

06:08

Самоорганизованное выращивание малых групп наносторокков на поверхности поляризованных ионообменных стекол

© И.В. Редудо^{1,2}, С.Д. Червинский^{2,3}, А.Н. Каменский²,
Д.В. Карпов^{1,3}, А.А. Липовский^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет РАН, Россия

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого, Россия

³ University of Eastern Finland, P.O. Box 111, Joensuu 80101, Finland
E-mail: reduto-igor@mail.ru

Поступило в Редакцию 30 июня 2015 г.

Представлены выращенные по разработанной авторами методике самоорганизованные металлические наноструктуры. Структуры получены при термообработке поляризованных ионообменных стекол в водороде, в которые с помощью ионного обмена были предварительно введены ионы серебра. Поляризация проводилась с помощью структурированного анодного электрода. Методика позволяет выращивать в заданных позициях на поверхности стекла единичные металлические наносторокков и упорядоченные наноструктуры из нескольких островков. Эти островки формируются в субмикронных неполяризованных областях стекла в результате самоорганизации при обратной диффузии серебра. Минимальные зазоры в линейных группах из двух или трех серебряных наносторокков составляют 20–30 нм при характерных размерах островков порядка 100 нм. Рассматриваемая методика выращивания позволяет получать и мультиплицировать массивы наносторокков и групп наносторокков.

В настоящее время формирование металлических наноструктур (МНС) является актуальной темой исследований, что, в первую очередь, определяется их уникальными оптическими свойствами. При возбуждении в МНС поверхностного плазмонного резонанса (ППР) падающей световой волной в его спектральной окрестности формируется высокое локальное электрическое поле. Это поле и определяет повышенный нелинейный оптический отклик МНС, эффективность комбинационного рассеяния, люминесценции, поглощения и рассея-

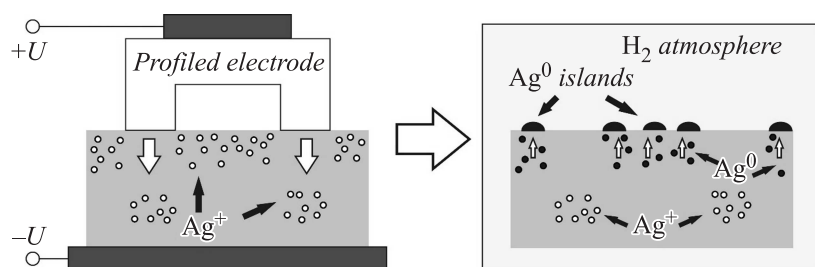
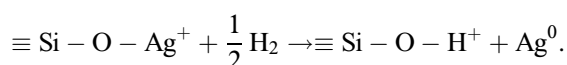


Рис. 1. Схема процесса самоорганизованного выращивания наноструктур на поверхности поляризованного ионообменного стекла с помощью обратной диффузии.

ния световой волны, при этом спектральные характеристики ППР существенно зависят от размеров, форм и взаимного расположения наночастиц металла в МНС [1–3]. Для формирования МНС могут быть использованы электронно-лучевые методы [1], самоорганизация наноструктур при использовании шаблонов, как правило органической природы [4], и модификация металлических островковых пленок [5]. В данной работе мы представляем альтернативную методику формирования МНС, образованных несколькими металлическими наноструктурами на стеклянной подложке. Методика позволяет получать и мультиплицировать массивы одинаковых МНС.

В выполненных экспериментах структуры из наноструктур формировались на поверхности натрий-кальциевого силикатного стекла, содержащего 14.3 wt% оксида натрия (предметные стекла для микроскопа) с помощью обратной диффузии серебра [6]. Подповерхностная область стекла обогащалась серебром в ионообменной ванне, содержащей расплав смеси 5 wt% AgNO_3 и 95 wt% NaNO_3 , в течение 20 min при температуре 325°C , температура ионообменной обработки поддерживалась с точностью 1°C . Для обеспечения однородности обогащения образец периодически перемещался в расплаве, что предотвращало образование на поверхности образца газовых пузырей. В этих условиях около 70% ионов натрия на поверхности стекла заменяется на ионы серебра, глубина залегания ионов серебра составляет около $3.5\ \mu\text{m}$ по половинному уровню концентрации [7]. Для получения МНС стекло после ионного

