

# 13 Особенности термического растворения тонких пленок серебра и золота в силикатном стекле

© А.В. Нащекин<sup>1</sup>, М.В. Погумирский<sup>2</sup>, П.В. Ростокин<sup>2</sup>, А.И. Сидоров<sup>2,3</sup>, Т.А. Шахвердов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: aisidorov@qjp.ru

(Поступила в Редакцию 24 февраля 2015 г.)

Экспериментально показано, что термическое растворение тонких пленок серебра или золота в силикатном стекле сопровождается формированием на поверхности стекла монослоя микро- и нанокристаллов серебра и золота. Данные процессы происходят при температуре, значительно меньшей температуры плавления металла. Микрочастицы формируются в основном на краях островков пленки металла, где имеется достаточное количество материала для их роста. Нанокристаллы серебра и золота возникают в результате повторного выхода на поверхность стекла атомов металла, растворившегося в стекле. Серебро и золото, растворившиеся в стекле, находятся в нем не только в виде атомов и ионов, но и в виде заряженных и нейтральных молекулярных кластеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 14-23-00136).

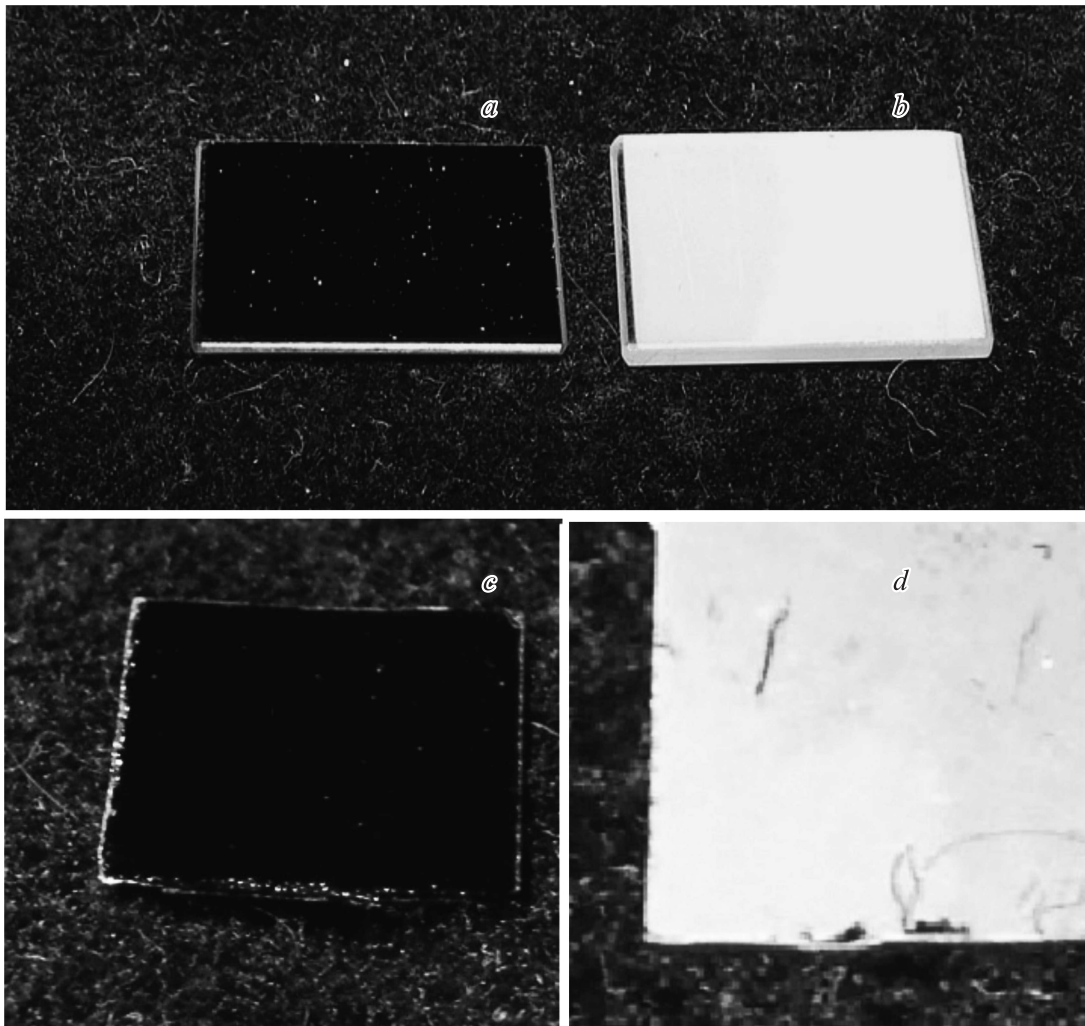
## 1. Введение

Тонкие пленки и наночастицы металлов широко используются в фотонике и плазмонике в устройствах телекоммуникаций и обработки информации, при оптических измерениях и детектировании молекул и химических веществ, в медицине, а также в 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], наночастицы [6] и оптические нанотранзисторы [7], метаматериалы [8], концентраторы электромагнитного поля [9], оптические композиты [10], светодиоды [11], фотонные кристаллы [12] и другие устройства нанолазмонники [13,14]. В устройствах нанолазмонники 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 путем термообработки 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 [24–28] показано, что при облучении электронами стекло, содержащих ионы серебра или меди, в приповерхностном слое стекла либо на его поверхности могут быть сформированы металлические наночастицы или тонкие пленки металла в зависимости от энергии электронов и дозы электронного облучения. В работе [29] исследовано растворение тонких пленок серебра в стекле при воздействии электронного луча.

