

06:08

Аномальное пропускание неупорядоченных массивов нанокластеров серебра в ближнем и среднем ИК-диапазоне

© А.С. Шулятьев¹, А.А. Мачнев¹, Д.Г. Громов¹,
А.Ю. Трифонов², В.П. Митрохин³, И.В. Мельников¹

¹ Национальный исследовательский университет „МИЭТ“, Москва, Зеленоград

² НИИ физических проблем им. Ф.В. Лукина, Москва, Зеленоград

³ Центр фотохимии РАН, Москва

E-mail: ashuliatyev@gmail.com

Поступило в Редакцию 24 октября 2014 г.

Представлены результаты исследования оптических свойств однослойных и двухслойных массивов кластеров серебра, разделенных пленкой ZnO. Массивы кластеров изготовлены путем вакуум-термического испарения и последующего отжига. Во всех отожженных образцах наблюдаются как поверхностный плазмонный резонанс, так и аномальное пропускание в области ближнего и среднего ИК-диапазонов.

Массивы кластеров нанометровых размеров привлекают интерес исследователей благодаря широкому кругу их возможных применений [1]. При этом особый интерес представляют оптические свойства массивов металлических наночастиц [2–6]. Кроме того, в настоящее время значительные усилия направлены на исследования композитных структур, состоящих из массивов наночастиц благородных металлов, которые, в свою очередь, разделены широкозонными полупроводниками [7–15]. С одной стороны, чередование слоев металла и полупроводника позволяет реализовать запрещенную фотонную зону, с другой — такая морфология позволяет преодолеть захват носителей заряда структурными дефектами материалов. Это, в свою очередь, приведет к появлению нового класса субволновых приборов, таких как волноводы, сенсоры и биосенсоры [16–18]. Однако оптические эффекты, наблюдаемые в нанокompозитных материалах, все еще требуют детального изучения.

В данной работе будет продемонстрировано различие в спектрах пропускания структуры ZnO/Ag (однопериодной и двухпериодной), где в одном случае Ag находился в виде кластерного массива, а в другом — в виде сплошной пленки серебра, при этом в обоих случаях наносилось эквивалентное количество серебра.

Существуют различные способы получения нанокомпозитов [7–14,18,19]. Наша технология получения структур Ag/ZnO основана на стандартных процессах осаждения — магнетронном распылении и вакуум-термическом испарении, а также на последующем отжиге в вакууме.

В качестве подложки для нанесения пленок использовалось стекло для фотопластинок типа ВР-Л, имеющее толщину $1200\ \mu\text{m}$ и шероховатость поверхности $\sim 3\ \text{nm}$. Данная марка стекла обрезает часть спектра в области длин волн меньше $\sim 300\ \text{nm}$, а в остальном исследуемом диапазоне ($250\text{--}2500\ \text{nm}$) пропускание использованного нами стекла составляло примерно 90%. При подготовке стекло очищалось раствором Каро, промывалось деионизованной водой, после чего высушивалось в парах изопропилового спирта.

Пленки оксида цинка наносились в вакууме методом магнетронного распыления соответствующей мишени ионами аргона с предварительной ионной очисткой поверхности подложки. Вакуум в камере был не хуже, чем $7 \cdot 10^{-5}\ \text{Torr}$, давление рабочего газа Ag было $7 \cdot 10^{-3}\ \text{Torr}$. Данный способ формирования ZnO был выбран, поскольку позволяет получать пленки с воспроизводимыми параметрами [20].

Массив кластеров серебра формировался методом вакуум-термического испарения и конденсации малых навесок вещества с молибденового испарителя при расстоянии от испарителя до подложки 20 см и остаточном давлении газов в вакуумной камере не выше $2 \cdot 10^{-5}\ \text{Torr}$. Предварительно были проведены эксперименты по определению толщины более толстых слоев серебра из навесок массой 100–500 мг. Толщина слоев измерялась методом атомной силовой микроскопии. По результатам измерений была построена калибровочная зависимость толщины пленки серебра от массы навесок. Для определения величины навесок, необходимых для формирования пленки металла толщиной в несколько нанометров, калибровочная зависимость была экстраполирована в соответствующую область малых толщин. Согласно полученным данным, для формирования тонкой пленки металла толщиной 1 nm была необходима навеска серебра 0.9 мг. Следует отметить, что при

испарении столь малых количеств серебра конденсат может сразу представлять собой массив кластеров или же образовывать несплошную пленку. Поэтому в диапазоне толщин 1–10 nm указываемая нами толщина пленки является гипотетической, т.е. полученной в результате экстраполяции. После вакуум-термического осаждения серебра все образцы подвергались вакуумному отжигу длительностью 30 min при температуре 230°C и остаточном давлении $2 \cdot 10^{-5}$ Torr с целью формирования стабильного массива [21].

