

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2394001

СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ В СТЕКЛЕ

Патентообладатель(ли): *Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2008143850

Приоритет изобретения 05 ноября 2008 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 10 июля 2010 г.

Срок действия патента истекает 05 ноября 2028 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам



Б.П. Симонов



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008143850/03, 05.11.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.11.2008

(45) Опубликовано: 10.07.2010 Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: DOTSENKO A.V. et al. Physics and chemistry
of photochromic glasses. CRC Press LLC, 1998,
190 p. RU 2279400 C1, 10.07.2006. RU 2325417
C1, 27.05.2008. US 6347175 B1, 12.02.2002. US
2005255236 A1, 17.11.2005.

Адрес для переписки:

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский
пр., 49, ГОУВПО "СПбГУ ИТМО", ОИС и
НТИ

(72) Автор(ы):

Никоноров Николай Валентинович (RU),
Цехомский Виктор Алексеевич (RU),
Сидоров Александр Иванович (RU),
Нащекин Алексей Викторович (RU),
Усов Олег Алексеевич (RU),
Подсвилов Олег Алексеевич (RU),
Поплевкин Сергей Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Санкт-Петербургский
государственный университет
информационных технологий, механики и
оптики" (RU)

(54) СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ В СТЕКЛЕ

(57) Реферат:

Формирование металлических
нанокластеров в стекле применяется в
интегральной оптике для создания матриц
микролинз, плазменных волноводов,
оптических переключателей, химических и
биосенсоров на основе плазменных
наноструктур и метаматериалов. Способ
позволяет получать композитные слои с
нанокластерами серебра или меди в тонких
приповерхностных слоях стекол. Технический
результат изобретения - обеспечение

повышения точности и технологичности
изготовления композитных слоев заданной
геометрии, варьирования глубины залегания
композитного слоя, толщины и концентрации
металлических нанокластеров в нем,
пространственное разрешение не хуже 10 нм.
Поверхность стекла, содержащего ионы
серебра или меди, облучают электронами с
энергией 2-50 кэВ и дозой 2-20 мК/см², затем
стекло отжигают при температуре 400-600°C в
течение 2-10 часов. 2 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 394 001** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

C03C 17/06 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2008143850/03, 05.11.2008**

(24) Effective date for property rights:
05.11.2008

(45) Date of publication: **10.07.2010 Bull. 19**

Mail address:

**197101, Sankt-Peterburg, Kronverkskij pr., 49,
GOUVPO "SPbGU ITMO", OIS i NTI**

(72) Inventor(s):

**Nikonorov Nikolaj Valentinovich (RU),
Tsekhomskij Viktor Alekseevich (RU),
Sidorov Aleksandr Ivanovich (RU),
Nashchekin Aleksej Viktorovich (RU),
Usov Oleg Alekseevich (RU),
Podsvirov Oleg Alekseevich (RU),
Poplevkin Sergej Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovaniya "Sankt-
Peterburgskij gosudarstvennyj universitet
informatsionnykh tekhnologij, mekhaniki i
optiki" (RU)**

(54) METHOD OF FORMING METAL NANOCLOUDS IN GLASS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: formation of metal nanoclusters in glass is used in integrated optics to make matrices of microlenses, plasma waveguides, optical switches, chemical and biosensors based on plasma nanostructures and metamaterials. The method enables to obtain composite layers with nanoclusters of silver or copper in thin glass surface layers. The glass surface which contains silver or copper ions is

exposed to electrons with energy of 2-50 keV and dose of 2-20 mK/cm², and the glass is then annealed at 400-600°C for 2-10 hours.

EFFECT: provision for high accuracy and technological effectiveness of making composite layers of given geometry, variation of depth of occurrence of the composite layer, thickness and concentration of metal nanoclusters in the layer, spatial resolution of not less than 10 nm.

2 dwg

Изобретение относится к технологии оптических материалов и может быть использовано в интегральной оптике. Композитные материалы с наночастицами металлов (Ag, Au, Cu, Pt, Pd) находят применение в качестве нелинейно-оптических сред для быстродействующих оптических переключателей [P.Chakraborty Metal nanoclusters in glasses as non-linear photonic materials // J.Mater. Sci., 1998, Vol.33, P.2235-2249], фотохромных сред [A.V.Dotsenko, L.B.Glebov, V.A.Tsekhomsky Physics and Chemistry of Photochromic Glasses. CRC Press LLC, 1998, 190 p.], метаматериалов [N.A.Litchinitser, I.R.Gabitov, A.I.Maimistov, V.M.Shalaev Negative refractive index metamaterials in optics. Progress in Optics (ed. by E. Wolf), 2008, Vol.51, P.3-60] и для изготовления интегрально-оптических устройств на поверхностных электромагнитных волнах (плазмонах) [A.V.Zayats, I.I.Smolyaninov, A.A.Maradudin Nano-optics of surface plasmon polaritons // Physics Reports. 2005, V.408, P.131-314].

