

На правах рукописи



Петров Михаил Игоревич

ЭЛЕКТРОПОЛЕВАЯ МОДИФИКАЦИЯ СТЕКОЛ  
И СТЕКЛОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ  
ДЛЯ СОЗДАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СТРУКТУР

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург  
2012

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении высшего профессионального образования и науки Санкт-Петербургском Академическом Университете – Научно-образовательном центре нанотехнологий Российской Академии Наук

Научный руководитель:

д. ф.-м. н., проф., Липовский Андрей Александрович

Официальные оппоненты:

Кукушкин Сергей Арсеньевич, д. ф.-м. н., проф., ИПМаш РАН, зав. лаб.  
Василевская Татьяна Николаевна, к. ф.-м. н., ФТИ им. Иоффе, ст. н. сотр.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего профессионального образования Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

Защита состоится « 20 » \_\_\_\_\_ декабря 2012 г. в 15-00 на заседании диссертационного совета Д 002.205.01 при федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук по адресу 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая д. 26, ФТИ им. Иоффе РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им. Иоффе.

Автореферат разослан « 14 » \_\_\_\_\_ ноября 2012

Ученый секретарь диссертационного совета, к. ф.-м. н.



А.А. Петров

## Актуальность проблемы

Композитные среды привлекают большое внимание исследователей последние несколько десятков лет. Металл-диэлектрические композитные среды являются объектом пристального внимания ученых, работающих в области нанофотоники и плазмоники. Оптические свойства таких сред совмещают в себе свойства как металлов, так и диэлектриков, что дает возможность создавать материалы, не встречающиеся в природе.

Стеклометаллический нанокompозит (СМНК) представляет собой стекло с сформированным вблизи поверхности слоем наночастиц металла. Благодаря поверхностному плазмонному резонансу в наночастицах, такие среды обладают уникальными оптическими свойствами [1]. Так, в частности, недавние исследования продемонстрировали высокую нелинейность стекол с наночастицами серебра и меди [2-4], связанную с наличием поверхностного плазмонного резонанса. Нанокompозиты, демонстрируя быстрый нелинейный отклик, по параметру энергия переключения/скорость переключения занимают привлекательную для фотоники нишу «быстрых» материалов [5]. Также продемонстрирована возможность распространения поверхностных плазмон-поляритонов на границе раздела нанокompозит/воздух, что делает нанокompозиты перспективными для применения в плазмонике [6,7].

Перспективность этих материалов связана не только с оптическими и плазмонными свойствами самих композитов, но и с возможностью их модификации для создания структур с заданной геометрией. Серебряные [8,9], золотые [10] и медные [11] наночастицы, помещенные в матрицу стекла, могут быть удалены при приложении постоянного внешнего электрического поля – так называемый процесс стимулированного электрополевого растворения. Это явление расширяет сферу применения нанокompозитов в фотонике, поскольку электрополевого растворение (ЭПР) позволяет контролировать локальное распределение наночастиц, а следовательно, и оптическую плотность приповерхностной области нанокompозита [11,12], создавая при этом двумерный профиль коэффициента пропускания заданной геометрии. Существенно, что ЭПР с использованием профилированного анодного электрода может быть применено для формирования различных оптических и плазмонных структур, например, дифракционных решеток, оптических и плазмонных волноводов, обеспечивая при этом возможность их тиражирования.

Несмотря на практическую значимость процесса поляризации стекла и стекло-металлического нанокompозита, моделям транспорта носителей заряда в НКС уделено мало внимание. Существующие модели транспорта описывают, в основном, кварцевые стекла, концентрация носителей в которых на шесть порядков ниже, чем в НКС. Кроме того, на сегодняшний день не существует не только количественной, но и качественной модели процесса электрополевого растворения наночастиц, несмотря на успехи по применению этого метода для создания различного рода структур. Также не определено пространственное разрешение процесса электрополевого печати нанокompозитов, которое существенно при применении этого подхода для формирования планарных волноводных структур и дифракционных элементов.

