

СРАВНЕНИЕ СТРУКТУР ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДАМИ ЛАЗЕРНОГО И МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

С.В. Старинский¹, В.С. Суляева², Ю.Г. Шухов¹, А.Г. Черков³, Н.И. Тимошенко¹,
А.В. Булгаков¹, А.И. Сафонов¹

¹Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: safonov@itp.nsc.ru

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

³Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 15 мая 2017 г.

С доработки — 7 июня 2017 г.

Представлены результаты исследования структуры наночастиц золота на поверхности кремния, синтезированных с помощью двух методов: импульсной лазерной аблации и магнетронного напыления. С помощью сканирующей электронной микроскопии изучена морфология поверхности. Методами просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции исследована структура полученных наночастиц золота. Показано, что с помощью термического отжига наночастиц можно управлять их размерами и кристаллической структурой. Анализируются механизмы, происходящие при отжиге тонких пленок золота, а также их влияние на формирование наночастиц с различной структурой.

DOI: 10.26902/JSC20170815

Ключевые слова: наночастицы золота, импульсная лазерная аблация, магнетронное напыление, отжиг тонких пленок.

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы металлов характеризуются уникальными физико-химическими свойствами, отличающимися от свойств массивных материалов. Свойства наночастиц зависят от их размера и обусловлены такими факторами, как высокая доля поверхностных атомов, изменение потенциалов взаимодействия атомов, сопоставимость ряда размерных физических параметров (длина волны де Бройля электрона, длина пробега носителя заряда и т.д.) с размером наночастицы [1]. Так, инертное в массивном состоянии золото проявляет выраженную химическую и катализическую активность на наномасштабах (менее 100 нм) [2], что делает наночастицы золота привлекательными для гетерогенного катализа [3—5]. Помимо размера на адсорбционные и катализические свойства наночастиц влияет их структура, а также структура контакта наночастицы с подложкой [2, 6, 7]. Поэтому современные методы синтеза должны обеспечивать получение наночастиц не только с контролируемыми размерами, но и структурой.

Представленная работа направлена на изучение процессов, влияющих на структуру наночастиц золота, синтезированных путем отжига его тонких пленок в разреженной атмосфере. Особенностью работы является сопоставление процесса отжига пленок золота, полученных двумя методами: импульсной лазерной аблацией (ИЛА) и магнетронным напылением (МН).

Показано, что тонкие пленки с изначально различным строением, полученные указанными методами, при отжиге приобретают близкую морфологию, но имеют различную структуру наночастиц. Анализ влияния условий синтеза на механизмы формирования наночастиц позволил объяснить различие в их кристаллической структуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез наночастиц золота с использованием магнетронного напыления. Синтез пленки золота методом МН был реализован на установке JEOL Auto Fine Coater-JFC-1600. Тонкую пленку золота толщиной 8 нм осаждали на поверхность кремния (100) с размерами 5×20 мм. Далее формирование наночастиц Au проводили путем отжига полученной пленки при температуре 800 °C и давлении 0,1 Па в течение 30 мин.

Синтез наночастиц золота с использованием ИЛА. Пленку золота наносили методом ИЛА в атмосфере аргона при давлении 60 Па. Продукты лазерной абляции осаждали на поверхность подложки, расположенной на расстоянии 24 мм от поверхности золотой мишени (чистота 99,99 %), облучаемой Nd:YAG лазером (длина волны излучения 532 нм, длительность импульса 7 нс). Экспериментальный стенд был термостатирован. Синтез осуществляли при температуре 500 °C. По мишени производили 7000 лазерных выстрелов (частота следования импульсов 5 Гц) со средней плотностью энергии излучения в лазерном пятне 8 Дж/см². Данные условия абляции соответствуют напылению пленки золота с массовой толщиной ~8 нм, что и для образца, полученного методом МН. В качестве подложек использовали либо кристаллический кремний (100) размером 12×18 мм, либо стандартную подложку для анализа методом просвечивающей электронной микроскопии, представляющую собой молибденовую сетку, покрытую слоем аморфного углерода. Осажденную на кремний пленку отжигали в течение 2 ч при температуре 800 °C в атмосфере аргона при давлении 60 Па. Детали лазерного синтеза тонких пленок приведены в работах [8, 9].

