

Фотоиндуцированная периодическая структура (ПС) из наночастиц Ag, ее превращение в (ПС) из частиц AgI и связанный с этими ПС дихроизм

В.М. Резникова, Л.А. Агеев, В.К. Милославский

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,
физический факультет, т. 707-51-25, e-mail : l.ageev@karazin.ua, ni91.2011@mail.ru*

В волноводной композитной пленке AgCl-Ag, толщина которой соответствует возбуждению предельной TE_0 моды в слое AgCl, под действием линейно поляризованного (направление поляризации E_0) лазерного пучка ($\lambda=407$ нм) получена периодическая структура (ПС) с периодом $d=266$ нм. Штрихи ПС образованы наночастицами Ag и закреплены на подложке после удаления AgCl в фиксирующем растворе. Спектры поглощения ПС, измеренные в поляризациях $E_{||}$, $\perp E_0$ дают дихроизм с наибольшей величиной в ближней ИК области. Показано, что ПС из Ag легко превращается в ПС из AgI после обработки парами I_2 . Обнаружено, что несмотря на изменения морфологии ПС после иодирования ее период и дихроизм сохраняются, но максимальный дихроизм при этом наблюдается уже в ближней УФ области.

Ключевые слова: фоточувствительные тонкие пленки ; лазерное излучение ; волноводная мода ; периодическая структура ; спектр оптической плотности ; линейный дихроизм.

У хвилеводній композитній плівці AgCl-Ag, товщина якої відповідає збудженню граничної TE_0 моди у шарі AgCl, під дією лінійно поляризованого (напряг поляризації E_0) лазерного пучка ($\lambda=407$ нм) отримана періодична структура (ПС) з періодом $d=266$ нм. Штрихи ПС сформовані наночастинами Ag і закріплені на підкладці після видалення AgCl у фіксуєчому розчині. Спектри поглинання ПС, які виміряні у поляризаціях $E_{||}$, $\perp E_0$, дають дихроїзм з найбільшою величиною у ближній ІЧ області. Показано, що ПС з Ag легко перетворюється у ПС із AgI після обробки парами I_2 . Встановлено, що не дивлячись на зміни у морфології ПС після йодування її період і дихроїзм зберігаються, однак максимальний дихроїзм при цьому спостерігається вже у ближній УФ області.

Ключові слова: фоточутливі тонкі плівки ; лазерне випромінювання ; хвилеводні моди ; періодична структура ; спектр оптичної густини ; лінійний дихроїзм.

In the waveguide composite film of AgCl-Ag which thickness corresponds to excitement of limited TE_0 mode in AgCl layer, under the influence of linearly polarized (the direction of polarization of E_0) laser beam ($\lambda=407$ nm) the periodic structure (PS) with the period of $d=266$ nm is received. Strokes of PS are formed by Ag nanoparticles and fixed on a substrate after removal of AgCl in fixing solution. Absorption spectra of PS absorption measured in the polarization $E_{||}$, $\perp E_0$ give dichroism with the greatest size in near IR range. It is shown that PS from Ag easily turns into PS from AgI after processing by I_2 vapor. It is revealed that despite the changes of morphology of PS after iodination its period and dichroism remain, but the maximum dichroism is observed already in near UV range

Keywords: photosensitive thin films; laser radiation; the waveguide mode; periodic structure; spectrum of optical density; linear dichroism.

Введение

Фоточувствительность к прямому действию света известна давно для пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников и галогенидов металлов [1,2]. Для увеличения светочувствительности и расширения спектральной области чувствительности в исследованиях часто используют тонкопленочные композиции полупроводник-металл. Наиболее известными являются тонкопленочные системы As_2S_3 -Ag и AgCl-Ag [3,4]. В первом случае фотоиндуцированные процессы приводят к

образованию продуктов связи серебра с мышьяком и серой и позволяют приготавливать, при действии на пленку двух сходящихся лазерных пучков, рельефные голографические дифракционные решетки. При исследовании решеток уделяется внимание поляризации света в пучках дифракции [2]. В AgCl-Ag исследуются фотоиндуцированные изменения в пленке при действии одного пучка. Фоточувствительность связана с возбуждением локализованных плазмонов в островковой пленке Ag и не сопровождается фотохимическими реакциями.

