

06

## Формирование нано- и микроструктурированных слоев серебра при термическом разложении пленки поливинилового спирта с азотнокислым серебром

© А.И. Сидоров,<sup>1,2</sup> П.А. Безруков,<sup>1</sup> А.В. Нащекин,<sup>3</sup> Н.В. Никоноров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Университет ИТМО,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,  
197376 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: sidorov@oi.ifmo.ru

Поступило в Редакцию 9 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 19 мая 2022 г.

Принято к публикации 21 мая 2022 г.

Представлены результаты экспериментального исследования морфологии серебряных наноструктур, возникающих при термическом разложении пленки поливинилового спирта с азотнокислым серебром. Показано, что при увеличении концентрации азотнокислого серебра максимальный размер сформированных частиц увеличивается от десятков нанометров до  $2\ \mu\text{m}$ , а их форма трансформируется от сферической до неправильной. Рост наночастиц серебра происходит за счет миграции малых наночастиц серебра по поверхности подложки, группирования их вблизи более крупных наночастиц и слияния малых наночастиц серебра с более крупными.

**Ключевые слова:** наночастица, серебро, поливиниловый спирт, морфология, поглощение, люминесценция.

DOI: 10.21883/JTF.2022.09.52929.91-22

### Введение

Наночастицы металлов широко используются в фотонике и плазмонике, в устройствах телекоммуникаций и обработки информации, для детектирования химических веществ и в медицине, а также в плазмонных устройствах, основанных на усилении люминесценции и рамановского рассеяния в условиях локального усиления амплитуды поля электромагнитной волны при плазмонном резонансе [1–4]. Наночастицы и нанопористые слои серебра и золота используют при фотокаталитическом разложении воды [5–7]. Для синтеза металлических наночастиц могут быть использованы химические реакции в жидких и полимерных средах [8–10], электрохимические методы [11], вакуумное напыление или лазерная абляция на подложку [12,13], ионная имплантация [14,15] и ряд других методов. В работе [16] описана возможность получения наноструктур на основе серебра путем термического разложения азотнокислого серебра, растворенного в поливинилово-м спирте (ПВС).

Механизмы формирования и роста фрактального ансамбля наночастиц существенно зависят от метода и условий его синтеза. Для описания этих процессов, как правило, используют агрегационные модели наночастица–кластер [17–20]. Наиболее часто в качестве моделей ассоциации используют ограниченную диффузией агрегацию и баллистическую агрегацию.

Для сенсорных применений представляют интерес не только малые (менее  $100\ \text{nm}$ ) изолированные металлические наночастицы, обладающие плазмонным резонансом, но и ансамбли металлических наночастиц, образующих фрактальные кластеры, в которых происходит электромагнитное взаимодействие между наночастицами. В таких кластерах в результате взаимодействия поверхностных плазмонов возникают „горячие точки“, в которых локально усиление амплитуды поля электромагнитной волны может превышать  $10^4$  [21,22]. Это приводит к увеличению амплитуды рамановского рассеяния и соответственно к увеличению чувствительности химических и биосенсоров.

Целью настоящей работы являлись анализ оптических свойств и морфологии наноструктурированных слоев серебра, полученных термическим разложением пленки ПВС с азотнокислым серебром, а также изучение процессов, оказывающих влияние на морфологию формируемых наноструктурированных слоев.

### 1. Методика экспериментов

Для изготовления наноструктурированных слоев серебра использовались водные растворы  $\text{AgNO}_3$  с концентрацией 0.25, 0.5, 1 и 2 wt.%. Растворы  $\text{AgNO}_3$  смешивались с водным раствором ПВС (концентрация 0.03 wt.%). Использовался ПВС с относительной молекулярной массой 25 000.

В качестве подложек использовались полированные пластины из натриевосиликатного стекла. После нанесения на подложку тонкого слоя раствора образцы высушивались в темноте в течение 24 h.

