

## Обратимая релаксация формы металлических наночастиц и ее ускорение под действием облучения

Н. Б. Леонов, С. Г. Пржибельский<sup>1)</sup>, Т. А. Вартамян

Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики  
197101 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 9 декабря 2009 г.

После переработки 22 декабря 2009 г.

Обнаружено обратимое изменение формы металлических наночастиц при изменении температуры диэлектрической подложки. Показано, что при освещении скорость релаксации формы наночастиц увеличивается. Обнаруженные явления интерпретированы в рамках представлений о светоиндуцированной диффузии собственных атомов по поверхности металлической наночастицы.

**Введение.** В настоящее время металлические наночастицы применяются в различных областях науки и техники. Особый интерес вызывают их оптические свойства, связанные с коллективными электронными возбуждениями. В большинстве случаев исследуются и используются ансамбли наночастиц, полученные на диэлектрических поверхностях посредством самоорганизации атомов, адсорбированных из паровой фазы. Формы получаемых таким образом частиц зачастую неравновесные, и они изменяются с течением времени. При нагреве подложки изменение форм происходит быстрее [1]. Эти факты хорошо известны и подробно документированы в литературе на основе электронно-микроскопических исследований, данных атомно-силовой микроскопии, а также по оптическим спектрам экстинкции островковых металлических пленок [2].

Хотя понятно, что равновесная форма наночастиц должна зависеть от температуры [3], это явление, насколько нам известно, систематически не исследовано. Изменения форм частиц интерпретируется обычно как необратимый переход к равновесному состоянию, а нагрев ускоряет процесс перехода.

Нам удалось наблюдать обратимые изменения спектров экстинкции света пленками серебра и натрия на диэлектрических подложках при неоднократном циклическом изменении их температуры. Кроме того, оказалось, что освещение пленок натрия заметно ускоряло процесс перехода их спектров к стабильному состоянию, соответствующему комнатной температуре при пренебрежимо малом нагреве светом наночастиц. Нетепловое фотоиспарение атомов из наночастиц – фотоатомная эмиссия [4–7] – также было незначительным, благодаря выбору длины

волны облучения вблизи порога этого относительно маловероятного процесса.

Вызываемые действием оптического излучения изменения форм металлических наночастиц исследуются сейчас весьма активно. Наиболее известные работы в этом направлении [8–13] разделяются на два типа. В одних [8–10] действие света сводится к тепловому эффекту, благодаря которому отдельные наночастицы либо округляются, либо перемещаются [10] по подложке и коагулируют при встречах. В других [11–13] действием света вызываются физико-химические процессы в коллоидах металлических наночастиц, приводящие сначала к их трансформации, обычно из сфер в призмы, и потом к образованию сложных агрегатов последних. Природа светового действия на формирование в жидкостях металлических нанокристаллов остается невыясненной. Отметим, что во всех указанных работах облучение вызывало значительные необратимые изменения наночастиц, что проявлялось в кардинальном изменении их оптических спектров.

В представленной статье сообщается об обнаружении светового действия на формирование наночастиц совершенно иной природы, чем указанные. В свете изложенного выше утверждается, что наблюдавшееся ускорение облучением процесса релаксации вызывается нетепловой стимуляцией светом диффузии собственных атомов по поверхности металлических наночастиц. Фотостимулированное ускорение релаксации форм наночастиц производится теми же процессами, что и фотоатомная эмиссия [4]. О попытке обнаружения фотостимуляции поверхностного массопереноса сообщалось в [14].

**Результаты экспериментов.** Эксперименты проводились с пленками серебра и натрия. Пленки натрия получались в отпаянных вакуумированных кюветах с окнами из кварца, сапфира или стекла.

<sup>1)</sup> e-mail: przhi@mail.ru

Зондирование пленок и действие на них светом осуществлялось через прозрачные окна кюветы. Пленки серебра получались термическим распылением металла в вакууме. Во время роста пленок подложки поддерживались при комнатной температуре. Оптическое зондирование пленок серебра производилось в атмосфере после извлечения их из вакуумной установки.