Она определяется фотоструктурными превращениями в пленке Ag, при которых проявляют себя волноводные свойства прозрачной пленки AgCl. Действие линейно поляризованного (направление поляризации E_0) лазерного пучка, за счет интерференции пучка с рассеянной в пленке волноводной модой, приводит к образованию периодической структуры (ПС), самонастраивающейся на ввод в пленку AgCl волноводной моды. Недавно показано [5], что система AgCl-Ag имеет свойства, сходные с искусственными металл-волноводными композициями, в которых проводятся исследования плазмон-волноводных поляритонов [6,7]. В работе [5] также впервые обнаружена поляризация спектров поглощения (линейный дихроизм) в структуре ПС из частиц Ag, освобожденной от AgCl методом фиксирования. Важно, что поляризация света проявляет себя в нулевом пучке, а не в пучках дифракции, как это обычно имеет место для дифракционных решеток. В настоящей работе показано, что ПС из Ag можно превратить в ПС из частиц AgI с сохранением периода ПС и дихроизма, но при существенных изменениях морфологии ПС и дисперсии дихроизма.

Описание эксперимента

Методика эксперимента, в части получения ПС в AgCl-Ag, совпадает с описанной в работе [5]. Композитная пленка AgCl-Ag приготавливалась последовательным термическим вакуумным напылением на стеклянную подложку. Толщина $h \approx 25$ нм диэлектрического слоя AgCl определялась массой испаренного вещества и нанесенный сверху гранулярный слой Ag имел массовую толщину ≈ 8 нм. Характеристики композиции выбраны так, чтобы при ее облучении линейно поляризованным пучком с $\lambda=407$ нм от полупроводникового лазера развитие ПС происходило за счет возбуждения предельной TE_0 -моды, постоянная распространения β которой для асимметричного планарного волновода [8] равна

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot n_s, \text{ где } n_s=1.53 \text{ - показатель преломления}$$

подложки (стекло К-8). Условие генерации ПС за счет возбуждения предельной TE_0 -моды выполняется при толщине волноводного слоя $h \leq h_0=27$ нм. Толщина отсечки h_0 моды TE_0 вычислена по характеристическому уравнению при заданных значениях λ , n_s и показателю преломления AgCl $n=2.18$ [5].

Приготовленный образец облучался нормально падающим лазерным пучком. Непрерывная мощность в пучке $P \approx 100$ мВт, облучалась площадка с размерами $S \approx 6 \times 9$ мм, время экспозиции $t=0.5$ час. При такой экспозиции фотоструктурные превращения в пленке развивались до стадии насыщения. Главное

внимание уделено измерениям спектров поглощения, которые выполнены на спектрофотометре СФ-46 в области спектра 320-1000 нм. Спектр образца до его облучения имеет резонансную полосу поглощения с максимумом при $\lambda=525$ нм. Полоса поглощения связана с возбуждением локализованных плазмонов в гранулярной пленке Ag, которая образуется при нанесении Ag на поверхность слоя AgCl. Плазменное поглощение в Ag определяет светочувствительность образца, т.к. усиленное плазменными колебаниями световое поле на наночастицах приводит к эмиссии фотоэлектронов, их захвату ловушками в AgCl и к последующему массопереносу серебра при диффузии ионов Ag^+ в диэлектрической матрице AgCl. Важно, что массоперенос происходит преимущественно на границу с подложкой, чему способствует, по-видимому, наибольшая концентрация глубоких дефектов-ловушек а также локализация максимума поля предельной TE_0 моды на этой границе [8].

После облучения спектры поглощения измерены в поляризованном свете с помощью кристаллического линейного поляризатора, закрепленного на выходной щели СФ-46. Облучение создает две различные полосы поглощения для поляризаций $E_{||}$, $\perp E_0$, т.е. приводит к линейному дихроизму. При этом, в полосе $E_{||}E_0$ образуется довольно глубокий минимум поглощения на длине волны облучения. Спектральный провал в поглощении связан с образованием из наночастиц Ag ПС, которая автоматически настраивается на ввод предельной TE_0 моды в волноводную пленку AgCl. Как и в работе [7], наличие провала можно связывать с возбуждением плазмонно-волноводного поляритона.