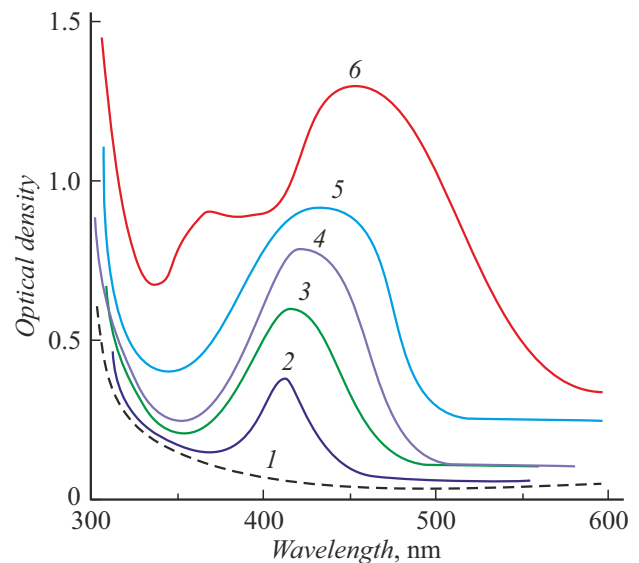
Термообработка образцов проводилась в муфельных печах (Nabertherm) в воздушной атмосфере при температуре  $T = 300^\circ\text{C}$  в течение 10 min. Измерение спектров оптической плотности образцов производилось с помощью спектрофотометра Lambda 500 (Perkin Elmer). Спектры люминесценции измерялись с помощью спектрофлуориметра LS55 (Perkin-Elmer). Оптические измерения проводились при комнатной температуре. Морфология наноструктурированного слоя серебра после термообработки изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM 7001F (JEOL).

## 2. Результаты и обсуждение

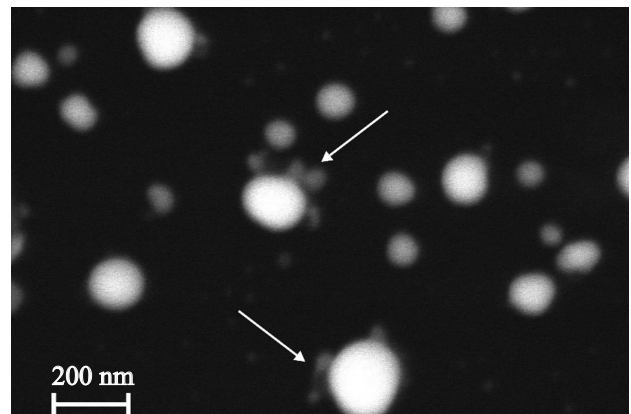
Исходно, до высушивания, смесь растворов  $\text{AgNO}_3$  и ПВХ бесцветна. После высушивания в темноте пленка ПВХ становится светло-желтой при малой концентрации  $\text{AgNO}_3$  и желто-коричневой при высокой концентрации  $\text{AgNO}_3$ . При этом на спектре оптической плотности появляется полоса поглощения вблизи длины волны  $\lambda = 410 \text{ nm}$  (рис. 1, кривая 2). Данная полоса соответствует плазмонному резонансу сферических наночастиц серебра, имеющих размер менее 20 nm [1,4]. Таким образом, уже на стадии высушивания в ПВХ формируются серебряные наночастицы. Термообработка при  $T = 300^\circ\text{C}$  приводит к увеличению амплитуды плазмонной полосы поглощения и ее уширению (рис. 1, кривая 3). Увеличение концентрации  $\text{AgNO}_3$  сопровождается увеличением амплитуды плазмонной полосы поглощения, ее уширением и длинноволновым спектральным сдвигом (рис. 1, кривая 4). При максимальной концентрации  $\text{AgNO}_3$  появляется дополнительный максимум поглощения на  $\lambda = 370 \text{ nm}$  (рис. 1, кривая 5). Уширение плазмонной полосы поглощения, ее длинноволновый спектральный сдвиг и появление дополнительного максимума поглощения связаны с увеличением размеров наночастиц и с электромагнитным взаимодействием близкорасположенных наночастиц [1,4].

На рис. 2 показано СЭМ изображение наночастиц серебра после термообработки для концентрации  $\text{AgNO}_3$  0.25 wt.%. Из рисунка видно, что в процессе термообработки на подложке формируются наночастицы серебра, имеющие форму, близкую к сферической. Наиболее крупные наночастицы имеют размеры 150–200 nm. Большая часть наночастиц имеет средний размер менее 50 nm. Меньшим размерам наночастиц соответствует более высокая их концентрация на поверхности подложки. Из рис. 2 видно, что наночастицы малых размеров группируются вблизи более крупных наночастиц (на рис. 2 отмечены стрелками).

