

02

## Термическая стабильность поверхностного плазмонного резонансного поглощения в нанокompозитных пленках $a\text{-C:H}\langle\text{Ag}+\text{TiO}_2\rangle$

© О.Ю. Приходько, С.Л. Михайлова<sup>¶</sup>, Е.С. Мухаметкаримов, К. Даутхан, С.Я. Максимова, Г.А. Исмаилова, К.А. Тауасаров, Л.В. Михайлов

Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, ННЛОТ, 050040 Алматы, Казахстан

<sup>¶</sup> e-mail: Svetlana.Mikhailova@kaznu.kz

Поступила в редакцию 13.08.2018 г.

Исследована термостабильность поверхностного плазмонного резонанса в нанокompозитных пленках  $a\text{-C:H}\langle\text{Ag}\rangle$  и  $a\text{-C:H}\langle\text{Ag}+\text{TiO}_2\rangle$ . Пленки осаждали методом ионно-плазменного магнетронного распыления комбинированной графито-металлической мишени в атмосфере смеси аргона и метана. Структура и оптические свойства нанокompозитных пленок изучались с помощью просвечивающей электронной микроскопии и оптической спектроскопии соответственно. Было обнаружено, что поверхностный плазмонный резонанс в пленках  $a\text{-C:H}\langle\text{Ag}+\text{TiO}_2\rangle$  сохраняется до температуры отжига  $450^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона, тогда как в пленках  $a\text{-C:H}\langle\text{Ag}\rangle$  поверхностный плазмонный резонанс исчезает при температуре отжига  $350^\circ\text{C}$ . Было показано, что отжиг при  $350^\circ\text{C}$  приводит к значительному увеличению диаметра наночастиц серебра в структуре пленок  $a\text{-C:H}\langle\text{Ag}\rangle$ . В пленках  $a\text{-C:H}\langle\text{Ag}+\text{TiO}_2\rangle$  наряду с появлением наночастиц серебра с большим диаметром присутствуют наночастицы серебра с малым диаметром, которые сохраняются после отжига при этой температуре. Более высокая термическая стабильность поверхностного плазмонного резонанса в пленках  $a\text{-C:H}\langle\text{Ag}+\text{TiO}_2\rangle$  объясняется наличием наночастиц  $\text{TiO}_2$  в структуре пленок, которые ингибируют коалесценцию наночастиц серебра при высоких температурах.

