

08

Модификация поверхности пленки иодида серебра при электронном облучении

© Е.С. Бочкарева,¹ А.И. Сидоров,^{1,¶} А.В. Нащекин²

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

¶ e-mail: sidorov@oi.ifmo.ru

(Поступило в Редакцию 19 октября 2017 г.)

Экспериментально показано, что облучение электронами поликристаллических пленок AgI приводит к формированию на их поверхности монослоя наночастиц серебра. Увеличение продолжительности облучения приводит к увеличению размера наночастиц, при этом их концентрация сначала увеличивается, а затем уменьшается. Рассмотрены механизмы образования наночастиц и динамики их роста. Показано, что основную роль в наблюдаемых эффектах играет процесс перекристаллизации Оствальда, а также процессы полевой миграции и изменение заряда наночастиц при облучении электронами относительно низкой энергии.

DOI: 10.21883/JTF.2018.07.46179.2522

Введение

Развитие физики, химии и технологий требует создания новых перспективных функциональных материалов. Иодид серебра (AgI) известен как суперионный проводник, и его свойства исследуются на протяжении десятилетий. Нанокomпозиты, содержащие AgI, находят применение в фотографии, оптоэлектронике, фотонике, сенсорике и в фотокаталитических реакциях. Интересными свойствами обладают гибридные наноструктуры, состоящие из наночастиц (НЧ) AgI и НЧ Ag. Экситонная полоса поглощения AgI ($\lambda = 420\text{--}430\text{ nm}$) практически точно совпадает со спектральным положением плазмонной полосы поглощения НЧ Ag ($\lambda = 390\text{--}420\text{ nm}$). Как показано в [1], это может приводить к возникновению резонанса Фано в таких гибридных наноструктурах. Наночастицы Ag благодаря плазмонному резонансу усиливают фотокаталитические свойства AgI [2–6].

Как правило, гибридные наноструктуры AgI–Ag синтезируют путем частичного фотолиза пленок или НЧ AgI УФ-излучением. Однако для ряда практических применений требуется создание наноструктур в нано- и микромасштабных областях. Например, в нано- и микрофлюидных устройствах [7,8] необходимо проводить анализ микрообъемов вещества, проводить химические или фотокаталитические реакции в микро- и нанореакторах. В таких случаях наиболее удобным инструментом для модификации свойств пленок AgI является сфокусированный электронный луч. Электронный луч может быть сфокусирован в пятно диаметром менее 10 nm. Локальное облучение электронами стекол, содержащих ионы металла, позволяет создавать НЧ металлов, таких как Ag, Cu, Na и др. как в приповерхностных слоях стекол, так и на их поверхности [9–12]. Поэтому в настоящей работе была поставлена задача исследования

процессов, происходящих на поверхности поликристаллических пленок AgI при их локальном облучении электронами.

Методика экспериментов

В экспериментах использовались поликристаллические пленки AgI со средней толщиной 200 nm на полированных подложках из силикатного стекла. Для изготовления пленок AgI на подложки методом вакуумного напыления наносился слой Ag толщиной 100 nm, после чего образцы обрабатывались в парах иода при комнатной температуре в течение 2 h.

Для облучения электронами и получения изображений поверхности пленок использовался сканирующий электронный микроскоп (SEM) JSM-7001F (JEOL). Диаметр пятна в фокусе электронного луча был приблизительно равен 15 nm. Использовались электроны с энергией 5 keV, электронный ток в пучке был равен 15 pA. Продолжительность облучения в каждом цикле составляла 20 s. Доза облучения при этом была равна 8 mC/cm². После каждого цикла облучения регистрировалось SEM-изображение. Общая продолжительность облучения составляла 140 s. Облучение проводилось путем сканирования электронным лучом. Облученный участок имел размеры $2.2 \times 1.65\ \mu\text{m}$. Спектры оптической плотности измерялись с помощью волоконного спектрометра EPP2000-UVN-SR (StellarNet) при комнатной температуре.

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны спектры оптической плотности пленки AgI до и после электронного облучения. Из

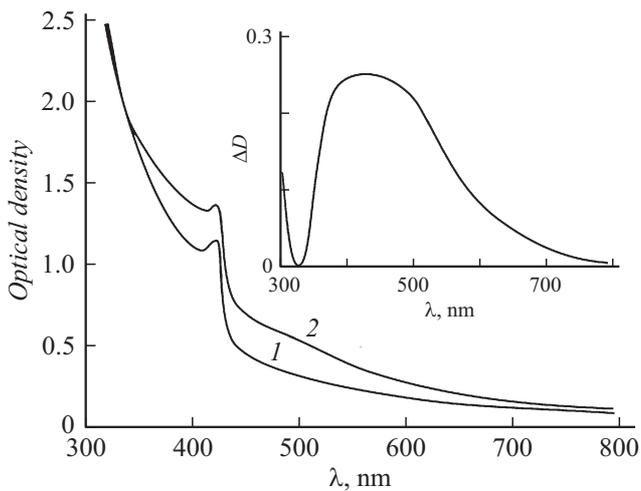


Рис. 1. Спектры оптической плотности пленки AgI до (1) и после (2) электронного облучения. На вставке — разностный спектр оптической плотности: $\Delta D = D_2 - D_1$.