Ионы и атомы металлов (Ag, Au, Cu, Li, Na, K и др.) обладают в щелочно-силикатных стеклах относительно высокой подвижностью. Это позволяет путем внедрения ионов или атомов металла в стекло, например, методом ионного обмена [30] модифицировать приповерхностные слои стекла при относительно низких температурах. В то же время такое внедрение сопровождается рядом дополнительных эффектов, которые приводят к появлению у стекла новых свойств. В частности, при ионном обмене  $Ag^+ \rightarrow Na^+$  в приповерхностном слое стекла формируются субнаноразмерные молекулярные кластеры серебра, обладающие интенсивной люминесценцией в видимой области спектра [31]. Поэтому изучение процессов, которые происходят при внедрении ионов или атомов металлов в стекло, представляют как научный, так и практический интерес.

Целью настоящей работы является исследование процессов, происходящих при термическом растворении тонких пленок серебра и золота в натриево-силикатном стекле при относительно низких температурах (300–450°C).



**Рис. 1.** Фотографии образцов стекла с пленками серебра (*a, b*) и золота (*c, d*) до (*a, c*) и после (*b, d*) термообработки при  $T = 400^\circ\text{C}$  в течение 1 h.

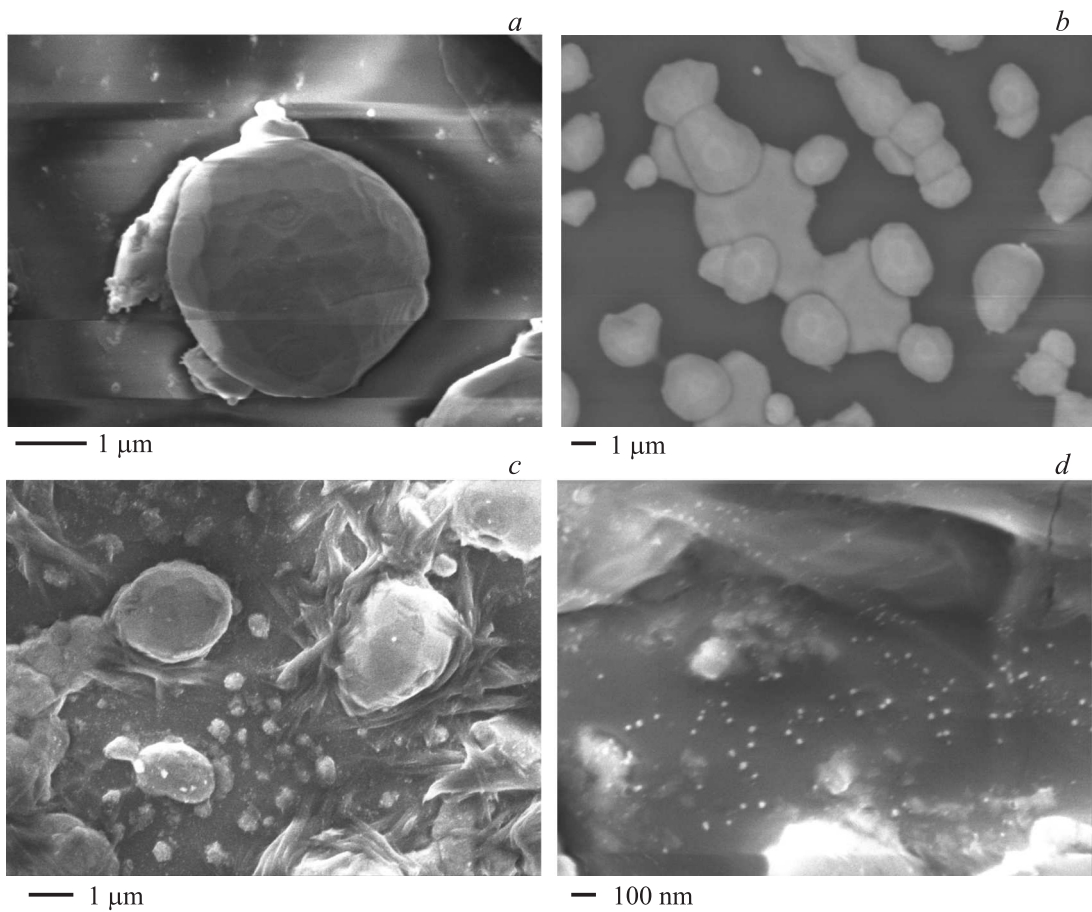
## 2. Методика экспериментов

В экспериментах использовались полированные пластины из натриево-силикатного (soda-lime) стекла. Пленки серебра толщиной 80 nm и золота толщиной 50 nm наносились на поверхность стекла методом вакуумного напыления. Термообработка образцов проводилась в муфельных печах (Nabertherm) в диапазоне температур  $300\text{--}450^\circ\text{C}$  в течение 1–3 h в воздушной атмосфере. Измерение