Известен способ формирования нанокластеров серебра и меди в стеклах, заключающийся в том, что стекло облучают ионами серебра или меди, после чего подвергают отжигу [A.L.Stepanov, R.A.Ganeev, A.I.Ryasnyanski et al Non-linear optical properties of metal nanoparticles implanted in silicate glass // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 2003, Vol.206, P.624-628]. В процессе облучения ионы внедряются в тонкий приповерхностный слой стекла. При отжиге ионы переходят в атомарное состояние и в результате диффузии формируют металлические нанокластеры. Недостатком способа является необходимость использования дорогостоящих ускорителей ионов с высокими ускоряющими напряжениями для внедрения тяжелых ионов металла в приповерхностный слой стекла.

Известен способ формирования нанокластеров серебра в стеклах, заключающийся в том, что стекла помещают в расплав соли серебра, проводят процесс ионного обмена, после чего подвергают отжигу [НВ. Никоноров, Г.Т. Петровский Стекла для ионного обмена в интегральной оптике: современное состояние и тенденции дальнейшего развития (обзор). // Физ. и хим. стекла, 1999, т.25, №1, с.21-69.]. При ионном обмене ионы серебра внедряются в приповерхностный слой стекла. При отжиге ионы переходят в атомарное состояние и в результате диффузии формируют металлические нанокластеры. Недостатком способа является необходимость использования дополнительных фотолитографических процессов для создания в приповерхностном слое стекла микро- и макроструктур заданной геометрии, содержащих нанокластеры серебра.

Известен способ формирования нанокластеров серебра и меди в стеклах, выбранный в качестве прототипа, заключающийся в том, что стекла, содержащие ионы серебра или меди, либо нанокластеры галогенидов серебра или меди облучают ультрафиолетовым излучением, после чего подвергают отжигу [A.V.Dotsenko, L.B.Glebov, V.A.Tsekhomsky Physics and Chemistry of Photochromic Glasses. CRC Press LLC, 1998, 190 p.]. Ультрафиолетовое облучение приводит к переходу ионов серебра или меди в атомарное состояние. В результате диффузии они формируют металлические нанокластеры. Недостатком способа является большая глубина проникновения ультрафиолетового излучения в стекло, что препятствует созданию тонких (менее 1 мкм) композитных слоев. Недостатком является также то, что относительно большая длина волны излучения ($\lambda=100\ldots350$ нм) препятствует созданию композитных слоев заданной геометрии с пространственным разрешением менее 100 нм.

Изобретение решает задачу повышения точности и технологичности изготовления слоев заданной геометрии, содержащих нанокластеры серебра или меди на поверхности и вблизи поверхности стекла.

Сущность заявляемого способа заключается в следующем. Поверхность стекла, содержащего ионы серебра или меди, облучают электронами с энергией 2...50 кэВ и дозой 2...20 мК/см², а отжиг осуществляют при температуре 400...600°С в течение 2...10 часов.

Облучение электронами приводит к переходу ионов серебра или меди в атомарное состояние. При отжиге в результате диффузии они формируют металлические нанокластеры на поверхности стекла или в тонком приповерхностном слое стекла. Для создания композитных слоев заданной геометрии используют перемещение сфокусированного электронного луча по заданной траектории. Благодаря малой длине волны де Бройля электронов может быть обеспечено пространственное разрешение не хуже 10 нм.

Примеры конкретной реализации изобретения.

Сущность изобретения поясняется фиг.1 и фиг.2. На фиг.1, а показана фотография облученной зоны образца после термообработки. На фиг.1, б показан спектр поглощения образца до облучения электронами (кривая 1) и после облучения и термообработки (кривая 2). На фиг.2 показан спектр поглощения образца до облучения электронами (кривая 1) и после облучения и термообработки (кривая 2).

Пример 1. Облучению электронами подвергают пластину из силикатного стекла следующего состава: 15Na₂O-5ZnO-4Al₂O₃-70SiO₂-5NaF-1KBr-0.01Ag₂O-0.01CeO₂ (мол.%). Образец исходно представляет собой бесцветное и прозрачное стекло. Облучение проводят при комнатной температуре на сканирующем электроннолучевом микроскопе при энергии электронов 20 кэВ и токе 2 нА. Доза облучения составляет 11.4 мК/см². Размер облучаемой зоны равен 270×350 мкм. При необходимости для обеспечения стока заряда облучаемую зону окружают кольцевым электродом, расположенным на расстоянии 200...300 мкм. После облучения проводят термическую обработку образца при T=540°С в течение 2 часов. Под действием электронного луча в приповерхностном слое образца формируются нейтральные атомы Ag⁰. Расчет показывает, что торможение электронов при начальной энергии 20 кэВ происходит на расстоянии от поверхности 2.6 мкм. При последующей термообработке в результате диффузии атомов Ag⁰ возникают нанокластеры серебра - Ag_n⁰. Это приводит к появлению в облученной зоне полосы поглощения, связанной с плазменным резонансом нанокластеров серебра. На фиг.1 показана фотография облученной зоны образца после термообработки и спектр поглощения образца до облучения электронами (кривая 1) и после облучения и термообработки (кривая 2). Глубина залегания композитного слоя с нанокластерами серебра зависит от энергии воздействующих электронов. В данном примере она равна 2.5...2.6 мкм. Толщина композитного слоя по результатам оптических измерений равна 0.8 мкм.

