая плотность в максимуме.

Лоренцев контур указывает на однородное уширение полосы поглощения. Конечно, в ширину полосы дает вклад и неоднородное уширение. Однако можно сделать оценку этого вклада по фактору заполнения q . Расчет по формуле Максвелла–Гарнета показывает, что при изменении фактора заполнения в пределах $0 \leq q \leq 0.15$ сдвиг максимума полосы составляет всего лишь 0.05 эВ, т.е. неоднородное уширение на порядок меньше однородного (0.47 эВ). Однородно уширенная полоса может создаваться изолированными мельчайшими гранулами почти одинакового размера. При этом частота ω_m должна подчиняться формуле Фрелиха [12], т.е. $\omega_m = \omega_F$, где

$$\omega_F = \omega_p / (\epsilon_M + 2\epsilon_0)^{1/2}. \quad (4)$$

Плазменная частота ω_p для Ag известна не очень точно. По данным разных авторов энергия плазменных колебаний лежит в пределах $\hbar\omega_p = 8.6$ – 9.1 эВ [13]. Для расчета $\hbar\omega_F$ возьмем среднее значение $\hbar\omega_p = 8.85$ эВ. Диэлектрическая постоянная металла ϵ_M связана с межзонными переходами в Ag и по данным работы [13] $\epsilon_M = 4.5$ для энергии $\hbar\omega_m$. Диэлектрическая постоянная кварца для этой же энергии $\epsilon_0 = n_0^2 = 2.15$. Расчет по (4) при указанных данных дает $\hbar\omega_F = 2.98$ эВ, что неплохо согласуется с величиной 2.95 эВ для экспериментального максимума полосы.

Для серебра известна пороговая энергия $\hbar\omega_\Pi$, начиная с которой поглощение света связано с прямыми межзонными переходами. Выполненные нами измерения захватывают край межзонного поглощения. Для прямых переходов должна выполняться линейная зависимость $D^2(\hbar\omega)$. Такая зависимость действительно имеет место (рис. 5). Пересечение прямой с осью энергий дает известное значение $\hbar\omega_\Pi \approx 3.9$ эВ [2]. Совпадение экспериментальной величины $\hbar\omega_\Pi$ с пороговой энергией для массивного серебра указывает на отсут-

ствие квантового размерного эффекта, несмотря на малые размеры частиц серебра.

Гранулы, выделяющиеся в кварце, должны создавать трехмерный коллоид. Поэтому для описания формы полосы также целесообразно применить известную формулу Максвелла–Гарнета. Эта формула связывает эффективную диэлектрическую проницаемость ϵ_{ef} объемного коллоида с комплексной диэлектрической проницаемостью ϵ металла в гранулах [2, 10]:

$$(\epsilon_{ef} - \epsilon_0) / (\epsilon_{ef} + 2\epsilon_0) = q(\epsilon - \epsilon_0) / (\epsilon + 2\epsilon_0), \quad (5)$$

где $q = NV$ – средний объемный фактор заполнения диэлектрика гранулами, N и V – концентрация и средний объем гранул соответственно. Полоса поглощения расположена почти целиком вне полосы межзонного поглощения (рис. 5). Поэтому частотная зависимость $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$ может быть описана формулой Друде–Лоренца:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \epsilon_M(\omega) - \omega_p^2 / (\omega^2 + \nu^2), \\ \epsilon_2 &= \omega_p^2 \nu / (\omega(\omega^2 + \nu^2)). \end{aligned} \quad (6)$$

Для расчета ϵ_1 и ϵ_2 использована указанная выше величина $\hbar\omega_p$ и учтена дисперсия $\epsilon_M(\omega)$, так как в измеренном диапазоне $\epsilon_M(\omega)$ изменяется от 4.0 при $\hbar\omega = 2.00$ эВ до 5.3 при $\hbar\omega = 3.70$ эВ [13]. В (6) входит частота рассеяния электронов ν , которая в мельчайших гранулах существенно отличается от ν для массивного металла [12]. Учитывая, что рассеяние электронов происходит в основном на границах гранулы радиуса a , можно ν записать как

