

Краткие сообщения

08

Влияние электронного облучения на размеры и концентрацию наночастиц серебра на поверхности силикатного стекла

© А.И. Сидоров,^{1,2} М.А. Просников,³ И.К. Боричева⁴

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 107101 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, 197376 Санкт-Петербург, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский политехнический университет, 195251 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: sidorov@oi.ifmo.ru

(Поступило в Редакцию 24 февраля 2015 г. В окончательной редакции 13 апреля 2015 г.)

Экспериментально показано, что облучение электронами с энергией 3–5 keV силикатного стекла с монослоем наночастиц (НЧ) серебра на поверхности приводит к уменьшению концентрации НЧ за счет исчезновения НЧ малого размера и увеличению среднего диаметра оставшихся наночастиц. Показано, что основными процессами, происходящими при облучении монослоя НЧ серебра на поверхности стекла являются вторичная электронная эмиссия, заряд НЧ и приповерхностных слоев стекла с образованием электрических полей высокой напряженности, поверхностная ионизация, приводящая к отрыву от НЧ ионов серебра, а также миграция заряженных НЧ по поверхности стекла.

Введение

Наночастицы (НЧ) благородных металлов (Au, Ag, Pt) и меди, обладающие плазмонными резонансами [1], находят применение при создании химических и биосенсоров на основе усиления люминесценции [2], рамановского рассеяния [3], а также на основе спектрального сдвига плазмонных резонансов при изменении показателя преломления среды [4]. Основным эффектом, который при этом используется, является локальное усиление амплитуды поля электромагнитной волны в условиях плазмонного резонанса. Для синтеза металлических НЧ могут быть использованы химические реакции в жидких и полимерных средах [5–7], электрохимические методы [8], вакуумное напыление или лазерная абляция на подложку [9], ионная имплантация [10,11] и ряд других методов.

Для создания высокой концентрации ионов серебра в приповерхностных слоях стекол применяется метод ионного обмена [12,13]. Как показали наши эксперименты [14,15], при термообработке стекол после ионного обмена в восстановительных условиях часть серебра выходит из ионообменного слоя на поверхность стекла и образует НЧ и более сложные наноструктуры. При этом возникает разброс НЧ по размерам, что влияет на сенсорную чувствительность слоя НЧ. Так, в работе [16] показано, что увеличение размера НЧ приводит к увеличению чувствительности спектрального положения плазмонного резонанса НЧ к показателю преломления

среды. Поэтому актуальной является задача управления размером и концентрацией металлических НЧ при их синтезе или после синтеза. Целями настоящей работы было исследование влияния облучения электронами с энергией $E = 3–5$ keV на концентрацию и размер НЧ серебра на поверхности силикатного стекла.

Методика экспериментов

В экспериментах использовались полированные пластины из натриево-силикатного (soda-lime) стекла. Ввод серебра в стекло проводился методом ионного обмена из расплава смеси AgNO_3 (5 wt.%) + NaNO_3 (95 wt.%) при температуре 350°C в течение 15 min. Термообработка образцов проводилась в воздушной среде при атмосферном давлении с добавлением паров воды [14,15]. В результате такой термообработки на поверхности стекла формируется монослой НЧ серебра. НЧ имеют слабую адгезию к поверхности стекла и легко удаляются механически. Облучение электронами образцов с монослоем НЧ серебра на поверхности проводилось с помощью электронного микроскопа JEED-2 с энергией электронов 3 и 5 keV, плотность электронного тока в пучке составляла 10 и 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ соответственно. Доза электронного облучения была равна 20 mC/cm^2 . Диаметр электронного луча на поверхности образца составлял 1.5 mm. Электронное облучение проводилось при комнатной температуре. При облучении электро-