ПС представляет собой несовершенную дифракционную решетку, штрихи которой состоят из скоплений наночастиц Ag. Несовершенство ПС связано с тем, что она состоит из набора микрорешеток, которые образуются и растут на отдельных центрах рассеяния по механизму положительной обратной связи между дифракцией на микрорешетке и рассеянной модой. Вектора K ($K = \frac{2\pi}{d}$, d - период

решетки) микрорешеток имеют угловой разброс относительно преимущественного направления $K \perp E_0$. Это приводит к тому, что при наблюдении дифракции от ПС с помощью узкого лазерного пучка, пучок дифракции растягивается вдоль направления поляризации E_0 . В то же время, микрорешетки имеют

$$\text{один и тот же период } d = \frac{2\pi}{K} = \frac{2\pi}{\beta} = \frac{\lambda}{n_s} = 266 \text{ нм. При}$$

формировании ПС лазерным пучком, падающим на пленку по нормали выполняется условие $K = \pm \beta$ и для компонент $k_d = \beta \cdot \sin \varphi$ волн дифракции порядков $m = \pm 1$

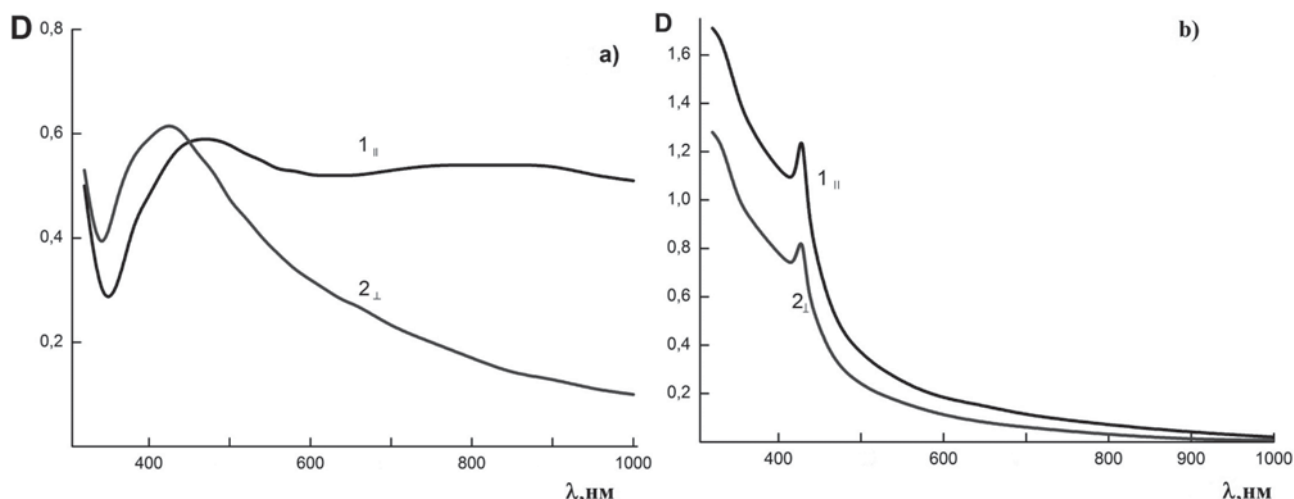


Рис.1. Поляризованные спектры оптической плотности $D(\lambda)$: а) - для ПС Ag, б) - для ПС AgI; 1 - измерения при $E_{||}E_0$, 2 - при $E_{\perp}E_0$.

углы дифракции равны $\varphi_d = \pm \frac{\pi}{2}$. Таким образом

волны дифракции совпадают с модами и дают симметричные пучки вдоль границы пленка-подложка, выходящие в воздух через торцы подложки [9]. В то же время эти пучки растянуты вдоль E_0 из-за указанного выше углового разброса векторов K микрорешеток. При прохождении через ПС моды дают дифракцию в нулевой пучок и она проявляет себя в появлении так называемых полос малоуглового рассеяния в отраженном и проходящем свете. Полосы рассеяния также вытянуты вдоль E_0 . Появление и постепенное усиление пучков из торцов подложки и малоуглового рассеяния в нулевых пучках позволяют следить за развитием ПС и исследовать кинетику этого процесса [9].