DOI: 10.21883/OS.2018.12.46935.238-18

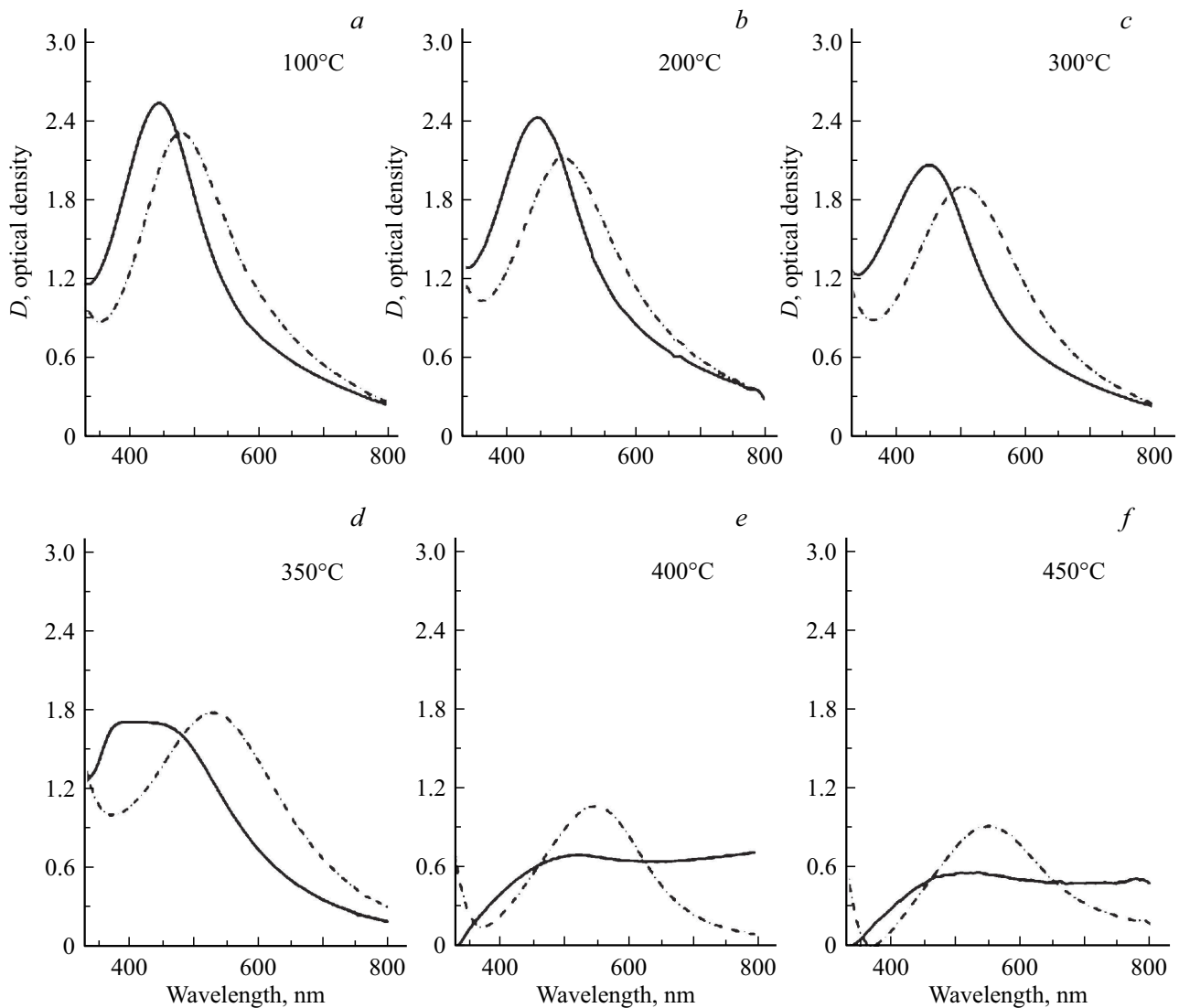
Пленочные нанокompозиты, состоящие из диэлектрической матрицы с внедренными наночастицами серебра, вызывают особый интерес, связанный с наличием у таких структур поверхностного плазмонного резонанса (ППР) в видимой области спектра [1,2]. Оптические свойства таких пленок перспективны для применения в оптических переключателях [3], ограничителях [4] и поглотителях [5,6] для телекоммуникационных систем.

В качестве диэлектрической матрицы для наночастиц серебра используют  $\text{TiO}_2$  [7–10],  $\text{SiO}_2$  [11],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [12,13],  $\text{ZrO}_2$  [14–17], DLC (алмазоподобный углерод) [18] и  $a\text{-C:H}$  [2]. Эти матрицы различаются оптической шириной запрещенной зоны, диэлектрической проницаемостью и механическими свойствами. Положение максимума и полуширина пика ППР зависят от среднего диаметра наночастиц, их объемной доли в матрице и диэлектрической проницаемости матрицы [19]. Для практического использования пленочных нанокompозитов с наночастицами серебра важным фактором является термическая стабильность ППР [20–23]. Так, например, в работе [18] показано, что отжиг пленок  $\text{Ag:DLC}$  при температуре  $400^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению полуширины пика резонансного поглощения, голубому сдвигу ППР и появлению квадрупольного ППР. Наблюдаемые изменения связывают с коагуляцией наночастиц серебра и графитизацией матрицы DLC. После отжига композитов  $\text{Ag:TiO}_2$  при  $450^\circ\text{C}$  ППР почти полностью исчезает [23].

