

06;12;091

Особенности растворения тонкой пленки золота в силикатном стекле при электронном облучении

© В.С. Брунов¹, О.А. Подсвиров², М.А. Просников³,
А.И. Сидоров^{1,4}

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

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

⁴ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина)

E-mail: aisidorov@qip.ru

Поступило в Редакцию 8 апреля 2015 г.

Экспериментально показано, что в результате облучения силикатного стекла с тонкой пленкой золота на поверхности электронами с энергией 35 keV и дозой 50–65 мС/см² происходит частичное растворение пленки золота в стекле. Последующая термообработка выше температуры стеклования приводит к формированию пленки золота и золотых наночастиц под поверхностью стекла. Причиной возникновения данного эффекта является формирование отрицательно заряженной области под поверхностью стекла, приводящей к полевой миграции ионов золота в объем стекла.

Электронно-лучевая обработка находит применение в электронно-лучевой литографии [1] и для модификации поверхности и приповерхностных слоев материалов [2–4]. В работах [5–8] показано, что электронное облучение и последующая термообработка приводят к формированию в приповерхностных слоях серебро- и медьсодержащих стекол наночастиц серебра и меди. Обработка электронами щелочно-силикатных стекол приводит к пространственному перераспределению ионов щелочных металлов и разрыву химических связей сетки стекла (glass network) [9,10], в результате чего вблизи поверхности стекла может быть сформирован оптический волновод. В работе [11] было показано, что облучение электронами с энергией $E = 3–7$ keV серебро-содержащих стекол приводит к возникновению на поверхности стекла

тонкой пленки серебра. Облучение электронами с $E = 20\text{--}60\text{ keV}$ силикатных стекол с тонкой пленкой серебра на поверхности приводит к растворению пленки серебра в стекле и формированию под поверхностью стекла тонкой пленки серебра [12]. Оба эффекта, наблюдаемые в работах [11,12], вызваны одними и теми же процессами: 1) формированием термализованными электронами отрицательно заряженной области вблизи поверхности стекла в первом случае и в глубине стекла во втором случае; 2) полевой миграцией подвижных положительных ионов серебра в отрицательно заряженную область; 3) восстановлением ионов серебра термализованными электронами до нейтрального состояния. Ионы золота в силикатных стеклах имеют значительно меньшую подвижность, чем ионы серебра [13]. Поэтому в данной работе была поставлена задача исследования возможности растворения тонкой пленки золота в силикатном стекле путем облучения электронами и возможности формирования с помощью данного метода пленки золота под поверхностью стекла.

В экспериментах использовались полированные пластины из натриево-силикатного (soda-lime) стекла системы $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--MgO--Al}_2\text{O}_3$. Пленки золота толщиной 50 нм наносились на поверхность стекла методом вакуумного напыления. Облучение электронами проводилось на сканирующем электронном микроскопе JEED-2 с энергией электронов $E = 35\text{ keV}$ и дозами $Q = 50$ и 65 mC/cm^2 при плотности электронного тока $j = 40\text{ }\mu\text{A/cm}^2$. Облучение проводилось при комнатной температуре. Диаметр электронного луча на поверхности стекла был равен 2 мм для удобства оптических измерений. Для удаления поверхностного заряда, возникающего на стекле в процессе облучения электронами, пленка золота заземлялась. После электронного облучения оставшаяся пленка золота удалялась химическим травлением в водном растворе $\text{KI} + \text{I}_2$. Термообработка образцов после электронного облучения проводилась на воздухе при температуре $T = 580^\circ\text{C}$ в муфельных печах (Nabertherm) в течение 1 ч. Спектры оптической плотности измерялись с помощью спектрофотометра Lambda 650 (Perkin Elmer) при комнатной температуре.

