PACS: 61.46.DF, 78.40.-Q, 78.67.-N, 68.37.HK

ISSN 1729-4428

Г.А. Ільчук[1], В.В. Кусьнеж[1], Р.Ю. Петрусь[1], С.В. Токарев[1], О.Я. Тузяк[2]

Одержання та оптичні властивості масивів наночастинок золота на скляних підкладках

[1]Національний університет "Львівська політехніка", кафедра фізики, вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна
[2]Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра фізики твердого тіла, вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005, Україна, gilchuk@polynet.lviv.ua

Одержано масиви наночастинок золота на скляних підкладках, методом термічного відпалу (400 ºС, 60 та 120 хв.) у вакуумі (Р ~ 1,3 Па) тонких суцільних плівок золота товщиною від 25 до 100 нм отриманих магнетронним та термічним напиленням. З використанням методів оптичної та растрової електронної мікроскопії досліджено структуру плівок, морфологію їх поверхні, та оптичне пропускання, а також визначено розміри наночастинок.

Ключові слова: металічні плівки, наночастинки золота, оптичні властивості, термічний відпал.

Стаття поступила до редакції 03.07.2012; прийнята до друку 15.09.2012.

Вступ

Кластери благородних металів, такі як колоїдні частинки та наноструктуровані плівки демонструють унікальні оптичні та електронні властивості, що значно відрізняються від об'ємних матеріалів [1, 2]. Особливі оптичні явища, пов'язані з кластерами благородних металів (золото, срібло), зумовлені збудженням локалізованих поверхневих плазмонів (ПП), що спричиняють сильне розсіювання світла, появу інтенсивних смуг поглинання ПП та підсилення локальних електромагнітних полів [1, 2]. Характеристики смуги поглинання локалізованого ПП резонансу (форма, амплітуда, частота) ансамблю Au або Ag наноострівків залежать від розміру частинок, форми, відстані між ними, а також ефективного показника заломлення навколишнього середовища [2 - 4].

Експериментальні дослідження органічних [5] та неорганічних [6] сонячних елементів (СЕ) показали, що продуктивність тонкоплівкових елементів може бути значно покращена за допомогою металевих наночастинок (НЧ), нанесених на верхню частину фотоактивного шару. Підвищення ефективності роботи таких елементів пов'язане зі збільшенням оптичного поглинання тонкоплівковим шаром [7], яке зумовлене розсіюванням світла на металевих НЧ [8, 9], та його підсиленням в умовах збудження у активному шарі поверхневих плазмон-поляритонів. Таким чином, загальна поглинута потужність фотоактивним шаром у СЕ, що містить металеві НЧ може бути значно підвищена. Такі роботи проводяться з використанням срібних НЧ на основі кремнієвих СЕ.

Сьогодні максимальний ККД кращих плівкових СЕ CdS/CdTe становить 16,7 % [10] і знаходиться далеко від теоретично можливих 28 - 30 %. Подальше збільшення їх ефективності потребує використання нових підходів, зокрема, необхідні більш ефективні механізми поглинання світла. Для СЕ CdS/CdTe НЧ срібла є непридатними, оскільки срібло утворює сполуки з сіркою, що зумовлює швидку деградацію НЧ. В зв'язку з цим виникає необхідність використовувати іншого типу НЧ, зокрема НЧ золота.

Термічний відпал широко використовується для модифікації оптичних властивостей (інтенсивності та довжин хвиль смуги поглинання локалізованих поверхневих плазмон–поляритонів) та морфології плівок золота. Можливість утворення НЧ відпалом плівок товстіших за 15 нм на сьогоднішній день залишається відкритими, у літературі приводяться суперечливі експериментальні дані [11]. Використання НЧ у СЕ CdS/CdTe ставить вимогу до локалізації власного поглинання ПП $\lambda < 500$ нм за межами спектральної робочої області СЕ (500 – 820 нм). Таким умовам відповідають НЧ діаметром більше 50 нм та нанодиски товщиною 10 – 30 нм, діаметром 100 - 300 нм [12].

