08

Формирование тонких пленок и наночастиц серебра в серебросодержащих стеклах и на их поверхности при электронном облучении

© В.С. Брунов,¹ О.А. Подсвиров,² А.И. Сидоров,¹ Д.В. Чураев²

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 197101 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,

195251 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: aisidorov@qip.ru

(Поступило в Редакцию 16 сентября 2013 г.)

Экспериментально показано, что облучение стекол, содержащих ионы серебра, электронами с энергией 5–7 keV и дозой 20–50 mC/cm² приводит к образованию на поверхности стекла тонкой пленки и наночастиц серебра. При высокой концентрации ионов серебра в стекле пленка серебра формируется и под поверхностью стекла. Причиной данных эффектов является формирование в приповерхностном слое стекла области отрицательного объемного заряда, что приводит к полевой миграции ионов серебра из объема стекла в область отрицательного объемного заряда и на поверхность стекла, и восстановление электронами с тепловой энергией ионов серебра до нейтральных атомов.

Введение

Тонкие пленки и наночастицы металлов широко используются в фотонике и плазмонике в устройствах телекоммуникаций и обработки информации, оптических измерениях, детектировании молекул и химических веществ, медицине, других плазмонных устройствах, основанных на усилении люминесценции и рамановского рассеяния в условиях локального усиления амплитуды поля электромагнитной волны при плазмонном резонансе. К таким устройствам относятся оптические волокна и волноводы с оболочкой из металлических наночастиц [1], химические [2] и биосенсоры [3,4], плазмонные волноводы [5], наноантенны [6] и оптические нанотранзисторы [7], метаматериалы [8], концентраторы электромагнитного поля [9], оптические композиты [10], светодиоды [11], фотонные кристаллы [12] и другие устройства наноплазмоники [13,14]. В устройствах наноплазмоники на основе металлических наночастиц в основном используются наночастицы серебра, золота и меди, так как они обладают наиболее интенсивными плазмонными резонансами в видимой области спектра [15,16]. Наночастицы металлов могут быть сформированы в жидких или полимерных средах методами химического синтеза [17,18], на поверхности подложки методами лазерной абляции [19], методом вакуумного напыления [20] и термообработкой стекол, содержащих ионы металла, в восстановительной атмосфере [21,22]. Для формирования наночастиц металлов в приповерхностном слое подложки может быть использован метод ионной имплантации [23]. В работах [24-27] показано, что облучение электронами с энергией 5-50 keV стекол, содержащих ионы серебра или меди, в приповерхностном слое стекла могут быть сформированы металлические наночастицы. Электроннолучевой метод формирования наночастиц основан на том, что при облучении электронами в приповерхностном слое стекла формируется отрицательный объемный заряд, что приводит к полевой миграции подвижных положительных ионов металла из объема стекла к его поверхности. Термализованные электроны в области отрицательного объемного заряда восстанавливают ионы металла до нейтральных атомов. Атомы металла могут агрегироваться в наночастицу либо непосредственно в процессе электронного облучения, либо при последующей термообработке. В работе [26] отмечено, что при облучении серебросодержащего стекла электронами с энергией менее 10 keV на поверхности стекла возникает сплошная тонкая пленка металлического серебра. Достоинством электроннолучевого метода является его органичное сочетание с методом электронной литографии, что позволяет формировать плазмонные наноструктуры локально, в том числе, в наноразмерных областях. Поэтому изучение особенностей формирования металлических наночастиц и наноструктур при воздействии электронного пучка на стекла, содержащие ионы металла, представляет не только научный, но и практический интерес.

Целью настоящей работы являлось исследование изучения процессов, происходящих в стеклах, содержащих ионы серебра, при воздействии электронных пучков с относительно низкой энергией электронов 5–7 keV. Основной акцент при этом был сделан на изучение возможности формирования тонких пленок или наночастиц серебра непосредственно на поверхности стекла.

Методика экспериментов

В экспериментах использовались полированные плоскопараллельные пластины стекол двух типов.



Рис. 1. Нормированные профили энергетических потерь электронов в стекле. a - E = 5, b - E = 20 keV.

