

### III. НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ И НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ И ИОННЫХ ПУЧКОВ И ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ

---

#### Осаждение распылением ионным пучком плазмонно-резонансных наночастиц серебра на упорядоченные микросферы диоксида кремния

А. А. Семенова<sup>2</sup>, Е. А. Гудилин<sup>2,3</sup>, А. П. Семенов<sup>1</sup>, И. А. Семенова<sup>1</sup>, В. К. Иванов<sup>4</sup>, Ю. Д. Третьяков<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Институт физического материаловедения СО РАН  
670047 Россия, Улан-Удэ  
e-mail: semenov@pres.bscnet.ru

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, факультет наук о материалах  
119991 Россия, Москва

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет  
119991 Россия, Москва

<sup>4</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН  
119991 Россия, Москва

Показано осаждение на микросферы диоксида кремния, синтезированных по методу Штёбера (Stöber), наночастиц (кластеров) серебра распылением мишени серебра пучком ионов аргона. Проведено исследование взаимосвязи оптических свойств наноструктурированных подложек с эффектом плазмонного резонанса и морфологии агрегатных структур наночастиц серебра на фотоннокристаллической структуре.

#### Введение

Среди известных применений газоразрядных источников ионов перспективными выглядят процессы физического распыления в высоком вакууме твердых мишеней ускоренными ионными пучками. Такие процессы занимают заметное место в ряду приоритетных электронных, ионных и плазменных технологий и являются при этом одним из развивающихся направлений использования газоразрядных источников ионов [1].

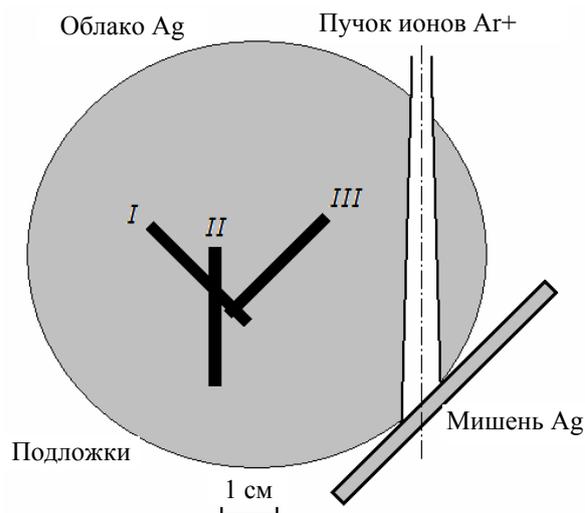
В последнее время активно развивается направление, связанное с разработкой новых подходов в получении наноструктурированных пленок и подложек с эффектом плазмонного резонанса. Причем явление плазмонного резонанса [2–14] находит все большее практическое применение, в частности, позволяет получать информацию о структуре молекул, в том числе в составе живых систем *in vivo* [2] методом (гигантского комбинационного рассеяния) поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния (surface enhanced Raman spectroscopy, SERS), обладаю-

щим высокой чувствительностью. Для создания таких подложек во многих случаях используют композитные частицы на основе микросфер диоксида кремния или полистирола и наночастиц благородных металлов, к основным способам получения, которых относятся химические методы осаждения наночастиц на поверхность подложки [3–5], формирование пленок по методу Ленгмюра-Блоджетт [6], привитие отдельно полученных наночастиц к модифицированной амино- или тиольными группами поверхности микросфер [7–9], физические методы напыления наночастиц на подложки [10–14]. При использовании последней группы методов, включая ионное распыление, термическое испарение и испарение электронным пучком в вакууме, важную роль могут играть те из экспериментальных параметров, которые определяют морфологию осаждаемых пленок, предопределяющую особенности эффекта плазмонного резонанса, от которых, в свою очередь, в немалой степени зависит дальнейшее практическое использование таких наноматериалов.

В настоящей работе впервые показано осаждение на микросферы диоксида кремния, синтезированных по методу Штёбера (Stöber) [15], наночастиц (кластеров) серебра распылением мишени серебра пучком ускоренных ионов аргона. Проведено исследование взаимосвязи оптических свойств наноструктурированных подложек с эффектом плазмонного резонанса и морфологии агрегатных структур наночастиц серебра на фотоннокристаллической структуре, полученной самосборкой микросфер диоксида кремния.