Синтез защитного фторполимерного покрытия. Для предотвращения изменений характеристик наночастиц в дальнейших исследованиях на полученные образцы наносили защитное фторполимерное (ФП) покрытие толщиной 40 нм методом химического осаждения из активированной газовой фазы [10]. Данный метод инкапсулирования наночастиц металлов с целью сохранения их формы и структуры хорошо зарекомендовал себя в предыдущих работах [11, 12]. Экспериментальная установка для осаждения ФП указанным методом описана в [13].

Сканирующая электронная микроскопия. Морфологию полученных пленок изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM-6700F, оснащенного детектором вторичных электронов. Исследования морфологии образцов проводили в двух режимах работы прибора: вторичной электронной микроскопии (secondary electrons — SE) и микроскопии в обратно рассеянных электронах (backscattered electrons — BSE).

Просвечивающая электронная микроскопия и дифракция электронов. Для проведения исследований методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронной дифракции (ЭД) "на просвет" полученные образцы подготавливались в конфигурации поперечного среза (cross-section). Исследования выполняли на приборе JEOL JEM-2200FS с ускоряющим напряжением 200 кэВ. Дифракционные картины были получены в режиме SAED (selected area electron diffraction). Также проводился прямой ПЭМ анализ (без дополнительной подготовки образцов) пленок, синтезированных методом ИЛА на молибденовой сетке, покрытой слоем аморфного углерода без фторполимерного покрытия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение морфологии образцов синтезированных различными методами. На рис. 1 представлены СЭМ микрофотографии образцов до и после отжига. Морфологии образцов до отжига различны (см. рис. 1, *а* и *б*). Пленка, синтезированная методом ИЛА (см. рис. 1, *а*), состоит из изолированных частиц с бимодальным распределением по размерам. Крупные частицы являются преимущественно сферическими, хотя наблюдаются и частицы нерегулярной формы,

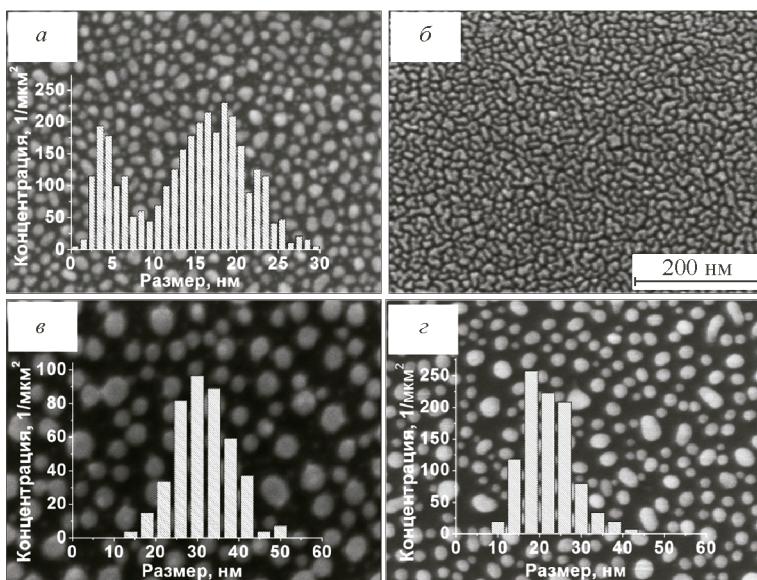


Рис. 1. СЭМ снимки образцов, синтезированных методами ИЛА (*a*, *c*) и МН (*b*, *d*), (*a*, *b*) до и (*c*, *d*) после отжига.
На вставках показаны гистограммы распределения частиц по размерам

которые, вероятно, сформировались в результате коалесценции. Осажденная с помощью МН пленка обладает перколоционной структурой, характерной для этого метода синтеза [14, 15].