1. Натриево-силикатное (soda lime (SL)) стекло исходного состава SiO₂–Na₂O–MgO–Al₂O₃–CaO размером 15–20 mm и толщиной 1 mm. Ионы серебра вводились в приповерхностные слои стекла методом ионного обмена [28] путем замены в стекле ионов натрия на ионы серебра (Ag⁺ \rightarrow Na⁺) в расплаве смеси AgNO₃ (5 mol.%) + NaNO₃ (95 mol.%) при температуре 350°C в течение 15 min. Расчеты показывают, что при этом в стекле формируется слой, содержащий ионы серебра, толщиной 15 μ m. Необходимо отметить, что при замене ионов натрия на ионы серебра в приповерхностном слое стекла происходит увеличение показателя преломления стекла и формируется оптический волновод [28].

2. Фототерморефрактивное (РТR) стекло [29], в которое серебро было введено в процессе синтеза стекла. Стекло было синтезировано в СПб НИУ ИТМО и имело следующий состав: Na₂O–ZnO–Al₂O₃–SiO₂–NaF–NaCl–CeO₂– Sb₂O₃–Ag₂O. Концентрация Ag₂O в стекле составляла 0.2 mol%.

Электронное облучение проводилось на сильноточном сканирующем электронном микроскопе JEBD-2 с энергией электронов E = 5 и 7 keV, при плотности электронного тока $j = 44 \,\mu$ A/cm² и дозе облучения $Q = 20-50 \,\text{mC/cm}^2$. Время облучения изменялось от 7.5 до 19 min в зависимости от дозы и плотности электронного тока. Поперечный размер электронного пучка на поверхности образца составлял 1 mm. Поперечный размер пучка был выбран исходя из удобства последующих оптических измерений. Энергии облучения были выбраны так, чтобы пространственный отрицательный заряд формировался в непосредственной близости к поверхности.

При электронном облучении образцов часть энергии электронов теряется на пленке алюминия и образующейся на поверхности стекла пленке серебра. Поэтому для определения доли энергии электронов, прошедших непосредственно вглубь стекла через пленки алюминия и серебра, необходимо учитывать энергетические потери электронов в этих пленках. Расчеты энергетиче

8 Журнал технической физики, 2014, том 84, вып. 8

Потери энергии электронами при прохождении пленок серебра и алюминия

E, keV	Потери (Al, 100 nm), keV	Потери (Ag, 100 nm), keV
5	3.11	5
10	2.46	3.78
20	1.82	3.13

ских потерь электронов в металлических пленках и в стекле проводились по методике, описанной в [30,31], для начальной энергии электронов 5, 10 и 20 keV. При расчете энергетических потерь электронов в стекле учитывались основные компоненты стекол: Si, O и Na. Расчеты показали, что для энергии электронов E = 5 keV потери в пленке алюминия толщиной 100 nm составляют 3.11 keV (таблица). В свою очередь, пленка серебра толщиной 100 nm полностью поглощает такой электронный пучок (таблица). Поэтому для образования серебряных пленок и наночастиц под электронным облучением целесообразно использовать энергии электронов в пучке не менее 5 keV.

Исходя из профиля энергетических потерь электронов непосредственно в самом стекле, представленном на рис. 1, *a*, максимум удельных потерь энергии электронов в стекле при E = 5 keV приходится на глубину 170 nm и составляет $2.21 \cdot 10^{-9} \text{ J/m}$ (рис. 1, *a*). Для падающего пучка электронов с энергией электронов E = 20 keVмаксимальная глубина энергетических потерь электронов составляет 910 nm, на которой удельные потери равны $1.36 \cdot 10^{-9} \text{ J/m}$ (рис. 1, *b*).