Период ПС измеряется по углу дифракции φ_a пучка порядка $m=-1$, когда измерительный пучок падает на ПС под углом φ и дает пучок дифракции под углом $\varphi_a = -\varphi$ (условие автоколлимации). В данном случае

$$\varphi_a = \arcsin\left(\frac{\lambda}{2d}\right) = 49.9^\circ.$$

Сильное изменение угла падения на пленку может привести к изменению самой ПС, т.к. d ПС зависит от φ , а фоточувствительность композитной пленки все время сохраняется при наличии в ней AgCl. Дифракция представляет собой Фурье-образ морфологии ПС и позволяет судить о ее строении. Однако более детальную информацию дает непосредственное микроскопическое изображение ПС. Изображение ПС можно получить с помощью электронного просвечивающего (ТЕМ), сканирующего (SEM) или атомного силового микроскопа (АСМ). В случаях ТЕМ и SEM электронный пучок разлагает AgCl. АСМ показывает рельеф структуры, которая может сглаживаться пленкой AgCl. Поэтому при подготовке к микроскопии необходимо удалять AgCl из пленки.

Пленка AgCl-Ag легко освобождается от AgCl путем фиксирования - растворением AgCl в фиксаже (водный раствор гипосульфита). При этом Ag на поверхности подложки не вымывается при фиксировании и строение ПС, которая образовалась при облучении, сохраняется. Мы повторили процедуру, которая впервые была реализована в работе [5]. Измерения поляризованных спектров показали, что дихроизм в фиксированной ПС сохраняется (рис.1,а). Дихроизм и его дисперсия определяются разностью $\Delta D(\lambda) = D_{||}(\lambda) - D_{\perp}(\lambda)$ и для фиксированной пленки

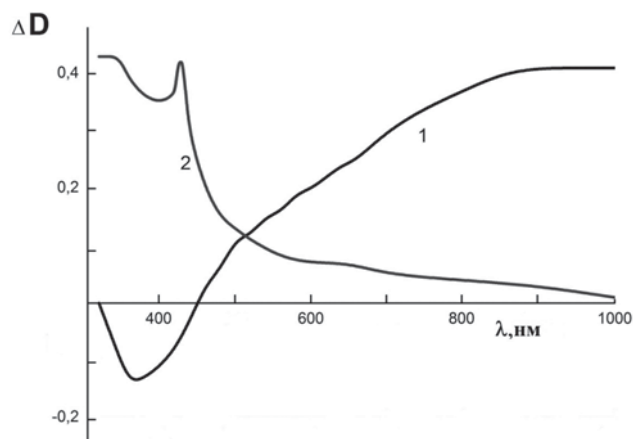


Рис.2. Спектры дихроизма $\Delta D(\lambda)$; 1 - для ПС Ag, 2 - для ПС AgI.

дисперсия показана кривой 1 на рис.2. С помощью сканирующего микроскопа JSM 840 получен также снимок этой ПС (рис.3,а).

Далее, впервые в настоящей работе выполнена процедура превращения серебряной ПС в ПС из частиц AgI. Для этого образец помещался на столик закрытого эксикатора, на дне которого находится небольшой кусочек кристаллического йода. В эксикаторе образуются пары I_2 и под их действием Ag превращается в AgI. Полное йодирование происходит

