

УДК 53.023

РОЛЬ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ПОЯВЛЕНИИ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩЕГО ДИЭЛЕКТРИКА УЗКОГО И ПЛОТНОГО СЛОЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОНАМИ

© 2025 г. О. А. Подсвиро^а, *, Д. А. Соколова^а, В. Б. Бондаренко^а

^аПолитехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251 Россия

*e-mail: olegpodsvir@mail.ru

Поступила в редакцию 26.12.2024 г.

После доработки 19.01.2025 г.

Принята к публикации 19.01.2025 г.

В работе предложен механизм формирования слоистой структуры металлических наночастиц в облученных быстрыми электронами металлосодержащих диэлектриках. На примере серебросодержащего стекла обсуждена модель, в рамках которой возможно накопление под поверхностью наночастиц серебра в двух слоях: широком, на глубине залегания внедренных первичных электронов (~ 3 мкм для электронов с энергией 30 кэВ), и экстремально узком, толщиной ~ 0.1 мкм, ближе к поверхности (на глубине ~ 0.5 мкм). И первый, и второй слои обязаны своим существованием сильным электростатическим полям, возникающим в областях, внедренных и находящихся в метастабильном состоянии первичных электронов (объемная отрицательная зарядка) и приповерхностного положительного пространственного заряда, сформированного истинной вторичной электронной эмиссией. Рассмотрен процесс диффузии поляризованных атомов серебра в указанном неоднородном электрическом поле при коэффициенте вторичной электронной эмиссии больше единицы. В представленной модели распределения пространственного заряда и электрического поля в серебросодержащем стекле, облученном быстрыми электронами, получен равновесный профиль концентрации атомов серебра в приповерхностном слое образца. Показано, что в сформированных электрических полях возможно образование структуры с областями обогащения и обеднения указанной примесью. Рассчитанные значения равновесных концентраций атомов серебра у поверхности образца могут превышать соответствующие объемные значения в несколько раз.

Ключевые слова: металлосодержащие диэлектрики, серебросодержащие стекла, ионные кристаллы, наночастицы, ионы, атомы серебра, зарядка стекла, зарядка кристаллов, вторичная электронная эмиссия, индуцированные диполи.

DOI: 10.31857/S1028096025040065, EDN: FBYRQV

ВВЕДЕНИЕ

Неослабевающий интерес к диэлектрическим материалам с металлическими наночастицами (НЧ) связан с возможностью использования данных композитных систем в нелинейной и волоконной оптике,nano-и оптоэлектронике. Наличие проводящей нанодисперсной фазы в оптически прозрачных матрицах меняет свойства исходных материалов, что обусловлено особенностями возникающих межфазных границ и плазмонными резонансами в наночастицах. Исследованию

свойств таких композитных материалов (главным образом, металлосодержащих стекол) посвящено большое число публикаций [1–3]. Образование наночастиц в процессе диффузии атомов металла рассмотрена в работах [4–6]. Тем не менее остаются до конца не раскрытыми физические механизмы формирования нанодисперсной фазы в объеме и у поверхности металлосодержащих стекол в процессах электронного облучения с последующим отжигом образцов. В работе [7] методом просвечивающей электронной микроскопии

(ПЭМ) было установлено, что при облучении ускоренными электронами стекол, содержащих ионы серебра, и последующего отжига результирующее распределение наночастиц серебра в стекле не является монотонным, а проявляется в виде слоев (рис. 1). Наблюдали тонкий (по сравнению с глубиной залегания), толщиной менее 0.1 мкм, приповерхностный (на глубине ~0.5 мкм) слой наночастиц серебра и более широкий — в объеме облученного образца (на глубине до 10 мкм). Положение широкого слоя наночастиц совпадает по глубине с внедренными электронами, в среде которых и происходит нейтрализация ионов серебра, их миграция и слипание в наночастицы. Последующий отжиг только ускоряет и усиливает этот процесс [8]. Однако до настоящего времени более или менее разумного объяснения появления экстремально узкого приповерхностного слоя наночастиц не было дано. Целью настоящей работы являлось выяснение причин этого явления и предложение относительно простой физической модели, объясняющей его.