Ранее [24] мы обнаружили, что пленки  $a\text{-C:H}$ , одновременно модифицированные  $\text{Ag}$  и  $\text{Ti}$  методом ионно-плазменного магнетронного распыления, имеют гетерофазную структуру, состоящую из матрицы  $a\text{-C:H}$ , изолированных наночастиц неокисленного серебра и аморфного диоксида титана со средним диаметром 2–3 nm. Кроме того, в нанокompозитных пленках  $a\text{-C:H}\langle\text{Ag}+\text{TiO}_2\rangle$  наблюдались наночастицы серебра диаметром 30–60 nm. Нанокompозитные пленки  $a\text{-C:H}\langle\text{Ag}+\text{TiO}_2\rangle$ , так же как и  $a\text{-C:H}\langle\text{Ag}\rangle$ , обладали ярко выраженным ППР в видимой области спектра [24,25]. В настоящей работе представлены результаты сравнительного изучения термической стабильности ППР в нанокompозитных пленках  $a\text{-C:H}\langle\text{Ag}\rangle$  и  $a\text{-C:H}\langle\text{Ag}+\text{TiO}_2\rangle$ .

### Методика эксперимента

Пленочные нанокompозиты  $a\text{-C:H}\langle\text{Ag}\rangle$  и  $a\text{-C:H}\langle\text{Ag}+\text{TiO}_2\rangle$  получали методом ионно-плазменного магнетронного распыления комбинированной мишени из пиролитического графита, серебра и титана в атмосфере смеси газов аргона и метана. Пленки нанокompозитов осаждали на кремниевые (100) и кварцевые (KU-1) подложки со скоростью 2.7–3.3 nm/min. Температура осаждения составляла  $100^\circ\text{C}$  при плотности мощности разряда  $0.6\text{ W/cm}^2$ . Толщина пленок варьировалась от 80 до 100 nm и определялась сканированием скола структуры  $c\text{-Si/нанокompозит}$  на сканирующем электронном



**Рис. 1.** Типичные спектры оптической плотности нанокompозитных пленок  $a\text{-C:H(Ag 14.9 at.\%)}$  (сплошные кривые) и  $a\text{-C:H(Ag 14.9 at.\%+TiO}_2\text{ 2.2 at.\%)}$  (штриховая линия), отожженных при температурах от 100 до 450°C.