На рис. 3 показано СЭМ изображение наночастиц серебра после термообработки для концентрации  $\text{AgNO}_3$



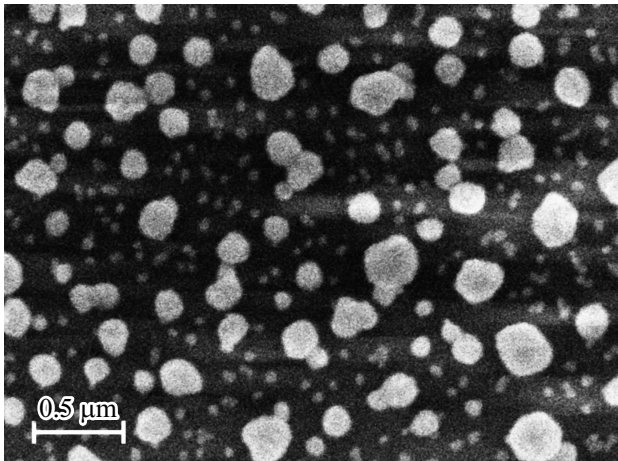
**Рис. 1.** Спектры оптической плотности образцов: 1 — подложка до нанесения слоя ПВХ; 2 — после высушивания слоя ПВХ с  $\text{AgNO}_3$  (концентрация  $\text{AgNO}_3$  0.25 wt.%); после термообработки при температуре  $T = 300^\circ\text{C}$  и концентрации  $\text{AgNO}_3$  (в wt.%): 3 — 0.25, 4 — 0.5, 5 — 1, 6 — 2.



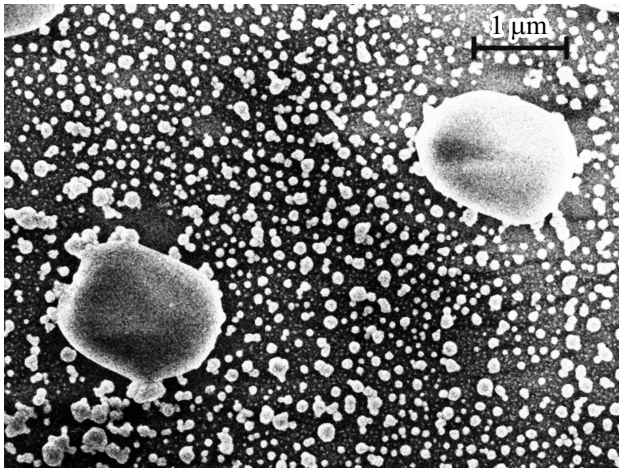
**Рис. 2.** СЭМ изображение наночастиц серебра после термообработки. Концентрация  $\text{AgNO}_3$  0.25 wt.%. Стрелками отмечены группирования малых наночастиц серебра вблизи более крупных наночастиц.

0.5 wt.%. Увеличение концентрации  $\text{AgNO}_3$  приводит к увеличению максимального размера наночастиц до 250 nm. При этом форма наиболее крупных наночастиц становится отличной от сферической. Концентрация наночастиц серебра на подложке увеличивается по сравнению со случаем, описанным выше.

При дальнейшем увеличении концентрации  $\text{AgNO}_3$ , до 1 wt.%, появляются микрочастицы неправильной формы, имеющие размеры, превышающие  $1 \mu\text{m}$  (рис. 4). Концентрация таких микрочастиц мала. В то же время формируется большое количество наночастиц, имеющих размеры 200–250 nm и менее 100 nm.



**Рис. 3.** СЭМ изображение наночастиц серебра после термообработки. Концентрация  $\text{AgNO}_3$  0.5 wt.%.



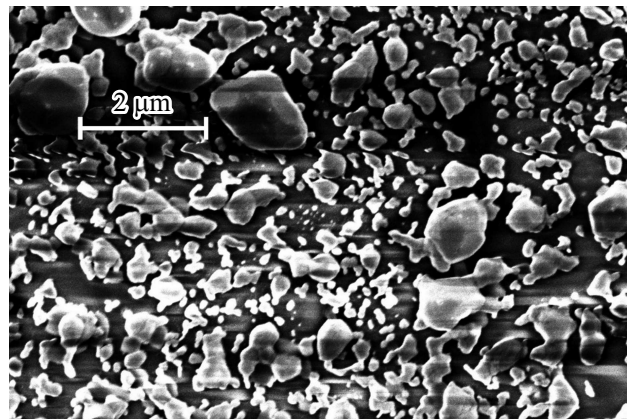
**Рис. 4.** СЭМ изображение nano- и микрочастиц серебра после термообработки. Концентрация  $\text{AgNO}_3$  1 wt.%.

