

УДК 539.234,537.534.9

## ПЛАЗМОННЫЕ ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОСТРУКТУРЫ $\text{SiO}_2\text{-Ag}$ : СИНТЕЗ ОСАЖДЕНИЕМ НА МИКРОСФЕРЫ $\text{SiO}_2$ КЛАСТЕРОВ Ag, РАСПЫЛЕННЫХ ИОННЫМ ПУЧКОМ

© 2019 г. А. А. Семенова<sup>1</sup>, А. П. Семенов<sup>2, \*</sup>, Е. А. Гудилин<sup>1, 3</sup>, И. А. Семенова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”,  
факультет наук о материалах, Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физического материаловедения  
Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, химический факультет, Москва, Россия

\*E-mail: alexandersemenov2018@mail.ru

Поступила в редакцию 20.05.2019 г.

После доработки 20.06.2019 г.

Принята к публикации 27.07.2019 г.

Рассмотрен синтез плазмонных фотоннокристаллических наноструктур  $\text{SiO}_2\text{-Ag}$  осаждением наночастиц серебра физическим распылением мишени серебра пучком ионов аргона килоэлектрон-вольтовых энергий на (микросферы) диоксида кремния, синтезированных по методу Штёбера (Stöber). Показана взаимосвязь эффекта плазмонного резонанса с оптическими свойствами наноструктурированных подложек и морфологией агрегатных структур наночастиц (кластеров) серебра.

DOI: 10.1134/S0367676519110218

### ВВЕДЕНИЕ

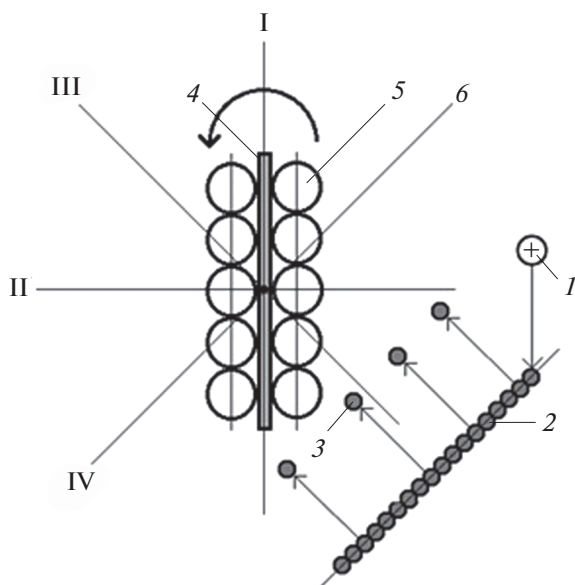
Метод гигантского (поверхностно-усиленного) комбинационного рассеяния (ГКР, англ. термин “surface enhanced Raman spectroscopy – SERS”), обладая высокой чувствительностью, позволяет получать информацию о структуре молекул, в том числе в составе живых систем *in vivo* [1]. ГКР наблюдается для молекул, адсорбированных на поверхности наночастиц или наноструктурных поверхностях из благородных металлов Ag и Au. На таких наноструктурных поверхностях существуют плазмоны – квазичастицы, представляющие собой осцилляции поверхностных электронов относительно положительно заряженных ядер металла. Когда частота падающего света совпадает с плазмонной частотой, наблюдается поверхностный плазмонный резонанс.

Актуальной задачей является создание наноструктурированных подложек, содержащих наночастицы благородных металлов, которые, благодаря плазмонному резонансу, позволяют усилить сигнал комбинационного рассеяния от ряда биологических молекул, входящих в состав клеточных структур и детектировать молекулы в субмикромольной концентрации, использовать лазеры малой

мощности. Наноструктурные подложки могут служить сенсорами, чувствительными к ранним патологическим изменениям в клетках.

Для создания таких подложек во многих случаях используют композитные частицы на основе микросфер диоксида кремния или полистирола и наночастиц благородных металлов. Привлекают внимание физические методы нанесения наночастиц на подложки [2–6], включая ионное распыление, термическое испарение и испарение электронным пучком в вакууме. Важную роль играют те из экспериментальных параметров, которые определяют морфологию осаждаемых наночастиц (кластеров) [7]. Перспективными выглядят процессы физического распыления в высоком вакууме твердой мишени ускоренным ионным пучком. Такие процессы занимают заметное место в ряду приоритетных электронных, ионных и плазменных технологий, и являются при этом одним из развивающихся направлений использования, в частности, газоразрядных источников ионов [8].

В настоящей работе описывается метод синтеза подложек на основе диоксида кремния и наночастиц серебра, включающий несколько этапов [9],



**Рис. 1.** Структурная схема осаждения кластеров серебра распылением ионным пучком [24]: 1 – распыляющие мишень ионы  $\text{Ag}^+$ ; 2 – мишень  $\text{Ag}$ ; 3 – распыленные атомы (кластеры)  $\text{Ag}$ ; 4 – подложка; 5 – микросферы  $\text{SiO}_2$ ; 6 – ось поворота подложки (направлена нормально плоскости рисунка). I, II – пространственная ориентация плоскости подложки относительно плоскости мишени  $45^\circ$  и  $135^\circ$ ; III –  $90^\circ$ ; IV –  $0^\circ$  и  $180^\circ$ .