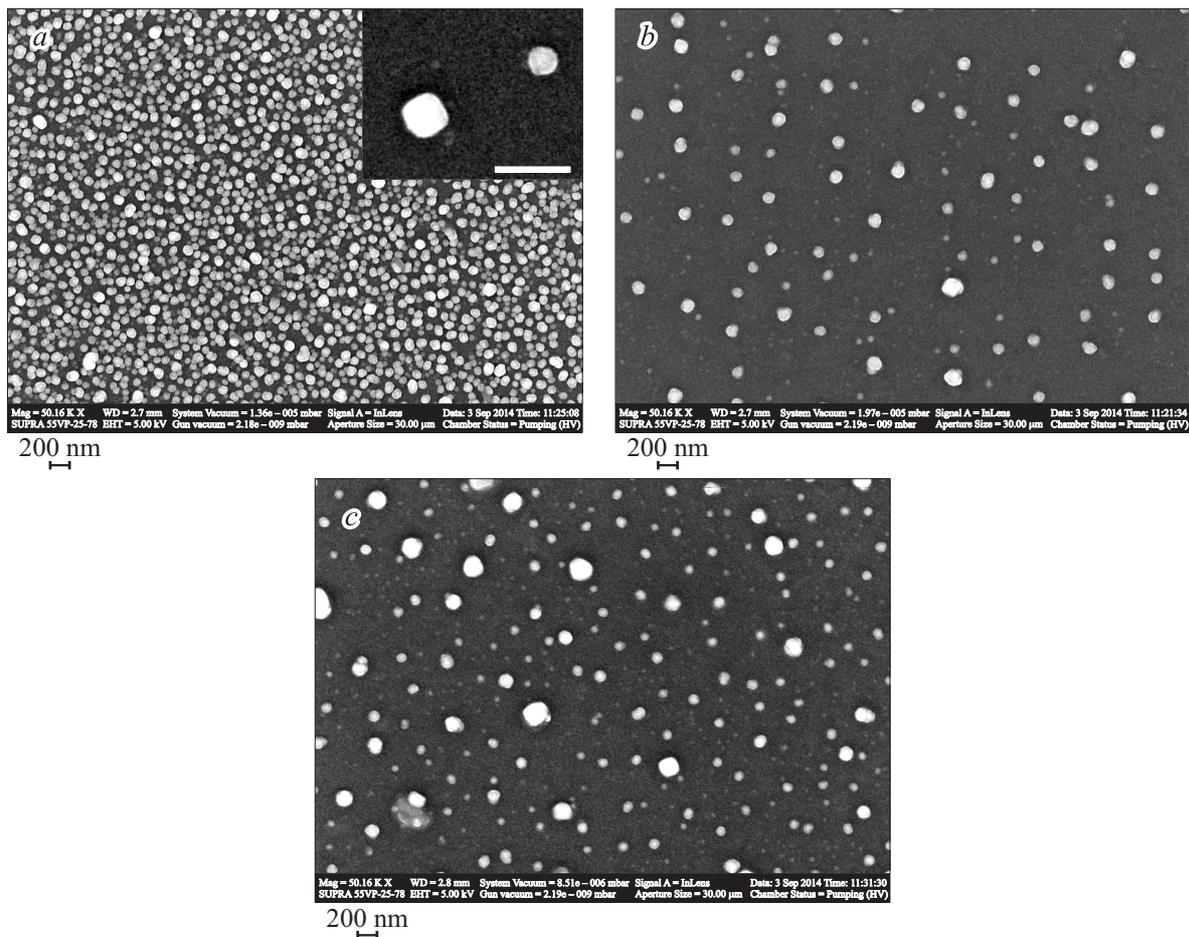


Рис. 1. SEM-изображения НЧ серебра на поверхности стекла: *a* — до электронного облучения. На вставке — НЧ серебра кубической и сферической формы. *b* — после облучения электронами с $E = 3$ keV, *c* — после облучения электронами с $E = 5$ keV. Масштаб 200 nm.

нами края образцов заземлялись, и сток электронов с поверхности осуществлялся за счет туннелирования электронов между НЧ серебра. Для получения изображений НЧ серебра использовался сканирующий электронный микроскоп (SEM) SUPRA-55VP-25-78 (Zeiss). Для статистического анализа изображений использовался программный пакет Gwyddion [17].

Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны SEM-изображения поверхности стекол во вторичных электронах до и после электронного облучения. На рис. 2 показаны нормированные распределения по размерам НЧ серебра на поверхности стекла. До электронного облучения поверхностная концентрация НЧ составляет $20\text{--}30 \mu\text{m}^{-2}$ (рис. 1, *a*). НЧ имеют в основном сферическую форму со средним размером $50\text{--}100$ nm. В то же время среди крупных НЧ размером более 100 nm встречаются наночастицы кубической формы (вставка на рис. 1, *a*). Минимальный размер НЧ составляет 10 nm (рис. 2, *a*). НЧ с размером 80 nm имеют максимальную концентрацию.