При концентрации  $\text{AgNO}_3$  2 wt.% термообработка приводит к появлению на поверхности стекла большого количества микрочастиц серебра неправильной формы размером  $0.5\text{--}2\ \mu\text{m}$  (рис. 5). В то же время присутствуют и наночастицы серебра размером  $100\text{--}250\ \text{nm}$ , имеющие форму, близкую к сферической.

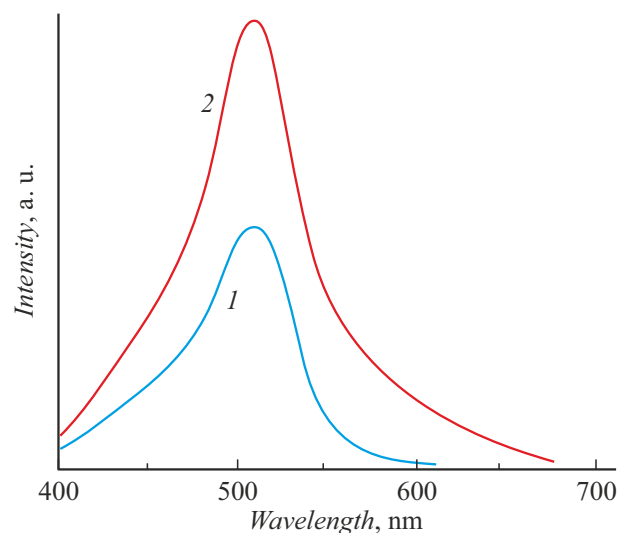
После удаления серебряных nano- и микроструктур с поверхности стекла травлением в азотной кислоте в тонком приповерхностном слое стекла была обнаружена широкополосная люминесценция в видимой области спектра. Спектры люминесценции показаны на рис. 6. Такая люминесценция характерна для ионов  $\text{Ag}^+$ , нейтральных атомов  $\text{Ag}^0$  и субнаноразмерных молекулярных кластеров серебра  $\text{Ag}_n$  ( $n = 2\text{--}4$ ) [23,24]. Вклад в люминесценцию в спектральном интервале  $450\text{--}470\ \text{nm}$  может быть связан с ионами, нейтральными атомами и молекулярными кластерами серебра  $\text{Ag}_4$ .

Люминесценция вблизи длины волны  $500\ \text{nm}$  характерна для нейтральных молекулярных кластеров серебра  $\text{Ag}_2$ . Люминесценция в спектральном интервале  $600\text{--}650\ \text{nm}$  указывает на присутствие в стекле нейтральных молекулярных кластеров  $\text{Ag}_3$ .

Как было показано выше, формирование наночастиц серебра происходит уже на стадии высушивания раствора ПВС с  $\text{AgNO}_3$  (рис. 1, кривая 2). Причиной этого является следующее. При смешивании раствора азотнокислого серебра с раствором ПВС происходит разрыв химических связей с водородом в гидроксильных группах в молекулярных цепочках ПВС. В результате свободные связи гидроксильных групп ПВС связываются с  $d$ - и  $f$ -орбиталями ионов  $\text{Ag}^+$ . После этого возможно отделение от гидроксильных групп нейтральных атомов серебра и формирование из них наночастиц.

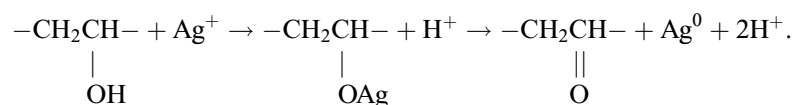


**Рис. 5.** СЭМ изображение nano- и микрочастиц серебра после термообработки. Концентрация  $\text{AgNO}_3$  2 wt.%.



**Рис. 6.** Спектры люминесценции образцов после удаления nano- и микрочастиц серебра с поверхности: 1 — концентрация  $\text{AgNO}_3$  1 wt.%. 2 — концентрация  $\text{AgNO}_3$  2 wt.%. Длина волны возбуждения люминесценции  $330\ \text{nm}$ .

Данные процессы можно записать следующим образом [25]:



На стадии плавления и термического разложения пленки ПВХ ( $T = 220\text{--}230^\circ\text{C}$ ) происходит миграция малых наночастиц серебра по поверхности подложки и группирование их вблизи более крупных наночастиц (рис. 3). После этого возможно слияние малых наночастиц серебра с более крупными наночастицами. Данный процесс аналогичен процессам, описанным в теории зародышеобразования Оствальда [26,27].