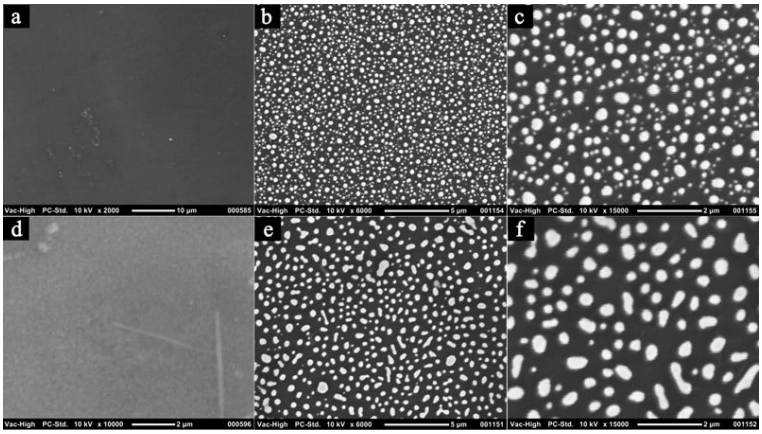

Рис. 1. Морфологія поверхні плівок золота на скляних підкладках з номінальною товщиною: 25 нм до (a) та після 120 хв. термічного відпалу (b, c); 100 нм до (d) та після 60 хв. термічного відпалу (e, f).

Метою роботи була перевірка можливості створення масивів золотих нанодисків (НД) діаметром від 100 до 300 нм на скляних підкладках. Для синтезу масивів НД вибрано метод «зверху до низу» [12], тобто одержання вихідної тонкої плівки золота та перетворення її у наноструктуровану плівку – масив НД шляхом термічного відпалу.

I. Методика експерименту

Оптично однорідні скляні пластинки 16 × 16 мм^2 занурювали у свіжоприготований розчин травника (1:1:1 H_2SO_4 95 %:H_2NO_3 95 %:HF 95 %) на 3 – 6 хв. та промивали у бідистильованій воді. Процедуру повторювали двічі, після чого пластинки промивали етанолом та висушувалися під потоком азоту.

Проведено апробацію методів магнетронного та термічного напилення нанометрових плівок золота. Використано установку для нанесення золотих покрить Neo Coater MP–19020 NCTR (Jeol, Японія) обладнану магнетроном на постійному струмі. Номінальну товщину 25 нм задавали часом напилення виходячи з паспортних кривих швидкості осадження приладу. Золоті плівки номінальної товщини $d_{пл}$ 100 та 160 нм отримано методом термічного напилення з використанням вакуумного поста ВУП-5М (Селмі, Україна). Джерелами слугували заважки золота 999,99-ї проби, їх маса обчислювалась за відомими формулами [13]. Отримані обома методами плівки на вигляд були суцільними напівпрозорими з характерним темно-зеленим кольором у прохідному світлі.

Отримані плівки термічно відпалювали за T = 673 K, у вакуумній камері (P ~ 1,3 Па), із різними часовими експозиціями (зразок № Au1 – 60 хв., зразок № Au4_1 – 120 хв.) У результаті відпалу колір плівок змінився із темно-зеленого на жовто-зелений.

Досліджено морфологію поверхні зразків за допомогою настільного растрового електронного мікроскопа JCM-5000 (Jeol, Японія). З використанням оптоволоконного спектрофотометра AvaSpec-ULS2048-UA-50 (Avantes, Нідерланди) досліджено оптичні спектри пропускання $T(\lambda)$ та поглинання $\alpha(\lambda)$ плівок для довжин хвиль від 300 до 1000 нм.

II. Морфологія поверхні

Мікрофотографії поверхні плівок золота номінальною товщиною 25, 100, 160 нм наведено на рис. 1, 2. До відпалу плівки усіх товщин були суцільними з проявами зернистої текстури. У результаті відпалу суцільні плівки товщинами 25 та 100 нм перетворюються на острівкові плівки (рис. 1), внаслідок чого на скляних підкладках ми отримали масиви частинок золота різних розмірів. Електронна мікроскопія дозволяє визначити поперечні розміри НЧ, а їх висоту потрібно досліджувати методами атомно-силової мікроскопії, що стане предметом наших подальших робіт.

Проведено статистичну обробку мікрофотографій, показаних на рис. 1. Розподіли положення центрів зерен (не приведені) у повздовжньому (вісь OX) і поперечному (вісь OY) напрямках виявились лінійними, тобто зерна розподілені рівномірно по площині – немає координат по осях x чи y , де б їх було суттєво більше чи менше. Розподіли розміру зерен визначалися з використанням апроксимації дисками, тобто, визначали розподіл по радіусу r еквівалентних дисків. Для плівок з вихідними товщинами 25 та 100 нм розподіли виявились квазірівномірними. На розподілі для плівок товщиною 25 нм спостерігається пік для r_1 = 24 нм, смуга r_2 = 90 – 120 нм та пік r_3 = 220 нм. Для плівок товщиною 100 нм плівок спостерігається пік для r_1 = 46 нм та смуга r_2 = 130 - 196 нм.