спектров оптической плотности образцов при комнатной температуре производилось с помощью спектрофотометра Cary 500 (Varian). Измерение спектров оптической плотности при повышенных температурах осуществлялось с помощью волоконного спектрометра EPP2000-UVN-SR (StellarNet). Спектры люминесценции измерялись с помощью спектрофлуориметров LS55 (Perkin-Elmer) и MPF-44A (Perkin Elmer). При измерении спектров люминесценции проводилась коррекция с учетом спектральной чувствитель-

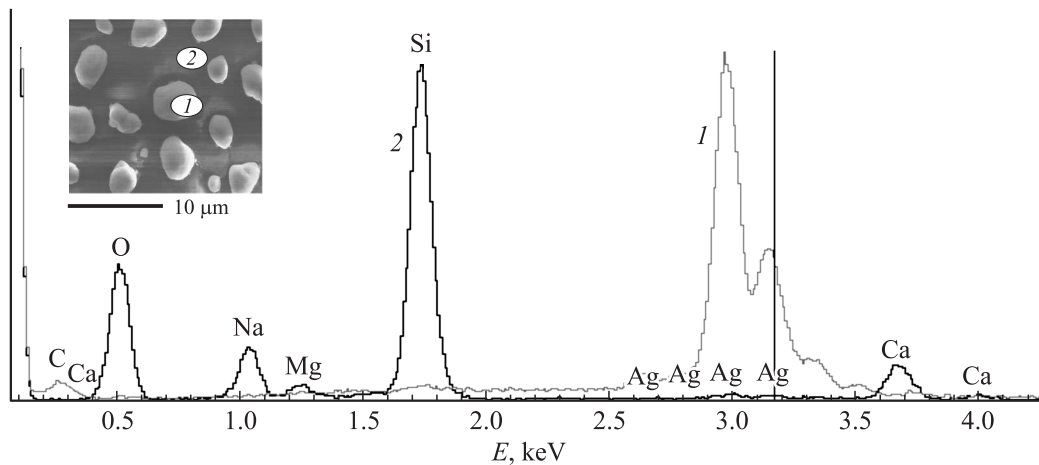
ности спектрофлуориметров. Спектры люминесценции измерялись при комнатной температуре. Морфология и анализ состава поверхностного слоя стекла после термообработки изучались с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) JSM 7001F (JEOL), оборудованного энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments (INCA PentaFETx3) для проведения рентгеноспектрального микроанализа.

## 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны фотографии образцов стекла с пленками серебра и золота до и после термообработки при  $T = 400^\circ\text{C}$  в течение 1 h. Из рисунка видно, что зеркально отражающие пленки металла на стекле после термической обработки становятся диффузно отражающими. Это связано с тем, что сплошная пленка металла



**Рис. 2.** SEM-изображения слоя частиц серебра на поверхности стекла после термообработки при  $T = 450^\circ\text{C}$  в течение 1 h.

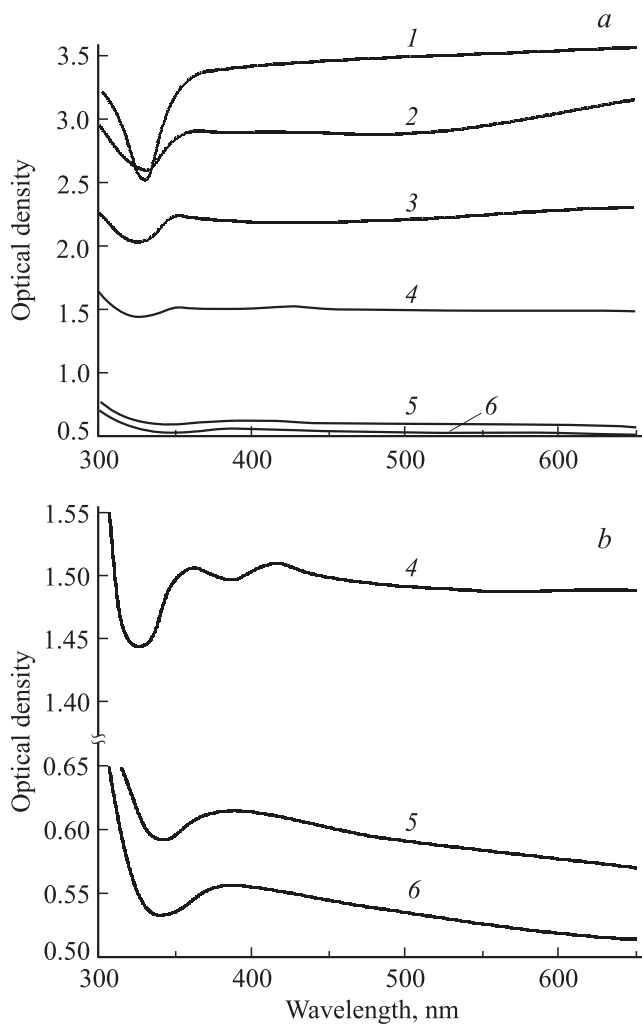


**Рис. 3.** Результаты рентгеновского микроанализа двух участков (1, 2) стекла после термического растворения пленки серебра. На вставке — области проведения микроанализа, соответствующие кривым 1 и 2.