$$\nu = \nu_0 + \kappa v_F / a, \quad (7)$$

где κ – коэффициент, зависящий от формы гранул и близкий к 1, v_F – скорость электронов на поверхности Ферми, ν_0 – частота рассеяния в массивном Ag (по данным [14] $v_F = 2.3 \times 10^8$ см s^{-1} и $\nu_0 \sim 10^{13}$ s^{-1}). Так как ν определяет уширение коллоидной полосы поглощения, то можно принять, что $\nu = \gamma/\hbar = 7.14 \times 10^{14}$ s^{-1} . При указанных данных и $\kappa = 1$ из (7) получаем средний радиус гранул $a \approx 3$ нм. Заметим, что в [15] установлено хорошее согласие формулы (5) со спектрами отражения и поглощения для сферических гранул с $a \leq 10$ нм, т.е. в рассматриваемом случае применение (5) вполне оправдано.

Из формул (5), (6) были получены формулы для ϵ_{1ef} и ϵ_{2ef} , вычислены оптические константы n_{ef} , κ_{ef} и коэффициент поглощения $\alpha_{ef} = (2\omega/c)\kappa_{ef}$, определяющий оптическую плотность $D = \alpha_{ef}h$. Вычисления α_{ef} выполнены для $q = 0.05$ и 0.1 . Максимумы $\alpha_{ef}(\omega)$ достигаются в обоих случаях при $\hbar\omega = 2.98$ эВ, что совпадает с вычисленной выше энергией Фрелиха и в пределах ошибок

расчета и измерений – с экспериментальной величиной 2.95 эВ.

При сопоставлении расчетов с экспериментом было принято, что $D_{\max} = \alpha_{\max,1}h_1 = \alpha_{\max,2}h_2$. Здесь индексы 1 и 2 относятся к $q = 0.05$ и 0.1 соответственно, $h_1 = 96.5$ нм и $h_2 = h_1/2$ – толщины приповерхностных легированных слоев для этих q . Предположение о том, что D_{\max} есть инвариант, не зависящий от q , оправдано тем, что диффузионный поток электронов и ионов в центре облучаемого участка направлен, главным образом, по нормали к поверхности кварца. Из рис. 5 видно, что расчетные зависимости $D_1(\omega)$ и $D_2(\omega)$ практически сливаются, что свидетельствует о малом вкладе неоднородного уширения, связанного с дисперсией фактора заполнения q при $q \leq 0.1$.

Рассчитанные значения n_{ef} при $\omega < \omega_m$ больше, чем n_0 кварца. Это означает, что приповерхностный слой, содержащий гранулы Ag, представляет собой в области прозрачности ($\hbar\omega \leq 2$ эВ) нерегулярный по толщине и индексам волноводных мод планарный асимметричный волновод. На первый взгляд, учитывая диффузию электронов и ионов Ag^+ , волновод должен быть градиентным с изменением n_{ef} от максимального значения при $z = 0$ до n_0 при больших z (ось z направлена по нормали вглубь кварцевой пластины). Однако наличие интерференционной окраски на облученном пятне противоречит такому предположению. Это предположение не согласуется и с данными по радиальному распределению коэффициента отражения (рис. 4). Для градиентного волновода указанного типа в области прозрачности [16]

$$R = r_1 = \left[\frac{n_{\text{ef}}(z=0) - 1}{n_{\text{ef}}(z=0) + 1} \right]^2. \quad (8)$$

Расчет r_1 для $\lambda = 633$ нм при $q = 0.1$ дает $r_1 = 0.08$, тогда как на экспериментальной зависимости R (рис. 4) для ряда точек $R > 0.1$. По этой причине сделано предположение, что волновод не является градиентным, а имеет ступенчатый вид с узкой границей между легированным слоем и чистым кварцем. Заметим, что подобный вид волновода известен для случая фотодиффузионного легирования пленок As_2S_3 серебром [17].

При ступенчатом изменении n_{ef} на задней границе ($n_{\text{ef}}(z=h) = n_{\text{ef}}(z=0)$) коэффициент отражения должен подчиняться интерференционной формуле Эйри. В предположении слабого поглощения ($n_{\text{ef}} \gg \kappa_{\text{ef}}$) эта формула имеет вид

$$R = \frac{r_1 + r_2 \eta^2 - 2\sqrt{r_1 r_2} \eta \cos 2\delta}{1 + r_1 r_2 \eta^2 - 2\sqrt{r_1 r_2} \eta \cos 2\delta}, \quad (9)$$

где $r_2 = (n_{\text{ef}} - n_0)^2 / (n_{\text{ef}} + n_0)^2$, $\delta = (\omega/c)n_{\text{ef}}h$, $\eta = \exp(-\alpha_{\text{ef}}h)$.