## Цели и задачи работы

Цель работы заключалась в исследовании процесса электрополевого модификации многокомпонентных стекол, в частности натриево-кальциево-силикатного стекла (НКС), и СМНК на основе наночастиц серебра, полученных методом ионного обмена с последующим восстановлением водородом, а также в разработке методики создания субволновых структур для оптических приложений с помощью процесса электрополевого растворения - электрополевого печати.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные задачи:

- Исследование транспорта носителей в процессе термической поляризации многокомпонентного стекла, что включает:

- Решение задачи о транспорте носителей в многокомпонентном стекле в рамках модели, предполагающей наличие двух типов ионов - носителей заряда, и получение аналитических и численных результатов, описывающих процесс поляризации НКС с участием ионов натрия и гидрония. Сравнение с существующими моделями и результатами экспериментальных исследований;
- Решение задачи о транспорте носителей в рамках модели, учитывающей наличие трех типов ионов - носителей заряда, значительно различающихся по подвижности, и определение их роли в термической поляризации и перераспределении электрических полей в стекле; получение аналитических и численных результатов, описывающих процесс поляризации НКС с участием ионов натрия, гидрония и кальция в НКС. Сравнение с результатами экспериментальных исследований.
- Теоретическое исследование процесса ЭПР нанокompозитов, что включает:
  - Определение границ зарядовой и полевой стабильности наночастиц металла, помещенных в диэлектрическую матрицу стекла;
  - Построение модели электрополевого растворения отдельной наночастицы на основе динамики эмиссии электронов и ионов в матрицу стекла;
  - Моделирование динамики электрополевого растворения ансамбля наночастиц на основе полученных решений задачи о транспорте носителей в многокомпонентном стекле и с помощью построенной модели растворения изолированной наночастицы.
- Исследование процесса ЭПР нанокompозитов и процесса электрополевой печати, изготовление модельных оптических структур:
  - Исследование структуры и химического состава образцов нанокompозита после ЭПР с помощью современных методов диагностики;
  - Исследование профиля поверхности образцов стекол и нанокompозита после электрополевой печати оптических структур;
  - Определение разрешения электрополевой печати с помощью сканирующей ближнепольной микроскопии;
  - Изготовление пробных структур.

## **Научная новизна и практическая значимость работы**

Научная новизна работы определяется впервые проведенным комплексом экспериментальных и теоретических исследований процесса электрополевого растворения металлических наночастиц в стекле в сочетании с исследованиями процесса транспорта носителей заряда. В результате выполненных исследований

1. Впервые построена теоретическая модель электрополевого растворения, в основе которой лежит механизм разрушения наночастицы за счет эмиссии ионов и электронов в матрицу стекла под действием сильных локальных электрических полей.
2. На основе сравнения теоретической модели с результатами экспериментов впервые показано, что на процесс растворения сильное влияние оказывает состав матрицы стекла, в частности, содержание ионов водорода в окружении наночастиц.
3. Для изучения задач диффузионно-дрейфового транспорта носителей развит подход, основанный на анализе траекторий разрывов решений. С помощью этого подхода получено хорошо соответствующее экспериментальным данным решение задачи о поляризации стекла в приближении компенсации объемного заряда проникающими в композит из атмосферы малоподвижными ионами.
4. Построена модель транспорта носителей в многокомпонентных стеклах с учетом движения малоподвижных ионов кальция.
5. Впервые определены параметры электростатической стабильности помещенной во внешнее электрическое поле заряженной наночастицы в матрице стекла.
6. На основании выполненного экспериментального исследования электрополевого

растворения наночастиц впервые показано, что ЭПР позволяет печатать на СМНК линии с шириной не хуже 150 нм, что определяет возможность создания структур с элементами существенно меньшими, чем длина волны света.

Практическая значимость работы связана с применимостью построенных теоретических моделей, результатов выполненных расчетов и проведенных экспериментальных исследований для разработки субволновых структур для фотоники и плазмоники, технологии изготовления и тиражирования таких структур. В частности, разработанные расчетные и экспериментальные методики применимы для создания элементов интегральной оптики, плазмонных волноводов, планарных дифракционных структур, фазовых масок.

## **На защиту выносятся следующие положения**

1. Процесс электрополевого растворения металлических наночастиц в стекле под воздействием внешнего электрического поля происходит за счет последовательной эмиссии ионов и электронов из наночастицы в матрицу стекла, стимулированной сильным,  $\sim 10^8 - 10^9$  В/м, электрическим полем, формирующимся внутри стекла за счет перераспределения носителей заряда. Время растворения отдельной наночастицы составляет несколько секунд. В процессе растворения наночастица металла приобретает электрический заряд и остается в пределах зарядовой и полевой стабильности.
2. На процесс растворения наночастиц сильное влияние оказывает состав матрицы стекла, окружающей наночастицы. Наличие водородсодержащих ионов в стеклообразной матрице ускоряет растворение наночастиц за счет перераспределения внутренних электрических полей.
3. В процессе термической поляризации натрий-кальциевого стекла за фронтом ионов натрия формируется локальный максимум концентрации медленных ионов кальция. В случае, когда подвижность водородсодержащих ионов меньше подвижности ионов кальция, высота максимума оказывается больше, чем при обратном соотношении подвижностей.
4. Процесс электролевой печати позволяет управлять фактором заполнения композита наночастицами с пространственным разрешением не хуже 150 нм. Высота рельефа, формирующегося при печати на поверхности нанокомпозита, убывает с уменьшением ширины линии.