ОСНОВНАЯ ИДЕЯ, МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ, РАСЧЕТ

Для анализа рассмотрим фототермографическое стекло [7], содержащее оксид серебра. Стекло синтезировано в платиновых тиглях при температуре 1500°C с перемешиванием расплава в воздушной атмосфере. Температура стеклования составляла 494°C. Образцы представляли собой полированные плоскопараллельные пластины толщиной около 2 мм. Очевидно, что исходно на описанную выше самоорганизацию атомов серебра в стекле влияют зондирующие поверхность электроны и электрические поля пространственного заряда, возникающие при электронном облучении. Подобные неоднородные распределения полей в диэлектриках теоретически обсуждены в [9], однако для других условий эксперимента. Данное представление основано на известном факте [10–13] подповерхностной зарядки стекла внедренными быстрыми электронами (с энергией от нескольких единиц до десятков кэВ), которые формируют метастабильный локализованный заряд при комнатной и даже при повышенных температурах. Тем самым образуется отрицательно заряженный слой в образце на глубинах до 10 мкм. В частности, по результатам моделирования в методе Монте–Карло в программе Casino v2.5 [14] при энергии первичных электронов 30 кэВ максимум плотности внедренных электронов находится примерно в 3 мкм от поверхности образца (рис. 2). Кроме того, для нас очень важным является процесс вто-

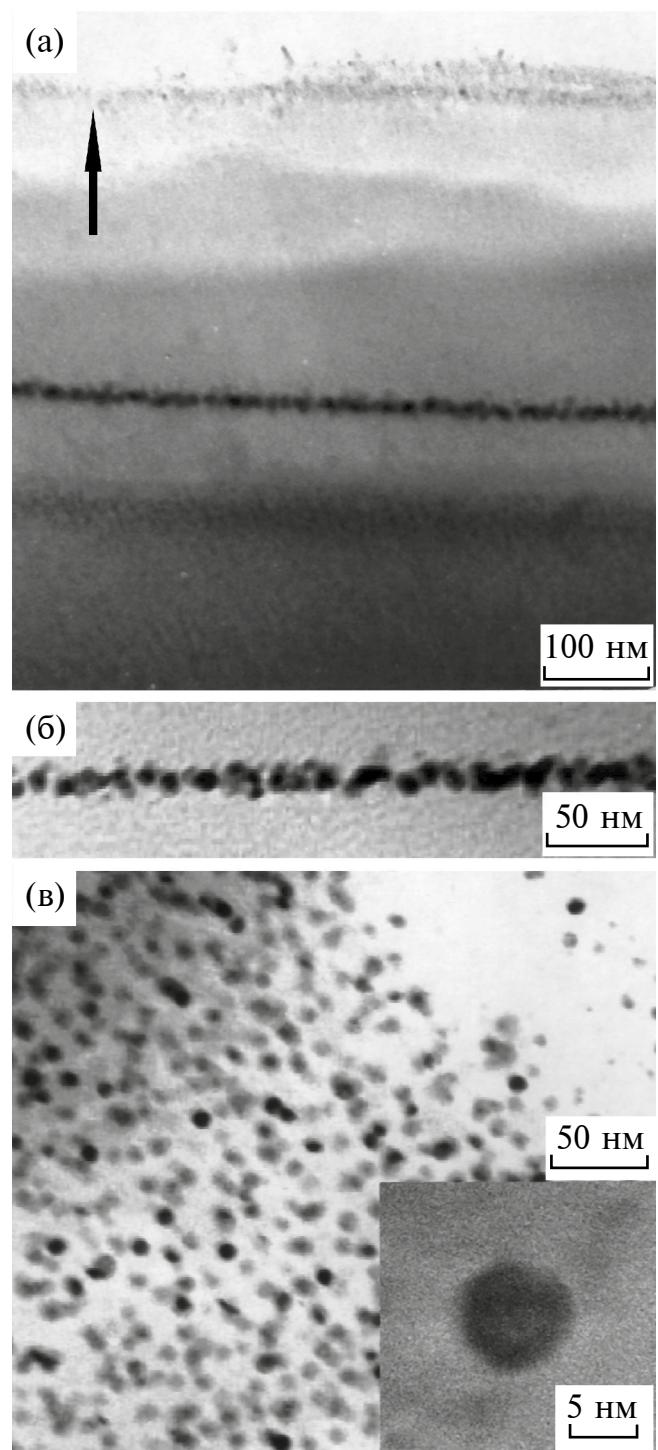


Рис. 1. ПЭМ-изображения слоев наночастиц серебра в стекле после облучения электронами и термообработки при 500°C в течение 6 ч: общий вид поперечного среза образца (а), стрелкой указана поверхность стекла; область расположения тонкого слоя наночастиц (б); область расположения широкого слоя наночастиц (в); на вставке — увеличенное изображение отдельной наночастицы серебра.

