

06:09

Оптическая спектроскопия массивов биметаллических наночастиц Ag-Au, полученных методом вакуум-термического испарения

© Д.Г. Громов¹, И.В. Мельников^{1,2}, А.И. Савицкий^{1,*},
А.Ю. Трифонов³, Е.Н. Редичев¹, В.А. Астапенко²

¹ Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, Зеленоград

² Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный

³ НИИ физических проблем им. Ф.В. Лукина, Москва, Зеленоград

* E-mail: andr.savitskiy@gmail.com

Поступило в Редакцию 16 августа 2016 г.

Исследована возможность создания неупорядоченных массивов биметаллических наночастиц Ag-Au, а также продемонстрирована возможность манипуляции их оптическими свойствами на основе простых технологических процессов — термического распыления с последующим низкотемпературным отжигом.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.05.44355.16460

В последнее время особый интерес для исследований представляют методы формирования сплавных и составных металлических наночастиц (НЧ), чьи оптические, каталитические и иные свойства существенно отличаются от проявляемых чистыми металлами (Cu, Ag, Au) [1–4] и при этом представляют значительный интерес для использования в различных приборах. В первую очередь эти массивы позволяют

избежать таких недостатков чистых металлических НЧ, затрудняющих их использование, как химическая активность медных НЧ, окисление и сульфидизация серебряных и слабый локализованный поверхностный плазмонный резонанс (ЛППР) золотых НЧ [3]. Поскольку система Ag-Au представляет собой ряд непрерывных твердых растворов, появляется возможность плавного управления положением ЛППР в диапазоне длин волн, соответствующих чистому Ag и чистому Au, путем изменения процентного соотношения компонентов [3].

Получение таких биметаллических частиц может быть осуществлено разными способами, в частности лазерной абляцией сплавных мишеней в жидкости [3] или химическими методами [4]. Недавно нами было показано, что массивы НЧ благородных металлов с заданным средним размером можно воспроизводимо получать методом вакуум-термического испарения малых порций вещества [5–7]. В настоящей работе мы попытались развить данную методику для формирования наночастиц сплава Ag-Au и исследовать этот процесс.

Для исследований методом вакуум-термического испарения и конденсации, описанным в [6], было изготовлено три серии образцов, каждый из которых представлял собой массив НЧ: а) Ag, б) Au, в) Ag-Au. Для формирования массивов серебряных НЧ испарялась навеска серебра массой 0.9 mg, для формирования массива золотых НЧ — навеска золота массой 1.5 mg. Для формирования массива Ag-Au НЧ были поочередно испарены серебряная и золотая навески с аналогичными массами. Далее все образцы были подвергнуты отжигу в вакууме при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-5}$ Torr и температуре 300°C в течение 60 min. Таким образом, в каждой серии образцов были исходный образец после нанесения вещества и образец, подвергшийся отжигу.

Образцы с массивами частиц для спектрофотометрического исследования формировались на подложке из стекла для фотопластинок типа ВР-Л, имеющей толщину $1200 \mu\text{m}$ и шероховатость поверхности $\sim 3 \text{ nm}$. В исследуемом диапазоне пропускание использованного нами стекла составляло примерно 90%. При подготовке подложки были отмыты стандартным образом в растворе Каро $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ (1:1), после чего промывались в деионизованной воде и сушились в парах изопропилового спирта. Измерения спектров пропускания таких образцов проводились с помощью спектрометра СФ-2000 в диапазоне длин волн 350–900 nm. Для представления результатов спектр пропускания стекла вычитался из измеренного спектра.

В свою очередь, образцы для просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) изготавливались в несколько стадий. На начальном этапе на монокристаллическую соль KCl методом магнетронного распыления был нанесен слой аморфного углерода толщиной 20 nm. Затем происходило формирование массивов НЧ указанных выше серий. На последней стадии подготовки образцы погружались в деионизованную воду для растворения KCl, после чего тонкая пленка аморфного углерода с массивом НЧ металла всплывала на поверхность и вылавливалась на стандартную медную сетку для ПЭМ. Полученные образцы исследовались с использованием ПЭМ FEI Tecnai G²20S-Twin, оснащенного приставкой для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа EDAX. Анализ полученных изображений позволил построить гистограммы распределения количества частиц в зависимости от размера. Это позволяет выявить средний размер частиц полученных массивов, а также определить количество таких частиц на единице площади.

Рис. 1 демонстрирует ПЭМ-микрофотографии полученных массивов НЧ, а также соответствующие спектры пропускания. Структура исходных конденсатов серебра (рис. 1, *a*) и золота оказалась идентичной. Как можно видеть, исходный конденсат представляет собой массив небольших отдельно стоящих частиц довольно сложной формы, которая не является сферической. При этом исходный конденсат, полученный в результате последовательного испарения серебряной и золотой навесок (рис. 1, *b*), имеет вид изолированных островов очень сложной изрезанной формы. Необходимо подчеркнуть, что данные острова действительно изолированы, так как электрическая проводимость этой структуры вдоль поверхности отсутствует.