## **Апробация работы**

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях и симпозиумах:

- Metamaterials'2012: The 6th International Congress on Advanced Electromagnetic Materials in Microwaves and Optics (6-ой международный конгресс по передовым материалам для СВЧ и оптики, 17-22 сентября, Санкт-Петербург, 2012).
- EOS Diffraction topical meeting (Тематическая встреча европейского оптического общества по вопросам дифракции, 27 февраля – 1 марта 2012, Дельфт, Нидерланды).
- 5th Finnish-Russian Photonical Symposium, (5-ый российско-финский симпозиум по фотонике, 18-20 октября 2011, Санкт-Петербург, Россия).
- Российская молодежная конференция по физике и астрономии, 26-27 октября 2011, Санкт-Петербург
- Annual International Conference "Days on Diffraction" (Ежегодная международная конференция «Дни дифракции», 30 мая - 3 июня 2011, С.-Петербург, Россия).
- 18th International Symposium "Nanostructures: physics and technology" (18-ый международный симпозиум «Наноструктуры: физика и технология», 21-26 июня 2010, С.-Петербург, Россия).

## Публикации

Основные результаты работы изложены в десяти статьях, опубликованных в международных (7) и отечественных (3) журналах (все из списка ВАК), а также в главе тематического сборника.

1. M. I. Petrov, V.G. Melehin, A.A. Lipovskii. On the stability of elastic nanoparticles// Phys. Stat. Sol. B 2012 Vol. 249 P. 2137-2139.
2. M. I. Petrov, Ya. A. Lepen'kin, A.A. Lipovskii. Polarization of glass containing fast and slow ions// J. Appl. Phys. 2012 Vol. 112 P. 043101 pp. 8.
3. M.I. Petrov, A.V. Omelchenko, A.A. Lipovskii. Electric field and spatial charge formation in glasses and glassy nanocomposites// J. Appl. Phys. 2011 Vol. 109 P. 094108 pp. 4.
4. K.S. Sokolov, V.G. Melehin, M.I. Petrov, V. V. Zhurikhina, A.A. Lipovski. On spatially periodical poling of silica glass// J. Appl. Phys. 2012 Vol. 111 P. 104307 pp.4.
5. A.A. Lipovskii, V. G. Melehin, M. I. Petrov, Yu. P. Svirko, V. V. Zhurikhina. Bleaching vs poling: comparison of electric field induced phenomena in glasses and glass-metal nanocomposites// J. Appl. Phys. 2011 Vol. 109 P. 011101 pp 11.
6. M. Dussauze, V. Rodriguez, A. Lipovskii, M. Petrov, C. Smith, K. Richardson, T. Cardinal, E. Fargin, E. I. Kamitsos. How Does Thermal Poling Affect the Structure of Soda-Lime Glass?// J. Phys. Chem. C 2010 Vol. 114 P. 12754-12759.
7. В.В. Журихина, М.И. Петров, К.С. Соколов, О.В. Шустова. Ионнообменные характеристики натриево-кальциево-силикатного стекла: определение по моновым спектрам// ЖТФ 2010 Т. 80 С. 58-63.
8. А.А.Липовский, А.В.Омельченко, М.И.Петров. Моделирование динамики переноса зарядов и распределения электрического поля при поляризации и электростимулированной диффузии в стеклах// ПЖТФ 2010 Т. 36 С. 9-16.
9. P. Brunkov, V. Goncharov, V. Melehin, A. Lipovskii, M. Petrov. Surface relief formation using thermal poling of glasses// e-J. of Surf. Sci. Nanotech. 2009 Vol. 7 P. 617-620.
10. П. Н. Брунков, В. Г. Мелехин, А. А. Липовский, В. В. Гончаров, М. И. Петров. Формирование рельефа с субмикронным разрешением при поляризации стекол и стекло-металлических наноконкомпозитов// ПЖТФ , 2008 Т. 34 С. 73–79.
11. A.A.Lipovskii, V.G.Melehin, M.I.Petrov, Yu.P.Svirko. Chapter 6: Thermal electric field imprinting lithography: fundamentals and applications in Lithography: Principles, Processes and Materials// Nova Science Publishers 2011. Editor: Theodore C. Hennessy, ISBN: 978-1-61761-837-6, p.149-163.

## Структура и объем диссертации

Диссертация включает в себя четыре главы, заключение, приложение и список цитируемой литературы (106 наименования), диссертация изложена на 135 страницах текста, содержит 52 рисунок и 4 таблицы.