### Методика эксперимента

Наноструктурированные подложки на основе микросфер диоксида кремния и наночастиц серебра получали в несколько стадий. Сначала по методу Штёбера (Stöber) проводили синтез микросфер диоксида кремния при щелочном гидролизе тетраэтоксисилана (ТЭОС) в среде этилового спирта и водного раствора аммиака [15]. Для этого гомогенизировали смесь, содержащую этанол, концентрированный раствор аммиака и дистиллированную воду, при постоянном перемешивании в течение 45 мин при 40 °С. Не прекращая перемешивание, в реакционную среду добавляли ТЭОС и полученную смесь выдерживали 8–12 ч. Мольное соотношение реагентов составляло  $C_2H_5OH:NH_3:H_2O:TEOS = 63,33:12,96:4,07:1$ . Затем получали мультислои микросфер диоксида кремния на стеклянных подложках методом вертикального осаждения, для чего подложки погружали в полученную суспензию с микросферами диоксида кремния и оставляли при комнатной температуре до полного испарения жидкости. Средний диаметр использованных микросфер диоксида кремния, по данным растровой электронной микроскопии, составлял 235–250 нм. И наконец, на полученные таким образом мультислои, осаждали кластеры серебра по методике физического распыления серебра ускоренным пучком ионов аргона (рис. 1) [1]. Распыление мишени серебра пучком ускоренных ионов аргона проводили в вакуумной камере специально сконструированной ионно-лучевой электровакуумной установке, (рис. 2) [1].



**Рис. 1.** Схема эксперимента: *I* – пространственная ориентация плоскости подложки относительно плоскости мишени 90° (серия образцов 1); *I* – 45° (серия 2); *II* – 0° (серия 3)



**Рис. 2.** Общий вид установки распыления

Параметры процесса: предельное давление  $\sim 10^{-3}$  Па, рабочее давление  $\sim 10^{-2}$  Па, ускоряющее напряжение 8 кВ, ток ионного пучка 1 мА, угол падения ионов на мишень 45°. Отпечаток ионного пучка на мишени представляет эллипс с малой и большой осями соответственно 5,5 и 7 мм. В качестве мишени серебра

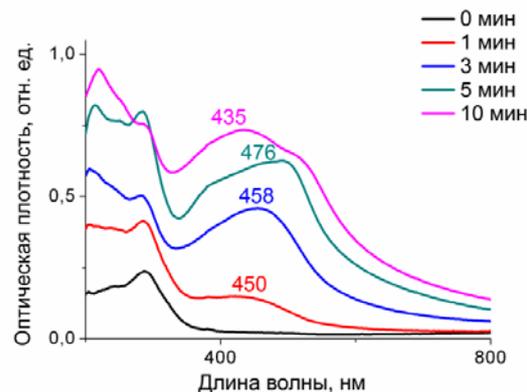
использовали пластину серебра мерного № СА 5842 ГОСТ Р 51784-2001, обозначение СШСр 50 с массовой долей серебра 99,99 %, производитель ОАО «Новосибирский аффинажный завод». Учитывались временные и пространственные факторы процесса: время напыления (0,5; 1; 3; 5 или 10 мин) и направленность распыления, т. е. взаимная пространственная ориентация ростовой и распыляемой поверхностей под углом  $90^\circ$  (серия 1),  $45^\circ$  (серия 2) и  $0^\circ$  (серия 3). Считается [1], что поток частиц («облако» серебра), уносимых с мишени, состоит в основном из атомов, включая возбужденные и ионизованные, кластеров и электронов. Эффективность распыления мишени характеризуется коэффициентом распыления, средним числом атомов, выбиваемых одним падающим ионом. Для серебра коэффициент распыления, определяющий число атомов вещества, выбитых из мишени одним ионом, сравнительно высокий, составляет  $\sim 10$ . В связи с этим, малые скорости нанесения серебра на микросферы диоксида кремния обеспечивались кратковременным воздействием пучка ионов на мишень.