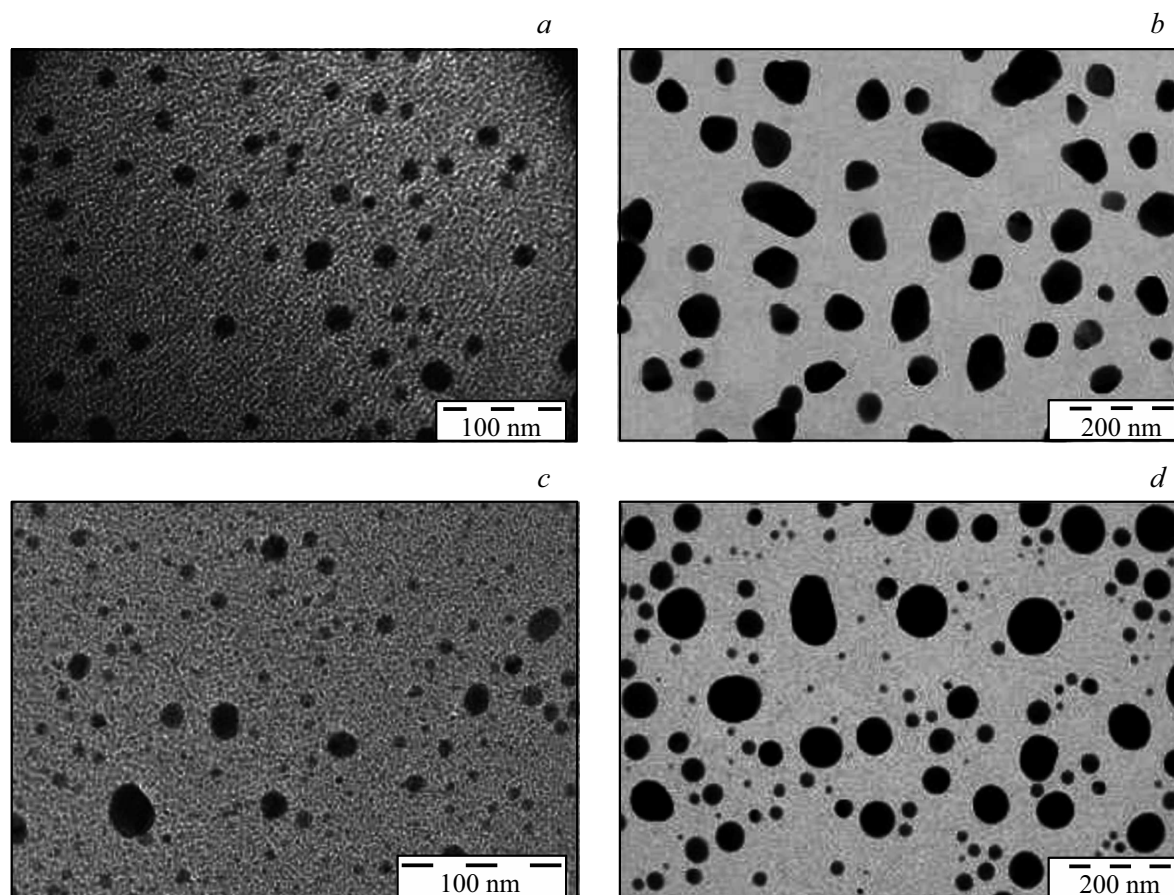
микроскопе (SEM) Quanta 3D 200i с ускоряющим напряжением 30 kV. Максимальная концентрация серебра в нанокompозитных пленках достигала 19 at.%, а концентрация титана — 5 at.%. Химический состав нанокompозитных пленок определялся с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на установке KRATOS AXIS 165 XPS с монохроматическим рентгеновским источником  $\text{Al}_{K\alpha}$  с энергией 1486.7 eV. Спектры РФЭС регистрировались в диапазоне энергий от 0 до 1100 eV с шагом 0.5 eV и погрешностью в пределах  $\pm 0.3$  eV.

Структура нанокompозитных пленок изучалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа TEM JEM 2100 JEOL с ускоряющим напряжением 100 kV в режиме светлого поля, обработка TEM-изображений проводилась с использованием программы ImageJ.

Отжиг нанокompозитов  $a\text{-C:H(Ag)}$  и  $a\text{-C:H(Ag+TiO}_2\text{)}$  проводился в течение 1 h в атмосфере аргона в интервале температур от 100°C до 450°C с шагом 50°C. Охлаждение нанокompозитов после отжига проводилось в атмосфере аргона в течение 10 h. Спектры поглощения пленок до и после отжига регистрировались при комнатной температуре на установке Lambda 35 (Perkin-Elmer) в диапазоне от 300 до 1100 nm с шагом 1 nm.

## Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны типичные спектры оптической плотности нанокompозитов  $a\text{-C:H(Ag)}$  и  $a\text{-C:H(Ag+TiO}_2\text{)}$  с разными концентрациями диоксида серебра и диоксида титана, отожженных при температурах от 100 до 450°C. Нанокompозитные пленки  $a\text{-C:H(Ag)}$  и  $a\text{-C:H(Ag+TiO}_2\text{)}$ , отожженные при 100°C в аргона (так



**Рис. 2.** ТЕМ-изображения нанокомпозитов  $a\text{-C:H(Ag 14.9 at.\%)}$  (*a, b*),  $a\text{-C:H(Ag 14.9 at.\%+TiO}_2\text{ 2.2 at.\%)}$  (*c, d*) до (*a, c*) и после отжига при  $350^\circ\text{C}$  (*b, d*).

