

06.1;06.5

## Морфология и оптические свойства композитного материала на основе наночастиц золота и нестехиометрического оксида кремния

© А.О. Замчий<sup>1,2</sup>, С.В. Старинский<sup>1,2</sup>, Е.А. Баранов<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: zamchiy@gmail.com

Поступило в Редакцию 8 мая 2020 г.

В окончательной редакции 19 мая 2020 г.

Принято к публикации 19 мая 2020 г.

Впервые проведено исследование морфологии, структурных и оптических свойств композитного материала на основе наночастиц золота и тонкой пленки аморфного нестехиометрического оксида кремния ( $a\text{-SiO}_x$ ,  $x = 1.8$ ). На основе полученных результатов экспериментально показано, что слой  $a\text{-SiO}_{1.8}$  конформно покрывает наночастицы сферической формы. Аналитическая модель на базе теории Ми хорошо описывает полученные из эксперимента оптические свойства наночастиц золота и композитного материала в ультрафиолетовой области спектра, а также изменение амплитуды плазмонного пика при формировании композитного материала.

**Ключевые слова:** наночастицы золота, тонкие пленки, нестехиометрический оксид кремния, локализованный плазмонный резонанс, просвечивающая электронная микроскопия.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.16.49855.18372

Наночастицы (НЧ) благородных металлов (золота, серебра и др.) проявляют выраженные плазмонные свойства в видимом диапазоне длин волн [1]. Зачастую практическое использование плазмонных НЧ предполагает их внедрение в диэлектрическую или полупроводниковую матрицу с функциональными и/или защитными свойствами [2,3]. Получаемые композитные материалы находят широкое применение при создании химических и биологических сенсоров [4], солнечных элементов [5], бактерицидных и противовирусных покрытий [6]. Наличие матрицы препятствует влиянию окружающей атмосферы на НЧ и предотвращает их деградацию, что способствует сохранению уникальных оптических свойств материала [3]. В то же время оптические свойства окружающей НЧ матрицы, а также общая морфология композитного материала оказывают существенное влияние на резонансную частоту локализованных плазмонов [2,3,7]. Следует отметить, что при получении композитного материала могут реализоваться необратимые процессы, приводящие к ухудшению и даже исчезновению его плазмонных свойств, диффузия НЧ из матрицы на ее поверхность, их агломерация, а также формирование соединений элементов материала матрицы и НЧ, вызванные, в частности, высокими температурами синтеза [7,8].

Помимо эмпирических подходов по оптимизации процесса синтеза композитных материалов интерес исследователей также сфокусирован на усовершенствовании методов расчета для таких систем. Сегодня имеется множество аналитических [9] и расчетных работ [10], описывающих рассеяние падающего излучения на наномет-

ровых объектах. Однако зачастую для полноценной верификации разрабатываемой теоретической модели получаемый объем экспериментальных данных о характеристиках изучаемого материала бывает недостаточным. В настоящей работе с помощью взаимодополняющих методик проведено исследование морфологии, структурных и оптических свойств композитного материала, представляющего собой НЧ Au в матрице аморфного нестехиометрического оксида кремния ( $a\text{-SiO}_x$ ). Отметим, что  $a\text{-SiO}_x$ , с одной стороны, широко используется в полупроводниковой промышленности [11], а с другой стороны, является подходящим материалом для исследования влияния матрицы на свойства плазмонных НЧ. На основании полученных результатов сделаны выводы о различии между экспериментальными и расчетными плазмонными свойствами композитного материала.

НЧ Au были получены методом импульсной лазерной абляции с использованием второй гармоники наносекундного Nd:YAG-лазера (длина волны 532 nm, период 9 ns) на подложках из кварца и монокристаллического кремния ( $c\text{-Si}$ ). Осаждение металла осуществлялось в атмосфере аргона при давлении 60 Pa и температуре подложки 500°C. Далее НЧ Au покрывались тонкой пленкой  $a\text{-SiO}_x$  (~35 nm) методом плазмохимического осаждения из газовой фазы из смеси моносилана и кислорода. Мощность высокочастотного (13.56 MHz) излучения и температура подложки в процессе синтеза составляли 50 W и 220°C соответственно.