Полученные образцы исследовали методом УФ-видимой спектроскопии (UV-vis спектрофотометр Lambda 950, Perkin-Elmer) с приставкой диффузного отражения. Анализ морфологии поверхности проводили с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) (растровый электронный микроскоп ZeissNVision 40). Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на электронном микроскопе LEO912 ABOMEGA.

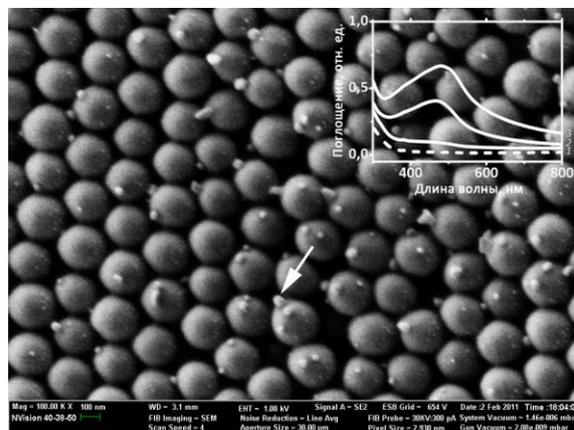
## Результаты и обсуждение

На рис. 3 представлен характерный спектр поглощения наноструктурированных подложек [16–18]. Наблюдается наличие плазмонного пика в области 450 – 500 нм.

Варьирование режимов осаждения кластеров серебра позволяет получить пленки с различными морфологическими особенностями и закономерно изменяющимися оптическими свойствами (спектрами поглощения, демонстрирующими полосы плазмонного резонанса, рис. 4–6).



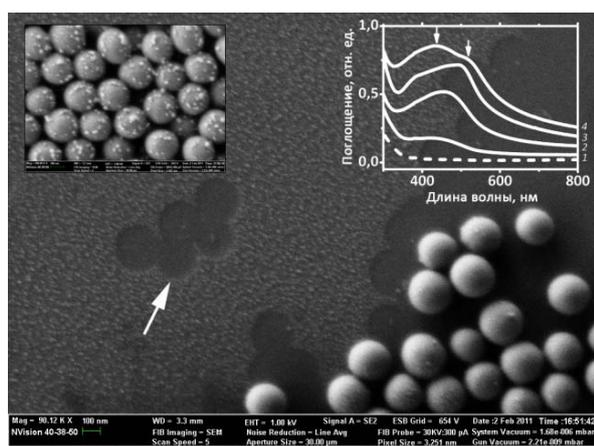
**Рис. 3.** Спектры поглощения подложек без серебра (1) и с серебром (2–5). Время напыления, мин: 2 – 1, 3 – 3, 4 – 5, 5 – 10. Угол между подложкой и мишенью  $45^\circ$



**Рис. 4.** РЭМ-изображение образца серии 1 (угол между подложкой и мишенью  $90^\circ$ , время напыления 10 мин). На вставке: спектр поглощения наноструктурированных образцов серии 1, время напыления – 1 мин (1), 5 мин (2), 10 мин (3). Пунктирной линией обозначен спектр поглощения подложки на основе исходных микросфер диоксида кремния без напыления серебра. Стрелкой обозначены глобулярные серебросодержащие образования, формирующиеся на микросферах диоксида кремния в результате распыления ионным пучком металлического серебра

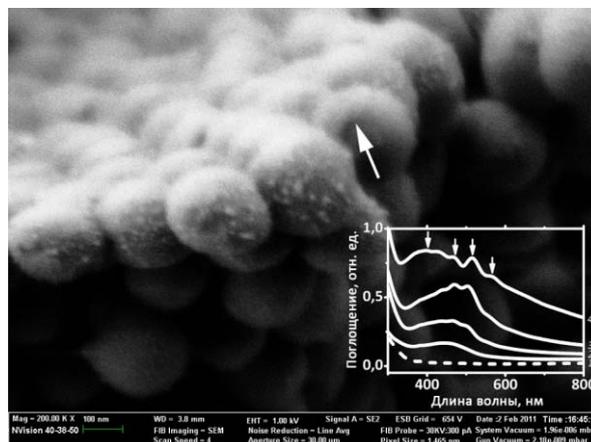
Данный эффект достигается как за счет сочетания высоких пересыщений относительно осаждаемых компонентов (в данном случае, металлического серебра), типичных для физических методов осаждения металлов и других веществ в вакууме при использовании высокоэнергетических физических воздействий, так и благодаря наличию существенного градиента концентрации осаждаемого компонента (серебра), максимальной вблизи поверхности