трансформируется в монослой частиц, что приводит к существенному увеличению светорассеяния.

На рис. 2 показаны SEM-изображения монослоя частиц серебра на поверхности стекла после термообработки при  $T = 450^\circ\text{C}$  в течение 1 h. Из рисунка видно, что монослой состоит в основном из крупных

микрочастиц серебра неправильной либо сферической формы. Размер некоторых микрочастиц достигает  $5\ \mu\text{m}$ . На рис. 2, *a* представлено SEM-изображение отдельной микрочастицы серебра. Форма частицы близка к сферической, а ее диаметр составляет  $3.5\ \mu\text{m}$ . Микрочастица имеет огранку в виде неправильных пятиугольников.



**Рис. 4.** Кинетика растворения пленки серебра в стекле и формирования монослоя частиц серебра. *a* — 325°C (1), 400°C (2), 430°C (3), 450°C (4), 450°C через 28 min (5), 450°C через 38 min (6). Скорость увеличения температуры 1.5°C/min. *b* — кривые 4–6, показанные на части *a*, в увеличенном масштабе.

Огранка указывает на то, что частица имеет кристаллическую структуру, характерную для кубической элементарной ячейки кристаллического серебра. Необходимо отметить, что формирование микрокристаллов серебра в данном случае происходит при температуре, значительно меньшей температуры плавления серебра (980°C). На рис. 2, *b* показаны островки пленки серебра, не растворившейся в стекле. Из рисунка видно, что микрочастицы серебра формируются в основном на краях пленки. При этом могут возникать сросшиеся микрочастицы серебра. Из рис. 2, *c* видно, что кроме микрочастиц серебра на поверхности стекла формируются также ветвящиеся дендриты, размер которых достигает нескольких микрометров. Рост кристаллов в виде дендритов также характерен для серебра в процессе его кристаллизации. Кроме микрочастиц серебра при термическом растворении пленки на поверхности стекла

формируются и наночастицы серебра, имеющие форму, близкую к сферической (рис. 2, *d*). Средний размер таких наночастиц составляет 10–30 nm.

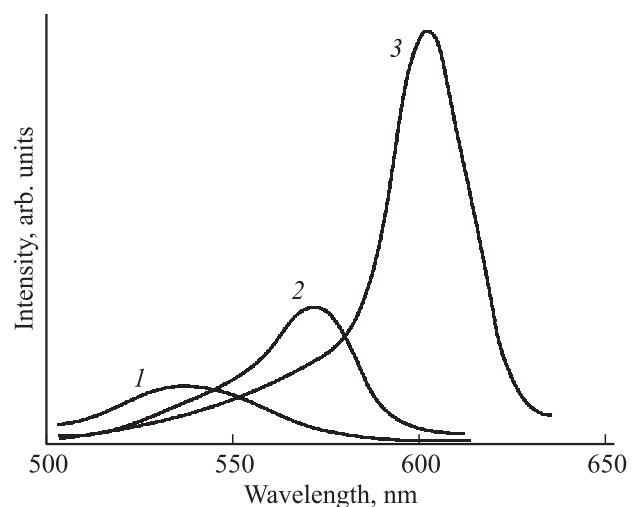
Для подтверждения химического состава микрочастиц был проведен их рентгеновский микроанализ (рис. 3). Микроанализ проводился непосредственно на микрочастице (1 на вставке к рис. 3) и на участке стекла, где микрочастицы отсутствуют (2 на вставке к рис. 3).

Результаты микроанализа подтверждают, что микрочастицы состоят из серебра. Слабо выраженные пики серебра на спектре 2 (рис. 3) могут быть связаны с присутствием на данном участке стекла некоторого количества наночастиц серебра.