Таким образом, при выбранных режимах электронного облучения максимум энергетических потерь электронов приходится на глубину менее 100 nm. В данной области и формируется пространственный отрицательный заряд. Облучение электронами проводилось при комнатной температуре, однако необходимо учитывать, что, согласно расчетам, при электронном облучении с указанными выше параметрами электронного луча приповерхностный слой стекла нагревается примерно до 110°С. Для удаления поверхностного заряда, возникающего на стекле в процессе облучения электронами, на поверхность стекла наносилась пленка Al толщиной 100 nm, которая заземлялась. После электронного облучения пленка Al удалялась травлением в водном растворе KOH. Термообработка образцов после электронного облучения проводилась на воздухе в муфельной печи (Nabertherm). Спектры оптической плотности образцов измерялись с помощью спектрофотометра Сагу500 при комнатной температуре.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Эксперименты показали, что облучение SL- и PTRстекол электронами с энергией менее 5-7 keV приводит к появлению на поверхности стекла сплошной металлической пленки, обладающей зеркальным металлическим блеском. На вставке в рис. 2 показана фотография пленки серебра на поверхности SL стекла, сделанная с помощью оптического микроскопа на просвет. Неправильная форма пленки связана с несимметричным распределением плотности электронного тока в пучке. На рис. 2 показаны спектры оптической плотности образца SL-стекла до электронного облучения и после облучения электронами с энергией 5 и 7 keV. Необходимо отметить, что спектры оптической плотности являются интегральными по области, отмеченной штрихами на вставке в рис. 2. Из рисунка видно, что после облучения электронами происходит не только увеличение оптической плотности в широком спектральном интервале, связанное с формированием сплошной пленки серебра,



Рис. 2. Спектральные зависимости оптической плотности SL-стекла после электронного обучения. 1 - E = 5 keV, $Q = 20 \text{ mC/cm}^2$; 2 - E = 7 keV, $Q = 33 \text{ mC/cm}^2$. Штриховая линия — до электронного облучения. На вставке — фотография поверхностной пленки серебра под микроскопом на просвет. Штрихом показана область измерения оптической плотности.

но и появление полосы поглощения с максимумом на $\lambda = 425$ nm, что характерно для плазмонного резонанса наночастиц серебра [15,16]. Это указывает на то, что при электронном облучении формируется не только сплошная пленка серебра, но и наночастицы серебра. При этом наночастицы могут формироваться как на поверхности стекла, так и в микро- и нанотрещинах вблизи поверхности, которые возникают при механической полировке стекла.

Факт образования пленки серебра непосредственно на поверхности стекла подтверждается проведенными измерениями ее электрического сопротивления. Расстояние между измерительными электродами составляло 0.8 mm. Измеренное электрическое сопротивление пленки на поверхности SL-стекла после облучения электронами с энергией 7 keV составило 500 Ω. Сопротивление стекла, не подвергнутого электронному облучению, превышает 1 GΩ. Расчет показывает, что при использованной геометрии измерений толщина пленки серебра с указанным сопротивлением должна быть менее 1 nm. Однако пленка серебра такой толщины должна быть практически прозрачной в видимой области спектра. Согласно расчетам, пленка серебра толщиной 50 nm имеет коэффициент пропускания 5%, а пленка серебра толщиной 20 nm — 43%. Однако у пленки серебра толщиной 20 nm, для использованной геометрии измерений, сопротивление должно быть 0.4 Ω. Существенное увеличение сопротивления пленки серебра, полученной на поверхности стекла электронным облучением, может быть связано с тем, что она состоит не из чистого серебра, а содержит примесь ионов натрия, которые, так же как и ионы серебра, мигрируют из объема стекла и выходят на его поверхность. Ионы натрия в силикатных стеклах имеют большую подвижность, чем ионы серебра [28]. Однако после ионного обмена в приповерхностном слое стекла концентрация ионов серебра больше, чем концентрация ионов натрия. Поэтому сформировавшаяся на поверхности пленка состоит в основном из серебра. Можно предположить также, что в процессе электронного облучения происходит диффузия ионов А1 в пленку серебра из пленки, нанесенной на стекло для удаления поверхностного заряда. Такой процесс возможен, так как ионы А1 в пленке получают энергию от электронов. Кроме того, для них также возможна полевая миграция в область отрицательного заряда.

Рис. 3 иллюстрирует механизм формирования пленки и наночастиц серебра на поверхности стекла при электронном облучении для электронного пучка, имеющего колоколообразное распределение концентрации электронов в поперечном сечении.