Форма распределения НЧ по размерам близка к гауссиану. Облучение электронами с энергией 3 и 5 keV приводит к существенному (в 4–6 раз) уменьшению поверхностной концентрации НЧ (рис. 1, *a, b*). При этом облучение электронами с энергией 3 keV приводит к большему уменьшению поверхностной концентрации, чем облучение электронами с энергией 5 keV. Следует отметить, что увеличения концентрации НЧ на периферии облученной области не наблюдается и, таким образом, наблюдаемые эффекты нельзя полностью свести к миграции НЧ из облученной области. Облучение электронами также приводит к тому, что возрастает количество НЧ размером $50\text{--}100$ nm, и появляются НЧ, имеющие размеры более 200 nm (рис. 1, *b, c* и рис. 2, *b, c*). Форма распределения НЧ по размерам после облучения электронами также изменяется. Так, облучение электронами с энергией 3 keV приводит к появлению „хвоста“, соответствующего увеличению концентрации крупных НЧ, а в случае облучения электронами с энергией 5 keV на распределении появляется „полка“, соответствующая размеру НЧ $30\text{--}80$ nm. Таким образом, облучение электронами стекла с монослоем

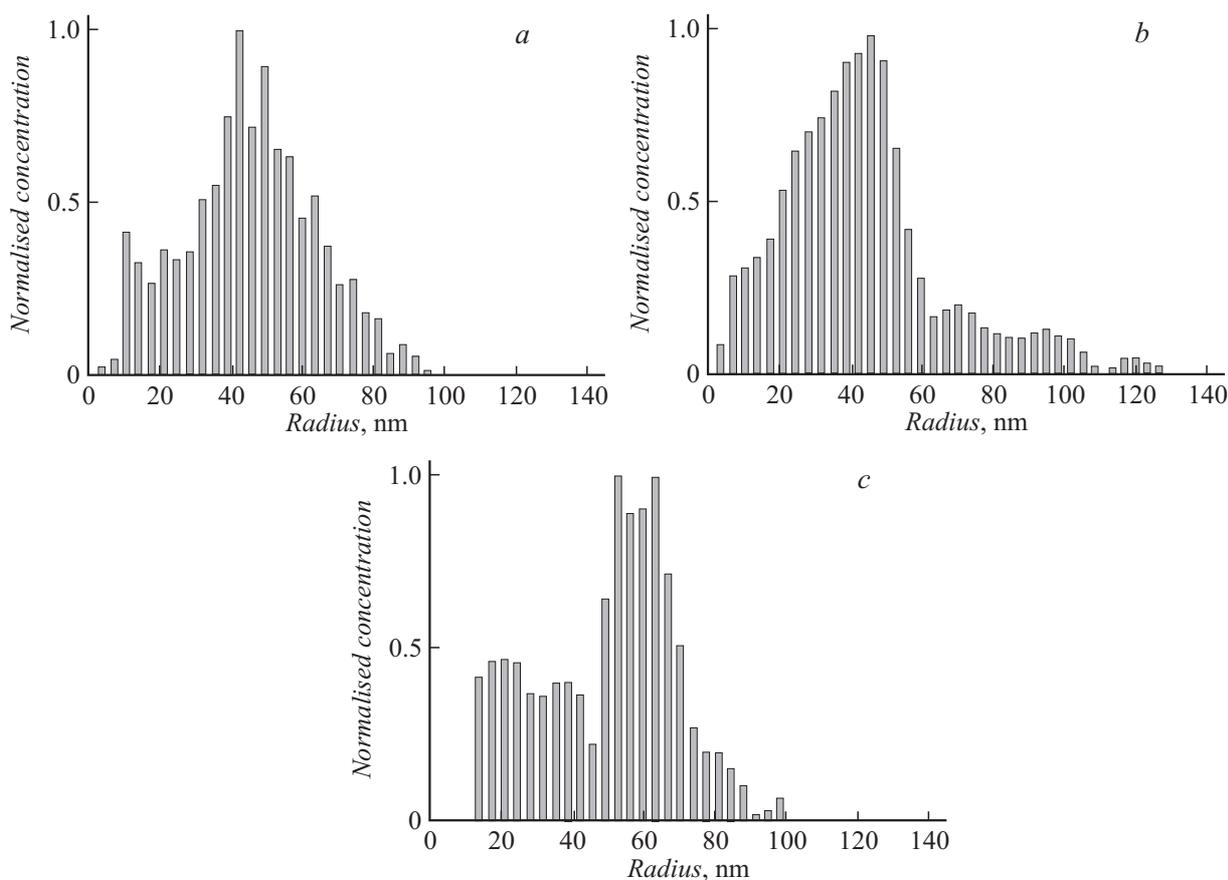


Рис. 2. Нормированные распределения по размерам НЧ серебра на поверхности стекла: *a* — до электронного облучения, *b* — после облучения электронами с $E = 3 \text{ keV}$, *c* — после облучения электронами с $E = 5 \text{ keV}$.

НЧ серебра на поверхности приводит к существенному уменьшению поверхностной концентрации НЧ, увеличению их среднего размера и изменению распределения по размерам.

Рассмотрим некоторые процессы, которые могут приводить к появлению наблюдаемых эффектов. Оценка показывает, что при плотности электронного тока $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ на НЧ диаметром 20 nm падает в среднем 10 электронов в секунду, а на НЧ диаметром 100 nm — в среднем 215 электронов в секунду. На рис. 3, *a* показаны расчетные распределения энергетических потерь по