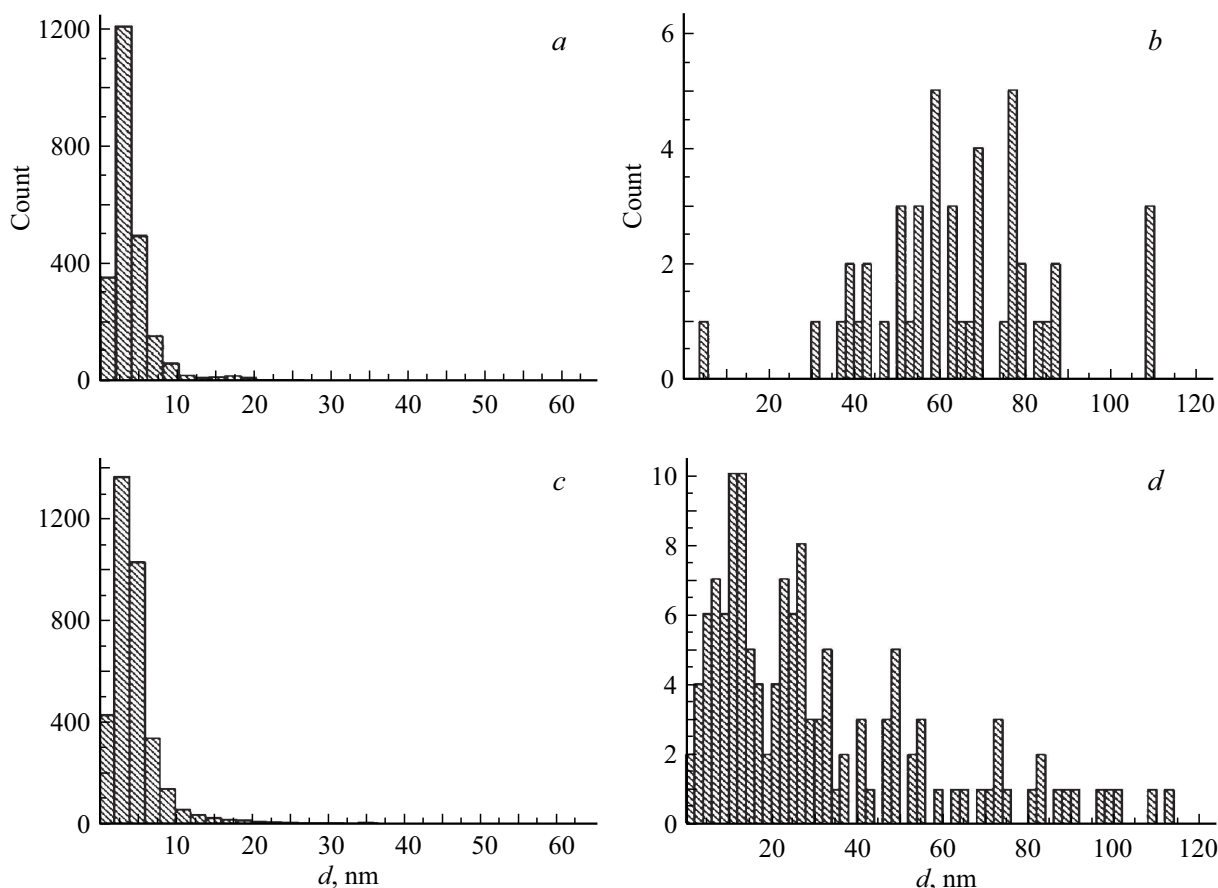
же, как и свежеприготовленные пленки), имеют ярко выраженный плазмонный резонанс в видимой области спектра. Максимумы ППР этих нанокомпозитных пленок расположены на 443 и 478 nm соответственно. Интенсивность резонансного поглощения в нанокомпозитных пленках  $a\text{-C:H(Ag+TiO}_2\text{)}$  примерно на 10% ниже, чем в  $a\text{-C:H(Ag)}$ .