В результате электронного облучения и после химического травления происходит незначительное увеличение оптической плотности в облученных зонах (кривые 2 и 3 на рис. 1, а) по сравнению с необлученными участками подложки (кривая 1 на рис. 1, а), но облученные зоны остаются бесцветными. Термообработка при $T = 580^\circ\text{C}$

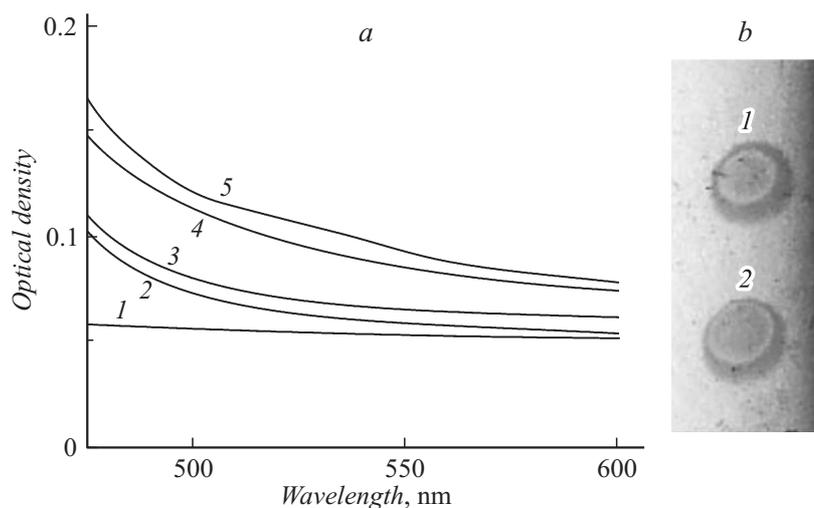


Рис. 1. Спектры оптической плотности (*a*) и фотография (*b*) облученных участков стекла после электронного облучения, удаления пленки золота травлением и термообработки при $T = 580^\circ\text{C}$ в течение 1 h. *a*: 1 — необлученный участок стекла, 2 и 3 — после электронного облучения с $Q = 50 \text{ mC/cm}^2$ (2) и с $Q = 65 \text{ mC/cm}^2$ (3), 4 и 5 — после термообработки для $Q = 50 \text{ mC/cm}^2$ (4) и $Q = 65 \text{ mC/cm}^2$ (5). *b*: 1 — $Q = 65 \text{ mC/cm}^2$, 2 — $Q = 50 \text{ mC/cm}^2$.

приводит к появлению в облученных зонах интенсивной желтой окраски и металлического блеска, что характерно для сплошных металлических пленок золота (рис. 1, *b*), а также к увеличению оптической плотности в спектральном интервале 475–600 nm (кривые 4 и 5 на рис. 1, *a*). На кривой 5, соответствующей дозе облучения $Q = 65 \text{ mC/cm}^2$, появляется слабовыраженная полоса поглощения в спектральном интервале 520–550 nm. Согласно [14,15], данная полоса поглощения вызвана плазмонным резонансом сферических наночастиц золота диаметром менее 20 nm. Следует отметить, что температура термообработки была на 20°C выше температуры стеклования данного типа стекла.

Для проверки пространственной локализации пленок золота, на поверхности стекла или под ней, было проведено повторное травление образцов в $\text{KI} + \text{I}_2$, которое не привело к изменениям на облученных

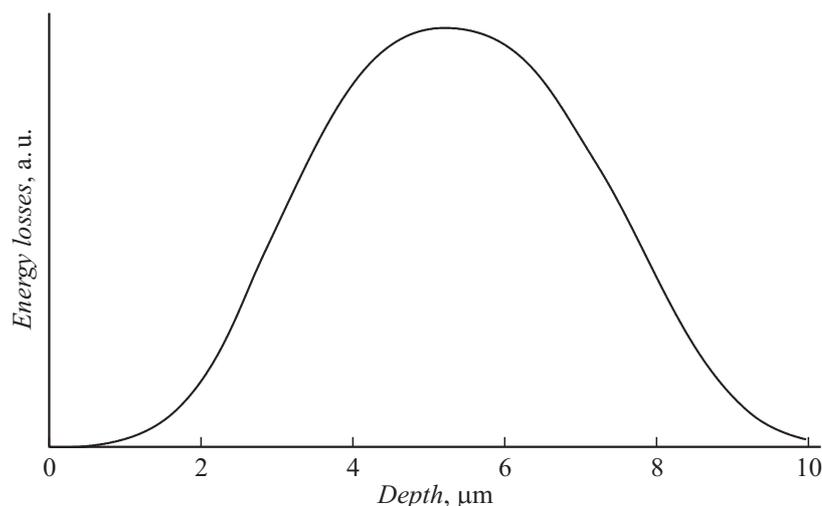


Рис. 2. Расчетная зависимость энергетических потерь электронов от глубины проникновения для силикатного стекла с пленкой золота толщиной 50 nm на поверхности и начальной энергии электронов $E = 35$ keV.