После отжига образцов морфология их поверхностей становится практически идентичной с ярко выраженной островковой структурой (см. рис. 1, *c* и *d*). Островки представляют собой изолированные наночастицы формы, близкой к сферической. В некоторых областях наблюдается коалесценция отдельных островков, в результате чего незначительная часть наночастиц имеет вытянутую эллиптическую форму. Полагая, что наночастицы сферические, можно оценить среднемассовую толщину пленок *h* после отжига по формуле:

$$h = \frac{4}{3}\pi \sum_i \left(\frac{d_i}{2} \right)^3 N_i, \quad (1)$$

где *d_i* — диаметр; *N_i* — поверхностная концентрация *i*-ой частицы (вставки на рис. 1). Найденные значения толщины составили *h* = 8 нм (ИЛА) и 7 нм (МН), что хорошо согласуется со значениями толщины неотожженных пленок. Это свидетельствует о том, что испарением золота в процессе отжига можно пренебречь. Несмотря на близость массовых толщин пленок, наблюдается различие средних размеров $\langle d \rangle$ наночастиц: для ИЛА $\langle d \rangle \sim 30$ нм, а для МН $\langle d \rangle \sim 20$ нм, что обусловлено различиями в условиях формирования островков.

Структуры наночастиц по данным ПЭМ и ЭД. ПЭМ исследования структуры полученных образцов показали, что наночастицы золота находятся на поверхности окисленного кремния и окружены ФП пленкой (рис. 2). При подготовке образцов в некоторых случаях происхо-

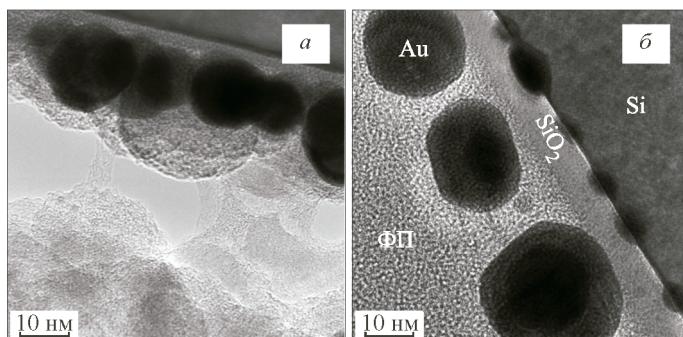


Рис. 2. ПЭМ микрофотографии композитов после отжига, состоящих из фторполимерного покрытия и НЧ золота, полученных двумя методами: МН (*a*) и ИЛА (*b*)

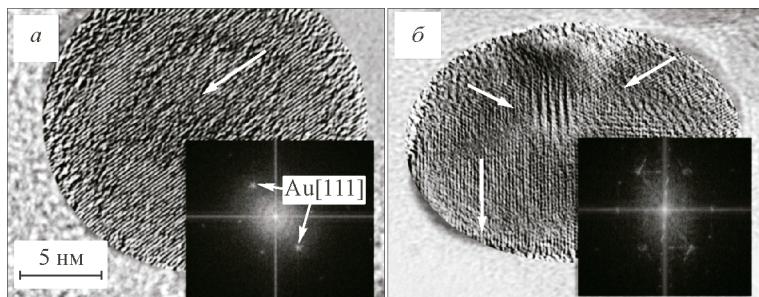


Рис. 3. ПЭМ снимки индивидуальных наночастиц, синтезированных методом ИЛА (а) и МН (б) после графической обработки. Стрелки проведены вдоль линий ориентации кристаллитов.

На вставках представлены результаты применения преобразования Фурье к снимкам

дил разрыв ФП матрицы (см. пустоты на рис. 2, а), однако исследуемые частицы оставались не-деформированными. Размеры наночастиц, полученные с помощью ПЭМ, согласуются с результатами СЭМ. Наночастицы обладают сферической формой и имеют слабый контакт с подложкой (не смачивают поверхность). В отдельных случаях наблюдается проникновение ФП в пространство между подложкой и наночастицей (см. рис. 2, б). Эти результаты согласуются с [2], где наблюдалась плохая смачиваемость оксидных поверхностей наночастицами золота с размером более 5 нм, тогда как наночастицы меньшего размера хорошо смачивали поверхность.