Облучение электронами приводит к образованию в приповерхностном слое стекла отрицательного объемного заряда. Возникающее при этом электрическое поле вызывает полевую миграцию подвижных положительных ионов серебра и натрия из объема стекла в область отрицательного объемного заряда. В стекле кроме тока



Рис. 3. Механизм формирования пленки и наночастиц серебра на поверхности стекла при электронном облучении.

электронов из падающего электронного пучка имеется ток электронов с тепловыми энергиями из области отрицательного объемного заряда в пленку Al на поверхности стекла, имеющую высокое электрическое сопротивление. Благодаря этому ионы серебра и натрия могут выходить и на поверхность стекла. На поверхности и под поверхностью стекла при электронном облучении возможны два процесса. Во-первых, восстановление ионов серебра и натрия электронами с тепловыми энергиями до нейтральных атомов. Такие атомы могут формировать на поверхности стекла как металлическую пленку, так и наночастицы. Во-вторых, энергичные электроны из падающего пучка могут ионизировать нейтральные атомы серебра и натрия, тем самым препятствуя образованию металлической пленки и наночастиц. Факт образования пленки и наночастиц серебра на поверхности стекла указывает на то, что первый процесс является преобладающим. Пленка серебра формируется в области максимальной плотности электронного тока, соответствующей максимальному объемному заряду в стекле. Наночастицы серебра могут формироваться на крыльях поперечного распределения электронов в пучке. Данная область соответствует меньшему объемному заряду в стекле, и в ней концентрации атомов серебра недостаточно для образования сплошной пленки серебра. Очевидно, что при проведении облучения стекол электронным пучком с меньшей плотностью тока и меньшей дозой на поверхности стекла будут формироваться только наночастицы серебра без образования сплошной пленки серебра.

Эксперименты показали, что пленка серебра, образовавшаяся на поверхности стекла после электронного облучения, растворяется в 10% водном растворе HNO₃ за

8* Журнал технической физики, 2014, том 84, вып. 8

время менее 5 min. После этого электрическое сопротивление облученной зоны стекла становится более 1 GΩ. При этом было установлено, что в облученной зоне стекла в объеме стекла находится еще один полупрозрачный слой серого цвета (см. вставку в рис. 4). На рис. 4 показаны спектры оптической плотности облученной зоны SL-стекла после травления в HNO3. На спектрах оптической плотности отсутствует полоса поглощения, характерная для наночастиц серебра, и наблюдается лишь увеличение поглощения в широком спектральном интервале. Как было показано в работе [32] методами численного моделирования, при облучении электронами диэлектрика возникновение в нем свободных носителей заряда противоположного знака, имеющих различную подвижность (например, электронов и дырок), объемный заряд формируется в диэлектрике в виде слоев. Причем слой, ближайший к поверхности, имеет максимальную плотность заряда и минимальную толщину. Это было подтверждено экспериментально в работе [26], где методом ТЕМ было исследовано распределение наночастиц серебра в PTR-стекле по глубине после облучения электронами с энергией 30 keV и термообработки. В настоящей работе было показано, что наночастицы серебра располагаются слоями, причем ближайший к поверхности слой имеет толщину 20 nm и состоит из плотноупакованных наночастиц серебра. Можно предположить, что в условиях нашего эксперимента в слое объемного заряда, ближайшего к поверхности, концентрация нейтральных атомов серебра настолько высока, что они образуют не отдельные наночастицы, а сплошную тонкую пленку серебра. Для оценки глубины залегания этой пленки один из образцов SL-стекла был повергнут травлению в 5% водном растворе HF в течение 30 s. После этого поглощение в облученной зоне уменьшилось до поглощения необлученного стекла.



Рис. 4. Спектральные зависимости оптической плотности SL-стекла после удаления поверхностной серебряной пленки и наночастиц травлением в азотной кислоте. 1 - E = 5 keV, $Q = 20 \text{ mC/cm}^2$; 2 - E = 7 keV, $Q = 33 \text{ mC/cm}^2$. Штриховая линия — до электронного облучения. На вставке — фотография облученной зоны стекла под микроскопом на просвет.