Отжиг при температурах от 100 до  $300^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению интенсивности пиков резонансного поглощения в нанокомпозитных пленках на 19% и сдвигу их максимумов в длинноволновую область спектра. Последнее, по-видимому, связано с изменением диэлектрической проницаемости матрицы нанокомпозитов  $a\text{-C:H(Ag)}$  и  $a\text{-C:H(Ag+TiO}_2\text{)}$  в результате графитизации. Увеличение температуры отжига от 300 до  $450^\circ\text{C}$  для нанокомпозитных пленок  $a\text{-C:H(Ag)}$  приводит к существенным изменениям их спектров ППР. А именно отжиг при  $350^\circ\text{C}$  приводит к заметной трансформации пика ППР в широкое „плато“. Дальнейшее повышение температуры отжига до  $400^\circ\text{C}$  и выше приводит к исчезновению ППР. Этот эффект, по-видимому, связан с коагуляцией наночастиц серебра малого размера, которыми обусловлен ППР, в более крупные наночастицы.

В нанокомпозитных пленках  $a\text{-C:H(Ag+TiO}_2\text{)}$  в отличие от пленок  $a\text{-C:H(Ag)}$  ППР сохраняется после отжига в интервале температур  $350\text{--}450^\circ\text{C}$ . Однако в этом случае наблюдаются уменьшение интенсивности ППР и заметный сдвиг пика в длинноволновую область спектра.

Проведено исследование влияния отжига на структуру нанокомпозитных пленок  $a\text{-C:H(Ag)}$  и  $a\text{-C:H(Ag+TiO}_2\text{)}$ . На рис. 2 и 3 приведены ТЕМ-изображения и соответствующие гистограммы диаметров наночастиц до и после отжига при  $350^\circ\text{C}$ . Можно видеть, что отжиг приводит к появлению крупных наночастиц в структуре нанокомпозитов. Очевидно, что эти большие наночастицы являются результатом слияния более мелких наночастиц серебра при отжиге.

Существенно, что наночастицы с диаметром менее 30 nm в отожженных нанокомпозитах  $a\text{-C:H(Ag)}$  почти отсутствуют (рис. 2, *b* и 3, *b*). С другой стороны, в нанокомпозитах  $a\text{-C:H(Ag+TiO}_2\text{)}$  (рис. 2, *d* и 3, *d*) после отжига наблюдаются наночастицы малого размера, которые являются наночастицами как серебра, так и диоксида титана [24,25]. Можно предположить, что после отжига нанокомпозитов  $a\text{-C:H(Ag+TiO}_2\text{)}$  при  $350^\circ\text{C}$  ППР



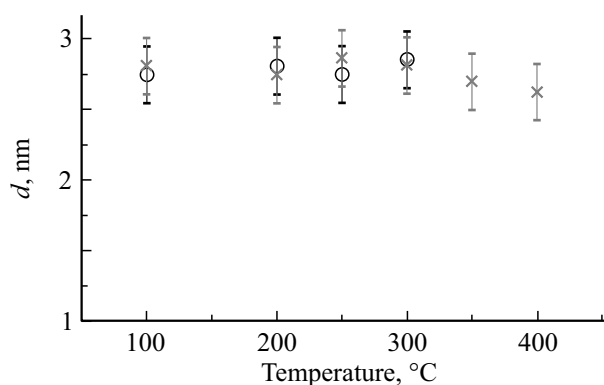
**Рис. 3.** Распределение диаметров наночастиц для нанокомпозитов  $a\text{-C:H}\langle\text{Ag } 14.9 \text{ at.}\% \rangle$  ( $a, b$ ),  $a\text{-C:H}\langle\text{Ag } 14.9 \text{ at.}\% + \text{TiO}_2 2.2 \text{ at.}\% \rangle$  ( $c, d$ ) до ( $a, c$ ) и после ( $b, d$ ) отжига при  $350^\circ\text{C}$ , полученные из ТЕМ-изображений.

происходит из-за присутствия мелких наночастиц Ag. Отметим, что диаметр наночастиц  $\text{TiO}_2$  при выбранных температурах отжига не изменился.