На рис. 3 представлено сравнение индивидуальных наночастиц, синтезированных с помощью ИЛА и МН. Изображения на рис. 3, а и б для лучшего наблюдения кристаллической структуры частиц обработаны с помощью графических фильтров. Отчетливо видно, что наночастицы, синтезированные методом МН (см. рис. 3, б), состоят из нескольких кристаллических доменов, в то время как частицы, полученные с помощью ИЛА (см. рис. 3, а), представляют собой монокристаллы. Для наглядности вдоль ориентации отдельных доменов проведены стрелки.

Применяя преобразования Фурье (ПФ) к ПЭМ снимкам [16], было установлено, что наночастицы, синтезированные методом ИЛА, представляют собой монокристаллы с пространственной ориентацией (111). Об этом свидетельствуют одиночные рефлексы на вставке рис. 3, а, отвечающие межплоскостному расстоянию золота 0,235 нм [17, 18]. Наночастицы, синтезированные с помощью МН, состоят из группы доменов с той же пространственной ориентацией (111), поэтому на вставке рис. 3, б наблюдаются наборы из соответствующих рефлексов, повернутых относительно друг друга и образующих кольцо.

На рис. 4 приведены результаты ЭД исследуемых образцов. Дифракционная картина образца, синтезированного с помощью ИЛА (см. рис. 4, а), имеет набор точечных рефлексов. Анализ расположения точечных рефлексов и измерение межплоскостных расстояний подтвердили, что они соответствуют Au (0,235 и 0,123 нм) [17, 18]. Таким образом, частицы, синтезированные методом ИЛА, имеют упорядоченную структуру, близкую к монокристаллической. Напротив,

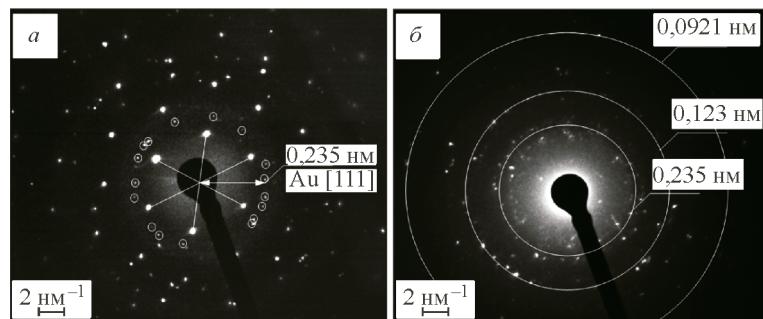


Рис. 4. Электронограммы композитов, состоящих из фторполимерного покрытия и НЧ золота, полученных методами МН (а) и ИЛА (б)

на электронограмме образца, синтезированного с помощью МН (см. рис. 4, б), точечные рефлексы формируют концентрические кольца, аналогично результатам применения ПФ к снимкам ПЭМ (см. рис. 3, б). Это обусловлено наличием в анализируемой области большего числа кристаллических доменов с различной ориентацией, т.е. свидетельствует о поликристаллической структуре наночастиц. Измеренные межплоскостные расстояния соответствуют приведенным в справочной литературе для золота (0,235, 0,123 и 0,0912 нм).

Обсуждение результатов. Для выявления причин различия в кристаллической структуре полученных образцов проведен анализ процессов формирования пленок при осаждении различными методами, а также процессов формирования наночастиц при дальнейшем отжиге.

При МН по мере увеличения массы осаждаемого золота реализуются следующие стадии роста пленки [19, 20]. Сначала в результате столкновения адатомов, диффундирующих по поверхности, происходит образование зародышей по механизму роста Фольмера—Вебера [21]. Этот механизм реализуется, когда энергия взаимодействия атомов пленки друг с другом выше, чем с подложкой, что приводит сначала к появлению зародышей, а затем к формированию островковой структуры на поверхности подложки. По мере увеличения концентрации зародышей частота столкновения адатомов с ними становится выше, чем с другими адатомами, и фаза зародышобразования прекращается. Последующие порции осаждаемого материала распределяются по имеющимся на поверхности островкам, что обеспечивает их рост. Мы полагаем, что присоединяющиеся адатомы выстраиваются в соответствии с кристаллической ориентацией островка, как при эпитаксиальном росте. По мере увеличения размеров островков наступает режим коалесценции, при котором островки с различными направлениями кристаллической решетки формируются в переколяционные поликристаллические структуры с хаотичной геометрией (см. рис. 1, б).