Сплошная пленка серебра наносилась методом магнетронного распыления мишени серебра ионами аргона при давлении рабочего газа Ar $7 \cdot 10^{-3}$ Torr и мощности 700 W. Давление остаточной атмосферы в камере было не выше, чем $5 \cdot 10^{-5}$ Torr.

Полученная сплошная пленка и массивы кластеров серебра изучались с использованием просвечивающего электронного микроскопа FEI Tecnai G2 20 S-Twin. С этой целью образцы готовились следующим образом. Сначала на монокристаллическую соль KCl методом магнетронного распыления был нанесен слой аморфного углерода толщиной 20 nm. Далее осаждался исследуемый слой серебра. На последней стадии подготовки образцы погружались в деионизованную воду для растворения KCl. Тогда тонкая пленка аморфного углерода с исследуемым слоем серебра всплывала на поверхность и вылавливалась на стандартную медную сетку для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Измерение спектров пропускания проводилось при температуре 24°C с помощью спектрометра Shimadzu UV3101 в диапазоне длин волн 250–2500 nm. Для исследования спектров пропускания было изготовлено четыре вида образцов: первый образец представлял собой сплошную пленку серебра толщиной 6 nm, нанесенную на 130-nm слой ZnO (ZnO/Ag); во втором образце были последовательно нанесены слой ZnO, сплошной слой Ag, слой ZnO и сплошной слой Ag (ZnO/Ag/ZnO/Ag); в третьем образце на пленке ZnO был сформирован разупорядоченный массив кластеров серебра (ZnO/Ag_c); в четвертом образце два слоя массива нанокластеров серебра были разделены 130 nm пленкой ZnO (ZnO/Ag_c/ZnO/Ag_c).

На рис. 1, а представлена ПЭМ-микрофотография образца с пленкой серебра толщиной 6 nm, нанесенной методом магнетронного распыления и соответствующей слоям серебра на первом и втором образцах. Как видно, полученная таким образом пленка является поликристалли-

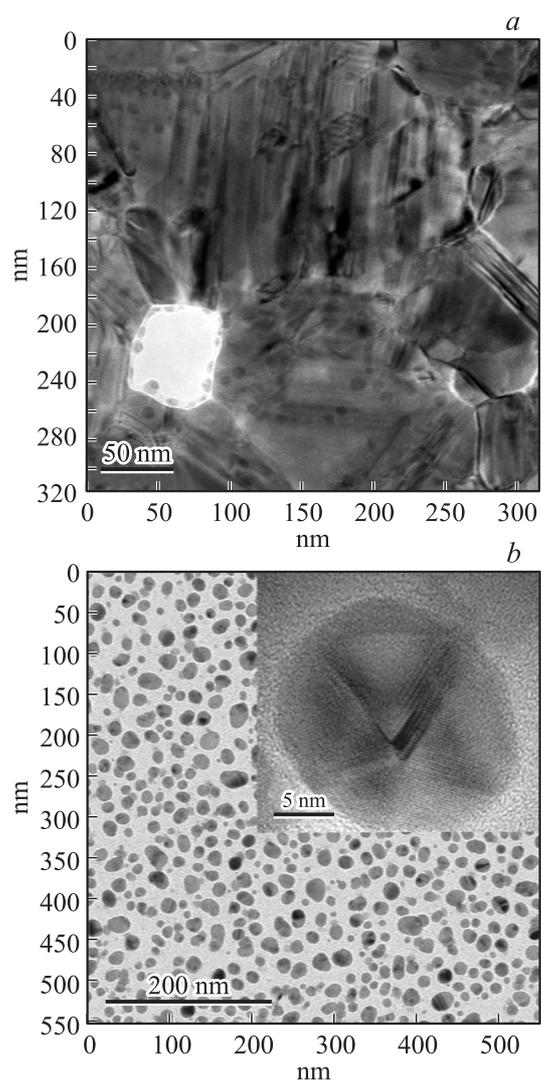


Рис. 1. ПЭМ-изображение пленки серебра толщиной 6 nm (*a*) и массива кластеров серебра (*b*) эквивалентного количества на слое аморфного углерода толщиной 20 nm.