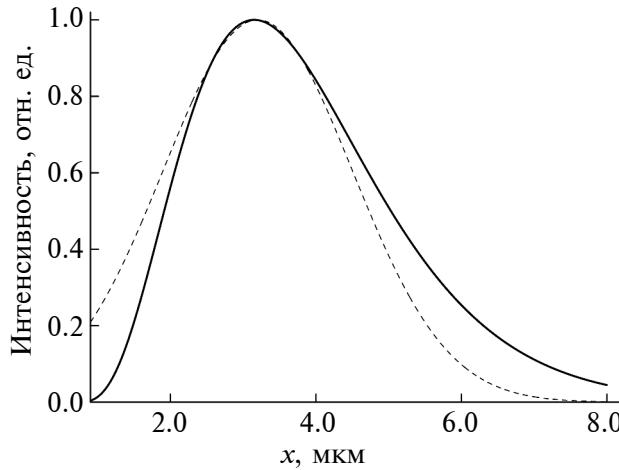


Рис. 2. Распределение по глубине внедренных в стекло электронов с начальной энергией 30 кэВ, полученное в результате расчетов. Штриховой кривой показан результат аппроксимации с помощью распределения Гаусса.

личной электронной эмиссии. Известно [15], что для диэлектриков и электронов с указанной выше энергией коэффициент вторичной эмиссии электронов достигает нескольких единиц, (например, для кристаллов KCl при энергии первичных электронов 9 кэВ он равен 4). Следовательно, вблизи поверхности толщиной нескольких сотен нанометров образуется второй, уже положительно заряженный слой с величиной заряда, в несколько раз выше отрицательного заряда в объеме стекла. Таким образом, формируется структура пространственного заряда с электрическими полями, в которых происходит полевая миграция атомов серебра. Понятно, что при больших дозах облучения (до 100 мКл/см²) в приповерхностной области атомы серебра попадают в сильные (близкими к полям пробоя) электрические поля, как в глубине, так и у поверхности. Значения напряженности поля в этих областях может достигать десятков МВ/см (что отмечено и в [15]), и это приведет к появлению в нейтральных атомах индуцированных дипольных моментов значительной величины и захвату их в зарядовые ловушки с неоднородным полем. Для оценки примем модель гауссова распределения заряда внедренных электронов и экспоненциально падающего от поверхности образца положительного заряда. Тогда зависимость объемной плотности электрического заряда от координаты x , направленной нормально от поверхности вглубь образца стекла, имеет вид:

$$\rho(x) = e n_0^+ \exp(-x/\lambda) - e n_0^- \exp[-(x - x_0)^2/(2\delta x^2)]. \quad (1)$$

Здесь λ — характерная глубина выхода вторичных электронов [15]; x_0 и δx — глубина залегания и характерная ширина внедренного слоя электронов; n_0^+ и n_0^- — величины максимальной концентрации положительного и отрицательного зарядов соответственно. При энергии первичных электронов 30 кэВ и дозе облучения электронами 100 мКл/см² имеем $n_0^- = 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $x_0 = 3.2 \text{ мкм}$ и $\delta x = 2.4 \text{ мкм}$. Для положительно заряженного слоя при тех же условиях выберем значение параметра λ равным 0.6 мкм [15]. Тогда при коэффициенте вторичной электронной эмиссии равном 5 максимальная концентрация положительного заряда $n_0^+ = 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Интегрирование уравнения Пуассона с объемным зарядом (1) дает:

$$E_x(x) = 2\pi e \{ n_0^+ \lambda [1 - 2\exp(-x/\lambda) - (2\pi)^{1/2} n_0^- \delta x \operatorname{erf}((x - x_0)/(2^{1/2} \delta x))] \} / \epsilon. \quad (2)$$

В полученном выражении (2) $\operatorname{erf}(t)$ — функция ошибок [16]; ϵ — диэлектрическая проницаемость среды (для стекла $\epsilon \approx 7$), e — величина элементарного заряда. Расчет показывает, что достигаемые значения напряженности поля E_x , согласно выражению (2), все же остаются малыми по сравнению с внутриатомными, и индуцированный дипольный момент атомов в этом поле пропорционален величине напряженности поля E_x [17]. В указанных условиях нейтральные атомы серебра, поляризующиеся в данном индуцированном облучением поле, приобретают соответствующую потенциальную энергию:

$$W_{\text{dip}}(x) = \alpha E_x^2(x) / 2. \quad (3)$$

Здесь $\alpha = 10^{-23} \text{ см}^3$ — поляризуемость атома серебра [18]. Равновесное распределение данных частиц по энергиям удовлетворяет распределению Больцмана и определяет диффузионный профиль их концентрации $N(x)$ при температуре T :

$$N(x) \sim \exp[-W_{\text{dip}}(x)/(kT)]. \quad (4)$$

На рис. 3 представлены распределения полей, энергии диполей и их относительные концентрации после процесса облучения при термообработке (при $T = 500^\circ\text{C}$). Следует учесть, что толщина экстремально узкого слоя на рис. 1 обусловлена явлением спекания наночастиц в этом слое ввиду последующей термической обработки стекла при 500°C в течение 6 ч.