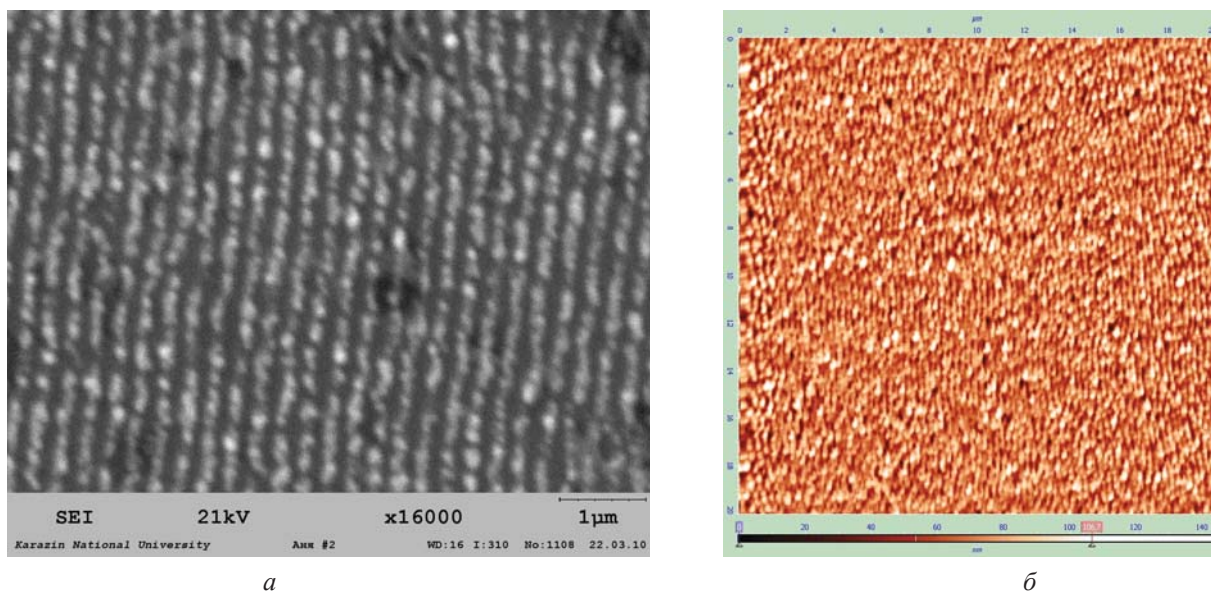


Рис.3. Микроскопические фотографии ПС : а) - ПС Ag ; б) - ПС AgI ; преимущественная ориентация штрихов - вдоль E_0 .

за время $t \approx 2-3$ мин. Дифракционные измерения периода ПС, образованной частицами AgI, дают тот же период $d=266$ нм, который имела ПС из Ag. Измеренные поляризованные спектры для ПС из AgI показаны на рис.1,б и спектр дихроизма на рис.2, кривая 2. Получен также снимок ПС (рис.3,б) с помощью АСМ (микроскоп Silver Pro).

Обсуждение результатов

Ранее спектральные исследования ПС проводились, главным образом, после облучения волноводных пленок пучками от He-Ne лазера с $\lambda=633$ нм [9]. При этом, для образцов, настроенных на возбуждение предельной TE_0 моды образуется ПС с $d=418$ нм, в спектре $E||E_0$ всегда наблюдается провал в поглощении вблизи λ облучения и дихроизм максимален в районе этой же λ . Однако, после фиксирования дихроизм и провал не сохранялись. В данной работе $\lambda=407$ нм и $d=266$ нм существенно меньше и сохранение дихроизма в фиксированной пленке, по-видимому, нужно связывать именно с этим фактом. На рис.3,а видно, что штрихи состоят, главным образом, из отдельных, но близко расположенных, наноразмерных и преимущественно сферических (или полусферических) частиц. Штрихи не соответствуют модели периодического набора металлических нанопроводов [7,10]. С другой стороны, наблюдаемая структура не соответствует и модели вытянутых в одном направлении анизотропных отдельных частиц (эллипсоидов, коротких цепочек, игл) [11]. По-видимому, в наблюдаемой структуре дихроизм следует связывать с возбуждением локализованных плазмонов светом, поляризованным как вдоль направления штрихов ($E||E_0$), так и в поперечном направлении ($E \perp E_0$), но при этом учитывать различие

во взаимодействии плазмонов (как дипольных излучателей) для этих двух поляризаций. Теоретически такие модельные представления пока что не разработаны, что затрудняет количественный анализ наблюдаемого дихроизма.