Образующиеся в указанных условиях пленки метастабильны. Кинетика изменения их морфологии, о которой можно судить, в частности, по изменению спектров экстинкции оптического излучения, сложная и длительная. Отжиг пленок ускорял процессы, приводящие к стабилизации их структуры. Пленки натрия отжигались при температуре  $50^\circ\text{C}$  в течение 10 мин, а пленки серебра – при температуре  $200^\circ\text{C}$  в течение 30 мин в вакууме. Отжиг завершался быстрым охлаждением пленки. В дальнейшем изменения температуры вызывали небольшие, но регулярные и обратимые изменения спектров экстинкции.

Изменение спектра отожженной пленки натрия исследовалось при комнатной температуре. На рис.1 изображен спектр 1 экстинкции света двух выде-

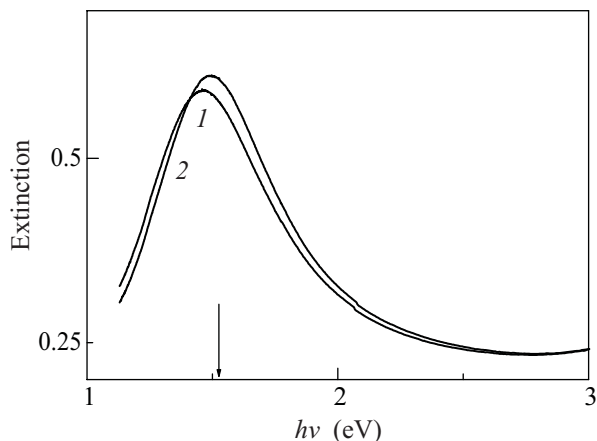


Рис.1. Спектры экстинкции света пленкой натрия: 1 – сразу после отжига и 2 – после часа облучения (энергия квантов  $h\nu = 1.53$  эВ – указана стрелкой) при комнатной температуре

ленных участков пленки непосредственно после отжига. В дальнейшем пленку держали при комнатной температуре и один из участков освещали непрерывным лазером с плотностью мощности  $4\text{ мВт}/\text{см}^2$  ( $10^{16}$  фотонов/ $\text{см}^2\cdot\text{с}$ ) и длиной волны  $810\text{ нм}$  ( $h\nu = 1.53$  эВ), а другой участок не освещался. За 1 ч выдержки при комнатной температуре спектр неосвещаемого участка менялся, но так мало, что почти совпадал с исходным спектром 1. Спектр облучаемого участка менялся за час заметно (рис.1, спектр 2).

Разница изменений спектров облучаемого участка и необлучаемого показана на рис.2. Видно, что интег-

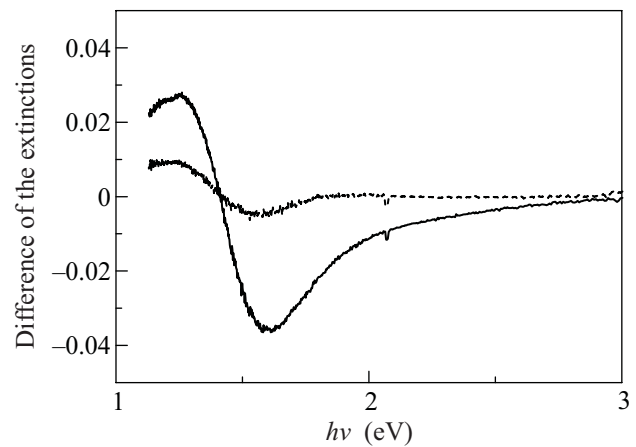


Рис.2. Разностные спектры экстинкции при комнатной температуре – изменения спектров за час: без освещения – штрихи и при непрерывном облучении – сплошная линия

рал по спектру экстинкции в разностном спектре относительно мал в сравнении с изменением экстинкции. Поэтому можно считать, что вызываемое действием света изменение объема наночастиц незначительное, а наблюдаемый эффект связан с изменением их формы. Отметим, что при увеличении интенсивности облучения, не вызывавшего заметного нагрева частиц светом, фотоатомная эмиссия возрастала и размер облученных частиц заметно уменьшался. В дальнейшем этот эффект не рассматривается.