Спектры пропускания (рис. 1, *c*) демонстрируют наличие ЛППР: для чистого Ag соответствующая длина волны ~ 440 nm, для чистого Au ~ 580 nm и для Ag-Au ~ 550 nm соответственно. Чрезвычайно важным является факт наличия только одного минимума ЛППР у образца Ag-Au, положение которого находится в промежутке между минимумами ЛППР для чистых Ag и Au. Это означает, что данная структура (рис. 1, *b*), представляет собой сплав Ag и Au, в противном случае следовало бы ожидать наличия двух минимумов [3]. Учитывая, что на данном этапе образец не подвергался дополнительной термообработке, можно утверждать, что сплавление происходит в момент конденсации атомов второго металла. Теоретически испаренные в

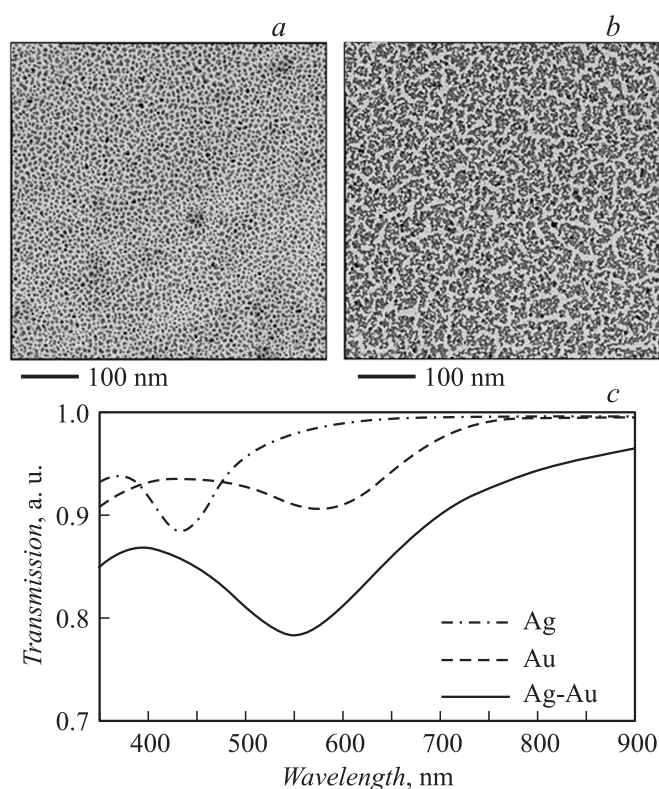


Рис. 1. ПЭМ-изображения массивов Ag (*a*), Ag-Au (*b*) и спектры пропускания исходных конденсатов.

вакуум из точечного источника атомы сохраняют высокую температуру, поскольку траектории их движения расходятся, а концентрация атомов в вакууме мала. Это делает обмен энергией между ними маловероятным. В случае испарения золота следует ожидать, что тогда температура испаренных атомов соответствует температуре испарения золота и составляет, например, ~ 1500 К. По этой причине при конденсации фактически имеем дело с воздействием горячего пара на поверхность осаждения. Таким образом, чем больше навеска, тем интенсивнее

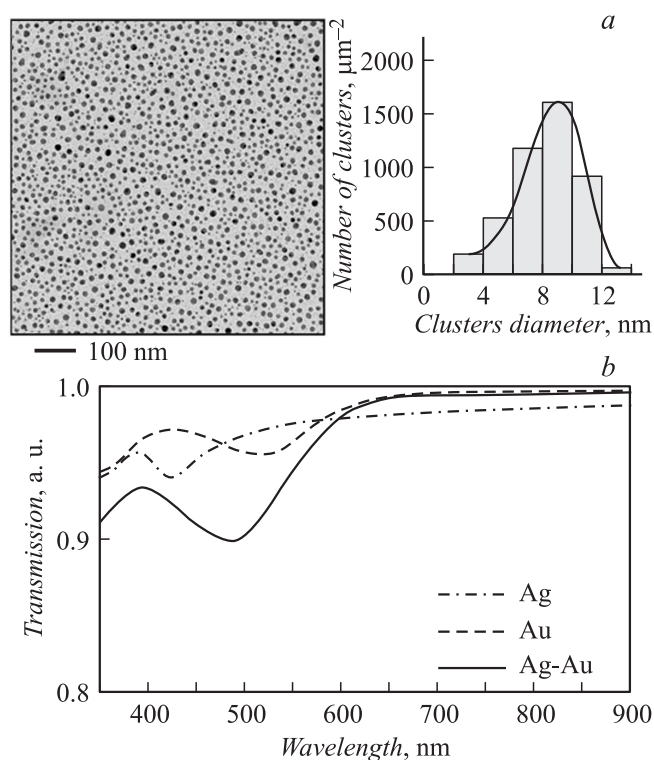


Рис. 2. ПЭМ-изображение отожженного массива Ag-Au наночастиц с гистограммой распределения частиц по размерам (a) и спектры пропускания отожженных образцов (b).