Йодистое серебро (AgI) и его оптические свойства давно известны в связи с применениями галогенидов серебра в фотографии [12]. В современных исследованиях привлекают внимание такие свойства AgI, как наличие экситонных полос поглощения, наблюдаемых в видимой области спектра даже при комнатной температуре, высокая ионная проводимость этого соединения и проявления нелинейных и размерных эффектов в малых частицах [13,14].

Рассмотренный здесь простой способ превращения серебрянной ПС в анизотропную структуру, состоящую из частиц AgI, имеет смысл только в том случае, если йодирование не приводит к полному перекрытию и сглаживанию штрихов структуры. Для оценки реальных изменений в морфологии нужно знать, как изменяется объем вещества при превращении Ag в AgI. В литературе есть данные, относящиеся к случаю йодирования пленок Ag [15]. Известно, что при полном превращении в AgI сплошной пленки Ag толщины h_1 , толщина h_2 полученной после йодирования пленки AgI увеличивается примерно в 4

$$\text{раза : } h_2 = h_1 \cdot \frac{A_2 \cdot \rho_1}{A_1 \cdot \rho_2} = 4.03 \cdot h_1, \rho_{1,2} - \text{плотности, } A_{1,2} -$$

молекулярные веса. Другой предельный случай - когда пленка Ag состоит из равномерно распределенных по подложке сферических гранул, не контактирующих между собой. Тогда йодирование превращает сферу Ag в сферу AgI. Для пленки, состоящей из одинаковых сфер, максимальная ее толщина равна диаметру сфер.

Поэтому для модели сфер толщина слоя AgI должна быть равна: $h_2 = \sqrt[3]{4,03} \cdot h_1 = 1,59 \cdot h_1$. Предельные значения отношения толщин (4.03 и 1.59) были проверены и подтверждены экспериментально в работе [15].

В данной работе при приготовлении пленки AgCl-Ag наносился слой Ag с массовой толщиной ≈ 8 нм. Однако, размеры частиц в штрихах в результате структурных превращений при облучении должны существенно измениться по сравнению с этой цифрой и их следует оценивать по снимку ПС (рис.3,а). На снимке а) показан масштабный отрезок в 1 мкм, который неизбежно содержит ошибку, связанную с процедурой градуировки увеличения микроскопа. На рис.3,б показана лишь масштабная шкала (нм) черно-белого контраста, для определения высоты частиц. В плоскости снимков наиболее точные данные о масштабе дает измеренный по дифракции света период ПС $d=266 \pm 0.3$ нм, одинаковый для а) и б). Снимок а) показывает примерно одинаковую ширину штрихов a и промежутка b между ними и т.к. $d=a+b$, находим $a=b=133$ нм. На рис.б) видно, что размеры частиц после йодирования изменились, ширина штрихов увеличилась а промежутки между ними уменьшились. Будем считать, что штрихи на рис.3,а состоят из близких полусферических частиц Ag, лежащих своей плоской стороной на подложке и их радиус равен $a/2=66.5$ нм. При йодировании сферы Ag ее высота (диаметр) увеличился бы в 1.59 раза [15], а в случае полусферы во столько же раз увеличится ее радиус (высота) и составит 106 нм. На шкале высоты снимка б) показана метка регулировки контраста 107 нм. Она же примерно показывает среднюю высоту рельефа. Эта цифра очень близка к величине высоты 106 нм, которая найдена для модели превращения полусферы Ag в полусферу AgI. При таком представлении ширина штрихов на снимке б) должна быть равна 212 нм, т.е. удвоенному радиусу полусфер AgI. Вычитая ширину из периода, получаем среднее расстояние между штрихами 54 нм.

Расширение и сближение штрихов при йодировании изменяет общий вид структуры. На многих участках штрихи соприкасаются, а вдоль штрихов во многих местах отдельные частицы соединяются друг с другом. Однако, несмотря на существенное изменение морфологии, периодичность в структуре сохраняется и определяет ее структурную и оптическую анизотропию. Кривые дихроизма при этом показывают, что до фиксации (рис.2, кривая 1) дихроизм в длинноволновой области связан с поглощением света за счет возбуждения колебаний свободных электронов в наноразмерных частицах Ag, а после йодирования дихроизм резко переключается на коротковолновую область, где поглощение связано с возбуждением экситона (пик $\lambda \approx 430$ нм) и межзонных

переходов в AgI (рис.2, кривая 2).