Большие изменения $R(x)$ (рис. 4) указывают на заметную вариацию n_{ef} , q и h в пределах легированного пятна. Поскольку измерения R выполнены с помощью сфокусированного пучка с малой перетяжкой (≈ 30 мкм), то можно считать, что каждому значению x соответствует микроучасток, представляющий собой плоскопараллельный слой, к которому применима формула (9). Эта формула была использована для решения обратной задачи: находились $q(x)$ и $h(x)$ путем согласования рассчитанных по (9) значений R с измеренными. Для этого по (5) и (6) для $\lambda = 633$ нм были рассчитаны n_{ef} и κ_{ef} при изменении q в пределах 0.03–0.1. Применяя ранее использованное соотношение $\kappa_{\text{ef}}h = \text{const}$ при значении $h = 96.5$ нм, которое ранее найдено при $q = 0.05$ по D_{\max} для $\lambda = 420$ нм, мы нашли радиальное распределение $q(x)$ (рис. 4). Видно, что в пределах легированного участка фактор q изменяется от 0.04 до 0.085 относительно среднего значения $q \approx 0.06$. Это согласуется с ранее сделанной оценкой $q = 0.05$ – 0.1 при анализе резонансной полосы поглощения.

Измерения радиального распределения показателя преломления $n(x)$ (рис. 4) по методу [11] показали, что на легированном участке n нерегулярно изменяется в пределах 1.473–1.503, а вне участка совпадает с $n = 1.457$ кварца. Значения $n(x)$ существенно ниже вычисленных значений n_{ef} : при изменении q от 0.03 до 0.1 n_{ef} изменяется от 1.56 до 1.8. Поэтому мы предположили, что в данном случае метод [11] дает не n_{ef} , а эффективный показатель преломления n_{TE} для волноводной TE_0 -моды в волноводе. Для проверки этого предположения была использована модель двухслойного ступенчатого волновода, состоящего из пленки AgCl-Ag с $n_1 = 2.06$ ($\lambda = 633$ нм), $h_1 = 30$ нм и легированного слоя кварца с $n_2 \equiv n_{\text{ef}}$ и толщиной h_2 , находящихся на кварцевой подложке. Дисперсионное уравнение для этого случая [18] можно записать как

$$\begin{aligned} \text{tg}(kh_2 p_2) = \\ = \frac{p_1 p_2 (p_0 + p_3) + p_2 (p_3 p_0 - p_1^2) \text{tg}(kh_1 p_1)}{p_1 (p_2^2 - p_3 p_0) + (p_3 p_1^2 + p_2^2 p_0) \text{tg}(kh_1 p_1)}, \end{aligned} \quad (10)$$

где $k = 2\pi/\lambda$, $p_0 = (n_{\text{TE}}^2 - 1)^{1/2}$, $p_1 = (n_1^2 - n_{\text{TE}}^2)^{1/2}$, $p_2 = (n_2^2 - n_{\text{TE}}^2)^{1/2}$, $p_3 = (n_{\text{TE}}^2 - n_3^2)^{1/2}$, $n_3 \equiv n_0 = 1.457$, где $n_0 = 1.457$ – показатель преломления кварца. Для примера по (10) сделан расчет n_{TE} для среднего значения $q = 0.06$. При этом использованы ранее вычисленные значения $n_2 \equiv n_{\text{ef}} = 1.673$, $h_2 = 80$ нм, а также h_1 , n_1 и n_3 . Расчет дал $n_{\text{TE}} = 1.472$. Для средней части легированного участка это значение по сравнению с n_{ef} гораздо лучше согласуется со средним экспериментальным значением $\bar{n} = 1.487$ при $q = 0.06$ (рис. 4). Этот пример дополнительно

подтверждает то, что легированный участок представляет собой ступенчатый волновод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружена возможность легирования тонкого ($\approx 50\text{--}100$ нм) приповерхностного слоя оптического кварцевого стекла коллоидным Ag с размером гранул 3 нм путем нагревания тонкой пленки Ag на поверхности кварца пучком CO_2 -лазера ($\lambda = 10.6$ мкм, $P \approx 30$ Вт). Показано, что легированный слой представляет собой нерегулярный по площади ступенчатый волновод для красной и ближней ИК областей спектра.