ческой (видны по-разному ориентированные кристаллические зерна) и в целом сплошной, если не принимать во внимание отдельные дефекты-разрывы (светлый участок).

На рис. 1, *b* показана ПЭМ-микрофотография массива кластеров серебра после отжига, что соответствует виду слоев серебра на третьем и четвертом образце. Статистическая обработка этого изображения показала, что средний размер кластеров серебра в массиве составляет ~ 15 nm при среднем расстоянии между ними 20–40 nm. При этом гипотетическая толщина сплошной пленки серебра составляет 6 nm. На врезке рис. 1, *b* приведено изображение, полученное методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения отдельного кластера серебра, на котором хорошо видны плоскости кристаллической решетки.

На рис. 2, *a* изображены спектры пропускания первого и второго образцов, в которых массивы серебра представляли собой сплошные пленки. Наблюдается плазмонный резонанс в области ~ 600 nm для структуры ZnO/Ag и ~ 500 nm для ZnO/Ag/ZnO/Ag, где, в свою очередь, наблюдается наилучшее пропускание. При увеличении длины волны наблюдается спад прозрачности, характерный для металлов, так как свободные электроны экранируют падающее ИК-поле. Также видно по той же причине закономерное в сравнении с первым уменьшение пропускания второго образца, состоящего из двух слоев металла, разделенных оксидом цинка.

На рис. 2, *b* представлены спектры пропускания третьего и четвертого образцов, содержащих серебро в виде неупорядоченного массива кластеров. Вполне понятно, что данные структуры в целом прозрачнее, чем сплошная пленка, поскольку кластеры серебра разделены друг от друга небольшим пространством (~ 20 – 30 nm). Оно сравнимо с размерами кластеров (~ 15 nm), хотя и гораздо меньше, чем длины волн, при которых проходило измерение спектра пропускания (300–2500 nm). Однако обращает на себя внимание тот факт, что эти образцы демонстрируют более высокое пропускание излучения в ИК-диапазоне (700–2500 nm), чем в видимой части. Это существенное отличие от первого и второго образцов, где серебро присутствует в виде сплошной пленки и где наблюдалось более высокое пропускание в видимом диапазоне, чем в ИК (рис. 2 *a*). Это аномально высокое значение пропускания является довольно необычным и отличается от того, что было известно ранее, поэтому возникает желание назвать

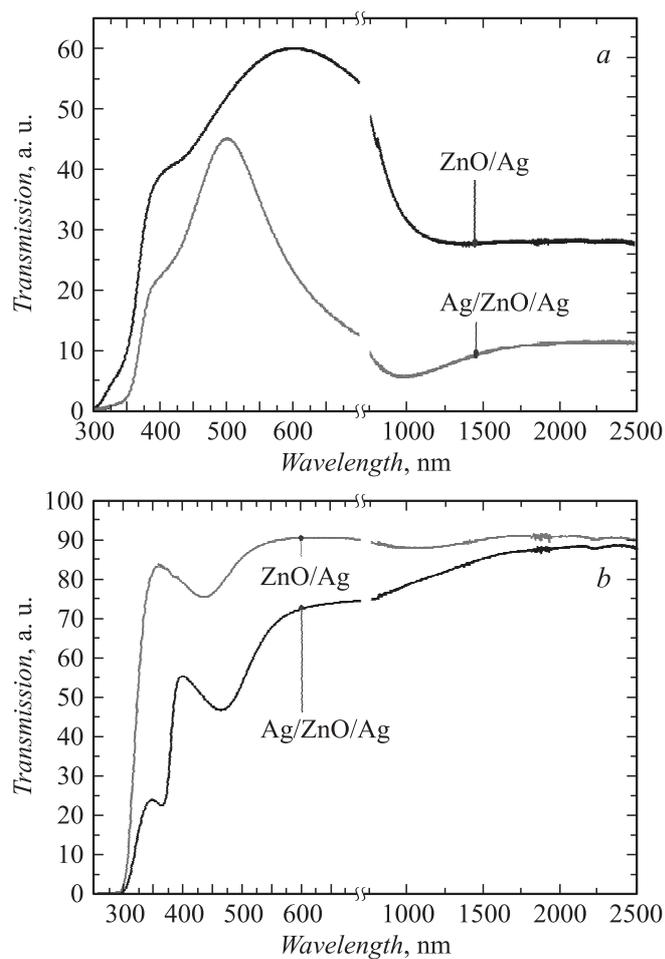


Рис. 2. Спектры пропускания структуры ZnO/Ag и ZnO/Ag/ZnO/Ag, где серебро в виде сплошной пленки (a), структуры ZnO/Ag и ZnO/Ag/ZnO/Ag, где серебро в виде кластеров (b).