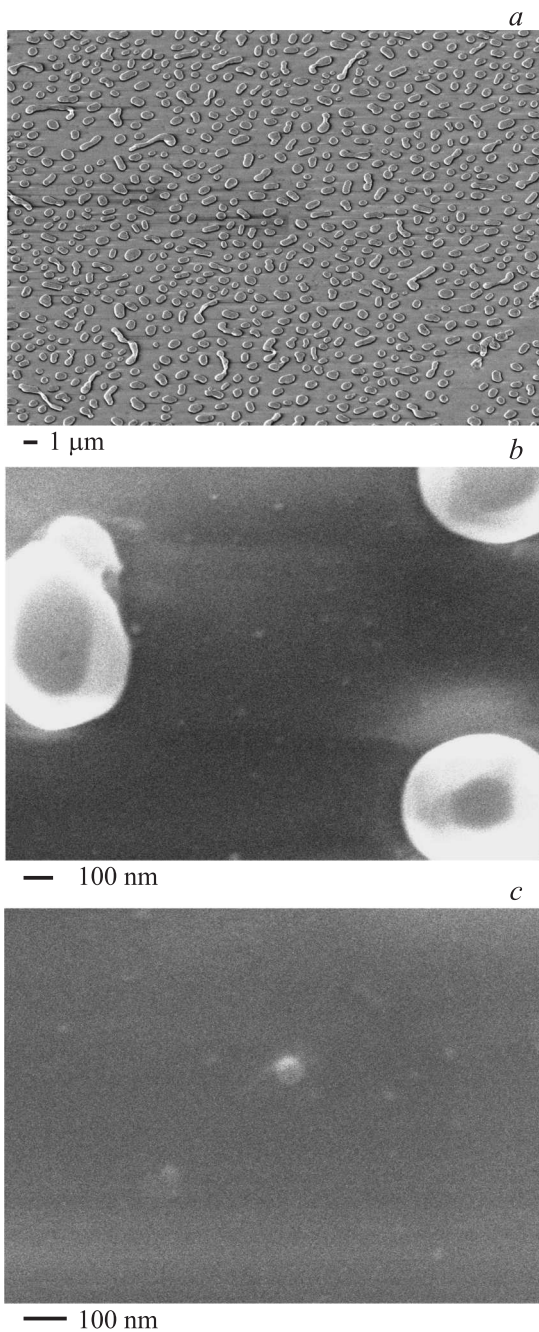
Кинетику термического растворения пленки серебра в стекле и формирования монослоя частиц серебра иллюстрируют спектры оптической плотности, измеренные в процессе повышения температуры образца и изменения продолжительности термообработки (рис. 4). Минимум на длине волны 330 nm соответствует плазменной длине волны металлического серебра.

Из рисунка видно, что увеличение температуры образца от 325 до 430°C приводит к уменьшению оптической плотности, что связано с уменьшением толщины пленки серебра и превращением пленки из сплошной в островковую. При температуре 450°C на спектре появляется слабо выраженный максимум на длине волны 420 nm, соответствующий плазмонному резонансу наночастиц серебра [15,16]. Необходимо подчеркнуть, что микрочастицы серебра не обладают плазмонным резонансом. Увеличение продолжительности термообработки при температуре 450°C приводит к уширению плазмонной полосы поглощения в длинноволновую область спектра. Это указывает на увеличение размера наночастиц и отклонение их формы от сферической.

На рис. 5 показаны спектры люминесценции стекла после удаления частиц серебра с его поверхности с



**Рис. 5.** Спектры люминесценции стекла после удаления частиц серебра с его поверхности. Длина волны возбуждения люминесценции, nm: 1 — 360, 2 — 380, 3 — 405.



**Рис. 6.** SEM-изображения слоя частиц золота на поверхности стекла после термообработки при  $T = 400^\circ\text{C}$  в течение 1 h (*a, b*) и при  $T = 450^\circ\text{C}$  в течение 2 h (*c*).

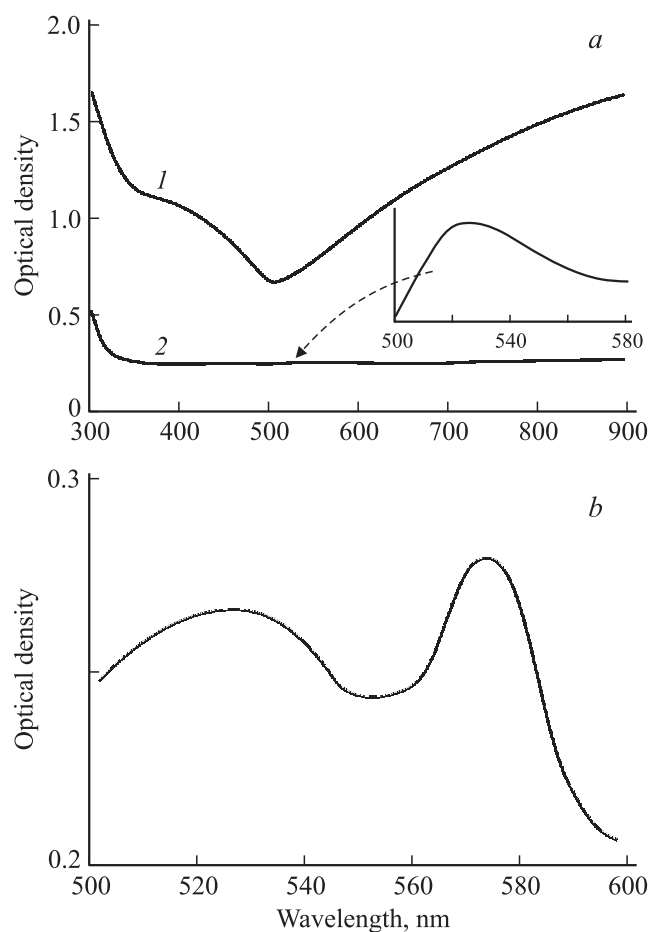
помощью химического травления в 10% водном растворе  $\text{HNO}_3$ . Из рисунка видно, что люминесценция возбуждается излучением из спектрального интервала 360–405 nm, а полосы люминесценции лежат в спектральном интервале 530–620 nm. Согласно литературным данным [32–34], такая люминесценция для указанного диапазона длин волн возбуждения характерна для заряженных молекулярных кластеров серебра  $\text{Ag}_2^+$  и нейтральных молекулярных кластеров серебра  $\text{Ag}_3$ .