## Основное содержание работы

Во **Введении** дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, определены цель и задачи исследований, изложены новизна и практическая ценность работы, сформулированы защищаемые положения.

Основная часть диссертационной работы состоит из четырех глав:

**Первая глава:** «Состояние в области исследований к началу выполнения работы (литературный обзор)». В этой главе рассмотрены существующие модели поляризации кварцевых стекол и обсуждены экспериментальные данные по поляризации кварцевых и мно-

гокомпонентных стекол, включая данные о движении малоподвижных ионов щелочно-земельных металлов и проникающих в стекла из атмосферы малоподвижных ионов гидрония  $H_3O^+$ .

Обсуждаются особенности формирования нанокомпозитов на основе натрий-кальциевых стекол методом ионного обмена с последующим восстановлением в атмосфере водорода. Рассмотрены результаты исследований состава нанокомпозита, в частности, отдельное внимание уделено исследованиям, в которых показано, что приповерхностная область стекла, содержащая наночастицы, обогащена водородсодержащими ионами.

В обзоре также приведены результаты экспериментальных исследований электрополевого растворения наночастиц, приводящего к оптическому просветлению стекломаталлических нанокомпозитов. Серебряные [8,9], золотые [10] и медные [11] наночастицы, помещенные в матрицу стекла, могут быть удалены при приложении постоянного внешнего электрического поля. Представлены результаты, впрямую подтверждающие растворение наночастиц [14], а также формирование пор в стекле после растворения [15]. В работах [12,13] продемонстрирована возможность электрополевой печати изображения электрода с микронным и даже субмикронным разрешением в приповерхностной области нанокомпозита. В конце первой главы приведено сравнение зонной структуры кварцевых и натрий-кальциевых стекол. На основе экспериментальных данных [16] и теоретических расчетов [17] автором диссертации выполнена оценка параметров запрещенной зоны натрий-кальциевого стекла, необходимая для последующего анализа процесса электрополевого растворения наночастиц.

Во **второй главе** «Исследование процессов массо- и зарядопереноса в натрий-силикатных стеклах при поляризации стекла» обсуждаются вопросы решения транспортных задач диффузии-дрейфа при моделировании зарядопереноса в многокомпонентных стеклах системой уравнений переноса, дополненных уравнением Пуассона:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial j_i(x,t)}{\partial x} &= 0 & \frac{\partial F(x,t)}{\partial x} &= \frac{1}{\epsilon\epsilon_0} \sum_i q_i C_i \\ j_i &= \mu_i F C_i - D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} & i &= Na, H_3O, Ca... \end{aligned}$$

Здесь  $C_i$  - концентрация носителей  $i$ -го типа,  $\mu_i$  и  $D_i$  подвижность и коэффициент диффузии,  $q_i$  - заряд носителей  $i$ -го типа. Эта система должна быть дополнена соответствующими начальными и граничными условиям.

Построена модель поляризации многокомпонентного стекла, предполагающая наличие двух типов ионов – носителей заряда, и получены аналитические и численные результаты, описывающие процесс поляризации стекла с участием ионов натрия и гидрония. Построение аналитического решения основано на анализе траекторий разрывов системы уравнений без учета диффузионной компоненты потока. Полученное аналитическое решение сравнивалось с численным решением системы с учетом диффузионных компонент, продемонстрировано хорошее соответствие. Также продемонстрировано соответствие модели и существующих экспериментальных данных для напряженности электрического поля в приповерхностной области кварцевого стекла (см. рис. 1). В работе также представлено решение задачи о транспорте носителей в рамках модели, учитывающей наличие трех типов ионов – носителей заряда, в качестве которых при расчетах рассматриваются натрий, кальций и гидроний. В результате поляризации натрий-кальциевого стекла происходит перераспределение малоподвижных ионов

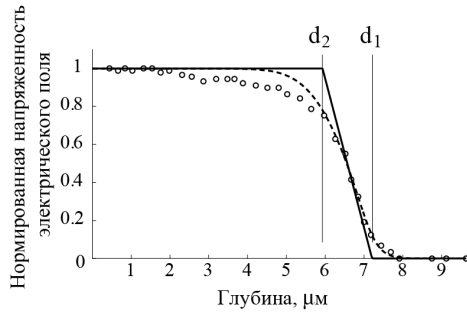


Рис. 1. Сравнение результатов расчета распределения напряженности электрического поля по глубине в приповерхностной области кварцевого стекла после его поляризации: сплошная кривая расчет без учета диффузии; пунктирная кривая расчет с учетом диффузии; круглыми символами обозначены экспериментальные данные из работы [18].