Обратимое изменение спектров экстинкции при изменении температуры подложки наблюдалось также и у отожженных пленок серебра. Изменения спектров регистрировались сразу после охлаждения пленки и продолжались в течение 40–60 мин, после чего спектр экстинкции стабилизировался. На рис.3 показаны спектры экстинкции, снятые непосредственно после напыления (спектр 0), после отжига и быстрого охлаждения до комнатной температуры (спектр 1), и после выдержки при комнатной температуре в течение 1 ч (спектр 2). Отметим, что на последнем этапе максимум экстинкции сдвигался в противоположную сторону по отношению к сдвигу, вызывавшемуся отжигом. Изменение интегрального по спектру поглощения в рассматриваемом случае вызывается не испарением наночастиц, которое при указанном нагреве незначительно. Изменение обусловлено отличием дисперсии, определяемым межзонными переходами, диэлектрической проницаемости серебра от принятой в теории Друде. Это подтверждается тем, что повторный отжиг в вакууме при  $200^\circ\text{C}$  возвращал за 5 или немногим более минут

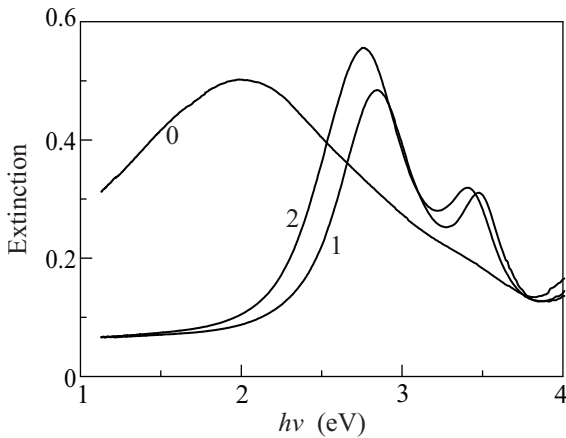


Рис.3. Спектры экстинкции света пленкой серебра: 0 – свежее – осажденной, 1 – сразу после отжига при 200 °С и 2 – после часа релаксации при комнатной температуре

спектр экстинкции в исходное положение (спектр 1 на рис.3). Циклы изменений вида спектра при нагреве и охлаждении пленки повторялись многократно. При этом наблюдалась практически полная обратимость изменений спектра экстинкции, что указывает на прямую связь форм островков с температурой подложки. Освещение серебряных пленок доступными нам лазерными источниками не вызывало заметного ускорения релаксационных процессов.

**Обсуждение результатов.** Спектры экстинкции света металлическими наночастицами определяются в основном их формами. Зависимость вида спектра от размера нанометровых частиц не очень заметная. Спектры экстинкции ансамблей частиц определяются распределением частиц по формам. Поэтому обнаруженные обратимые изменения спектров экстинкции пленок серебра и натрия при вариации их температуры можно связать с изменениями форм отдельных островков – автокоалесценцией [1]. Другие возможные механизмы изменения форм частиц, связанные с перемещением материала между частицами или движением самих частиц по подложке можно отвергнуть на основании данных просвечивающей электронной микроскопии. На микрофотографиях [14] наших отожженных пленок серебра видно, что наночастицы со средним диаметром 14 нм отделены друг от друга большими промежутками. Кроме этого, все изменения, связанные с массопереносом вещества по подложке, должны иметь необратимый характер и проявляться в нарастающем со временем отклонении спектров от стабильных, что не наблюдалось в наших экспериментах.

Последовательное теоретическое описание релаксации формы наночастиц нам неизвестно. Числен-

ным моделированием [3] установлено, что скорость релаксации форм кристаллических наночастиц посредством поверхностного массопереноса лимитируется не перемещением атомов по террасам, которое происходит очень быстро, а выходом атомов из относительно устойчивых позиций у ступеней и закреплением диффундирующих атомов в позициях, соответствующих конечным равновесным формам. Энергия активации выхода атомов на террасу из прикрепленных к ступеням позиций, разумеется, меньше теплоты испарения, но может быть сопоставимой с ней. Энергия активации встраивания атомов в устойчивые позиции может быть небольшой, но процесс встраивания может быть длительным из-за сложности пути сборки устойчивых конечных форм наночастиц.