рисунка видно, что на обеих кривых присутствует полоса поглощения на $\lambda = 420$ nm, типичная для экситонного поглощения кристаллического AgI. Электронное облуче-

ние приводит к увеличению поглощения в спектральном интервале 350–650 nm. Разностный спектр оптической плотности (вставка на рис. 1) показывает появление в данном спектральном интервале новой полосы поглощения, характерной для плазмонного резонанса НЧ Ag [13]. Полоса поглощения имеет большую спектральную ширину, она асимметрична. Ширина и форма плазмонной полосы поглощения указывает на то, что она является суперпозицией плазмонных полос поглощения НЧ Ag, имеющих большой разброс по форме и размерам [13].

SEM-изображения пленки AgI до и после облучения электронами показаны на рис. 2. Из рисунка видно, что пленка состоит из кристаллитов, размер которых варьирует от 100 nm до 3 μ m. Пленка покрывает подложку неравномерно — имеются области, где кристаллиты отсутствуют (черные области на вставке в рис. 2, a). Кристаллиты имеют дефекты, возможно, в виде дислокаций (темные полосы на рис. 2). Облучение электронами приводит к появлению на поверхности кристаллитов монослоя НЧ Ag уже после 20 s облучения. Однако НЧ Ag формируются на поверхности кристаллитов неравномерно, но в первую очередь на границах кристаллитов и в области дефектов. Увеличение продолжительности