Заключение

В работе измерены в поляризованном свете спектры оптической плотности периодических структур (ПС), состоящих из частиц Ag и AgI. ПС, состоящая из частиц Ag, получена в волноводной фоточувствительной пленке AgCl-Ag при ее облучении линейно поляризованным лазерным пучком при нормальном падении, затем освобождена от AgCl и закреплена на поверхности стеклянной подложки методом фиксации. Измерены спектры, период ПС, получено изображение ПС на электронном микроскопе. Затем, идентичная ПС из частиц Ag обработана парами I_2 до полного ее превращения в ПС из частиц AgI. Измерены спектры, период и получен АСМ снимок этой ПС. Выполненные исследования впервые показали, что структурная и оптическая анизотропия (дихроизм) в ПС, полученной после йодирования, сохраняются, но при этом существенно изменяется дисперсия дихроизма в соответствии со спектром поглощения AgI.

1. Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П., Минько В.И., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф. Фотоиндуцированные взаимодействия в структурах металл-полупроводник.-Киев.-Наук. Думка, 1992.-240 с.
2. Венгер Е.Ф., Мельничук А.В., Стронский А.В. Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение.-Киев.-Академпериодика, 2007.-243 с.
3. Ageev L.A., Miloslavsky V.K. Photoinduced effects in light-sensitive films // Optical Engin.-1995.-V.34, № 4.-P.960-972.
4. Милославский В.К., Агеев Л.А. Светоиндуцированные спонтанные решетки в волноводных пленках // Физическая инженерия поверхности.-2003.-Т.1, № 1.-С.59-81.
5. Агеев Л.А., Милославский В.К., Маковецкий Е.Д., Волосенко В.М. Периодические структуры, образованные наночастицами Ag в волноводной пленке AgCl-Ag под действием фиолетового лазерного излучения // Журн. прикл. спектроскопии.-2013.-Т.80, № 3.-С.403-408.
6. Linden S., Kuhl J., Gessen H. Controlling the interaction between light and gold nanoparticles : selective suppression of extinction // Phys. Rev. Letters.-2001.-V.86, № 20.-P.4688-4691.
7. Гиппиус Н.А., Тиходеев С.Г., Крист А., Куль Й., Гиссен Плазмон-волноводные поляритоны в металлodieлектрических фотонно-кристаллических слоях // ФТТ.-2005.-Т. 47, № 1.-С.139-143.
8. М. Адамс. Введение в теорию оптических волноводов.- М.: Мир, (1984), 37-40.
9. Агеев Л.А., Милославский В.К., Ельшхаб Х.И., Блоха

- В.Б. Учебные эксперименты и демонстрации по оптике. Учебное пособие.-Харьков.: ХНУ, 2000.-262 с.
10. Kottmann J.P., Martin O.J.F. Plasmon resonant coupling in metallic nanowires // *Optics Express*.-2001.-V.8, № 12.-P.655-663.
 11. Miloslavsky V.K., Ageev L.A., Makovetsky E.D., Maskevich S.A. Optical properties of nanostructures // *Functional Materials*.-2008/-V.15, № 3.-P.313-331.
 12. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения.-М.: Наука, 1972.-400 с.
 13. Андреева О.В., Сидоров А.И., Стаселько Д.И., Хрущева Т.А. Синтез и оптические свойства гибридных «плазмон-экситонных» наноструктур на основе AgI в нанопористом силикатном стекле // *ФТТ*.-2012.-Т.54, № 6.-С.1215-1219.
 14. Сечкарев Б.А., Титов Ф.В., Дягилев Д.В., Бодак К.А., Владимиров А.А. Получение наноразмерных частиц AgI // *Ползуновский вестник*.-2009.-№ 3. - С.150-152.
 15. Агеев Л.А., Милославский В.К., Шкляревский И.Н. Фактор заполнения в тонких слоях γ -AgI // *Укр. физ. журн*.-1972.-Т.16, № 10.-С.1593-1596.