Рис. 5. Спектральные зависимости оптической плотности SL-стекла после электронного облучения, удаления поверхностной пленки серебра и термообработки. 1 - E = 5 keV, $Q = 20 \text{ mC/cm}^2$; 2 - E = 7 keV, $Q = 33 \text{ mC/cm}^2$. Штриховая линия — до электронного облучения.

Предварительные эксперименты показали, что скорость травления данного типа стекол в плавиковой кислоте составляет 100 nm/min. Таким образом, можно сделать вывод, что пленка серебра образуется в стекле на глубине менее 50 nm.

Для проверки предположения о формировании пленки серебра под поверхностью стекла образец SL-стекла после электронного облучения и удаления поверхностной пленки серебра был подвергнут термообработке при температуре 450°C в течение 3 h. После термообработки окраска облученных зон изменилась с серой на желтую, а на спектрах оптической плотности появилась полоса поглощения, характерная для наночастиц серебра (рис. 5). Это указывает на то, что в результате термообработки происходит частичное растворение в стекле сплошной пленки серебра и образование отдельных наночастиц серебра. Таким образом, данный эксперимент подтверждает сделанное ранее предположение о формировании под поверхностью стекла тонкой сплошной пленки серебра.

Аналогичные результаты были получены и для PTRстекол, в которые серебро вводилось в процессе синтеза стекла. Отличием является то, что электронное облучение PTR-стекол не приводит к формированию пленки серебра под поверхностью стекла. Причиной этого является то, что концентрация ионов серебра в PTR-стеклах значительно меньше, чем в SL-стеклах, в которые серебро вводилось методом ионного обмена.

Заключение

Таким образом, облучение стекол, содержащих ионы серебра, электронами с энергией 5–7 keV приводит к образованию на поверхности стекла тонкой сплошной

пленки и наночастиц серебра. При высокой концентрации ионов серебра в стекле тонкая пленка серебра формируется и под поверхностью стекла. Причиной наблюдаемых эффектов является формирование в приповерхностном слое стекла области отрицательного объемного заряда, что приводит к полевой миграции ионов серебра из объема стекла в область отрицательного объемного заряда и на поверхность стекла, и восстановление электронами с тепловой энергией ионов серебра до нейтральных атомов.

Достоинствами данного метода является его органичное сочетание с методом электронной литографии, возможность получения как пленок, так и наночастиц серебра и возможность формирования пленки серебра под поверхностью стекла. Достоинством метода является также то, что при его сочетании с методом ионного обмена появляется возможность создания гибридных устройств типа "плазмонная наноструктура (наночастица)-оптический волновод". Подобные гибридные устройства весьма востребованы при разработке устройств интегральной оптики, а также химических и биосенсоров.

Работа выполнена при поддержке ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 гг. (контракт П412 12.05.2010, Минобрнауки РФ) и ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 гг."(контракт № 16.552.11.7002 29.04.2011, Минобрнауки РФ).

Список литературы

- Zhou W., Mandia J.D., Griffiths M., Bialiayeu A., Zhang Y., Gordon P.G., Barry S.T., Albert J. // Opt. Expr. 2013. Vol. 21. P. 245–255.
- [2] Tagada C.K., Dugasani S.R., Aiyer R., Park S., Kulkarni A., Sabharwal S. // Sens. and Act. B: Chem. 2013. Vol. 183. P. 144–149.
- [3] Nashchekin A.V., Nevedomskiy V.N., Obraztsov P.A., Stepanenko O.V., Sidorov A.I., Usov O.A., Turoverov K.K., Konnikov S.G. // Proc. SPIE. 2012. Vol. 8427. P. 842 739.
- [4] Choi S., Dicksonc R.M., Yu J. // Chem. Soc. Rev. 2012. Vol. 41. P. 1867–1891.
- [5] Yang R., Lu Z. // Int. J. of Opt. 2012. Vol. 2012. P. 1–12.
- [6] Hewageegana P., Stockman M.I. // Infrared Phys. and Tech. 2006. Vol. 50. P. 177–181.
- [7] Tseng C.W., Chen Y.L., Tao Y.T. // Org. Electr. 2012. Vol. 13. P. 1436–1442.
- [8] Jin X.R., Lu Y., Zheng H., Lee Y.P., Rhee J.Y., Kim K.W., Jang W.H. // Opt. Commun. 2011. Vol. 284. P. 4766–4768.
- [9] Normatov A., Ginzburg P., Berkovitch N., Lerman G.M., Yanai A., Levy U, Orenstein M. // Opt. Expr. 2010. Vol. 18.
 P. 14079–14086.
- [10] Chang R., Chiang H.P., Leung P.T., Tsai D.P., Tse W.S. // Sol. St. Commun. 2005. Vol. 133. P. 315–320.
- [11] Ma X., Benavides J., Haughn C.R., Xu F., Doty M.F., Cloutier S.G. // Org. Electr. 2013. Vol. 14. P. 1916–1923.