В свете сказанного наблюдавшееся ускорение облучением релаксации форм наночастиц натрия объясняется тем, что фотонами запускается механизм поверхностной диффузии посредством отрыва атомов от ступеней и перевода их на террасы. Предполагается, что светом возбуждаются электроны, квазилокализованные около атомов, расположенных на поверхности в нерегулярных позициях, и энергия возбуждений конвертируется в энергию перемещения атомов по поверхности. Аналогичный, но менее вероятный, процесс приводит к отрыву атомов от поверхности, что проявляется в виде фотоатомной эмиссии [6].

Без освещения прилипание к ступеням атомов, диффундирующих по террасам, замедляет релаксацию формы и наночастицы “застывают” в метастабильных формах, так как средняя тепловая энергия намного меньше энергии отрыва атома от ступени. При освещении наночастиц натрия энергии фотона хватает для инициации отрыва. Эффективность светового эффекта можно оценить. Так, если сечение поглощения фотонов атомами, прилипшими к ступеням, принять порядка молекулярного  $10^{-16} \text{ см}^{-2}$ , а квантовую эффективность отрыва атома от ступени положить  $10^{-2}$ , то при интенсивности излучения, соответствующей потоку фотонов  $10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , частота фотостимулированных актов отрыва атома от ступени составит  $10^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Такой будет при комнатной температуре частота тепловой активации отрыва при энергии активации 0.8 эВ (теплота испарения натрия 1.14 эВ) вывода на террасу “залипшего” у ступени атома натрия. Эти оценки показывают, что свет может заметно влиять на скорость процессов релаксации формы наночастиц натрия. У серебра теплота испарения больше, чем у натрия. Поэтому для вывода на террасы “залипших” у ступеней атомов серебра требуются большие энергии фотонов. Этим можно

объяснить, почему освещение не ускоряло релаксацию форм наночастиц серебра в наших опытах.

**Заключение.** Обнаружены два эффекта: 1) обратимое изменение форм отдельных наночастиц, составляющих островковую металлическую пленку, при изменении температуры подложки, и 2) ускорение релаксации форм наночастиц при освещении. Второй эффект родствен фотоатомной эмиссии [6] и связан с оптическим возбуждением атомов в некоординированных узлах решетки металлической поверхности и последующей передачей энергии электронного возбуждения в перевод атомов на террасы.

Авторы благодарны В.В. Хромову за полезные советы и обсуждение результатов. Работа выполнена коллективом ведущей научной школы (грант Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации # НШ-3398.2008.2) при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 07-02-00591).

1. В. М. Ивлев, Л. Т. Трусов, В. А. Холмянский, *Структурные превращения в тонких пленках*, М.: Металлургия, 1988.

2. R. J. Warmack and S. L. Humphrey, *Phys. Rev. B* **34**, 2246 (1986).
3. N. Combe, P. Jensen, and A. Pimpinelli, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 110 (2000).
4. И. Н. Абрамова, Е. Б. Александров, А. М. Бонч-Бруевич и др., *Письма в ЖЭТФ* **39**, 172 (1984).
5. W. Hoheisel, K. Jungmann, M. Vollmer et al., *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1649 (1988).
6. А. М. Бонч-Бруевич, Т. А. Вартамян, С. Г. Пржибельский и др., *УФН* **168**, № 8, 4 (1998).
7. A. Burchianti, A. Bogi, C. Marinelli et al., *Phys. Scripta* **135**, 014012, (2009).
8. W. Huang, W. Qian, and M. A. El-Sayed, *J. Appl. Phys.* **98**, 114301, (2005).
9. F. Stietz, J. Bosbach, T. Wenzel et al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5644, (2000).
10. A. Habenicht, M. Olapinski, F. Burmeister et al., *Science* **309**, 2043, (2005).
11. Y. Sun, B. Mayers, and Y. Xia, *Nano Lett.* **3**, 675 (2003).
12. R. Jin, Y. W. Cao, C. A. Mirkin et al., *Science* **294**, 1901 (2001).
13. S. J. Kim, C. S. Ah, and D.-J. Jang, *J. Nanopart. Res.* **11**, 2023 (2009).
14. Т. А. Вартамян, С. Г. Пржибельский, Н. Б. Леонов и др., *Опт. и Спектр.* **106**, 776 (2009).