Необходимо отметить, что описанные выше процессы происходят при температурах значительно меньших температуры плавления серебра ( $T_m = 980^\circ\text{C}$ ). В то же время известно, что при уменьшении размера наночастицы происходит уменьшение температуры ее плавления [28,29]. Причиной этого являются квантово-размерные эффекты, приводящие к изменению фононного спектра. Однако заметное уменьшение температуры плавления имеет место при размерах наночастицы менее 10 nm. Поэтому можно сделать вывод, что процессы, связанные с плавлением, в наблюдаемых эффектах не участвуют.

Несмотря на то что ионы серебра имеют полосу люминесценции в спектральном интервале 450–470 nm, в нашем случае люминесценция не может быть связана с ними. Ионы серебра не могут проникать в стекло при его нагреве, так как это нарушает электронейтральность стекла. Ввод  $\text{Ag}^+$  из слоя серебра в натриевосиликатное стекло возможен только при твердотельном ионном обмене в присутствии электрического поля [30]. Нейтральные атомы серебра могут проникать в приповерхностные слои стекла в результате термической диффузии. В силикатных стеклах атомы серебра группируются вблизи дефектов сетки стекла [31]. При достаточной их концентрации часть из них образует люминесцентные субнаноразмерные молекулярные кластеры. Аналогичные эффекты наблюдались при термическом растворении сплошных пленок серебра и золота в силикатном стекле [32].

## Заключение

Таким образом, при термическом разложении пленки ПВХ с азотнокислым серебром происходит формирование нано- и микрочастиц серебра. При увеличении концентрации азотнокислого серебра максимальный размер сформированных нано- и микрочастиц увеличивается от десятков нанометров до  $2\ \mu\text{m}$ , а их форма становится неправильной. Рост наночастиц серебра происходит за счет миграции малых наночастиц серебра по поверхности подложки, группирования их вблизи более крупных

наночастиц и последующего слияния малых наночастиц серебра с более крупными наночастицами. Часть атомов серебра проникает в приповерхностный слой стеклянной подложки и формирует люминесцентные субнаноразмерные молекулярные кластеры.

## Благодарности

Электронно-микроскопические исследования выполнены с использованием оборудования Федерального центра коллективного пользования „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“, поддержанного Минобрнауки России.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00559).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] В.В. Климов. *Наноплазмоника* (Физмалит, М., 2010) [V.V. Klimov. *Nanoplasmonics* (Pan Stanford, Singapore, 2014), DOI: 10.1201/b15442]
- [2] M. Eichelbaum, K. Rademann. *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 2045 (2009). DOI: 10.1002/adfm.200801892
- [3] Y. Chen, L. Karvonen, A. Säynätjoki, C. Ye, A. Tervonen, S. Honkanen. *Opt. Mater. Expr.*, **1**, 164 (2011). DOI: 10.1364/OME.1.000164
- [4] *Silver Nanoparticles*, ed. D.P. Perez (In-Tech, Vukovar, Croatia, 2010), DOI: 10.1007/978-1-4020-9491-0\_22
- [5] S. Linic, P. Christopher, D.B. Ingram. *Nature Mater.*, **10**, 911 (2011). DOI: 10.1364/OE.25.012753
- [6] M. Graf, D. J alas, J. Weissmüller, A.Y. Petrov, M. Eich. *ACS Catal.*, **9**, 3366 (2019). DOI: 10.1021/ACSCATAL.9B00384
- [7] A.N. Koya, X. Zhu, N. Ohannesian, A.A. Yanik, A. Alabastri, R.P. Zaccaria, R. Krahne, W.-C. Shih, D. Garoli. *ACS Nano*, **15**, 6038 (2021). DOI: 10.1021/acsnano.0c10945
- [8] Л.А. Дыкман, В.А. Богатырев, С.Ю. Щеголев, Н.Г. Хлебцов. *Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение* (Наука, М., 2008)
- [9] С.В. Карпов, В.В. Слабко. *Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов* (Изд-во СО РАН, Новосибирск, 2003)
- [10] L. Shang, S. Dong, G.U. Nienhaus. *Nano Today*, **6**, 401 (2011). DOI: 10.1016/J.NANTOD.2011.06.004
- [11] B.S. Gonzalez, M.J. Rodriguez, C. Blanco, J. Rivas, M.A. Lopez-Quintela, J.M.G. Martinho. *Nano Lett.*, **10**, 4217 (2010). DOI: 10.1007/978-94-007-6178-0\_55-2