На рис. 1 представлено изображение островковой пленки Au до осаждения  $a\text{-SiO}_x$ , полученное методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на

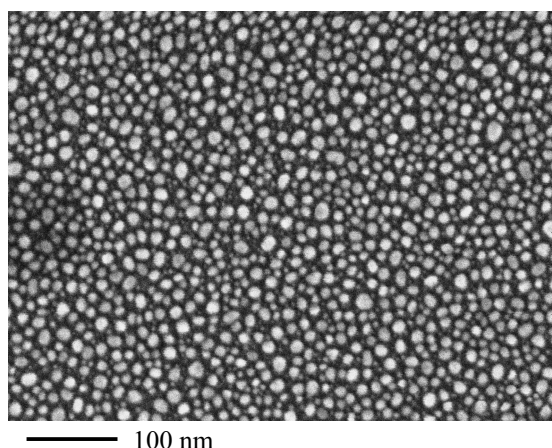


Рис. 1. СЭМ-изображение НЧ Au на подложке из *c*-Si.

приборе JEOL JSM-6700F. Распределение частиц по размерам описывается бимодальной функцией. Размер мелкой популяции составляет несколько единиц нанометров, средний диаметр частиц крупной популяции — около 12 nm. Наблюдаемая морфология типична для высокотемпературного осаждения пленок золота методом импульсной лазерной абляции в фоновом газе. Бимодальная функция распределения НЧ обусловлена их ростом из двух различных видов зародышей. Первый тип образуется в результате столкновения блуждающих по поверхности осажденных атомов. Роль зародышей второго типа играют малые кластеры, образующиеся на этапе разлета лазерного факела [12].

На рис. 2, *a* представлены спектры экстинкции НЧ Au на кварцевой подложке, пленки *a*-SiO<sub>x</sub>, а также композитного материала НЧ Au/*a*-SiO<sub>x</sub>, полученные с использованием спектрофотометра СФ-2000 („ЛОМО-Спектр“, Санкт-Петербург). Оптические характеристики НЧ Au определяются крупной популяцией частиц ввиду кубической зависимости сечения рассеяния от диаметра [1]. Положение плазмонного пика НЧ Au составляет 621 nm и смещено в длинноволновую область спектра по сравнению с положением, полученным из расчета для изолированной сферической НЧ, которое составило 505 nm. По-видимому, этот сдвиг обусловлен взаимополяризацией НЧ, поскольку плотность заполнения поверхности частицами составляет 45% (рис. 1). Таким образом, характерное расстояние между границами частиц крупной популяции составляет ~ 10 nm, что сопоставимо с пространственным масштабом локализованного плазмона. После осаждения тонкой пленки *a*-SiO<sub>x</sub> в спектре происходит смещение положения резонансного пика в длинноволновую область. При этом увеличение экстинкции в ультрафиолетовой (УФ) области спектра главным образом определяется фундаментальным поглощением в *a*-SiO<sub>x</sub>, т.е. в данной области спектра влияние матрицы на оптические свойства НЧ Au пренебрежимо мало. Методом спектральной эллипсометрии было установлено, что в видимой области спектра действительная часть

показателя преломления *a*-SiO<sub>x</sub> практически неизменна и равна 1.59, при этом его мнимая часть отличается от нуля только в УФ-диапазоне излучения. Расчет показал, что смещение плазмонного пика изолированной НЧ в материале с подобными оптическими свойствами составляет ~ 40 nm, при этом в эксперименте наблюдается заметно меньший сдвиг (~ 15 nm). Возможным объяснением такого смещения является уменьшение эффекта взаимополяризации НЧ из-за заполнения пространства между ними оптически плотным веществом. Тем не менее расчет хорошо описывает экспериментально полученные оптические свойства как для НЧ Au, так и для композитного материала в УФ-области спектра. При этом наличие слоя *a*-SiO<sub>x</sub> приводит к одинаковому увеличению амплитуды плазмонного пика в экспериментальном и расчетном спектрах.