глубине для электронов с энергией 5 keV в слое серебра и в слое силикатного стекла. Расчет проводился методом Монте-Карло. Из рисунка видно, что для серебра максимум энергетических потерь электронов лежит на глубине 50 nm , а для стекла на глубине 250 nm . При этом электроны могут проникать в стекло на глубину до 500 nm .

Таким образом, воздействие электронов различно на НЧ малого размера (диаметром менее 50 nm) и большого размера (диаметром $50\text{--}200 \text{ nm}$). Так, электроны проникают сквозь НЧ малого размера и тормозятся в стекле. В случае НЧ большого размера происходит торможение электронов внутри НЧ, что приводит к появлению у НЧ отрицательного заряда. Причем, так

как поток электронов на крупные НЧ больше, они могут приобретать больший отрицательный заряд. Электроны, попадающие на участки подложки без НЧ, тормозятся в приповерхностном слое стекла, формируя под поверхностью стекла область отрицательного объемного заряда. Потеря электронами энергии сопровождается нагревом НЧ и приповерхностного слоя стекла. Расчет показывает, что для условий облучения, использованных в эксперименте, температура НЧ и приповерхностного слоя стекла не превышает $100\text{--}120^\circ\text{C}$. Поэтому влиянием тепловых процессов можно пренебречь.

При облучении образцов электронами происходит вторичная эмиссия электронов, в состав которой входит эмиссия упруго и неупруго отраженных электронов, а также истинная вторичная электронная эмиссия. Коэффициент эмиссии для упруго и неупруго отраженных электронов не превышает единицы. Так, для серебра коэффициент эмиссии неупруго отраженных электронов равен 0.4 для энергии первичных электронов 5 keV [18]. Эмиссия упруго и неупруго отраженных электронов не приводит к изменению заряда наночастиц. Поэтому влиянием данных процессов на рассматриваемые эффекты можно пренебречь. Зависимости коэффициентов истинной вторичной электронной эмиссии от энергии первичных электронов для серебра и кварца показаны на