участках стекла. Для удаления приповерхностного слоя стекла было проведено химическое травление образцов в 10%-м водном растворе HF в течение 10 min, после чего было проведено травление в KI + I₂. После этого пленки золота в облученных зонах исчезли. Таким образом, можно сделать вывод, что в результате электронного облучения с $E = 35$ keV происходит частичное растворение тонкой пленки золота в силикатном стекле. Последующая термообработка выше температуры стеклования приводит к формированию под поверхностью стекла сплошной тонкой пленки золота. По периметру облученной зоны, где плотность электронного тока мала, формируются сферические наночастицы золота. В отличие от результатов, полученных для стекла с пленкой серебра [12], пленка золота формируется только после термообработки. Причиной этого является малая подвижность ионов золота в силикатных стеклах.

Для оценки глубины залегания пленки золота было проведено моделирование зависимости энергетических потерь электронов от

глубины проникновения для силикатного стекла с пленкой золота толщиной 50 nm на поверхности (рис. 2). Расчет проводился методом Монте-Карло. Данный расчет позволяет определить глубину залегания отрицательно заряженной области, образованной термализованными электронами. Однако следует отметить, что в реальной ситуации данная область состоит из слоев, параллельных поверхности, с отрицательным зарядом, чередующихся с положительно заряженными слоями. Причиной этого является различие в подвижности отрицательных и положительных носителей заряда. Данный факт был установлен в работе [16] теоретически и подтвержден экспериментально в работе [6]. Из рис. 2 видно, что максимум энергетических потерь электронов приходится на глубину 5 μm . Отсюда можно сделать вывод, что пленка золота формируется на глубине 4–6 μm от поверхности стекла.

Полученные результаты могут быть использованы для формирования изолированных нано- и микропроводников электрического тока под поверхностью стекла, а также для создания оптических элементов субмикронных размеров для устройств фотоники и плазмоники.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ при выполнении научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности по заданию № 11.1227.2014/К.

Список литературы

- [1] Hagen C.W. // Appl. Phys. 2014. V. 117. P. 1599.
- [2] Jiang N., Qiu J., Spence J.C.H. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 143 112.
- [3] Jiang N., Wu B., Qiu J., Spence J.C.H. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 161 909.
- [4] Gedeon O., Zemek J., Jurek K. // J. Non-Cryst. Sol. 2008. V. 354. P. 1169.
- [5] Podsvirov O.A., Ignatiev A.I., Nashchekin A.V., Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Tsekhomskii V.A., Usov O.A., Vostokov A.V. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2010. V. 268. P. 3103.
- [6] Игнатъев А.И., Нащекин А.В., Неведомский В.Н., Подсвилов А.И., Сидоров А.И., Соловьев А.П., Усов О.А. // ЖТФ. 2011. Т. 81. В. 5. С. 75.
- [7] Подсвилов О.А., Сидоров А.И., Цехомский В.А., Востоков А.В. // ФТТ. 2010. Т. 52. В. 9. С. 1776.
- [8] Востоков А.В., Верзин И.А., Игнатъев А.И., Подсвилов О.А., Сидоров А.И. // Опт. и спектр. 2010. Т. 109. С. 407.

- [9] Жигалов А.А., Игнатьев А.И., Никонов Н.В., Подсвилов О.А., Сидоров А.И. // Оптический журнал. 2011. Т. 78. № 10. С. 63.
- [10] Подсвилов О.А., Сидоров А.И., Чураев Д.В. // ЖТФ. 2014. Т. 84. В. 11. С. 96–100.
- [11] Брунов В.С., Подсвилов О.А., Сидоров А.И., Чураев Д.В. // ЖТФ. 2014. Т. 84. В. 8. С. 112–117.
- [12] Брунов В.С., Подсвилов О.А., Просников М.А., Сидоров А.И. // ЖТФ. Т. 84. В. 12. С. 126–131.
- [13] Tervonen A., West B.R., Honkanen S. // Opt. Eng. 2011. V. 50. P. 071 107.
- [14] Климов В.В. Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009. 480 с.
- [15] Kriebig U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer-Verlag, 1995. 532 p.
- [16] Touzin M., Goeriot D., Guerret-Piécorat C., Juvé D., Tréheux D., Fitting H.-J. // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 114 110.