Відпал плівок золота товщиною 160 нм з часом експозиції 120 хв. не приводить до утворення острівків, а зумовлює виникнення з’єднаних між собою мікроканалів у плівці та макрозерен (рис. 2), що спостерігали у плівках товщиною 10 і 15 нм [12].

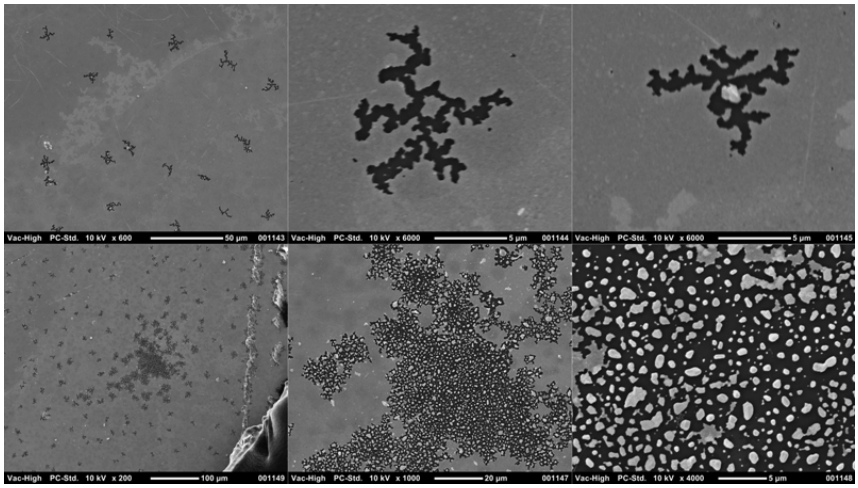

Рис. 2. Морфологія поверхні плівок золота товщиною 160 нм на скляних підкладках після термічного відпалу, 120 хв.

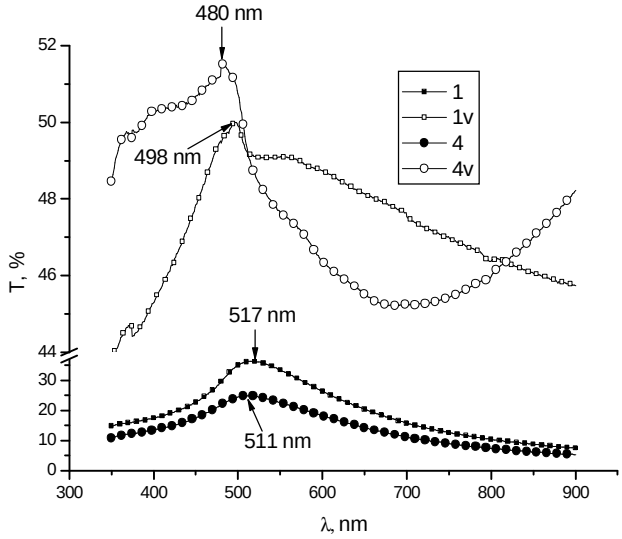

Рис. 3. Спектри пропускання плівок золота до (1, 4) та після (1v, 4v) термічног відпалу, зразки 100 нм та 25 нм відповідно.

III. Оптичні властивості

У видимій області спектру досліджено пропускання напилених напівпрозорих суцільних металічних плівок та отриманих після відпалів масивів НЧ золота (рис. 3).

Виявлено значне (≥ 25 %) зростання коефіцієнта пропускання плівок після відпалу, яке зумовлене руйнуванням плівки та утворенням НЧ і узгоджується з результатами спостережень на електронному мікроскопі. Також відбувається зсув піку коефіцієнта пропускання у короткохвильову область на 19 (зразок товщиною 100 нм) та 31 нм (зразок товщиною 25 нм) після відпалу, що візуально спостерігалось як зміна кольору зразків. Спектри пропускання (не приведені) 160 нм плівок є монотонними із слабким максимумом у околі 540 нм, характерним для суцільних плівок золота [14]. Відпал приводить до незначного збільшення пропускання у всій області, що може бути зумовлене утворення мікроканавок та зменшення товщини внаслідок відпалу. Форма спектральної залежності пропускання 160 нм внаслідок відпалу практично не змінюється.