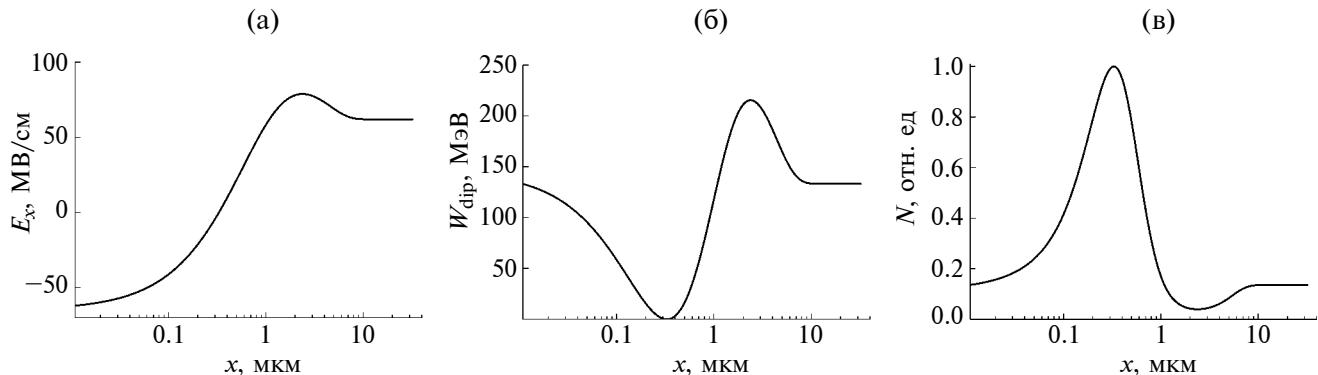


Рис. 3. Зависимости от расстояния от поверхности образца: проекции напряженности электрического поля на ось x (а); потенциальной энергии диполя в электрическом поле, наведенным электронами, имплантированными в образец в результате облучения (б); равновесного относительного распределения индуцированных диполей (в).

ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной модели распределения заряда в объеме и у поверхности облученного быстрыми электронами серебросодержащего стекла напряженность электрического поля достигает нескольких десятков МВ/см с пространственным изменением от нескольких микрометров до десятков нанометров (рис. 3а). Оценки показывают, что энергия индуцированных диполей в поле в ряде случаев превышает kT , и в таких неоднородных полях возможно изменение профиля распределения сильно поляризуемых атомов (в данном случае — атомов серебра). Проведенный расчет (рис. 3) указывает, что на глубинах залегания положительного пространственного заряда возможно увеличение на порядок концентрации электрически нейтральных атомов серебра по сравнению с исходными значениями, до облучения. Кроме того, имеется достаточно широкий слой (около 3 мкм), обедненный указанной примесью. Столь резкая асимметрия в равновесном распределении атомов серебра связана с доминирующим влиянием поля пространственного заряда, сформированного вторичной электронной эмиссией. Из-за большего по величине этого заряда по сравнению с значением заряда внедренных электронов вектор напряженности электрического поля имеет иное (противоположное) направление в приповерхностном слое, чем в объеме образца. Таким образом, при заданных условиях под поверхностью образца, на глубине порядка нескольких сотен нанометров образуется тонкая область с пониженным значением напряженности поля, в которую “втягиваются” поляризованные атомы серебра. Тем самым создаются условия для зародышеобразования и роста металлических наночастиц. Это приведет и к возникновению различных оптических характеристик, таких как коэффициенты преломления и поглощения, в разных слоях образца.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают об отсутствии у них конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bigot J.Y., Halte V., Merle J.C., Daunois A.* // *Chem. Phys.* 2000. V. 251. P. 181.
[https://www.doi.org/10.1016/s0301-0104\(99\)00298-0](https://www.doi.org/10.1016/s0301-0104(99)00298-0)
2. *Jimenez J.A., Lysenko S., Liu H.* // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 104. № 5. P. 054313.
<https://www.doi.org/10.1063/1.2976171>
3. *Lipovskii A.A., Melehin V.G., Petrov M.I., Svirko Yu.P., Zhurikhina V.V.* // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. № 1. P. 011101.
<https://www.doi.org/10.1063/1.3511746>
4. *Berger A.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 1992. V. 151. P. 88.
[https://www.doi.org/10.1016/0022-3093\(92\)90013-A](https://www.doi.org/10.1016/0022-3093(92)90013-A)
5. *De Marchi G., Caccavale F., Gonella F., Mattei G., Mazzoldi P., Battaglin G., Quaranta A.* // *Appl. Phys. A.* 1996. V. 63. P. 403.
<https://www.doi.org/10.1007/BF01567335>
6. *Kaganovskii Yu., Lipovskii A., Rosenbluh M., Zhurikhina V.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 2007 V. 353. P. 2263.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.03.003>
7. *Игнатьев А.И., Нащекин А.В., Неведомский В.М., Подсвирев О.А., Сидоров А.И., Соловьев А.П., Усов О.А.* // *ЖТФ*. 2011. Т. 81. Вып. 5. С. 75.
<https://www.doi.org/10.1134/S1063784211050148>
8. *Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Цехомский В.А., Нащекин А.В., Усов О.А., Подсвирев О.А., Поплевкин С.В.* // *Письма в ЖТФ*. 2009. Т. 35. Вып. 7. С. 35.
<https://www.doi.org/10.1134/S1063785009040063>
9. *Touzin M., Goeuriot D., Guerret-Piecourt C., Juve D., Treheux D. and Fitting H.-J.* // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 99. P. 114110.
<https://www.doi.org/10.1063/1.2201851>
10. *Громов В.В.* Электрический заряд в облученных материалах. М.: Энергоиздат, 1982. 112 с.