эту зависимость артефактом. Однако, во-первых, наши результаты, представленные на рис. 2, мы повторяли несколько раз, т.е. данные результаты воспроизводятся, а во-вторых, они качественно совпадают

с моделью Друде, что подтверждает пусть и неожиданно истинность нашего результата.

Как и ожидалось, в спектре третьего образца с одним слоем кластеров серебра на рис. 2, *b* также присутствует плазмонное возбуждение, локализованное на нанокластерах серебра в области длин волн ~ 440 nm. В спектре пропускания четвертого образца с двумя слоями кластеров серебра наблюдается два минимума на ~ 360 и на ~ 460 nm. По-видимому, в данном случае имеет место начальная стадия формирования запрещенной фотонной зоны, вызываемой дополнительным отражением от второго слоя серебра.

В представленной работе были измерены различные спектры пропускания многослойных структур ZnO/Ag, в которых серебро было в виде массива разупорядоченных кластеров и в виде сплошной пленки серебра. Продемонстрировано аномальное пропускание образцов с кластерами серебра в спектре ближнего и среднего ИК-излучения, вместе с этим отмечены эффекты, связанные с возбуждением плазмонного резонанса на поверхности нанокластеров серебра. Представленные результаты, безусловно, интересны с точки зрения использования в новых субволновых плазмонных приборах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проектной части государственного задания № 11.2460.20114/К.

Список литературы

- [1] Jain P.K., Huang X., El-Sayed I.H. et al. // Accounts of Chemical Research. 2007. V. 41 P. 1578–1586.
- [2] Khlebtsov N.G. // J. Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2013. V. 123 P. 184–217.
- [3] Lindquist N.C., Nagpal P., McPeak K.M. et al. // Rep. Prog. Phys. 2012. V. 75. P. 1857.
- [4] Zhang J.Z. // Plasmonics. 2008. V. 3. P. 127.
- [5] Zhan S., Hu X., Fan J. et al. // The study of antireflection coatings doped with Ag nanoparticles utilized in solar cells NSTI-Nanotech. 2013. V. 1. P. 77.
- [6] Starowicz Z., Lipiński M., Berent K. et al. // Plasmonics. 2013. V. 8. P. 4.
- [7] Lin T.H., Chen T.T., Cheng C.I. et al. // Optics Express. 2009. V. 17. P. 4342–4347.

- [8] *Houng B., Huang C.J.* // Surface & Coating Technol. 2006. V. 201. P. 3188–3192.
- [9] *Liang Y.C., Deng X.S.* // J. Alloys and Compounds. 2013. V. 569. P. 144–149.
- [10] *Kolev M.E., Dikovska A.O., Nedyalkov N.N.* et al. // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. P. 9181.
- [11] *Duang L., Zhang W., Zhong S., Fu Z.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 232 110.
- [12] *Xu L., Zheng G., Lai M., Pei S.* // J. Alloys and Compounds. 2014. V. 583. P. 560–565.
- [13] *Simon Q., Barreca D., Bekermann D.* et al. // International J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. P. 15 527–15 537.
- [14] *Lu WW, Gao S.Y., Wang J.J.* // J. Phys. Chem. 2008. V. 112. P. 16 792–16 800.
- [15] *Simon Q., Barreca D., Gasparotto A.* et al. // Nanotechnol. 2012. V. 23. P. 025 502.
- [16] *Hutter E., Fendler J.H.* // Adv. Matter. 2004. V. 16. P. 1685–1706.
- [17] *Lakowicz J.R.* // Plasmonics. 2006. V. 1. P. 15–33.
- [18] *Kolev M.E., Dikovska A.O., Nedyalkov N.N.* et al. // Proc. SPIE. 2013. V. 8770. P. 877 007.
- [19] *Habibi M.H., Sheibani R.* // J. Sol-Gel. Technol. 2010. V. 54. P. 195–202.
- [20] *Gromov G., Koz'mina A.M., Shulyat'ev A.S.* et al. // Semiconductors. 2013. V. 47. P. 1687–1691.
- [21] *Громов Д.Г., Павлова Л.М., Савицкий А.И., Трифонов А.Ю.* // ФТТ. 2015. Т. 57. В. 1. С. 163–169.