Висновки

Показана принципова можливість одержання масивів НЧ золота на скляних підкладках, методом термічного відпалу у вакуумі (P ~ 1,3 Па) тонких суцільних плівок золота отриманих магнетронним та термічним напиленням.

Експериментально встановлено, що у результаті відпалу, за температур нижче температури плавлення, плівки золота товщиною від 25 до 100 нм перетворюються на острівкові плівки, що складаються із масивів НЧ, рівномірно розподілених

по площині скляних підкладок. Визначено верхню межу (160 нм) товщини плівок, за якої припиняється утворення НЧ, але ще відбувається реструктуризація плівки.

На основі отриманих експериментальних даних встановлено, що відпал плівок з номінальною товщиною 25 нм приводить до виникнення трьох груп НЧ з радіусами r_1 = 24 нм, r_2 = 90 - 120 нм та r_3 = 220 нм. Для плівок з номінальною товщиною 100 нм спостерігаються дві групи НЧ r_1 = 46 нм та r_2 = 130 - 196 нм.

Автори висловлюють подяку Київському представництву компанії «Токіо Боекі СіАйЕс. Лтд.» за надану можливість досліджень з використанням настільного растрового електронного мікроскопа JCM – 5000.

Ільчук Г.А. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики;
Кусьнеж В.В. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник кафедри фізики;
Петрусь Р.Ю. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник кафедри фізики;
Токарев С.В. – аспірант кафедри фізики;
Тузяк О.Я. – кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри фізики твердого тіла.

[1] U. Kreibig, M. Vollmer. Optical Properties of Metal Clusters (Springer, Berlin, 1995).
[2] E. Hutter, J. H. Fendler. Adv. Mater. 16, 1685 (2004).
[3] S. Underwood, P. Mulvaney. Langmuir 10, 3427 (1994).
[4] D.L. Feldheim, C.A. Foss. Jr. Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications (Marcel Dekker, Inc., New York, 2002).
[5] S.W. Tong, C.F. Zhang, C.Y. Jiang [et all]. Chem. Phys. Lett. 453, 73 (2008).
[6] S. Pillai, K.R. Catchpole, T. Trupke, and M.A. Green. J. Appl. Phys. 101, 093105 (2007).
[7] M.D. Yang, Y.K. Liu, J.L. Shen [et all]. Opt. Express 16, 15754 (2008).
[8] B.J. Soller and D.G. Hall. Soller B.J. J. Opt. Soc. Am. 19, 2437 (2002).
[9] K.R. Catchpole and S. Pillai. J. Appl. Phys. 100, 044504 (2006).
[10] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. Dunlop. Progress in Photovoltaics: Research and Application 20, 12 (2012).
[11] I. Doron-Mor, Z. Barkay, N. Filip-Granit, A. Vaskevich and I. Rubinstein. Chem. Mater. 16, 3476 (2004).
[12] V.V. Klimov. Nanoplazmonika (FIZMATLIT, Moskva, 2009).
[13] L. Holljend. Nanesenie tonkih plenok v vakuume: Per. s angl. (Gosjenergoizdat, Moskva, 1963).
[14] Tehnologija tonkih plenok: spravochnik: 1 t.: Per. s angl. [Pod red. M.I. Elinsona, G.G. Smolko] (Mir, Moskva, 1977).

G. Il'chuk[1], V. Kusnezh[1], R. Petrus'[1], S. Tokarev[1], O. Tuziak[2]

Fabrication and Optical Properties of the Gold Nanoparticles Array on Glass Slides

[1]Lviv Polytechnic National University, physics department, 12 S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine,
[2]Ivan Franko National University of Lviv, solid state physics chair, 50 Dragomanova Str., Lviv, 79005, Ukraine,
gilchuk@polynet.lviv.ua

The arrays of gold nanoparticles on glass substrates were fabricated by thermal annealing (400 ºC, 60 and 120 min.) in vacuum (P ~ 1,3 Pa) of thin gold films with 25 and 100 nm thickness obtained by magnetron and thermal sputtering. The structure, surface morphology and optical properties were investigated by optical and scanning electron microscopy. The sizes of nanoparticles were experimentally determined.

Keywords: metallic films, gold nanoparticles, optical properties, thermal annealing.