Сравнение ИК-фурье-спектров *a*-SiO<sub>x</sub> и композитного материала НЧ Au/*a*-SiO<sub>x</sub>, полученных с использованием спектрометра Scimitar FTS 2000, показывает отсутствие влияния НЧ на состав и структурную сетку осажда-

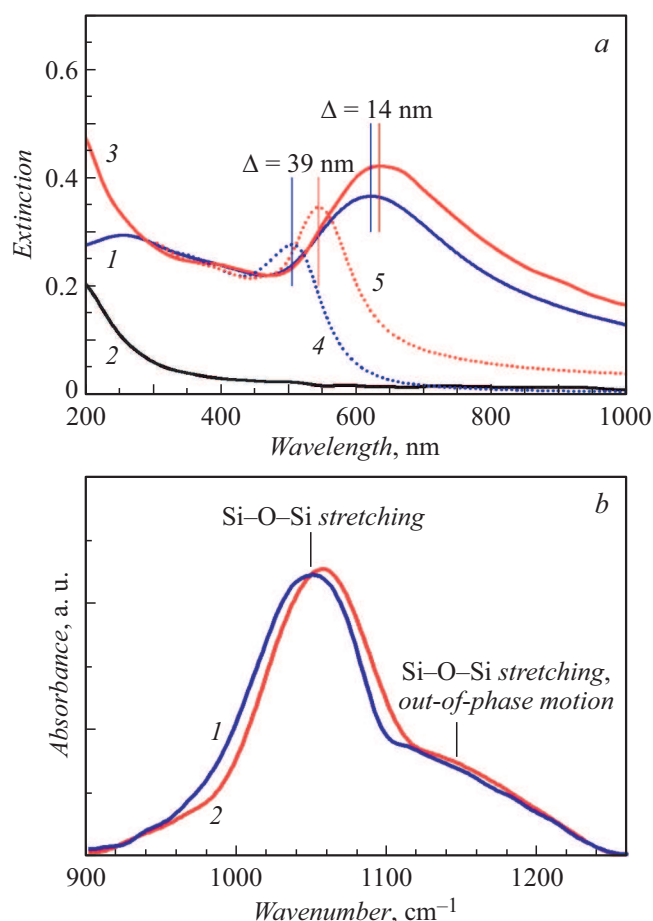
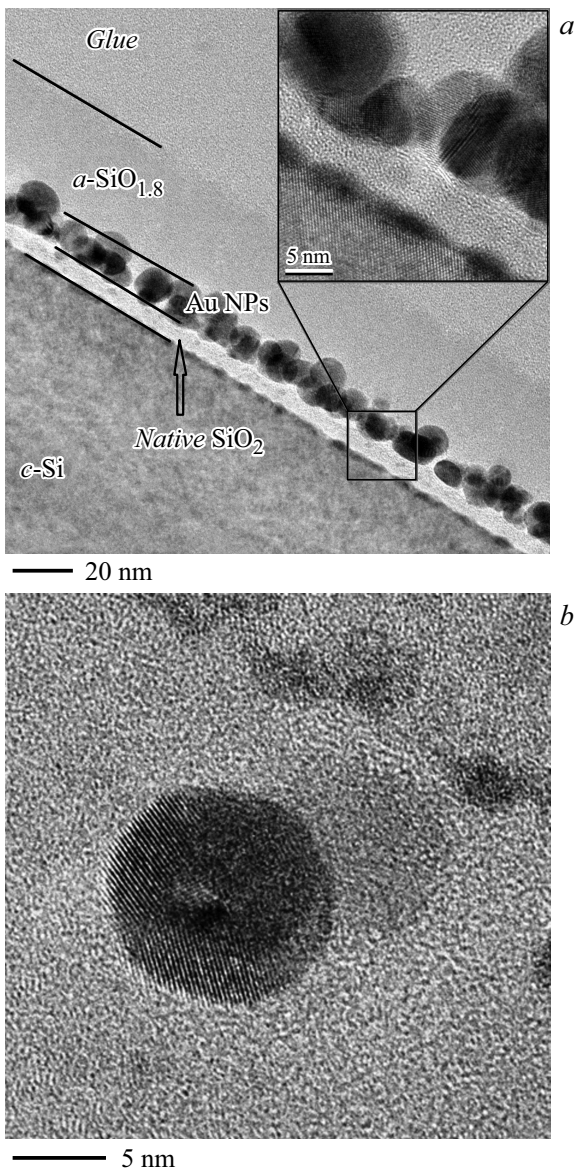