Образование заряженных молекулярных кластеров может быть связано с захватом электронов у атомов серебра дефектами сетки стекла в процессе термической диффузии атомов серебра.

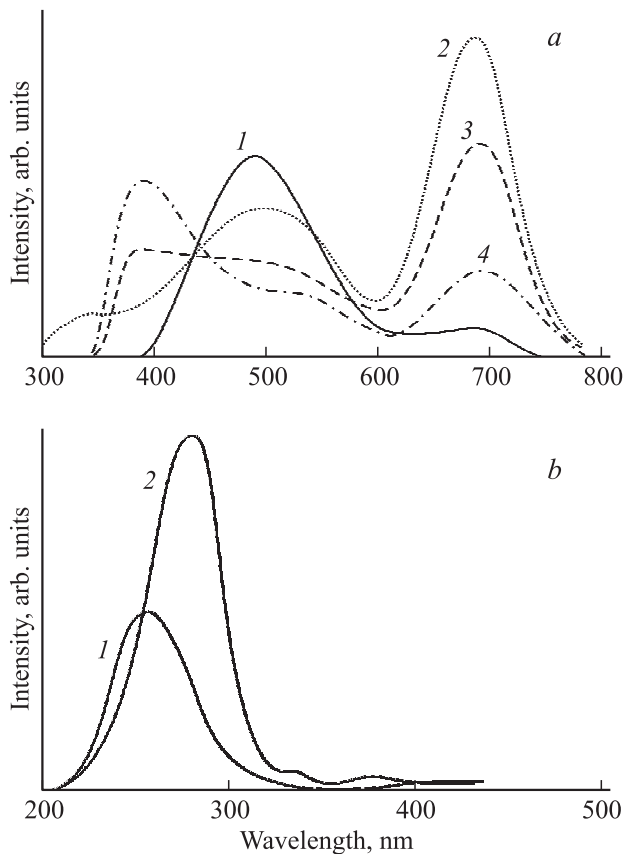
На рис. 6 показаны SEM-изображения монослоя частиц золота на поверхности стекла после термообработки при  $T = 400$  и  $450^\circ\text{C}$ . Из рисунка видно, что монослой состоит в основном из крупных микрочастиц золота неправильной формы, причем преобладают микрочастицы вытянутой формы в виде микростержней. Длина таких микростержней может достигать  $4\ \mu\text{m}$ .

При термообработке при  $T = 400^\circ\text{C}$  в монослое присутствует небольшое количество наночастиц золота, имеющих форму, близкую к сферической, а диаметр — 10–30 nm (рис. 6, *b*). При увеличении температуры термообработки концентрация наночастиц в монослое растет. Увеличивается также диаметр наночастиц, который может достигать 70 nm (рис. 6, *c*).

На рис. 7 показаны спектры оптической плотности образца стекла с пленкой золота после термообработки при температуре 400 и  $450^\circ\text{C}$ . Минимум на длине



**Рис. 7.** Спектры оптической плотности образца стекла с пленкой золота после термообработки при температуре 400 (*a*) и  $450^\circ\text{C}$  (*b*). 1 — до термообработки, 2 — после термообработки.



**Рис. 8.** Спектры люминесценции (*a*) и возбуждения люминесценции (*b*) стекла после удаления частиц золота с его поверхности. *a* — длина волны возбуждения люминесценции, nm: 1 — 240, 2 — 280, 3 — 300, 4 — 310; *b* — длина волны люминесценции, nm: 1 — 490, 2 — 680.

волны 500 nm на кривой 1 (рис. 7, *a*) соответствует плазменной длине волны металлического золота. Из рисунка видно, что термообработка при  $T = 400^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению оптической плотности в широком спектральном интервале, что свидетельствует об уменьшении толщины сплошной пленки золота. На спектре появляется слабо выраженный максимум поглощения на длине волны 520 nm, соответствующий плазмонному резонансу наночастиц золота, имеющих форму, близкую к сферической [15,16]. Термообработка при  $T = 450^\circ\text{C}$  приводит к появлению нового максимума поглощения на длине волны 570 nm. Данный максимум может быть связан с появлением на поверхности стекла наночастиц золота, имеющих форму вытянутого эллипсоида [15].