обмена подвергалось термической поляризации [8]. Для этого к рабочей стороне образца прижимался стеклографитовый электрод с профилированной поверхностью, а ко второй стороне — сплошной металлический электрод (рис. 1). Далее образец нагревался до температуры 300–350°C и между электродами на 10–60 с прикладывалось напряжение 500 V. Под действием электрического поля ионы серебра в тех областях, к которым было приложено электрическое напряжение, смещались от анодного электрода в глубь стекла. После поляризации образцы в течение 5–30 min при температуре 300°C отжигались в атмосфере водорода, проникавшего при отжиге в приповерхностную область стекла посредством диффузии. Водород, являясь более электроотрицательным, чем серебро, замещает находящиеся в непосредственной близости к поверхности стекла, т.е. в неполяризованных областях стеклянной подложки, ионы серебра на связях с немостиковым кислородом. В результате серебро восстанавливается согласно реакции [9]



За счет низкой растворимости в стекле атомы серебра коагулируют с образованием наночастиц. В результате этого на поверхности стекла, которая является сильным стоком для атомов серебра, формируются наноостровки. Помимо образования островков на поверхности также происходит конкурирующее с ним образование наночастиц серебра в объеме стекла [9]. Существенно, что серебро, восстановленное в более глубоких областях стекла, не выходит на поверхность, поскольку образует наночастицы в объеме. Это определяется тем, что в более удаленных от поверхности областях, в частности, в тех, куда сместились ионы серебра в результате поляризации, энергетически более выгодной, чем движение к поверхности под действием силы стока, оказывается кластеризация серебра в объеме [10]. Таким образом, серебряные наноостровки формируются только на неполяризованных участках стеклянной подложки. При малых размерах этих участков по причине ограниченного количества восстановленного серебра и наличия диффузии по поверхности происходит самоорганизация наноостровков.

Для поляризации ионообменных стекол нами использовался стеклографитовый анодный электрод, изготовленный с помощью электронной литографии и последующего реактивного ионного травления стеклографита на глубину 400 nm. Посредством травления в электроде были

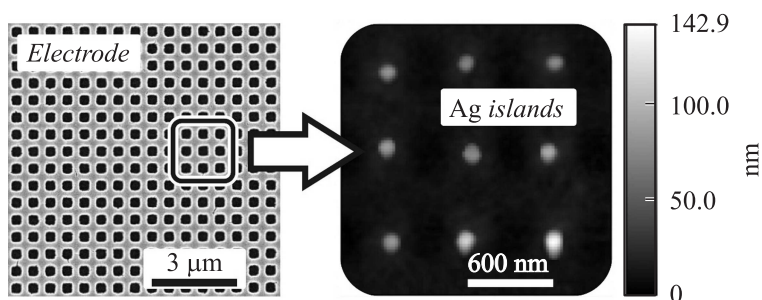


Рис. 2. СЭМ-изображение электрода и АСМ-изображения отдельных наностроек, выращенных после поляризации этим электродом. Период структуры 600 nm.

сформированы наборы углублений квадратной и прямоугольной форм с линейными размерами от 200 до 600 nm по каждой из сторон, при переходе от набора к набору размер одной из сторон изменялся с шагом 100 nm. Исследование поляризованных с помощью этого электрода и термообработанных в водороде образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) показало наличие одиночных наностроек (рис. 2) и групп наностроек (рис. 3) в областях, соответствующих положению углублений в электроде. Размеры строек и их количество в группе зависели от размеров углублений, температуры и длительности отжига в водороде. Рассматриваемая методика позволяет мультиплицировать формируемые МНС посредством многократного применения одного и того же анодного электрода.

Наиболее существенным оказывается влияние формы углублений в анодном электроде. При размерах углублений и соответственно неполяризованных областей стекла до 300×300 nm при температуре отжига в водороде выше 300°C формируются одиночные островки (рис. 2). В случае удлиненных углублений шириной до 300 nm при этой же температуре формируются группы из нескольких расположенных в ряд наностроек, количество наностроек в группе зависит от соотношения длины и ширины углубления (рис. 3). Если углубления в электроде представляют собой полосы, происходит образование наностроек цепочек. При понижении температуры отжига увеличива-