Рис. 2. *a* — экспериментальные (сплошные линии) и расчетные (пунктирные линии) спектры экстинкции НЧ Au (1, 4), *a*-SiO<sub>1.8</sub> (2), а также композитного материала НЧ Au/*a*-SiO<sub>1.8</sub> (3, 5). *b* — спектральные зависимости оптической плотности *a*-SiO<sub>x</sub> (1) и композитного материала НЧ Au/*a*-SiO<sub>x</sub> (2) в инфракрасном диапазоне.



**Рис. 3.** *a* — ПЭМ-изображение композитного материала НЧ Au/ $a\text{-SiO}_{1.8}$ . На вставке показано ВРПЭМ-изображение интерфейса подложка *c*-Si/естественный окисел. *b* — ВРПЭМ-изображение отдельной НЧ Au в матрице  $a\text{-SiO}_{1.8}$ .

мого нестехиометрического оксида кремния (рис. 2, *b*). Спектры содержат характерные для  $a\text{-SiO}_x$  синфазные (центр на  $1052\text{--}1055\text{ cm}^{-1}$ ) и противофазные (центр на  $\sim 1140\text{ cm}^{-1}$ ) моды колебания растяжения группы Si—O—Si. Согласно положению центра синфазной моды, стехиометрический коэффициент  $a\text{-SiO}_x$  составил  $1.8 \pm 0.2$  [11], что хорошо согласуется с результатами, полученными другими методами (энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, эллисометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии).

Анализ поперечного среза образца методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), выполненный на микроскопе JEOL JEM-2200FS, позволил

получить более детальное представление о его морфологии (рис. 3, *a*), поскольку хорошо известно, что несферичность НЧ металлов оказывает влияние на их оптические характеристики [9]. Средний размер НЧ Au составил  $\sim 10\text{ nm}$ , что в совокупности с данными СЭМ (12 nm) позволяет сделать вывод о сферической форме НЧ. Также из снимка видно, что покрытие НЧ Au тонкой пленкой  $a\text{-SiO}_{1.8}$  равномерное, и это позволяет считать его сплошным при анализе оптических свойств. Методом ПЭМ высокого разрешения (ВРПЭМ) была исследована структура материала. Данные (рис. 3, *b*) указывают на то, что пленка  $a\text{-SiO}_{1.8}$  имеет аморфную структуру, в то время как НЧ содержат как аморфную, так и кристаллическую фазу. Такие частицы могут формироваться в результате коалесценции островков, образующихся в результате различных механизмов: зародыши кристаллических НЧ образуются в лазерном факеле, аморфных — в результате столкновения адатомов [12]. Известно, что наличие кристаллических граней может влиять на проводимость металла, а следовательно, частота колебания электронов проводимости, составляющих локализованный плазмон, может отличаться от данных, приводимых в литературе. Подобно тому как в [13] была введена поправка на частоту колебания электронов при столкновении с границей НЧ, необходимо также учитывать их рассеяние на границах раздела областей разных фаз и кристаллитов различной кристаллографической ориентации. Отметим, что, согласно ВРПЭМ-изображению (вставка к рис. 3, *a*), золото проникает под естественный окисел и образует аморфные эллипсоидные глобулы на границе его раздела с *c*-Si, что обусловлено взаиморастворимостью *c*-Si и Au при высоких температурах [14]. Однако мы полагаем, что этот эффект отсутствует при осаждении НЧ Au на кварцевую подложку при данной температуре синтеза.