- [12] А.П. Болтаев, Н.А. Пенин, А.О. Погосов, Ф.А. Пудонин. ЖЭТФ, **123**, 1067 (2003).
- [13] В.И. Егоров, И.В. Звягин, Д.А. Клюкин, А.И. Сидоров. Опт. журн., **81** (5), 54 (2014). [V.I. Egorov, I.V. Zvyagin, D.A. Klyukin, A.I. Sidorov. J. Opt. Technol., **81** (5), 270 (2014). DOI: 10.1364/JOT.81.000270]
- [14] Р.А. Ганеев, А.И. Ряснянский, А.Л. Степанов, М.К. Кодиров, Т. Усманов. Опт. и спектр., **95**, 1034 (2003). [R.A. Ganeev, A.I. Rysnyanskiy, A.L. Stepanov, M.K. Kondirov T. Usmanov. Opt. Spectr., **95**, 967 (2003). DOI: 10.1134/1.1635484]
- [15] A.L. Stepanov. Rev. Adv. Mater. Sci., **4**, 45 (2003).
- [16] Q. Zhang, X. Wang, J. Jiang, H. Yao, Q. Nie, Z. Bai. Opt. Mater. Expr., **11**, 1504 (2021). DOI: 10.1364/OME.424275
- [17] В.М. Самсонов, Ю.В. Кузнецова, Е.В. Дьякова. ЖТФ, **86** (2), 71 (2016). [V.M. Samsonov, Yu.V. Kuznetsova, E.V. D'yakova. Tech. Phys., **61** (2), 227 (2016). DOI: 10.1134/S1063784216020201]
- [18] Б.М. Смирнов. УФН, **149** (2), 177 (1986).
- [19] R. Jullien. Comm. Cond. Mat. Phys. (Comm. Mod. Phys. Pt. B), **13**, 4, 177 (1987).
- [20] T.A. Witten, L.M. Sander. Phys. Rev. B, **27**, 5686 (1983).
- [21] *Surface-Enhanced Raman Scattering*, ed. K. Kneipp, H. Moskovits (Springer, NY., 2006)
- [22] D.V. Yakimchuk, E.Y. Kaniukov, S. Lepeshov, V.D. Bundyukova, S.E. Demyanov, G.M. Arzumanyan, N.V. Doroshkevich, K.Z. Mamatkulov, A. Bochmann, M. Presselt, O. Stranik, S.A. Khubezhov, A.E. Krasnok, A. Alú, V.A. Sivakov. J. Appl. Phys., **126**, 233105 (2019). DOI: 10.1063/1.5129207
- [23] S. Fedrigo, W. Harbich, J. Buttet. J. Chem. Phys., **99**, 5712 (1993). DOI: 10.1063/1.465920
- [24] V.D. Dubrovin, A.I. Ignatiev, N.V. Nikonorov, A.I. Sidorov, T.A. Shakhverdov, D.S. Agafonova. Opt. Mater., **36**, 753 (2014). DOI: 10.1016/j.optmat.2013.11.018
- [25] K.L. Liang, Y.C. Wang, W.L. Lin, J.J. Lin. RSC Adv., **4**, 15098 (2014). DOI: 10.1039/C4RA00402G
- [26] W. Ostwald. Z. Phys. Chem., **34**, 495 (1900).
- [27] C. Wagner. Z. Electrochem., **63**, 581 (1961).
- [28] N.S. Sdobnyakov, V.M. Samsonov, A.N. Bazulev, D.A. Kyul'pin. Bull. Russ. Acad. Sci. Phys., **72**, 1371 (2008). DOI: 10.1134/S1027451018050671
- [29] V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, I.V. Talyzin, V.V. Kulagin, S.A. Vasilyev, A.G. Bembel, A.Yu. Kartoshkin, D.N. Sokolov. J. Surf. Investig., **12**, 1206 (2018). DOI: 10.1134/S1027451018050671
- [30] A. Tervonen, S. Honkanen, M. Leppihalme. J. Appl. Phys., **62**, 759 (1987).
- [31] *Defects in SiO<sub>2</sub> and Related Dielectrics: Science and Technology*. NATO Science Series II. V. 2, ed. by G. Pacchioni, L. Skuja, D.L. Griscom (Dordrecht, Kluwer, 2000)
- [32] А.В. Нащекин, М.В. Погумирский, П.В. Ростокин, А.И. Сидоров, Т.А. Шахвердов. ФТТ, **57**, 1222 (2015). [A.V. Nashchekin, M.V. Pogumirskii, P.V. Rostokin, A.I. Sidorov, T.A. Shakhverdov. Phys. Solid State, **57**, 1659 (2015). DOI: 10.1134/S1063783415080211]