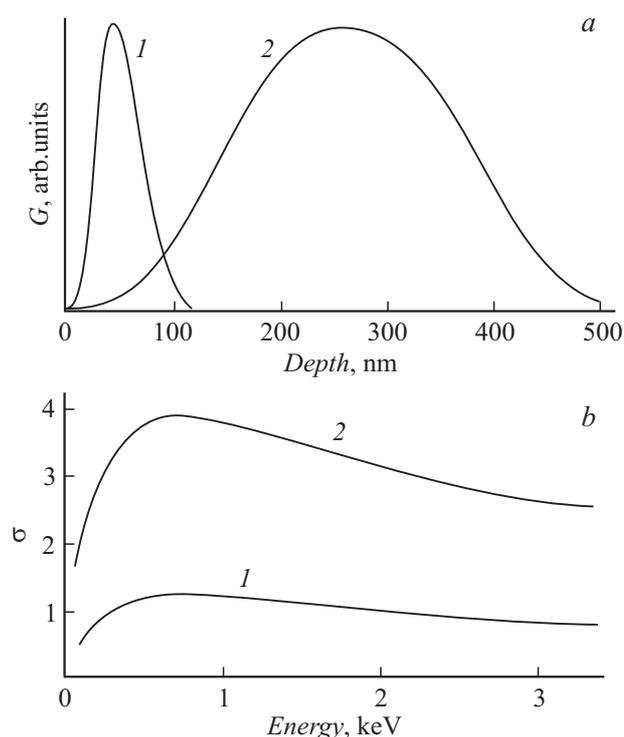


Рис. 3. *a* — нормированные распределения энергетических потерь электронов по глубине в серебре (1) и в силикатном стекле (2) для $E = 5 \text{ keV}$, *b* — зависимость коэффициента вторичной электронной эмиссии от энергии первичных электронов для серебра (1) и кварца (2) [18].

рис. 3, *b* [18]. Из рисунка видно, что для серебра коэффициент вторичной электронной эмиссии незначительно превышает единицу в широком диапазоне энергий первичных электронов, а для SiO_2 при $E = 0.7 \text{ keV}$ достигает 4. Максимальная глубина выхода истинных вторичных электронов для металлов составляет 10–15 атомных слоев, а для диэлектриков — несколько сотен атомных слоев [18]. Вторичная электронная эмиссия с наночастиц и стекла приводит к появлению положительного заряда у НЧ и на поверхности стекла. В то же время конкурирующий процесс — захват медленных вторичных электронов из стекла может приводить к уменьшению заряда НЧ.

Таким образом, при облучении электронами стекла с НЧ серебра НЧ могут приобретать как положительный, так и отрицательный заряд. При этом НЧ малого размера с большей вероятностью приобретают положительный заряд. На поверхности стекла формируется слой положительного заряда, а в глубине стекла — слой отрицательного заряда. Расчет показывает, что напряженность электрического поля вблизи поверхности НЧ диаметром 20 nm при потере или приобретении ею одного электрона превышает 10^5 V/cm . При такой напряженности поля в зависимости от знака заряда могут происходить миграция НЧ по поверхности стекла, эмиссия малых заряженных НЧ в вакуум, а также автоэлектронная эмиссия и автоионная эмиссия [18]. Автоионная эмиссия

в зависимости от заряда может сопровождаться отрывом как положительных, так и отрицательных ионов [19]. Данный процесс может приводить к уменьшению НЧ малого размера и их исчезновению. При этом свободные положительные ионы серебра могут захватываться отрицательно заряженными НЧ, что будет приводить к увеличению размера этих НЧ. Аналогичный эффект наблюдался в стеклах, содержащих в объеме НЧ серебра или меди, в присутствии электрического поля [20–23]. Приложение электрического поля приводит к отрыву положительных ионов металла от поверхности НЧ и миграции ионов в стекле в область отрицательного заряда. Данный процесс сопровождается растворением НЧ металла и образованием новых НЧ в области отрицательного заряда.

Присутствие на поверхности стекла НЧ с зарядом разного знака может приводить к полевой миграции НЧ по поверхности стекла и к их слиянию, с образованием более крупных НЧ. Наконец, при появлении у НЧ заряда может происходить распад наночастиц, процесс аналогичный „кулоновскому взрыву“, который наблюдается у молекулярных кластеров [24]. На начальной стадии электронного облучения, когда поверхностная концентрация НЧ высока, туннелирование электронов между НЧ приводит к относительному выравниванию их зарядов. При уменьшении концентрации НЧ и увеличении расстояния между ними вероятность туннелирования уменьшается. Это приводит к увеличению локальной напряженности поля в монослое НЧ и к увеличению эффективности протекания процессов, описанных выше.

Очевидно, что указанные процессы более эффективно протекают с НЧ малого размера, так как такие НЧ имеют меньшую массу, а напряженность электрического поля вблизи их поверхности выше. Поэтому в результате облучения электронами поверхностная концентрация НЧ малого размера уменьшается, а количество НЧ большого размера возрастает. Так как увеличение энергии электронов с 3 до 5 keV приводит к уменьшению коэффициента вторичной электронной эмиссии (рис. 3, *b*), то эффективность перераспределения размеров НЧ и изменения их концентрации больше при меньшей энергии первичных электронов.