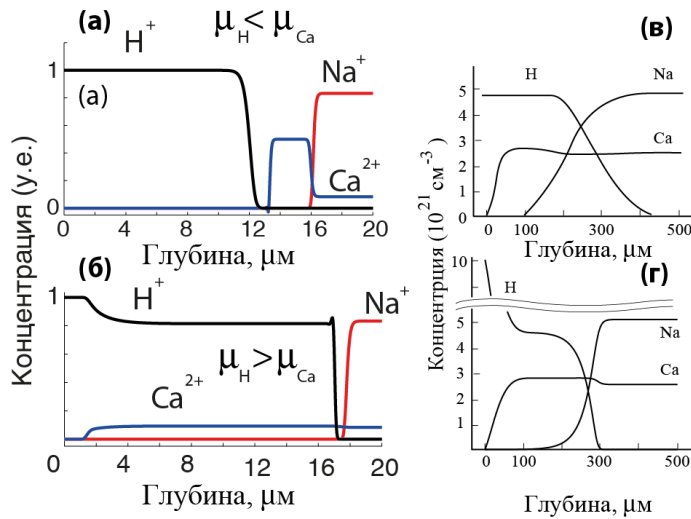


Рис. 2. Рассчитанные распределения концентраций ионов натрия, кальция и гидрония в случае, если подвижность гидрония меньше (а) и больше (б) подвижности кальция; экспериментальное распределение концентрации носителей [19] (в) и результаты численных расчетов (г).

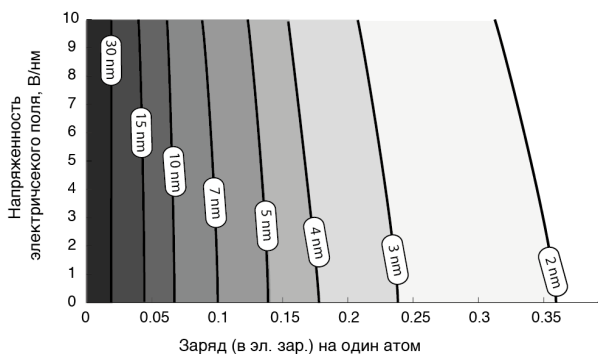


Рис. 3. Карта зарядовой и полевой стабильности наночастиц различного радиуса. По оси абсцисс отложен избыточный заряд, приведенный к числу атомов в наночастице.

остаются стабильными, если заряд на них не превышает критической величины:

$$Q_{cr} = Q_R \sqrt{1 + \alpha(v, \mu_{gl}) \frac{\mu_{NP}}{\sigma} R},$$

кальция, приводящее к росту их концентрации за фронтом движения ионов натрия как показано на рисунке 2 (а,б). За счет изменения профиля показателя преломления стекла в области с высоким содержанием кальция этот эффект может быть использован для создания волноводной структуры в приповерхностной области. Взаимное расположение фронтов ионов кальция и ионов гидрония, зарегистрированное экспериментально (рис. 2 (в)), говорит о том, что подвижность последних оказывается выше, что подтверждается численными расчетами (рис. 2 (г)). Результаты моделирования также говорят о том, что, если подвижность ионов гидрония больше подвижности ионов кальция, концентрация кальция в за фронтом натрия растет слабее за счет блокировки свободных вакантных позиций внутри матрицы стекла.

**Третья глава** «Растворение наночастиц под действием постоянного электрического поля» посвящена анализу процесса растворения наночастиц, помещенных в матрицу стекла, при его поляризации. В процессе поляризации перераспределение носителей электрического заряда ведет к формированию сильного электрического поля напряженно-

стью до 1 В/нм. Для определения механизма разрушения изолированной наночастицы проведен анализ зарядовой и полевой стабильности наночастиц. Установлены границы устойчивости по величине внешнего поля и накопленного заряда для упругой наночастицы, помещенной в матрицу стекла. Карта устойчивости (положение границ) приведена на рис. 3. На основе проведенных расчетов сделан вывод, что в рассматриваемых полях наночастицы оста-



где  $Q_R$  - параметр стабильности по Рэлею,  $\mu_{NP}$ ,  $\sigma$  - модуль упругости и величина поверхностного натяжения материала наночастицы,  $\alpha(v, \mu_{gl}, \mu_{NP})$  - функция коэффициента Пуассона стекла, модулей упругости стекла и наночастицы, для стекла и серебра приближенно равная  $\sim 0,01$ ,  $R$  - радиус наночастицы.