микроструктурированной пленки диоксида кремния и резко спадающей на протяжении двух верхних слоев микросфер [19]. Высокое пересыщение приводит к вынужденному формированию множественных кластеров серебра диаметром 1–3 нм, сопоставимых с размером зародышевых кристаллов и осаждающихся на любой доступной поверхности, имеющей температуру, достаточно низкую для конденсации распыляемого «облака» серебра (плазмы, содержащей ионы и кластеры серебра). Градиент достигается, во-первых, асимметрией «факела распыла» серебряной мишени, обеспечивающей достаточно высокую кинетическую энергию кластеров серебра (~ 10 эВ), переносимых из мишени, распыляемой ионами аргона, во-вторых, действием эффекта «тени», возникающего вследствие такой асимметрии и выражающегося в недоступности третьего–четвертого слоя микросфер для осаждения на них серебра, «экранируемого» первым и вторым слоем. В таких условиях варьирование геометрического фактора (расположения подложки относительно распыляемой мишени) и времени воздействия на пленку серебросодержащей плазмой могут изменять размер, пространственное расположение и особенности агрегатной структуры наночастиц серебра, осаждающихся на микросферы диоксида кремния.



**Рис. 5.** РЭМ-изображение образца серии 2 (угол между подложкой и мишенью  $45^\circ$ , время напыления 1 мин). На вставке слева: РЭМ-изображение образца той же серии после 10 мин напыления серебра. На вставке справа: спектр поглощения наноструктурированных подложек серии 2, время напыления – 1 мин (1), 3 мин (2), 5 мин (3), 10 мин (4). Пунктирной линией обозначен спектр поглощения подложки на основе исходных

микросфер диоксида кремния без напыления серебра. Стрелкой обозначена «тень» от фрагмента плотно упакованного монослоя микросфер диоксида кремния, механически отделившегося от подложки. Подложка и остальные микросферы покрыты кластерами металлического серебра

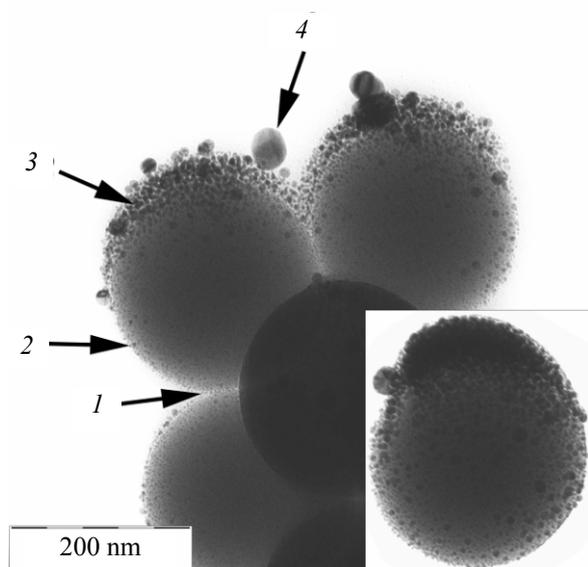


**Рис. 6.** РЭМ-изображение образца серии 3 (угол между подложкой и мишенью  $0^\circ$ , время напыления 10 мин). На вставке: спектр поглощения наноструктурированных образцов серии 3, время напыления – 0,5 мин (1), 1 мин (2), 3 мин (3), 10 мин (4). Пунктирной линией обозначен спектр поглощения подложки на основе исходных микросфер диоксида кремния без напыления серебра. Стрелкой обозначен фрагмент сплошного слоя серебра, формирующегося на поверхности верхнего слоя микросфер диоксида кремния во время напыления металлического серебра

Действительно, образцы серии 1 (см. рис. 4) демонстрируют наличие отдельной упорядоченно расположенных микросфер диоксида кремния, первые слои которых покрыты наночастицами серебра размером 1–5 нм как с «фронтальной», так и с «тыльной стороны» (см. рис. 4), при этом слой наночастиц на «фронтальной» (обращенной к «факелу распыла») стороне существенно толще, однако при этом он состоит из рыхлых агрегатов наночастиц и отдельных, anomalно увеличенных в размерах до 30–50 нм наночастиц серебра сферической формы, сопутствующих основной фракции наночастиц. К дополнительным особенностям образцов серии 2 следует отнести наличие наибольшего количества, по сравнению с основной фракцией, небольших кластеров серебра anomalно выросших наночастиц, формирующихся, в основном, на последних стадиях напыления пленки (см. рис. 5),

при этом микрочастицы диоксида кремния остаются разделенными небольшими зазорами, возникшими при высушивании исходной фотоннокристаллической пленки.