При отжиге переколяционной пленки сначала происходит слияние наблюдаемых червеобразных структур, которое приводит к образованию сплошной пленки с некоторым количеством пустот [22]. Под действием сил поверхностного натяжения происходит увеличение этих пустот (так называемый процесс твердофазного осушения, solid-state dewetting) [23]. В результате развития нестабильностей типа Рэлея—Плато [23, 24] пленка рвется в нескольких местах вокруг наиболее стабильных зерен, образуя отдельные островки, которые состоят из нескольких кристаллических доменов [25]. При дальнейшем отжиге островки принимают энергетически выгодную сферическую форму [26]. Продолжение отжига приводит к спеканию доменов в поликристаллической частице в монокристалл [22, 25, 27]. Отжиг образца, полученного методом МН, осуществляли в течение 30 мин, что, вероятно, достаточно для формирования сферических частиц (см. рис. 2, а), но недостаточно для их перестройки в монокристаллы.

При ИЛА процессы на поверхности подложки протекают иным образом. Наблюданная до отжига бимодальная функция распределения частиц по размерам (см. рис. 1, а) обусловлена наличием двух типов зародышей. Первый тип образуется в результате блуждания и столкновения адатомов на поверхности. Отметим, что при напылении методом ИЛА вероятность образования таких зародышей в наших экспериментах была значительно ниже по сравнению с МН, поскольку синтез ИЛА осуществляли при температуре 500 °С. Появление второго типа зародышей связано с формированием заметного числа кластеров в процессе разлета лазерного фокуса, что характерно для случая ИЛА в атмосфере фонового газа [28, 29]. Кластеры при осаждении на поверхность играют роль центров конденсации для блуждающих адатомов [9]. Мы полагаем, что при присоединении к зародышу адатом встраивается в его кристаллическую структуру, т.е. обеспечивает рост монокристаллического островка. К концу синтеза суммарное число зародышей из-за более высокой температуры значительно ниже, чем в случае МН на холодную подложку. Адатомы с высокой миграционной способностью, обеспеченной нагревом, распределяются по меньшему количеству изолированных, достаточно далеко расположенных центров конденсации, т.е. этап, на котором островки сливаются с образованием сплошной пленки при ИЛА синтезе не наступает. В то же время нельзя исключить в этих условиях коалесценцию отдельных островков с образованием поликристаллических наночастиц. Действительно, ПЭМ анализ неотожженной пленки золота, синтезированной методом ИЛА на углеродной подложке,

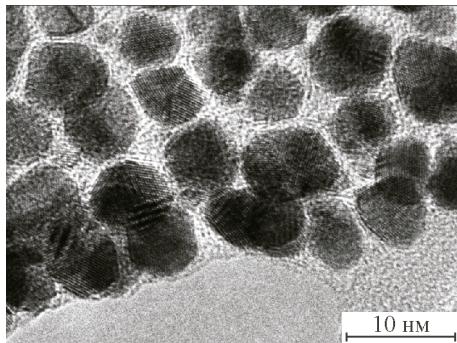


Рис. 5. ПЭМ снимок наночастиц Au, полученных ИЛА на аморфном углероде без отжига

свидетельствует о присутствии как монокристаллических, так и поликристаллических наночастиц (рис. 5). Аналогичные данные были получены в [30] при ИЛА синтезе тонких пленок золота на холодной подложке.