11. *Melchinger A., Hofmann S.* // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 78. P. 6224.
<https://www.doi.org/10.1063/1.360569>
12. *Cazaux J.* // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 89. P. 8265.
<https://www.doi.org/10.1063/1.1368867>
13. *Rau E.I., Tatarintsev A.A.* // *J. Appl. Phys.* 2022. V. 132. P. 184102.
<https://www.doi.org/10.1063/5.0104628>
14. *Drouin D., Couture R.A., Joly D., Tastet X., Aimez V., Gauvin R.* // *Scanning.* 2007. V. 29. № 3. P. 92.
<https://www.doi.org/10.1002/sca.20000>
15. *Бронштейн И.М., Фрайман Б.С.* Вторичная электронная эмиссия. М.: Наука, 1969. 408 с.
16. *Градштейн И.С., Рыжик И.М.* Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Наука, 1971, 1108 с.
17. *Тамм И.Е.* Основы теории электричества. М.: Наука, 1976, 616 с.
18. *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Параметры атомов и атомных ионов: справочник. М.: Энергоатомиздат, 1986, 344 с.

The Role of the Electrostatic Field on the Appearance of a Narrow and Dense Layer of Metal Nanoparticles Near the Surface of a Metal-Containing Dielectric after Electron Irradiation

O. A. Podsvirov^{1,*}, D. A. Sokolova¹, V. B. Bondarenko¹

¹Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, 195251 Russia

**e-mail: olegpodsvir@mail.ru*

The work proposes a mechanism for the formation of a layered structure of metal nanoparticles in dielectrics irradiated with fast electrons a model is discussed. On the example of silver-containing glass, in which it is possible to accumulate silver nanoparticles under the surface in two layers: wide — at the depth of embedded primary electrons ($\sim 3 \mu\text{m}$ for 30 keV) and, extremely narrow $\sim 0.1 \mu\text{m}$ — closer to the surface (at a depth of $\sim 0.5 \mu\text{m}$). Both the first and second layers are due to strong electrostatic fields arising in the regions of embedded electrons (space negative charge) and positive space charge formed by true secondary electron emission. The process of diffusion of polarized silver atoms in the specified inhomogeneous electric field with a secondary electron emission coefficient greater than one is considered. In the presented model of the distribution of spatial charge and electric field in silver-containing glass irradiated with fast electrons, an equilibrium profile of the concentration of silver atoms in the near-surface layer is obtained. It is shown that in the formed electric fields it is possible to form a structure with areas of enrichment and depletion of the specified impurity. The calculated values of the equilibrium concentrations of silver atoms at the surface may exceed the corresponding volume values by several times.

Keywords: metal-containing dielectrics, silver-containing glasses, ion crystals, nanoparticles, ions, silver atoms, glass charging, crystal charging, secondary electron emission, induced dipoles.