Своя особенность есть и у образцов серии 3: в них невысока доля аномально выросших наночастиц серебра, напротив, основная фракция – это мелкие кластеры серебра, которые, однако, образуют на последних стадиях напыления плотную и сплошную пленку (см. рис. 6, 7). Это приводит к формированию асимметричных диэлектрических микрочастиц-«янусов», покрытых с одной стороны (по одной полусфере) проводящим слоем серебра, контактирующим с соседними микрочастицами в слое.



**Рис. 7.** ПЭМ-изображение композитных частиц диоксид кремния – серебро, механически отделенных от подложки образца серии 1 (угол между подложкой и мишенью  $90^\circ$ , время напыления 10 мин). На вставке: типичное ПЭМ-изображение частицы образца серии 3 (угол между подложкой и мишенью  $0^\circ$ , время напыления 10 мин), содержащей плотное асимметрическое покрытие «фронтальной» стороны микрочастицы диоксида кремния. Стрелками обозначены: 1 – стык микросфер во фрагменте плотной шаровой упаковки фотоннокристаллической пленки, 2 – кластер серебра с «тыльной» стороны микросферы диоксида кремния, 3 – рыхлые агрегированные кластеры серебра на «фронтальной» части микросферы диоксида кремния, на которую проводилось напыление, 4 – аномальный рост отдельных кластеров серебра, формирующих сферические наночастицы больших размеров

Качественный анализ спектров поглощения образцов показывает, что увеличение времени напыления для образцов серии 1 (см. рис. 4) приводит к плавному увеличению интенсивности пика плазмонного резонанса. Смещению его в область больших длин волн (470–485 нм), что согласуется с простой моделью увеличения степени покрытия микросфер наночастицами серебра и постепенным увеличением их среднего размера.

Для образцов серии 2 (см. рис. 5) на поздних стадиях напыления четко возникают два пика, один из которых ( $\sim 435$  нм) вполне соответствует мелкой фракции слабо агрегированных наночастиц серебра, в то время как второй пик ( $\sim 515$  нм) должен быть связан с наличием наночастиц большего размера.

Данный вывод вполне согласуется с наблюдаемой морфологией пленки, содержащей «рыхлое» покрытие микросфер наночастицами диаметром 3–5 нм с одновременным присутствием многократно больших по размеру наночастиц серебра. При этом и в серии 1, и в серии 2 микрочастицы диоксида кремния ведут себя как изолированные образования, и «перетекания» плазмон-поляритонов между ними не должно происходить, поскольку отсутствует прямой физический контакт между микрочастицами, а для туннелирования слишком велики расстояния между микросферами.

Картина существенно изменяется для образцов серии 3 (см. рис. 6, 7), в которой возникает физический проводящий контакт между микрочастицами, асимметрично покрытыми достаточно плотным слоем металлического серебра. В спектре поглощения образцов данной серии видны, как минимум, 4 пика (400, 470, 515, 565 нм), часть из которых смещена в область больших длин волн. Такую сложную структуру спектра, по всей видимости, нельзя объяснить наличием нескольких «фракций» наночастиц серебра. Согласно [2], плазмонный резонанс для концентрической (симметричной) металлической «наносферы» возникает в силу гибридизации простых плазмонных мод с одним и тем же угловым моментом, причем как от внутренних, так и от внешних поверхностей такой «наносферы».