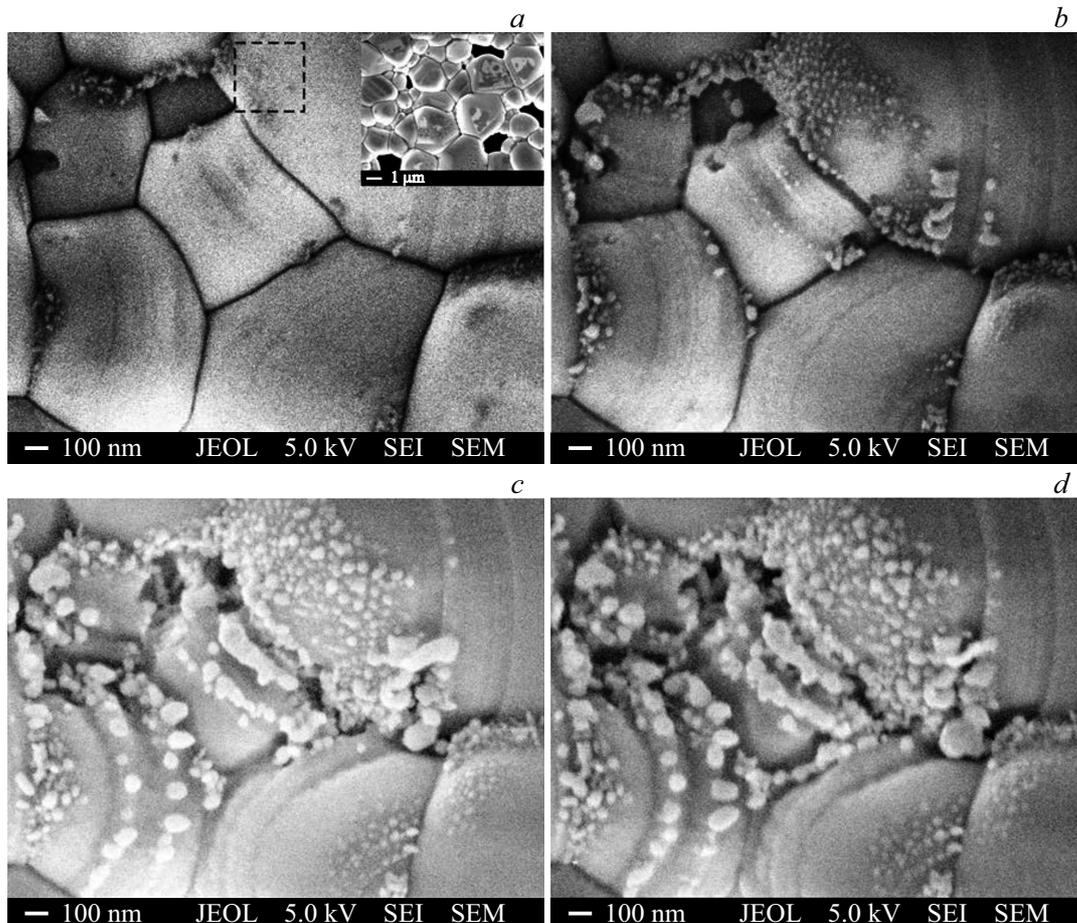


Рис. 2. SEM-изображения пленки AgI до и после облучения электронами. Продолжительность облучения: *a* — 20, *b* — 60, *c* — 120, *d* — 140 s. Масштаб 100 nm. На вставке (*a*) — SEM-изображение пленки до облучения электронами. Масштаб 1 μ m. Квадрат в (*a*), изображенный штриховой линией — область анализа концентрации и размеров НЧ Ag.

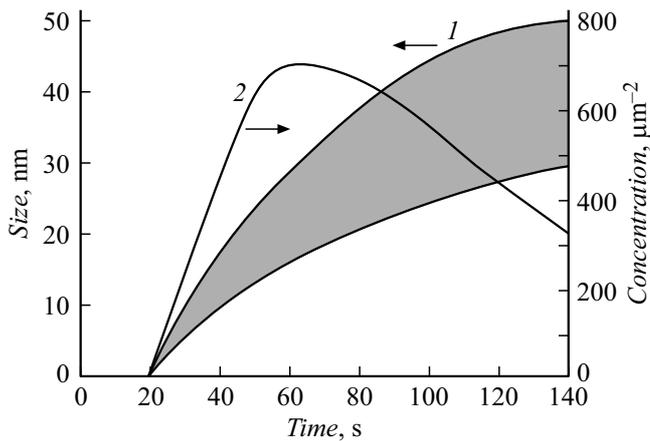


Рис. 3. Динамика роста НЧ Ag при электронном облучении пленки AgI: 1 — зависимость размера НЧ от продолжительности облучения, 2 — зависимость концентрации НЧ от продолжительности облучения.

облучения приводит к увеличению размеров НЧ Ag и на начальном этапе облучения к увеличению их концентрации. Причем на границах кристаллитов и в области дефектов увеличение размеров НЧ происходит значительно быстрее, чем в других областях кристаллитов. НЧ Ag имеют неправильную форму, а их максимальный размер достигает 100 nm.

Выход серебра из пленки AgI на ее поверхность может быть объяснен следующими процессами. Расчет показывает, что электроны с энергией 5 keV теряют свою энергию в слое AgI толщиной менее 100 nm. При этом в приповерхностном слое AgI формируется область отрицательного заряда, поле которого вытягивает положительные ионы серебра из объема пленки. Термализованные электроны в данной области восстанавливают ионы серебра до нейтрального состояния, после чего атомы серебра получают возможность выйти на поверхность пленки и сформировать НЧ. Наличие дефектов облегчает перемещение ионов и атомов серебра по кристаллиту, поэтому НЧ Ag формируются в первую очередь в областях с высокой концентрацией дефектов.

Так как НЧ распределены по кристаллитам неравномерно, то для дальнейшего анализа динамики их роста была выбрана область кристаллита размером 300×300 nm, отмеченная на рис. 2, а штриховой линией. Из рис. 2, а видно, что концентрация дефектов в данной области незначительна. На рис. 3 показана динамика роста НЧ Ag при электронном облучении пленки AgI. Серая область на рисунке обозначает разброс НЧ по размерам. Из рисунка видно, что при увеличении продолжительности электронного облучения размер НЧ Ag увеличивается (кривая 1 на рис. 3). Максимальный размер НЧ после 140 s облучения составляет 50 nm. На начальном этапе облучения концентрация НЧ увеличивается (кривая 2 на рис. 3), однако при продолжи-

тельности облучения более 60 s начинается уменьшение концентрации НЧ.

Наблюдаемые эффекты могут быть объяснены с позиций теории перекристаллизации Оствальда (Ostwald's ripening) [14]. Согласно данной теории, с энергетической точки зрения более выгодным оказывается рост более крупных частиц. При этом мелкие частицы отдают свой материал более крупным, сливаются с ними и постепенно исчезают. В результате происходит увеличение размеров частиц и уменьшение их концентрации. В случае облучения НЧ Ag электронами относительно низких энергий появляется дополнительный механизм, вносящий вклад в динамику роста НЧ. Данные механизмы подробно рассмотрены в работе [15], в которой аналогичные эффекты наблюдались при облучении электронами НЧ Ag на поверхности стекла. Как показано в [15], более крупные НЧ Ag с большей вероятностью захватывают электроны с энергией 5 keV, приобретая при этом отрицательный заряд. Эффекты, связанные с вторичной электронной эмиссией, приводят к тому, что НЧ малого размера с большей вероятностью приобретают положительный заряд. Электрическое поле высокой напряженности, возникающее при этом, приводит к полевой ионизации ионов серебра с таких НЧ, которые могут быть захвачены отрицательно заряженными крупными НЧ. Кроме того, возникновение локальных электрических полей разного знака может приводить к полевой миграции положительно заряженных малых НЧ и к их слиянию с отрицательно заряженными крупными НЧ.