Поскольку исходные морфологии пленок, полученных ИЛА и МН, различны (см. рис. 2, *a* и *б*), то различными будут и процессы, сопровождающие отжиг этих пленок. Формирование крупных наночастиц во время отжига пленок, синтезированных методом ИЛА, определяется двумя механизмами, конкурирующими с точки зрения формирования кристаллической структуры [31]. Первый из них связан с перераспределением вещества в результате испарения одних (более мелких) наночастиц и присоединением испаренных атомов к другим (переконденсация Освальда) [31, 32]. Проведем оценку эффективности испарения наночастиц. Из соотношения Освальда—Фрейндлиха [33] следует, что давление насыщенного пара $\rho(r)$ над частицей с радиусом r выше, чем над плоской поверхностью $P(T)$:

$$\rho(r, T) = P(T) \exp\left(\frac{2\gamma V_{\text{mol}}}{k_B T r}\right), \quad (2)$$

где $\gamma = 1,4 \text{ Дж/см}^2$ [34] — поверхностное натяжение золота; $V_{\text{mol}} = 10,2 \text{ см}^3/\text{моль}$ — молярный объем золота; k_B — постоянная Больцмана. Зная давление насыщенного пара, можно оценить скорость изменения объема наночастицы u_d в результате испарения при отжиге:

$$u_d = \frac{\pi d^2 V_{\text{mol}} \theta(T, r)}{N_A}, \quad (3)$$

где N_A — число Авогадро; $\theta(T, r) = \frac{\rho(r, T)}{\sqrt{2\pi M k_B T}}$ — число атомов, испаряющихся с единицы по-

верхности материала в единицу времени (M — атомная масса золота). Оценки по формулам (2) и (3) свидетельствуют, что частица диаметром 20 нм в течение времени отжига (7200 с) при 800 °C уменьшается в размере не более чем на 1 нм. Следовательно, процесс переконденсации крупной популяции не играет существенной роли при росте наночастиц в рассматриваемых условиях.

Второй механизм трансформации наночастиц при отжиге обусловлен диффузией наночастиц по поверхности и предполагает слияние отдельных островков. Температура отжига существенно превышала температуру синтеза, что благоприятно для миграции наночастиц [35, 27], приводящей к их столкновению и коалесценции. Увеличение размера наночастиц приводит к уменьшению их миграционной способности при данной температуре [35]. Следовательно, в течение отжига на поверхности должны сформироваться крупные малоподвижные сферические поликристаллические частицы. Однако длительный отжиг благоприятен для перехода поликристаллической структуры в монокристаллическую, что, например, наблюдали при отжиге в течение нескольких часов пленок золота, синтезированных термовакуумным методом [22].

Таким образом, несмотря на существенное различие исходных пленок, синтезированных разными методами, а также процессов, протекающих при отжиге, конечная морфология полученных наноструктурных пленок практически идентична. Мы полагаем, что это обусловлено стремлением вещества принять наиболее выгодное энергетическое состояние, которое при данной температуре отжига соответствует набору сферических наночастиц. Ключевым параметром, определяющим тип структуры (поликристаллическая или монокристаллическая) частиц при данной температуре, является время отжига.

ВЫВОДЫ

В данной работе продемонстрировано, что несмотря на различие в морфологии исходных тонких золотых пленок, полученных различными способами, после отжига осажденный материал трансформируется в сферические наночастицы, не смачивающие поверхность кремниевой подложки. Анализ механизмов формирования наночастиц в островковых пленках, синтезированных методами лазерной абляции и магнетронного напыления, свидетельствует о том, что тип кристаллической структуры наночастиц (поли- или монокристаллическая) определяется временем отжига, т.е. параметром, легко контролируемым на практике.