Таким образом, наиболее вероятным является механизм разрушения наночастиц в результате процессов ионной и электронной эмиссии в матрицу стекла под действием электрического поля. Модель этого процесса *впервые* построена в диссертационной работе. Структура энергетических барьеров ионной и электронной эмиссии приведена на рис. 4(а). Акт ионной эмиссии рассматривается как переход иона с нейтрального энергетического термина внутри наночастицы на ионизированный терм внутри матрицы стекла (рис. 4 (а)). Величина барьера для этого перехода уменьшается за счет приложения внешнего электрического поля. Инжекция электронов происходит за счет процесса туннелирования через потенциальный барьер на границе серебро/стекло в во внешнем электрическом поле. По оценкам автора высота этого барьера составляет около 1,1 эВ. Оценка времени растворения наночастиц дает величину около 1 с. для наночастиц диаметром 4 нм. На основе анализа динамики растворения изолированной наночастицы проведено моделирование динамики электрополевого растворения ансамбля наночастиц, исходя из полученных

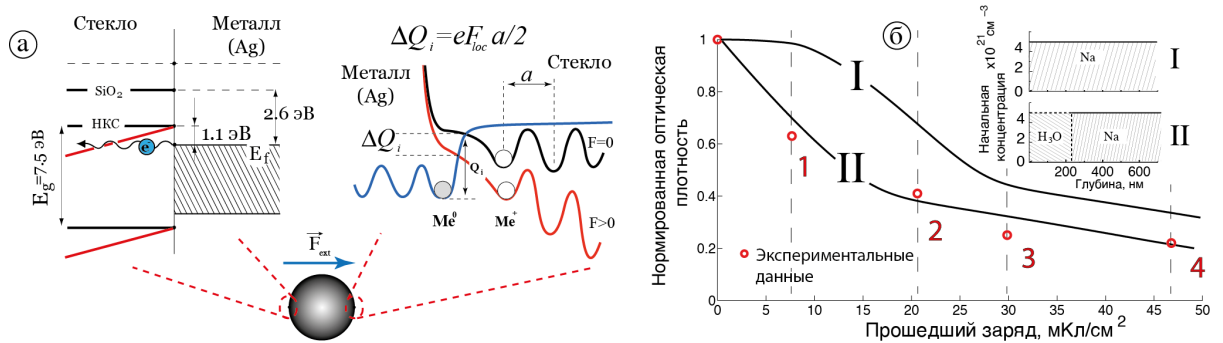


Рис. 4. (а) Структура энергетических барьеров для ионов и электронов на границе серебро/НКС; (б) Экспериментальные и расчетные зависимости нормированной оптической плотности в зависимости от прошедшего заряда. На вставках I и II представлены начальные распределения ионов натрия и гидрония, использованные при расчетах.

на основе рассмотренных во второй главе транспортных уравнений и уравнения Пуассона, дополненных уравнениями, описывающими динамику растворения наночастиц и движения эмитированных из наночастиц ионов серебра. Построенная модель применена для анализа экспериментальных данных по просветлению нанокompозита. Продемонстрировано, что в отсутствие ионов гидрония в стекле с наночастицами до его поляризации, растворение происходит медленнее, чем было зафиксировано в эксперименте (рис. 4 (б)). Экспериментально установлено, что матрица стекла после формирования наночастиц содержит высокую концентрацию ионов гидрония. При учете начального распределения ионов гидрония в нанокompозите результаты моделирования хорошо соответствуют экспериментальным данным (кривая II рис. 4(б)).

В **четвертой главе** «Экспериментальное исследование электрополевого модификации стекол и стеклометаллических нанокompозитов» представлены результаты исследований процессов модификации стекол и нанокompозитов под действием электрического поля с помощью оптической спектроскопии, вторично-ионной масс-спектрометрии, атомно-силовой микроскопии и оптической микроскопии ближнего поля. Продемонстрировано увеличение концентрации кальция в поляризованной области стекла, показано, что в стекло-серебряном нанокompозите наночастицы серебра локализованы в приповерхностной области стекла толщиной 200-300 нм, и в ходе их электрополевого растворения происходит переход серебра из нейтрального состояния в наночастицах в ионное состояние в матрице стекла. Обнаружено связанное с релаксацией матрицы стекла формирование поверхностного рельефа при электрополевого модификации стекол и нанокompозитов. Ис-

пользование структурированного электрода для модификации этих материалов позволило сформировать на поверхности подложек двумерный рельеф высотой в несколько десятков нанометров с субмикронным латеральным разрешением. На рис. 5 (а) изображена поверхность электрода, (результаты атомно-силовой микроскопии), отпечаток этой структуры на поверхности стекла представлен на рис. 5 (б). В ходе исследований также