воздействие пара на поверхность. В нашем случае навески Au в 1.5 mg оказалось достаточно для осуществления процесса сплавления.

На рис. 2 представлена ПЭМ-микрофотография массива наночастиц Ag-Au с соответствующей ей гистограммой распределения частиц по поверхности после отжига в вакууме при температуре 300°C в течение 60 min (рис. 2, a). В этом случае термическое воздействие приводит к трансформации массива частиц произвольной формы в массив НЧ с формой, близкой к сферической. Поэтому возможно говорить о диамет-

ре этих наночастиц и соответствующем распределении их в массиве по этому параметру. Следует отметить, что массивы частиц чистых серебра и золота имели аналогичный вид. Рис. 2, *b* демонстрирует спектры пропускания всех этих образцов. Трансформация массивов в результате отжига приводит к смещению длины волны ЛППР всех трех образцов в коротковолновую область спектра и небольшому увеличению интегрального пропускания, а именно: длина волны ЛППР для массива серебряных кластеров (с преобладающим размером частиц ~ 8 nm) равна ~ 420 nm, для золотых кластеров (с преобладающим размером ~ 7 nm) ~ 520 nm, а для массива частиц Ag-Au (с преобладающим размером ~ 10 nm) ~ 490 nm соответственно. Интересно то, что, хотя средний размер сплавных частиц несколько больше, положение минимума ЛППР по-прежнему находится в промежутке между минимумами для чистых Ag и Au. Такое смещение положений минимумов для отожженных образцов, очевидно, связано с изменением формы наночастиц, в частности, с приобретением наночастицами сферической формы [8], а также уменьшением их геометрического поперечного сечения, что, в свою очередь, приводит к сужению резонансов. Рост поглощения на коротковолновом крыле для всех образцов можно интерпретировать как результат внутризонного поглощения [9].

Сравнение с результатами других авторов приводит к довольно существенным расхождениям в длинах волн ЛППР, а именно: в приближении квазисвободных электронов длина волны поверхностного плазмона сферической частицы в $\sim \sqrt{3}$ раза больше длины волны объемного плазмона [9]. Однако в неотожженных образцах составные элементы исследуемых объектов как по своей форме, так и по размерам не являются даже приблизительно сферическими, также отличается и расстояние между этими элементами. Поскольку в результате отжига форма отдельной НЧ приближается к сферической с характерным радиусом < 5 nm, то можно было бы ожидать роста затухания плазменных колебаний вследствие поверхностного рассеяния электронов проводимости. В то же время расчеты в рамках модели Друде–Ми показывают, что при уменьшении радиуса сферической НЧ ниже 5 nm длина волны поверхностного плазмона уже определяется размером элементарной ячейки Вигнера–Зейтца, т. е. не зависит ни от ее радиуса, ни от концентрации свободных электронов [9]. Поэтому такое смещение плазмонного резонанса не противоречит опубликованным ранее данным в силу ограниченности теории Друде в таких системах.

Итак, нами успешно продемонстрировано создание неупорядоченных массивов биметаллических наночастиц и возможность манипуляции их оптическими свойствами на основе чрезвычайно простых технологических процессов — термического распыления с последующим низкотемпературным отжигом. Получающиеся наночастицы, характерный размер которых достаточно точно контролируется используемым технологическим процессом, являются сплавом и обладают способностью плавной перестройки локализованного плазмонного резонанса в видимой части спектра. Полученные результаты совместимы с современными интегральными технологиями и могут использоваться при разработке и производстве приборов оптоэлектроники и плазмоники. Представленные результаты также представляют интерес как отправная точка для модификации модели Друде–Ми, соответствующей рассеянию и поглощению света металлическими наночастицами с характерным размером несколько нанометров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части государственного задания № 11.2460.2014/К.

Список литературы

- [1] *Bansal A., Sekhon J.S., Verma S.S.* // *Plasmonics*. 2013. V. 9. P. 143.
- [2] *Verbruggen S.W., Keulemans M.* et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117. P. 19142.
- [3] *Podagatlapalli G.K., Hamad S., Rao S.V.* // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. P. 16972.
- [4] *Liu Y., Zhou J., Wang B.* et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 6819.
- [5] *Gromov D.G., Pavlova L.M., Savitsky A.I.* et al. // *Appl. Phys. A*. 2014. V. 118. P. 3806.
- [6] *Громов Д.Г., Павлова Л.М., Трифонов А.Ю.* и др. // *ФТТ*. 2015. Т. 57. С. 13.
- [7] *Шулятьев А.С., Мачнев А.А., Громов Д.Г.* и др. // *Письма в ЖТФ*. 2015. Т. 41. В. 9. С. 31.
- [8] *Noguez C.* // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. P. 3806.
- [9] *Астапенко В.А.* Взаимодействие излучения с атомами и наночастицами. М.: Интеллект, 2010. 496 с.