Заключение

Облучение электронами поликристаллических пленок AgI сопровождается формированием на их поверхности НЧ Ag. Увеличение продолжительности облучения приводит к увеличению размера НЧ, но их концентрация при этом сначала увеличивается, а затем уменьшается. При максимальной продолжительности облучения (140 s) размер НЧ варьирует от 30 до 50 nm. Концентрация НЧ достигает максимума при продолжительности облучения 60 s и составляет $700 \mu\text{m}^{-2}$. Основную роль в наблюдаемых эффектах играет процесс перекристаллизации Оствальда, а также процессы полевой миграции и изменение заряда наночастиц при облучении электронами относительно низкой энергии.

Настоящая работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект 16.1651.2017/4.6). Электронно-микроскопические исследования выполнены на оборудовании Федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ при ФТИ им. А.Ф. Иоффе, поддержанного Минобрнауки России (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0018).

Список литературы

- [1] Андреева О.В., Сидоров А.И., Стаселько Д.И., Хрущева Т.А. // ФТТ. 2012. Т. 54. С. 1215–1219. [Andreeva O.V., Sidorov A.I., Stasel'ko D.I., Khrushcheva T.A. // Phys. Sol. State. 2012. Vol. 54. P. 1293–1297.]
- [2] Awazu K., Fujimaki M., Rockstuhl C., Tominaga J., Murakami H., Ohki Y., Yoshida N., Watanabe T. // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. P. 1676–1680.
- [3] Bi Y.P., Ye J.H. // Chem. Commun. 2009. N 43. P. 6551–6553.
- [4] Cao J., Luo B., Lin H., Chen S. // J. Mol. Catal. A. Chem. 2011. Vol. 344. P. 138–144.
- [5] Yi Z.G., Ye J.H., Kikugawa N., Kako T., Ouyang S.X., Stuart-Williams H., Yang H., Cao J.Y., Luo W.J., Li Z.S., Liu Y., Withers R.L. // Nature Mater. 2010. Vol. 9. P. 559–564.
- [6] Jiang J., Zhang L.Z. // Chem.-A. Europ. J. 2011. Vol. 17. P. 3710–3717.
- [7] Zhang D., Men L., Chen Q. // Sensors. 2011. Vol. 11. P. 5360–5382. DOI: 10.3390/s110505360
- [8] Hamish C., Hunt J., James S. // Microfluid. Nanofluid. 2008. Vol. 4. P. 53–79. DOI: 10.1007/s10404-007-0223-y
- [9] Игнатьев А.И., Нащекин А.В., Неведомский В.М., Подсви́ров О.А., Сидоров А.И., Соловьёв А.П., Усов О.А. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 5. С. 75–80. [Ignatiev A.I., Naschekin A.V., Nevedomsky D.M., Podsvirov O.A., Sidorov A.I., Soloviev A.P., Usov O.A. // Techn. Phys. Vol. 56. P. 662–667.]
- [10] Подсви́ров О.А., Сидоров А.И., Цехомский В.А., Востоков А.В. // ФТТ. 2010. Т. 52. С. 1776–1779. [Podsvirov O.A., Sidorov A.I., Tsikhomsky V.A., Vostokov A.V. // Phys. Sol. Stat. 2010. Vol. 52. P. 1906–1909.]
- [11] Брунов В.С., Подсви́ров О.А., Сидоров А.И., Чураев Д.В. // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 8. С. 112–117. [Brunov V.S., Podsvirov O.A., Sidorov A.I., Churaev D.V. // Techn. Phys. Vol. 59. P. 1215–1219.]
- [12] Bochkareva E.S., Nikonorov N.V., Podsvirov O.A., Prosnikov M.A., Sidorov A.I. // Plasmonics. 2016. Vol. 11. N 1. P. 241–246.]
- [13] Климов В.В. Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009. 480 с. [Klimov V.V. Nanoplasmonics. Pan Stanford, Singapore, 2014.]
- [14] Ostwald W. // Zeitschrift für Physika Lische Chemie. 1897. Vol. 22. P. 289–330.
- [15] Сидоров А.И., Просников М.А., Боричева И.К. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 12. С. 138–142. [Sidorov A.I., Prosnikov M.A., Boricheva B.K. // Techn. Phys. 2015. Vol. 60. P. 1872–1876.]