На рис. 8 показаны спектры люминесценции и возбуждения люминесценции стекла после удаления частиц золота с его поверхности с помощью химического травления в водном растворе  $\text{KI} + \text{I}_2$ . Из рисунка видно, что в спектре присутствуют три полосы люминесценции с максимумами на длинах волн 380, 490 и 680 nm. При увеличении длины волны возбуждения происходит перераспределение интенсивности в полосах люминесценции. Полосы возбуждения люминесценции для длин

волн люминесценции 490 и 680 nm имеют максимумы при 240 и 280 nm соответственно. У полосы люминесценции 380 nm не наблюдается явно выраженной полосы возбуждения, так как она приходится на край полосы возбуждения, соответствующей люминесценции с максимумом при 680 nm. Анализ спектров люминесценции и сравнение с литературными данными [33,35] позволяют сделать вывод, что после частичного растворения пленки золото присутствует в стекле в виде  $\text{Au}^{0,+}$  а также в виде заряженных и нейтральных молекулярных кластеров  $\text{Au}_2$  и, возможно,  $\text{Au}_3$ . Полоса люминесценции с максимумом при 380 nm может быть связана с присутствием в стекле молекулярных кластеров  $\text{Au}_5$  [36]. В то же время, как показано в [37] методами численного моделирования, золото в силикатном стекле может образовывать заряженные и нейтральные комплексы с точечными структурными дефектами сетки стекла. Такие комплексы могут возникать на немостиковом кислороде (non-bridging oxygen center) и силанолатных центрах (silanolate center) в виде  $[\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Au}]^-$ ,  $[\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Au}]-\text{Na}^+$ ,  $[\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Au}_2]^{0,-}$ , а также на  $E'$ -центрах в виде  $[\equiv \text{Si}-\text{Au}_2]$ . Подобные комплексы могут возникать и при термическом растворении серебра в стекле. Образование комплексов может приводить к некоторому спектральному сдвигу полос люминесценции и возбуждения люминесценции.

Таким образом, на основании представленных результатов можно сделать следующие выводы. Термическое растворение пленок серебра и золота в стекле, которое происходит в результате термической диффузии, сопровождается формированием на поверхности стекла монослоя микро- и нанокристаллов металла. Микрокристаллы серебра и золота формируются при относительно низких температурах ( $325-400^\circ\text{C}$ ) в основном на краях островков пленки, где имеется достаточное количество материала для их роста. Нанокристаллы серебра и золота возникают при более высоких температурах ( $400-450^\circ\text{C}$ ) в результате повторного выхода на поверхность стекла атомов серебра или золота, растворившихся в стекле. Аналогичный процесс — формирование наночастиц серебра на поверхности серебряносодержащего стекла при термообработке в восстановительной атмосфере — описан в работе [22]. Часть серебра и золота, растворившегося в стекле, формирует заряженные молекулярные кластеры, нейтральные молекулярные кластеры, а также, возможно, комплексы со структурными дефектами сетки стекла.

#### 4. Заключение

Нагрев силикатного стекла с пленками серебра или золота на поверхности приводит к частичному растворению этих пленок и сопровождается формированием на поверхности стекла монослоя микро- и нанокристаллов серебра и золота, а также кристаллических дендритов. Данные процессы происходят при температуре,

значительно меньшей температуры плавления металла. Микрокристаллы формируются в основном на краях островков пленки металла, где имеется достаточное количество материала для их роста. Нанокристаллы серебра и золота возникают в результате повторного выхода на поверхность стекла атомов металла, растворившегося в стекле. Серебро и золото, растворившиеся в стекле, находятся в матрице стекла не только в виде атомов и ионов, но и в виде заряженных и нейтральных молекулярных кластеров.

Описанные процессы могут быть использованы для создания чувствительных элементов для химических и биосенсоров на основе усиления рамановского рассеяния, а также диффузно рассеивающих покрытий для оптических приборов.