Заметим, что рассмотренный метод пригоден именно для плавленого кварца, так как этот материал имеет высокую температуру плавления (1773°C), высокий коэффициент поглощения при $\lambda = 10.6$ мкм, является термостойким при локальном нагревании лазерным пучком и, наконец, имеет “пористую” структуру стекла, которая допускает образование малых гранул Ag в такой матрице. При всем этом очень важно, чтобы исходная пленка Ag на поверхности была бы тонкой, имела островковое строение и нагревалась пучком до $T_{\text{пл}}$.

Легированные слои могут быть использованы для стойкой маркировки и окрашивания изделий из плавленого кварца, для создания волноводных дорожек, для впечатывания в кварц голографических и иных структур, созданных предварительно в тонкой пленке серебра [19] на его поверхности, и других целей.

Авторы благодарны А.П. Крышталю за электронно-микроскопические исследования легированных образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ганев Р.А., Ряснянский А.И., Степанов А.Л., Кодиров М.К., Усманов Т. // Опт. и спектр. 2003. Т. 95. № 6. С. 1034–1042.
2. Kreibig U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1995. 529 p.
3. Hovel H., Fritz S., Hilder A., Kreibig U., Vollmer M. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 18178.
4. Cai W., Hofmeister H., Rainer T., Chen W. // J. Nanoparticle Research. 2001. V. 3. P. 443–453.
5. Энциклопедия неорганических материалов. Т. 1 / Отв. ред. Федорченко И.М. Киев: Глав. ред. Укр. сов. энциклоп., 1977.
6. Кругер М.Я., Панов В.А., Кулагин В.В. и др. Справочник конструктора оптико-механических приборов. М.–Л.: Машгиз, 1963. 804 с.
7. Physics of Thin Films. V. 4. / Ed. by Hass G., Thun R.E. N.Y., London: Acad. Press, 1967. Перевод: Физика тонких пленок. Т. 4. / Под ред. Хасса Г., Туна Р.Э. М.: Мир, 1970. 440 с.
8. Агеев Л.А., Эль-Аишхат Х.И. // ЖПС. 1994. Т. 60. № 1–2. С. 152–157.
9. Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.И., Петров И.П. Оптические материалы для инфракрасной техники. Справочное издание. М.: Наука, 1965. 336 с.
10. Розенберг Г.В. Оптика тонкослойных покрытий. М.: Глав. изд. физ.-мат. лит., 1958. 570 с.
11. Агеев Л.А., Милославский В.К., Тютюник О.В., Эль-Аишхат Х.И. // ЖПС. 2001. Т. 68. № 2. С. 270–274.
12. Bohren C.F., Huffman D.R. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. N.Y.: Wiley, 1983. Перевод: Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 664 с.
13. Милославский В.К., Яровая Р.Г. // Опт. и спектр. 1966. Т. 21. В. 6. С. 708–714.
14. Падалка В.Г., Шкляревский И.Н. // Опт. и спектр. 1961. Т. 11. В. 4. С. 527–535.
15. Doyle W.T. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 14. P. 9852–9858.
16. Physics of Thin Films. V. 8 / Ed. by Hass G., Francombe M., Hoffman R. N.Y., San Francisco, London: Acad. Press, 1975. Перевод: Физика тонких пленок. Т. 8 / Под ред. Хасса Г., Франкомба М., Гофмана Р. М.: Мир, 1978. 360 с.
17. Данько В.А., Индутный И.З., Кудрявцев А.А. и др. // Укр. физ. журн. 1991. Т. 36. № 6. С. 937–943.
18. Adams M.J. An Introduction to Optical Waveguides. Chichester, N.Y.: Wiley, 1981. Перевод: Адамс М. Введение в теорию оптических волноводов. М.: Мир, 1984. 512 с.
19. Ageev L.A., Miloslavsky V.K. // Opt. Engin. 1995. V. 34. № 4. P. 960–972.