Заключение

Показано, что облучение силикатного стекла с монослоем НЧ серебра на поверхности электронами с первичной энергией 3–5 keV приводит к уменьшению концентрации НЧ за счет исчезновения НЧ малого размера и увеличению среднего диаметра оставшихся НЧ. Основными процессами, происходящими при облучении монослоя НЧ серебра на поверхности стекла, являются вторичная электронная эмиссия, приводящая к появлению заряда у НЧ и поверхности стекла с образованием электрических полей высокой напряженности, поверхностная ионизация, приводящая к отрыву от НЧ

ионов серебра, миграции заряженных НЧ по поверхности стекла, а также к увеличению вероятностей слияния НЧ с зарядом разного знака и эмиссии положительно заряженных НЧ малого размера с поверхности стекла.

Авторы выражают благодарность О.А. Подсвинову и Е.Д. Карпенко за помощь в проведении экспериментов. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 14-23-00136).

Список литературы

- [1] *Климов В.В.* Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009. 480 с.
- [2] *Eichelbaum M., Rademann K.* // *Adv. Funct. Mater.* 2009. Vol. 19. P. 1.
- [3] *Chen Y., Jaakola J.J., Saynatjoki A., Tervonen A., Honkanen S.* // *J. Raman Spectrosc.* 2011. Vol. 42. P. 936.
- [4] *Silver nanoparticles* / Ed. by D.P. Perez. Vukovar: In-Tech, Croatia. 2010. 334 p.
- [5] *Дыкман Л.А., Богатырев В.А., Щеголев С.Ю., Хлебцов Н.Г.* Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение. М.: Наука, 2008. 319 с.
- [6] *Карпов С.В., Слабко В.В.* Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов. Новосибирск.: Изд-во СО РАН, 2003. 265 с.
- [7] *Shang L., Dong S., Nienhaus G.U.* // *Nano Today.* 2011. Vol. 6. P. 401.
- [8] *Gonzalez B.S., Rodriguez M.J., Blanco C., Rivas J., Lopez-Quintela M.A., Martinho J.M.G.* // *Nano Lett.* 2010. Vol. 10. P. 4217.
- [9] *Болтаев А.П., Пенин Н.А., Погосов А.О., Пудонин Ф.А.* // *ЖЭТФ.* 2003. Т. 123. С. 1067.
- [10] *Ганеев Р.А., Ряснянский А.И., Степанов А.Л., Кодиров М.К., Усманов Т.* // *Опт. и спектр.* 2003. Т. 95. С. 1034.
- [11] *Степанов А.Л.* // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2003. Vol. 4. P. 45.
- [12] *Никоноров Н.В., Петровский Г.Т.* // *Физ. и хим. стекла.* 1999. Vol. 25. № 1. С. 21.
- [13] *Tervonen A., West B.R., Honkanen S.* // *Opt. Eng.* 2011. Vol. 50. P. 071 107.
- [14] *Егоров В.И., Нащекин А.В., Образцов П.А., Сидоров А.И., Брунков П.Н.* // *Опт. журн.* 2013. Т. 80. № 3. С. 61.
- [15] *Образцов П.А., Нащекин А.В., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Панфилова А.В., Брунков П.Н.* // *ФТТ.* 2013. Т. 55. С. 1180.
- [16] *Sekhon J.S., Verma S.S.* // *Plasmonics.* 2011. Vol. 6. P. 311.
- [17] *Casnati E., Tartari A., Baraldi C.* // *J. Phys. B: Atomic and Molec. Phys.* 1982. Vol. 15. P. 155.
- [18] *Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В.* Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966. 564 с.
- [19] *Смирнов Б.М.* // *Теплофизика высоких температур.* 1965. Т. 3. С. 775.
- [20] *DeParis O., Kazansky P.G., Abdolvand A.* // *Appl. Phys. Lett.* 2004. Vol. 85. P. 872.
- [21] *Podlipensky A., Abdolvand A., Seifert G.* // *J. Phys. Chem. B.* 2004. Vol. 108. P. 17699.
- [22] *Литовский А.А., Мелехин В.Г., Петриков В.Д.* // *Письма в ЖТФ.* 2006. Т. 32. Вып. 6. С. 89.
- [23] *Sidorov A.I., Nashchekin A.V., Nevedomskiy V.N., Usov O.A., Podsvirov O.A.* // *Int. J. Nanosci.* 2011. Vol. 10. P. 1265.
- [24] *Poole C.P., Owens F.J.* Introduction to nanotechnology. N.Y.: John Wiley & Sons, Inc. 2003. 320 p.