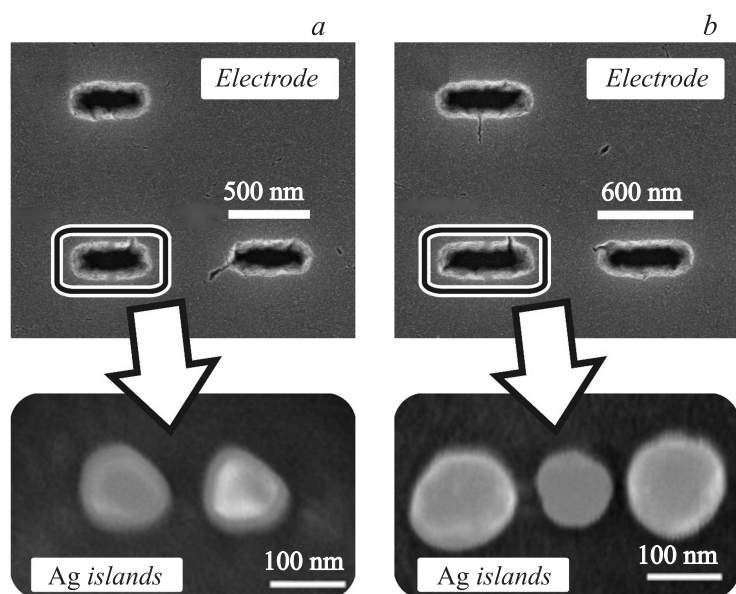


Рис. 3. СЭМ-изображения электродов с углублениями 200×500 nm (a) и 200×600 nm (b) и групп наноструктур, выращенных после поляризации этими электродами.

ется количество наноструктур в группе и уменьшаются их размеры, что, вероятно, связано с более медленной переокислительной конденсацией [11].

При размерах углублений в электроде более 500×500 nm наблюдается преимущественное формирование островков по периметру неполяризованной области. Вероятнее всего, это связано с меньшей концентрацией серебра в приповерхностном слое стекла на краю неполяризованной области, в результате чего зародыши наноструктур вблизи периметра крупнее. По этой причине после зарождения островки, расположенные по периметру, растут за счет поверхностной диффузии, используя серебро из соседних островков, что приводит к растворению последних [11].

При температуре более 300°C формирование групп наноструктур происходит за достаточно малые времена, менее одной минуты, после

чего размеры и форма этих МНС практически не изменяются. Наиболее вероятной причиной этого является истощение концентрации серебра в приповерхностной области стекла и замедление процесса переконденсации выросших наноостровков.

Важной особенностью формируемых по рассматриваемой методике МНС являются достаточно малые расстояния между наноостровками, определяющие электрическую связь островков, амплитуду электрического поля в зазоре и резонансные свойства МНС. В экспериментах были выращены структуры с характерным расстоянием между островками 20–30 нм при их размерах от 100 нм. Такие расстояния являются практически предельными для электронно-лучевой литографии, но сравнительно легко могут быть обеспечены при использовании самоорганизации наноостровков в малых неполяризованных областях ионообменных стекол.

Таким образом, в работе показано, что обратная диффузия серебра в сочетании с поляризацией стекол с использованием наноструктурированных анодных электродов может быть использована для выращивания единичных серебряных наноостровков и групп из малого числа наноостровков размерами от 100 нм в заданных позициях на поверхности стеклянной подложки. Минимальные зазоры в группах из двух или трех островков составляют 20–30 нм. Методика удобна для мультиплицирования и является своеобразным аналогом импринтинга, поскольку допускает многократное использование одного и того же задающего формируемые наноструктуры электрода (шаблона) для термической поляризации стекол.

Исследование было поддержано грантом РФФИ 14-22-00136. Измерения частично выполнены на оборудовании регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

Список литературы

- [1] *Pelton M., Bryant G.W.* Introduction to Metal-Nanoparticle Plasmonics. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2013. P. 296.
- [2] *Shahbazyan T.V., Stockman M.I.* Plasmonics: Theory and Applications. N.Y.: Springer, 2013. P. 101.
- [3] *Климов В.В.* Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009. С. 480. [*Klimov V.* Nanoplasmonics. Singapore: Pan Stanford, 2014. P. 400.]

- [4] *Jacobs B.W., Houk R.J.T., Anstey M.R.* et al. // *Chem. Sci.* 2011. V. 2. P. 411–416.
- [5] *Janicki V., Sancho-Parramon J., Peiro F., Arbiol J.* // *Appl. Phys. B.* 2010. V. 98. P. 93–98.
- [6] *Zhurikhina V.V., Brunkov P.N., Melehin V.G.* et al. // *Nanoscale Res. Lett.* 2012. V. 7. P. 676.
- [7] *Журихина В.В., Петров М.И., Соколов К.С., Шустова О.В.* // *ЖТФ.* 2010. Т. 80. С. 58–63. [*Zhurikhina V.V., Petrov M.I., Sokolov K.S., Shustova O.V.* // *Tech. Phys.* 2010. V. 55. P. 1447–1452.]
- [8] *Chervinskii S., Sevriuk V., Reduto I., Lipovskii A.* // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 114. P. 224 301.
- [9] *Kaganovskii Yu., Lipovskii A., Rosenbluh M., Zhurikhina V.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 2007. V. 353. P. 2263–2271.
- [10] *Redkov A., Chervinskii S., Baklanov A.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2014. V. 9. P. 606.
- [11] *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* *Физическая кинетика.* М.: Наука, 1979. С. 528. [*Lifshits E., Pitaevski L.* *Physical Kinetics.* Oxford: Pergamon, 1981. P. 432.]