Для металлической сферы с неоднородной смещенной оболочкой понижение симметрии системы снимает ряд запретов на правила отбора плазмонных мод, что позволяет проявлять себя дипольным компонентам и поэтому в спектре могут возникать множественные пики. Кроме того, если в образцах серии 1 и 2 основным элементом структуры были именно отдельные микросферы, поверхностно модифицированные серебром, то в случае серии 3 возникают более благоприятные условия для распространения в самой пленке поверхностных плазмон-поляритонов на границе раздела металл – диэлектрик в слое физически контактирующих друг с другом микросфер.

Таким образом, даже незначительное изменение предыстории получения наноструктурированных подложек в существенной степени изменяет их оптические свойства, что связано, в основном, с особенностями (закономерной эволюцией) агрегатной структуры осажденных на поверхность упорядоченных микросфер диоксида кремния кластеров и наночастиц серебра. Подложки подобного типа в перспективе могут служить элементами так называемых lab-on-chip, которые позволят проводить исследование живых клеток в интактном состоянии, в связи с чем могут найти применение непосредственно для диагностики заболеваний в медицине или для проведения экспертизы в криминалистике.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 11-03-00761-а, № 12-08-9800\_сибирь\_а).*

## Литература

- Семенов А. П. Пучки распыляющих ионов: получение и применение. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 1999. 207 с.
- Wang H., Wu Y., Lassiter B., Nehl C. L., Hafner J. H., Nordlander P. // PNAS. 2006. Vol. 103. № 29. P. 10856–10860.
- Brazhe N. A., Abdali S., Brazhe A. R., Luneva O. G., Bryzgalova N. Y., Parshina E. Y., Sosnovtseva O. V., Maksimov G. V. // Biophysical J. 2009. Vol. 97. № 12. P. 3206–3210.
- Flores J. C., Torres V., Popa M., Crespo D., Calderon-Moreno J. M. // J. of Non-Crystalline Solids. 2008. Vol. 354. P. 5435–5439.
- Kim Y. H., Lee D. K., Kang Y. S. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2005. Vol. 257–258. P. 273–276.
- Chen Z., Gang T., Wang Y., Chen X., Guan C., Zhang J., Sun Z., Zhang K., Zhao B., Yang B. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2006. Vol. 277. P. 37–43.
- Bardosova M., Pemble M. E., Povey I. M., Tredgold R. H. // Adv. Mater. 2010. Vol. 22. P. 3104–3124.
- Huang C.-K., Chen C.-Y., Han J.-L., Chen C.-C., Jiang M.-D., Hsu J.-S., Chan C.-H., Hsieh K.-H. // J. Nanopart. Res. 2010. Vol. 12. P. 199–207.
- Lupitskiy R., Motornov M., Minko S. // Langmuir. 2008. Vol. 24. P. 8976–8980.
- Kim T.-H., Kim D.-W., Lee J.-M., Lee Y.-G., Oh S.-G. // Mater. Research Bulletin. 2008. Vol. 43. P. 1126–1134.
- Pawar A.B., Kretschmar I. // Langmuir. 2008. Vol. 24. P. 355–358.
- Zhang G., Wang D., Mohwald H. // Nano Lett. 2005. Vol. 5. № 1. 143–146.
- Singh D. P., Nagar R., Singh J. P. // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 107. 074306-1 – 074306-4.
- Suzuki D., Kawaguchi H. // Colloid Polym. Sci. 2006. Vol. 284. P. 1471–1476.
- Stöber W., Fink A., Bohn E. // Colloid Interface Sci. 1968. Vol. 26. P. 62–69.
- Семенова А. А., Гудилин Е. А., Третьяков Ю. Д., Семенов А. П. // Тез. докл. II Междунар. науч. конф. «Наноструктурные материалы-2010: Беларусь – Россия – Украина». Киев, 2010. С. 716.
- Семенова А. А., Гудилин Е. А., Семенов А. П., Третьяков Ю. Д. // Тез. докл. IV Всероссийской конференции по наноматериалам. М.: ИМЕТ РАН, 2011. С. 512.
- Семенова А. А., Гудилин Е. А., Семенов А. П., Третьяков Ю. Д. // Тез. докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: Химия и технология материалов, включая наноматериалы. Т. 2. Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. С. 100–101.
- Семенова А. А., Гудилин Е. А., Семенова И. А., Семенов А. П., Иванов В. К., Третьяков Ю. Д. // Докл. АН. 2011. Т. 438. № 4. С. 490–493.