- [12] Singh M.R. // Superlat. and Microstr. 2008. Vol. 43. P. 537– 541.
- [13] Lindquist N.C., Nagpal P., McPeak K.M., Norris D.J., Oh S.H. // Rep. Prog. Phys. 2012. Vol. 75. P. 161.
- [14] Garcia M.A. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. Vol. 44. P. 1-20.
- [15] Климов В.В. Наноплазмоника. М.: Физмалит, 2010. 480 с.
- [16] Kreibig U, Vollmer M. Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer-Verlag, 1995. 532 p.
- [17] Дыкман Л.А., Богатырев В.А., Щеголев С.Ю., Хлебцов Н.Г. Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение. М.: Наука, 2008. 319 с.
- [18] Карпов С.В., Слабко В.В. Оптические и фотофизические свойства фрактальноструктурированных золей металлов. Новосибирск: СО РАН, 2003. 265 с.
- [19] Amoruso S., Ausanio G., Bruzzese R., Vitiello M., Wang X. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. P. 033 406.
- [20] Stoll S.L., Gillan E.G., Barron A.R. // Chem. Vap. Depos. 1996. Vol. 2. P. 182.
- [21] Kaganovskii Y., Mogilko E., Lipovskii A.A., Rosenbluh M. // J. Phys.: Conf. Ser. 2007. Vol. 61. P. 508.
- [22] Образцов П.А., Нащекин А.В., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Панфилова А.В., Брунков П.Н. // ФТТ. 2013. Т. 55. N 6. C. 1180–1186.
- [23] Ганеев Р.А., Ряснянский А.И., Степанов А.Л., Кодиров М.К., Усманов Т. // Опт. и спектр. 2003. Т. 95. № 6. С. 1034.
- [24] Sidorov A.I., Nashchekin A.V., Nevedomskiy V.N., Usov O.A., Podsvirov O.A. // Int. J. of Nanosci. 2001. Vol. 10. P. 1265.
- [25] Podsvirov O.A., Ignatiev A.I., Nashchekin A.V., Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Tsekhomsky V.A., Usov O.A., Vostokov A.V. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. 2010. Vol. 268. P. 3103.
- [26] Игнатьев А.И., Нащекин А.В., Неведомский В.М., Подсвиров О.А., Сидоров А.И., Соловьев А.П., Усов О.А. // ЖТФ. 2011. Т. 81. С. 75.
- [27] Подсвиров О.А., Сидоров А.И., Цехомский В.А., Востоков А.В. // ФТТ. 2010. Т. 52. № 9. С. 1776–1779.
- [28] Tervonen A., West B.R., Honkanen S. // Opt. Eng. 2011. Vol. 50. P. 071 107.
- [29] Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Tsekhomskii V.A. Silver nanoparticles in oxide glasses: technologies and properties. В кн. "Silver nanoparticles"/ Ed. by D.P. Perez. Vukovar: Croatia: In-Tech. 2010. 334 р. .
- [30] Макаров В.В. // ЖТФ. 1978. Т. 48. С. 551.
- [31] Аброян И.А., Андронов А.Н., Титов А.И. Физические основы электронной и ионной технологий. М.: Высшая школа, 1984. 320 с.
- [32] Touzin M., Goeriot D., Guerret-Piécort C., Juvé D., Tréheux D., Fitting H.-J. // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 99. P. 114 110.