Для оценки среднего диаметра  $d$  наночастиц Ag, на которых происходит ППР в исследуемых нанокompозитных пленках, используем теорию рассеяния Ми для гетерогенных сред, состоящих из диэлектрической матрицы с включениями изолированных металлических наночастиц [26]. Теория справедлива для наночастиц с размерами менее  $\lambda/20$  (где  $\lambda$  — длина волны падающего света). Средний диаметр  $d$  наночастицы может быть оценен по полуширине пика резонансного оптического поглощения  $\Delta\lambda$  и характеристической длине волны плазмонного резонанса  $\lambda_p$  [26]:

$$d = \frac{v_f \lambda_p^2}{\pi c \Delta\lambda}, \quad (1)$$

где  $v_f$  — скорость электронов на уровне Ферми в металле (для серебра  $v_f = 1.39 \cdot 10^8 \text{ cm/s}$ ),  $c$  — скорость света. Вычисленный  $d$  для наночастиц Ag в свежеприготовленных нанокompозитах  $a\text{-C:H}\langle\text{Ag}\rangle$  и  $a\text{-C:H}\langle\text{Ag} + \text{TiO}_2\rangle$  составляет  $\sim 2.7 \text{ nm}$ , после отжига нанокompозитов он остается практически таким же (рис. 4).



**Рис. 4.** Средний диаметр наночастиц серебра в нанокompозитах  $a\text{-C:H}\langle\text{Ag } 14.9 \text{ at.}\% \rangle$  (кружки),  $a\text{-C:H}\langle\text{Ag } 14.9 \text{ at.}\% + \text{TiO}_2 2.2 \text{ at.}\% \rangle$  (крестики) при разных температурах отжига, вычисленный по теории Ми.

Анализ результатов, представленных на рис. 1, показывает, что ППР в нанокompозитных пленках  $a\text{-C:H}\langle\text{Ag} + \text{TiO}_2\rangle$  является более термически стабильным по сравнению с ППР в пленках  $a\text{-C:H}\langle\text{Ag}\rangle$ . Можно предположить, что коагуляция наночастиц серебра ингибируется из-за присутствия диэлектрических наночастиц

из диоксида титана в нанокompозитах  $a\text{-C:H(Ag+TiO}_2\text{)}$ . Аналогичный вывод был сделан в [27], где коалесценция наночастиц серебра при высоких температурах значительно замедлилась в присутствии диэлектрических наночастиц  $\text{SiO}_2$ .

Таким образом, ППР в нанокompозитах  $a\text{-C:H(Ag+TiO}_2\text{)}$  в отличие от нанокompозитов  $a\text{-C:H(Ag)}$  сохраняется при существенно более высоких температурах.

## Заключение

В нанокompозитных пленках  $a\text{-C:H(Ag)}$ , полученных ионно-плазменным магнетронным распылением, проявляется ярко выраженный ППР в спектрах оптической плотности, который сохраняется до температуры отжига  $350^\circ\text{C}$ . В нанокompозитах  $a\text{-C:H(Ag+TiO}_2\text{)}$ , полученных тем же методом, ППР сохраняется до гораздо более высоких температур отжига, т.е. до  $450^\circ\text{C}$ . Таким образом, ППР в нанокompозитных пленках  $a\text{-C:H(Ag+TiO}_2\text{)}$  является более термически стабильным.

Термостабильность поверхностного плазмонного резонанса в нанокompозитах  $a\text{-C:H(Ag+TiO}_2\text{)}$  при температурах выше  $350^\circ\text{C}$ , по-видимому, обусловлена присутствием наночастиц  $\text{TiO}_2$ , которые ингибируют коалесценцию наночастиц серебра.

Авторы выражают благодарность В.Н. Мочалину (Миссурийский университет науки и технологий, Ролла, Миссури, США) за плодотворную дискуссию при обсуждении результатов эксперимента.

Исследования проведены в рамках гранта № AP05132897 Комитета науки МОН РК.