Пример 2. Облучению электронами подвергают пластину из фотохромного силикатного стекла марки ФХС-7, содержащего нанокристаллы CuCl. Образец исходно представляет собой прозрачное стекло со слабой светло-зеленой окраской. Облучение проводят при комнатной температуре на электронно-лучевом микроскопе при энергии электронов 10 кэВ и токе 1 мкА. Доза облучения составляет 20 мК/см². Диаметр облучаемой зоны равен 2 мм. При необходимости для обеспечения стока заряда облучаемую зону окружают кольцевым электродом. После облучения проводят термическую обработку образца при T=540°С в течение 2 часов. Под действием электронного луча в приповерхностном слое образца происходит разложение хлорида меди и формируются нейтральные атомы Cu⁰ и нанокластеры Cu_n⁰. Это приводит к появлению в облученной зоне полосы поглощения, связанной с

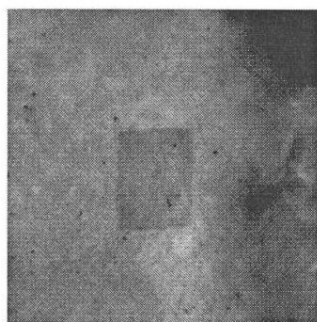
плазменным резонансом нанокластеров меди. При последующей термообработке в результате диффузии атомов меди концентрация и размеры нанокластеров меди увеличиваются. На фиг.2 показан спектр поглощения образца до облучения электронами (кривая 1) и после облучения и термообработки (кривая 2).

Из приведенных примеров следует, что предлагаемое техническое решение позволяет изготавливать композитные слои с нанокластерами серебра или меди в тонких приповерхностных слоях стекол. Использование электронного луча дает возможность повысить точность и технологичность изготовления композитных слоев заданной геометрии, а также варьировать глубину залегания композитного слоя, его толщину и концентрацию металлических нанокластеров в нем.

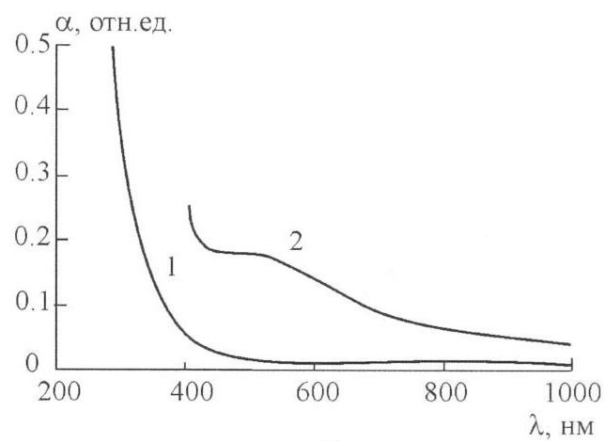
Предлагаемое техническое решение может найти применение в интегральной оптике для создания матриц микролинз, плазменных волноводов и оптических переключателей, а также для создания химических и биосенсоров на основе плазменных наноструктур и метаматериалов.

Формула изобретения

Способ формирования металлических нанокластеров в стекле, содержащем ионы серебра или меди, заключающийся в переводе ионов металла в атомарное состояние путем облучения стекла и последующего его отжига, отличающийся тем, что поверхность стекла облучают электронами с энергией 2-50 кэВ и дозой 2-20 мК/см², а отжиг осуществляют при температуре 400-600°С в течение 2-10 ч.

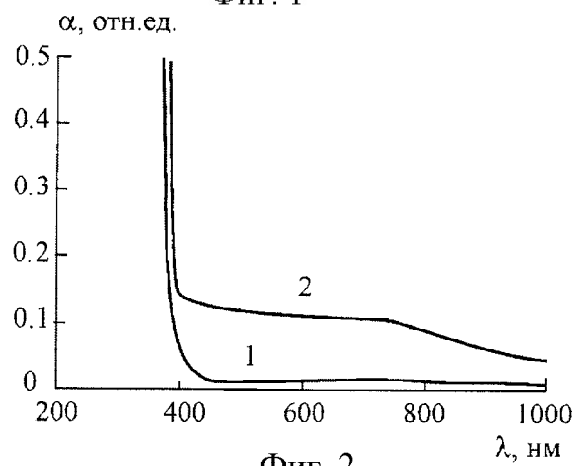


а



б

Фиг. 1



Фиг. 2