В работе впервые проведено исследование морфологии, структурных и оптических свойств композитного материала на основе НЧ Au и тонкой пленки  $a\text{-SiO}_{1.8}$ . Сферичность формы НЧ Au подтверждена взаимодействующими исследованиями, проведенными методами СЭМ и ПЭМ. ПЭМ-исследования показали конформность покрытия НЧ Au слоем  $a\text{-SiO}_{1.8}$ . Классическая аналитическая модель на базе теории Ми хорошо описывает полученные из эксперимента оптические свойства НЧ Au и композитного материала в УФ-области спектра, а также изменение амплитуды плазмонного пика при формировании композитного материала.

### Благодарности

Авторы благодарны Г.К. Кривякину за ПЭМ-исследования образцов.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 19-79-10143 (осаждение НЧ Au и

$\alpha$ -SiO<sub>x</sub>, анализ методами СЭМ и ПЭМ) и гранта Президента РФ МК-2404.2019.8 (исследование оптических свойств материалов, расчеты по теории Ми).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] *Борен К., Хафмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 664 с.
- [2] *Walters G., Parkin I.P.* // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. P. 574–590. DOI: 10.1039/B809646E
- [3] *Safonov A.I., Sulyaeva V.S., Timoshenko N.I., Kubrak K.V., Starinskiy S.V.* // *Phys. Lett. A.* 2016. V. 380. P. 3919–3923. DOI: 10.1016/j.physleta.2016.10.003
- [4] *Tinguely J.C., Sow I., Leiner C., Grand J., Hohenau A., Felidj N., Aubard J., Krenn J.R.* // *Bionanoscience.* 2011. V. 1. P. 128–135. DOI: 10.1007/s12668-011-0015-4
- [5] *de Aberasturi D.J., Serrano-Montes A.B., Liz-Marzán L.M.* // *Adv. Opt. Mater.* 2015. V. 3. P. 602–617. DOI: 10.1002/adom.201500053
- [6] *Rai M., Ingle A.P., Birla S., Yadav A., Dos Santos C.A.* // *Crit. Rev. Microbiol.* 2015. V. 42. P. 696–719. DOI: 10.3109/1040841X.2015.1018131
- [7] *Faraone G., Modi R., Marom S., Podestá A., Di Vece M.* // *Opt. Mater.* 2018. V. 75. P. 204–210. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.10.025>
- [8] *Bedel L., Cayron C., Jouve M., Maury F.* // *Nanotechnology.* 2012. V. 23. P. 015603. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/1/015603>
- [9] *Davis T.J., Gómez D.E.* // *Rev. Mod. Phys.* 2017. V. 89. P. 011003. DOI: 10.1103/RevModPhys.89.011003
- [10] *Axelevitch A., Apter B., Golan G.* // *Opt. Express.* 2013. V. 21. P. 4126–4138. DOI: 10.1364/OE.21.004126
- [11] *Zamchiy A.O., Baranov E.A., Merkulova I.E., Khmel S.Y., Maximovskiy E.A.* // *J. Non. Cryst. Solids.* 2019. V. 518. P. 43–50. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.05.015
- [12] *Starinskiy S.V., Sulyaeva V.S., Shukhov Y.G., Cherkov A.G., Timoshenko N.I., Bulgakov A.V., Safonov A.I.* // *J. Struct. Chem.* 2017. V. 58. P. 1581–1587. DOI: 10.26902/JSC20170815
- [13] *Kreibig U., Frangstein C.* // *Z. Phys.* 1969. V. 224. P. 307–323. DOI: 10.1007/BF01393059
- [14] *Bhatta U.M., Dash J.K., Rath A., Satyam P.V.* // *Appl. Surf. Sci.* 2009. V. 256. P. 567–571. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.08.054