## Список литературы

- [1] W. Zhou, J.D. Mandia, M. Griffiths, A. Bialaiyeu, Y. Zhang, P.G. Gordon, S.T. Barry, J. Albert. *Opt. Express* **21**, 245 (2013).
- [2] C.K. Tagada, S.R. Dugasani, R. Aiyer, S. Park, A. Kulkarni, S. Sabharwal. *Sens. Act. B: Chem.* **183**, 144 (2013).
- [3] A.V. Nashchekin, V.N. Nevedomskiy, P.A. Obraztsov, O.V. Stepanenko, A.I. Sidorov, O.A. Usov, K.K. Turoverov, S.G. Konnikov. *Proc. SPIE*. **8427**, 842 (2012).
- [4] S. Choi, R.M. Dickson, J. Yu. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 1867 (2012).
- [5] R. Yang, Z. Lu. *Int. J. Opt.* **2012**, 1 (2012).
- [6] P. Hewageegana, M.I. Stockman. *Infrared Phys. Technol.* **50**, 177 (2007).
- [7] C.W. Tseng, Y.L. Chen, Y.T. Tao. *Org. Electron.* **13**, 1436 (2012).
- [8] X.R. Jin, Y. Lu, H. Zheng, Y.P. Lee, J.Y. Rhee, K.W. Kim, W.H. Jang. *Opt. Commun.* **284**, 4766 (2011).
- [9] A. Normatov, P. Ginzburg, N. Berkovitch, G.M. Lerman, A. Yanai, U. Levy, M. Orenstein. *Opt. Express* **18**, 14079 (2010).
- [10] R. Chang, H.P. Chiang, P.T. Leung, D.P. Tsai, W.S. Tse. *Solid State Commun.* **133**, 315 (2005).
- [11] X. Ma, J. Benavides, C.R. Haughn, F. Xu, M.F. Doty, S.G. Cloutier. *Org. Electron.* **14**, 1916 (2013).
- [12] M.R. Singh. *Superlatt. Microstruct.* **43**, 537 (2008).
- [13] N.C. Lindquist, P. Nagpal, K.M. McPeak, D.J. Norris, S.H. Oh. *Rep. Progr. Phys.* **75**, 161 (2012).
- [14] M.A. Garcia. *J. Phys. D* **44**, 1 (2011).
- [15] В.В. Климов. *Наноплазмоника. Физматлит, М.* (2010). 480 с.
- [16] U. Kreibig, M. Vollmer. *Optical properties of metal clusters.* Springer-Verlag, Berlin. (1995). 532 p.
- [17] Л.А. Дыкман, В.А. Богатырев, С.Ю. Щеголев, Н.Г. Хлебцов. *Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение.* Наука, М. (2008). 319 с.
- [18] С.В. Карпов, В.В. Слабко. *Оптические и фотофизические свойства фрактально структурированных золей металлов.* Изд-во СО РАН, Новосибирск (2003). 265 с.
- [19] S. Amoroso, G. Ausanio, R. Bruzzese, M. Vitiello, X. Wang. *Phys. Rev. B* **71**, 033406 (2005).
- [20] S.L. Stoll, E.G. Gillan, A.R. Barron. *Chem. Vap. Deposition* **2**, 182 (1996).
- [21] Y. Kaganovskii, E. Mogilko, A.A. Lipovskii, M. Rosenbluh. *J. Phys.: Conf. Ser.* **61**, 508 (2007).
- [22] П.А. Образцов, А.В. Нашекин, Н.В. Никоноров, А.И. Сидоров, А.В. Панфилова, П.Н. Брунков. *ФТТ* **55**, 6, 1180 (2013).
- [23] Р.А. Ганесев, А.И. Яснрянский, А.Л. Степанов, М.К. Кодиров, Т. Усманов. *Опт. и спектр.* **95**, 6, 1034 (2003).
- [24] A.I. Sidorov, A.V. Nashchekin, V.N. Nevedomskiy, O.A. Usov, O.A. Podsvirov. *Int. J. Nanosci.* **10**, 1265 (2011).
- [25] O.A. Podsvirov, A.I. Ignatiev, A.V. Nashchekin, N.V. Nikonorov, A.I. Sidorov, V.A. Tsekhomsky, O.A. Usov, A.V. Vostokov. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* **268**, 3103 (2010).
- [26] А.И. Игнатъев, А.В. Нашекин, В.М. Неведомский, О.А. Подсвилов, А.И. Сидоров, А.П. Соловьев, О.А. Усов. *ЖТФ* **81**, 5, 75 (2011).
- [27] О.А. Подсвилов, А.И. Сидоров, В.А. Цехомский, А.В. Восток. *ФТТ* **52**, 9, 1776 (2010).
- [28] В.С. Брунов, О.А. Подсвилов, А.И. Сидоров, Д.В. Чураев. *ЖТФ* **84**, 8, 112 (2014).
- [29] В.С. Брунов, О.А. Подсвилов, М.А. Просников, А.И. Сидоров. *ЖТФ* **84**, 12, 126 (2014).
- [30] A. Tervonen, B.R. West, S. Honkanen. *Opt. Eng.* **50**, 071107 (2011).
- [31] А.И. Игнатъев, Е.М. Сгибнев, И.А. Демичев, Н.В. Никоноров, А.И. Сидоров, Т.А. Хрущева, Т.А. Шахвердов. *Опт. и спектр.* **116**, 631 (2014).
- [32] W. Zheng, T. Kurobori. *J. Lumin.* **131**, 36 (2011).
- [33] S. Fedrigo, W. Harbich, J. Buttet. *J. Chem. Phys.* **99**, 5712 (1993).
- [34] C. Felix, C. Sieber, W. Harbich, J. Buttet, I. Rabin, W. Schulze, G. Ertl. *Chem. Phys. Lett.* **313**, 105 (1999).
- [35] W. Harbich, C. Sieber, K.-H. Meiwes-Broer, C. Felix. *Phys. Rev. B* **76**, 104306 (2007).
- [36] J. Zheng, C. Zhang, R.M. Dickson. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 077402 (2004).
- [37] A. Del Vitto, G. Pacchioni, K.H. Lim, N. Rösch, J.-M. Antonietti, M. Michalski, U. Heiz, H. Jones. *J. Phys. Chem. B.* **109**, 19876 (2005).