## Список литературы

- [1] Yeshchenko O.A., Dmitruk I.M., Alexeenko A.A., Kotko A.V., Verdal J., Pinchuk A.O. // Plasmonics. 2012. V. 7. P. 685.
- [2] Sarsembinov Sh., Prikhodko O., Ryaguzov A., Maksimova S.Ya., Daineko Ye.A., Mahmoud F.A. // Phys. Status Solidi C. 2010. V. 7. P. 805.
- [3] Muradov A.D., Mukashev K.M., Yar-Mukhamedova G.Sh., Korobova N.E. // Technical Physics. 2017. V. 62. P. 1692.
- [4] Pena-Rodríguez O., Pal U. // Nanoscale Res. Lett. 2011. V. 6. P. 279.
- [5] Lee K., El-Sayed M.A. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 19220.
- [6] Hedayati M.K., Faupel F., Elbahri M. // Materials. 2014. V. 7. P. 1221.
- [7] Okumu J., Kohl D., Sprafke A., Von Plessen G., Wuttig M. // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 063529.
- [8] Kumar M., Parashar K.K., Tandi S.K., Kumar T., Agarwal D.C., Pathak A. // J. Spectrosc. 2013. V. 2013. P. 491716.
- [9] Ohko Y., Tatsuma T., Fujii T., Naoi K., Niwa C., Kubota Y., Fujishima A. // Nat. Mater. 2003. V. 2. P. 29.
- [10] Armelao L., Barreca D., Bottaro G., Gasparotto A., Maccato C., Tondello E., Lebedev O.I., Turner S., VanTendeloo G., Sada C., Stangar U.L. // Chem. Phys. Chem. 2009. V. 10. P. 3249.
- [11] Khan S.A., Avasthi D.K., Agarwal D.C., Singh U.B., Kabiraj D. // Nanotechnology. 2011. V. 22. P. 235305.
- [12] Garcia-Serrano J., Pal U. // Int. J. Hydrogen Energy. 2003. V. 28. P. 637.
- [13] Serna R.J., Ballesteros J.M., Solisa J., Afonso C.N., Osborn D.H., Haglund R.F., Petford-Long A.K. // Thin Sol. Films. 1998. V. 318. P. 96.
- [14] Kumar M., Reddy G.B. // Phys. Stat. Sol. B. 2009. V. 246. P. 2232.
- [15] Kumar M., Reddy G.B. // Physica E. 2010. V. 43. P. 470.
- [16] Kumar M., Kulriya P.K., Pivin J.C., Avasthi D.K. // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 044311.
- [17] Manish K., Suchand Sandeep C.S., Kumar G., Mishra Y.K., Philip R., Reddy G.B. // Plasmonics. 2014. V. 9. P. 129.
- [18] Meškiniš Š., Čiegis A., Vasiliauskas A. // Nanoscale Res. Lett. 2016. V. 11. P. 146.
- [19] Kreibitz U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. Springer, 1995. 535 p.
- [20] Stalmashonak A., Seifert G., Abdolvand A. Ultra-Short Pulsed Laser Engineered Metal-Glass Nanocomposites. Springer Briefs in Physics, 2013. 70 p.
- [21] Yeshchenko O.A., Bondarchuk I.S., Gurin V.S., Dmitruk I.M., Kotko A.V. // Surf. Sci. 2013. V. 608. P. 275.
- [22] Maier S.A. Plasmonics: fundamentals and applications. Springer US, 2007. 224 p.
- [23] Kumar M., Kumar T., Avasthi D.K. // Script. Mater. 2015. V. 105. P. 46.
- [24] Prikhodko O.Yu., Mikhailova S.L., Mukhametkarimov Ye.S., Maksimova S.Ya., Manabaev N.K., Dauthan K. // Proc. SPIE. 2016. V. 9929. P. 99291G-1.
- [25] Приходько О.Ю., Михайлова С.Л., Мухаметкаримов Е.С., Даутхан К., Максимова С. Я. // Опт. спектр. 2017. Т. 123. С. 353; [Prikhodko O., Mikhailova S., Mukhametkarimov Ye., Dauthan K., Maksimova S. // Opt. Spectrosc. 2017. V. 123. P. 383.]
- [26] Manikandan D., Mohan S., Nair K.G. // Mater. Res. Bull. 2003. V. 38. P. 1545.
- [27] Kim Y.H., Kim C.W., Cha H.G., Lee D.K., Jo B.K., Ahn G.W., Hong E.S., Kim J.C., Kang Y.S. // J. Phys. Chem. 2009. V. 113. P. 5105.