Авторы благодарят В.И. Зайковского за проведение ПЭМ измерений.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-19-10506).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. 2-е изд. – М.: Изд-во МГУ, 2007.
2. Haruta M. // Chem. Rec. – 2003. – **3**, N 2. – P. 75 – 87.
3. Turner M., Golovko V.B., Vaughan O.P.H. et al. // Nature. – 2008. – **454**. – P. 981 – 983.
4. Okumura M., Nakamura S., Tsubota S. et al. // Catal. Lett. – 1998. – **51**. – P. 53 – 58.
5. Amendola V., Meneghetti M., Stener M. et al. // Gold Nanoparticles in Analytical Chemistry. – 2014 – **66**, Chapter 3. – P.81 – 152.
6. Haruta M. // Catal. Today. – 1997. – **36**. – P. 153 – 166
7. Sun Y., Zhuang L., Lu J., Hong X., Liu P. // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – **129**. – P. 15465 – 15467.
8. Булгаков А.В., Булгакова Н.М., Бураков И.М. и др. Синтез наноразмерных материалов при взаимодействии мощных потоков энергии на вещество. – Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2009.
9. Старинский С.В., Шухов Ю.Г., Булгаков А.В. // Письма в ЖТФ. – 2016. – **42**, № 8. – С. 45 – 52.
10. Lau K.K.S., Mao Y., Lewis H.G.P. et al. // Thin Solid Films. – 2006. – **501**. – P. 211 – 215.
11. Safonov A.I., Sulyaeva V.S., Timoshenko N.I. et al. // Phys. Lett. A. – 2016. – **380**. – P. 3919 – 3923.
12. Safonov A.I., Sulyaeva V.S., Timoshenko N.I., Starinsky S.V. // Thin Solid Films. – 2016. – **603**. – P. 313 – 316.
13. Safonov A.I., Sulyaeva V.S., Timoshenko N.I. // Matec Web Conf. – 2015. – **37**:01047. – P. 1 – 5.
14. Švorčík V., Kvátek O., Lyutakov O. et al. // Appl. Phys. A. – 2011. – **102**. – P. 747 – 751
15. Malinský P., Slepčík P., Hnatowicz V., Švorčík V. // Nanoscale Res. Lett. – 2012. – **7**:241. – P. 1 – 7.
16. Крибулин Н.О., Пирогов А.В., Павлов Д.А., Бобров А.И. // ФТП. – 2015. – **49**, № 2. – С. 160 – 162.
17. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: ГФМЛ, 1961.
18. Janecek M., Kral R. Modern Electron Microscopy in Physical and Life Sciences. – InTech, 2016.
19. Polop C., Rosiepen C., Bleikamp S. et al. // New J. Phys. – 2007. – **9**:74. – P. 1 – 19.
20. Koch R. // J. Phys. Condens. Matter. – 1994. – **6**. – P. 9519 – 9550.
21. Оюра К., Лишиниц В.Г., Саранин А.А. и др. Введение в физику поверхности. – М.: Наука, 2006.
22. Tesler A.B., Maoz B.M., Feldman Y. et al. // J. Phys. Chem. C. – 2013. – **117**, N 21. – P. 11337 – 11346.
23. Thompson C.V. // Ann. Rev. Mater. – 2012. – **42**. – P. 399 – 434.
24. Kan W., Wong H. // J. Appl. Phys. – 2005. – **97**:043515. – P. 1 – 9.
25. Jacquet P., Podor R., Ravaux J. et al. // Scr. Mater. – 2016. – **115**. – P. 128 – 132.
26. Vaskevich A. Rubinstein I. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – **15**. – P. 23 – 28.
27. Delariva A.T., Hansen T.W., Challa S.R., Datye A.K. // J. Catal. – 2013. – **308**. – P. 291 – 305.
28. Ozerov I., Bulgakov A.V., Nelson D.K. et al. // Appl. Surf. Sci. – 2005. – **247**. – P. 1 – 7.
29. Bulgakov A.V., Predtechensky M.R., Mayorov A.P. // Appl. Surf. Sci. – 1996. – **96-98**. – P. 159 – 163.
30. Irissou E., Le Drogoff B., Chaker M. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2002. – **80**. – P. 1716 – 1718.
31. Hansen T.W., Delariva A.T., Challa S.R., Datye A.K. // Acc. Chem. Res. – 2013. – **46**, N 8. – P. 1720 – 1730.
32. Bechelany M., Maeder X., Riesterer J. et al. // Cryst. Growth Des. – 2010. – **10**, N 2. – P. 587 – 596.
33. Mullins W.W. // J. Appl. Phys. – 1957. – **28**, N 3. – P. 333 – 339.
34. Buffat P., Borel J.P. // Phys. Rev. A. – 1976. – **13**, N 6. – P. 2287 – 2298.
35. Baker R.T.K., Harris P.S., Thomas R.B. // Surf. Sci. – 1974. – **46**. – P. 311 – 316.