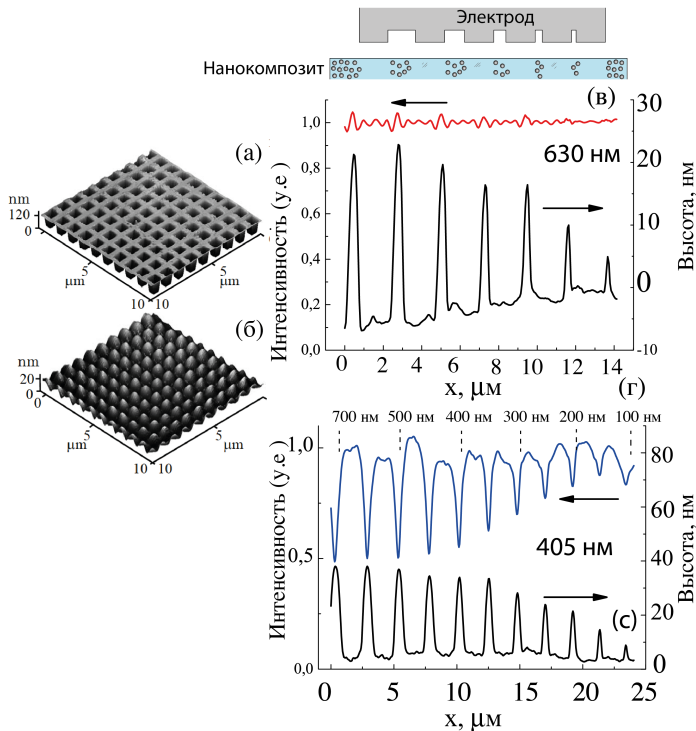


Рис. 5. (а) Изображение двумерной периодической решетки на поверхности электрода. (б) Профиль поверхности, образовавшийся на стекле после электрополевой печати. (в) Интенсивность прошедшего света сквозь отпечатанную на нанокompозите систему полосок с ширинами от 100 до 700 нм, измеренная с помощью ближне-полевой оптической микроскопии на длине волны 630 нм. (г) Аналогичные измерения, проведенные на длине волны 405 нм. Вспомогательная правая ось ординат относится к высоте рельефа на поверхности нанокompозита.

резонанса. По мере уменьшения ширины канавки оптическая плотность падает, что вызвано уменьшением концентрации наночастиц в отпечатанной полоске внутри нанокompозита. Минимальная ширина полученных линий составила 150 нм.

В **Приложении** приведен ряд расчетных результатов, не вошедших в основную часть диссертации. Среди них: результаты расчетов асимптотики решений задачи поляризации с учетом двух типов носителей; построение приближенного аналитического решения задачи поляризации с учетом диффузионной компоненты потока; построение приближенного решения в случае движения ионов натрия и кальция; моделирование формирования пространственного заряда вблизи наночастицы; описание смены «режима» электронного туннелирования по мере увеличения внешнего поля с термостимулированного (с «хвоста» функции распределения), на туннелирование с уровня Ферми, холодной туннельной эмиссии. В случае треугольного барьера величина электрического поля  $F_r$ , при которой происходит переход, определяется из соотношения:

$$e F_r \kappa = kT,$$

где  $\kappa$  - глубина проникновения волновой функции под барьер,  $e$  - элементарный заряд,  $kT$  - тепловая энергия.

продемонстрирована возможность создания на поверхности стекла отдельных рельефных линий с шириной менее 100 нм.

Электрополевая модификация нанокompозитов продемонстрировала возможность управления распределением наночастиц и, соответственно, оптической плотностью нанокompозитов на субволновом масштабе. Для этих исследований был подготовлен шаблон с протравленными канавками различной ширины от 100 нм до 700 нм, схематичное изображение шаблона и нанокompозита после печати приведено на рис. 5 (в) вверху. Профиль прошедшего сигнала был получен с помощью сканирующей ближне-полевой оптической микроскопии. Результаты измерений для длин волн 630 нм и 405 нм приведены на рис. 5 (в) и (г). Величина оптического сигнала на длине волны 405 нм оказывается значительно выше, что связано с высокой оптической плотностью нанокompозита на длине волны поверхностного плазмонного

В **Заключении** приведены основные результаты работы, состоящие в следующем:

- Построена теоретическая модель электрополевого растворения, в основе которой лежит механизм разрушения наночастицы за счет эмиссии ионов и электронов в матрицу стекла под действием высоких локальных электрических полей;
- Используя построенную модель для описания проведенных экспериментальных исследований впервые показано, что на процесс растворения сильное влияние оказывает состав матрицы нанокompозита, в частности, содержание ионов водорода в окружении наночастиц;
- Подход, основанный на анализе траекторий разрывов решений, развит для решения задач диффузионно-дрейфового транспорта носителей в стеклах. С помощью этого подхода получено хорошо согласующееся с экспериментальными данными решение задачи о поляризации многокомпонентного стекла в приближении компенсации объемного заряда за счет проникновения малоподвижных ионов из атмосферы;
- Построена модель транспорта носителей в многокомпонентных стеклах с учетом движения малоподвижных ионов кальция, позволяющая описать не только процессы поляризации стекол и электрополевого растворения наночастиц, но и ионообменное формирование оптико-волноводных структур в стеклах;
- Определены параметры электростатической стабильности заряженной наночастицы, помещенной в матрицу стекла во внешнем электрическом поле, и идентифицирован механизм разрушения наночастиц;
- На основании выполненного экспериментального исследования показано, что электрополевого растворение позволяет печатать на СМНК линии с шириной не хуже 150 нм, что определяет возможность создания структур для фотоники и плазмоники с элементами существенно меньшими, чем длина волны света.

## Список литературы

- [1] Schmid G. Clusters and Colloids, From Theory to Applications. Wiley-VCH, 1994.
- [2] Halte V., Guille J., Merle J. C., I. Perakis and J. Y. Bigot. Electron dynamics in silver nanoparticles: Comparison between thin films and glass embedded nanoparticles // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60. P. 11738.
- [3] Fatti N. Del, Vallee F., Flytzanis C. et al. Electron dynamics and surface plasmon resonance nonlinearities in metal nanoparticles // Chem. Phys. 2000. Vol. 251. P. 215.
- [4] M.Halonen, Lipovskii A. A., Svirko Y. P. Femtosecond absorption dynamics in glass-metal nanocomposites // Opt. Express. 2007. Vol. 15. P. 6840.
- [5] Chakraborty P. Metal nanoclusters in glasses as non-linear photonic materials // J. of Mat. Sci. 1998. Vol. 33. P. 2235.
- [6] Shi Z., Piredda G., Liapisand A. C. et al. Surface-plasmon polaritons on metal-dielectric nanocomposite films // Opt. Lett. 2009. Vol. 34. P. 3535.
- [7] N. Sardana, F. Heyroth, Heyroth Schilling J. Propagating surface plasmons on nanoporous gold // Journal of the Optical Society of America B. 2012. Vol. 29. P. 1778.
- [8] Stalmashonak A., Podlipensky A., Seifert G., Graener H. Intensity-driven, femtosecond laser induced transformation of Ag nanospheres to anisotropic shape // Appl. Phys. B. 2008. Vol. 94. P. 459.
- [9] Deparis O., Kazansky P.G., Abdolvand A. et al. Poling-assisted bleaching of metal-doped nanocomposite glass // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85. P. 872.
- [10] Carvalho I. C. S., Mezzapesa F. P., Kazansky P. G. et al. Dissolution of embedded gold nanoparticles in sol-gel glass film // Mat. Sci. Eng. C. 2007. Vol. 27. P. 1313.
- [11] Lipovskii A. A., Melehin V. G., Petrikov V. D. Electric-field-induced bleaching of ion-exchanged glasses containing copper nanoparticles // Tech. Phys. Lett. 2006. Vol. 32. P. 275.
- [12] Graener H., Abdolvand A., Wackerow S. et al. Optical properties of photonic/plasmonic structures in nanocomposite glass // Phys. Stat. Sol. A. 2007. Vol. 204. P. 3838.

- [13] Lipovskii A. A., Kuittinen M., Karvinen P. et al. Field Imprinting of Sub-Micron Patterns in Glass-Metal Nanocomposites // *Nanotech.* 2008. Vol. 19. P. 415304.
- [14] Zou Z., Wang Q., Qu X. Chenand S. Direct evidence for electric field assisted dissolution of Au nanoparticles on glass surface // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 105. P. 103114.
- [15] Leitner M., Peterlik H., Sepiol B. et al. Uniformly oriented, ellipsoidal nanovoids in glass created by electric-field-assisted dissolution of metallic nanoparticles // *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 79. P. 1.
- [16] Glebov L. B. Optical absorption and ionization of silicate glasses // *Proc. SPIE.* 2001. Vol. 343. P. 4347.
- [17] Ellis E., Johnson D.W., Breeze A. et al. The electronic structure and optical properties of oxide glasses // *Philos. Mag. B.* 1979. Vol. 40. P. 105.
- [18] Quiquempois Y., Kudlinski A., Martinelli G. et al. Near-surface modification of the third-order nonlinear susceptibility in thermally poled Infrasil (TM) glasses // *Appl.Phys.Lett.* 2005. Vol. 86. P. 181106.
- [19] Lepienski C. M., Giacometti J. A., Ferreira G. F. L. et al. Electric-Field Distribution and Near-Surface Modifications in Soda Lime Glass Submitted to A Dc Potential// *J.Non-Cryst.Solids.* 1993. Vol. 159. P. 204.