в частности: синтез микросфер диоксида кремния гидролизом тетраэтоксисилана в щелочной среде по методу Штёбера [10], осаждение мультислоев полученных сфер на стеклянные подложки, нанесение на микросферы кластеров серебра методом ионного распыления.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Фотоннокристаллическую структуру на основе микросфер диоксида кремния и наночастиц серебра получали в три стадии. На первой стадии проводили синтез микросфер диоксида кремния при щелочном гидролизе тетраэтоксисилана в среде этилового спирта и водного раствора аммиака. Для этого гомогенизировали смесь, содержащую этанол, концентрированный раствор аммиака и дистиллированную воду, при постоянном перемешивании в течение 45 мин при температуре 313 К. Не прекращая перемешивание, в реакционную среду добавляли тетраэтоксисилан ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$  и полученную смесь выдерживали 8–12 ч. Мольное соотношение реагентов составляло  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{NH}_3 : \text{H}_2\text{O} : (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si} = 63.33 : 12.96 : 4.07 : 1$ .

На второй стадии получали мультислои микросфер  $\text{SiO}_2$  методом вертикального осаждения, для чего стеклянные пластины (подложки) с пло-

скопараллельными поверхностями роста погружали в полученную суспензию с микросферами диоксида кремния и оставляли при комнатной температуре до полного испарения жидкости.

Третья стадия включает осаждение кластеров серебра на микросферы диоксида кремния, физическим распылением пучком ускоренных ионов аргона мишени серебра. На рис. 1 представлена структурная схема осаждения кластеров серебра распылением мишени серебра ионным пучком.

Подложку 4, стеклянную пластину с осажденными мультислоями микросфер  $\text{SiO}_2$ , удерживали за боковые грани с возможностью поворота пошагово на  $45^\circ$  без разрыва вакуума на угол  $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $135^\circ$  и  $180^\circ$ . Ось поворота 6 совпадает с осью симметрии подложки рис. 1. Исходя из пространственной ориентации I плоскопараллельных поверхностей подложки 4 относительно плоскости мишени 2 под углом  $45^\circ$ , осаждается композитная наноструктура на одну из сторон подложки, обращенную к мишени 2 (рис. 1). Затем подложка 4 поворачивается на угол  $135^\circ$ , (кратный шаг в  $45^\circ$ ) и пространственно ориентируется в позиции II и на тыльную теневую плоскость подложки осаждаются наночастицы серебра на микросферы диоксида кремния, тем самым обеспечивая формирование композитной наноструктуры на двух сторонах подложки. В случае пространственной ориентации III подложка 4 устанавливается под углом  $90^\circ$ , при котором одновременно частицы серебра поступают на обе стороны подложки 4, на которых высажены микросферы диоксида кремния. В случае пространственной ориентации IV подложка устанавливается параллельно плоскости мишени под углом  $0^\circ$  и формируется композитная наноструктура, затем подложка поворачивается на угол  $180^\circ$  (кратный шаг в  $45^\circ$ ) и подобная композитная наноструктура формируется на обратной теневой стороне подложки 4. Кроме того, в представленных условиях пошаговый поворот подложки без разрыва вакуума обеспечивает формирование различных модификаций композитных наноструктур диоксид кремния–серебро на двух противоположающихся плоскостях подложки (на одной стороне под углом  $45^\circ$ , на обратной –  $180^\circ$ ). При этом изменяется размер, пространственное расположение и особенности агрегатной структуры наночастиц серебра, осаждаемых на микросферы диоксида кремния.

Ниже рассмотрен пример формирования композитных наноструктур с эффектом плазмонного резонанса, учитывая временные и пространственные факторы процесса, в частности, время осаждения  $\text{Ag}$  – 1, 3, 5 и 10 мин, направленность распыления, взаимная пространственная ориентация плоскопараллельных сторон подложки и распыляемой поверхности под углом  $45^\circ$ .

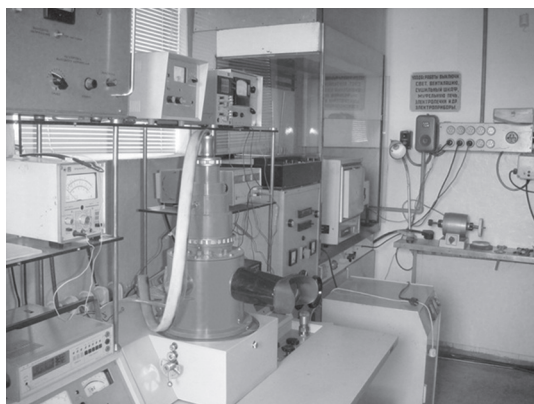


Рис. 2. Общий вид ионно-лучевой установки [8].

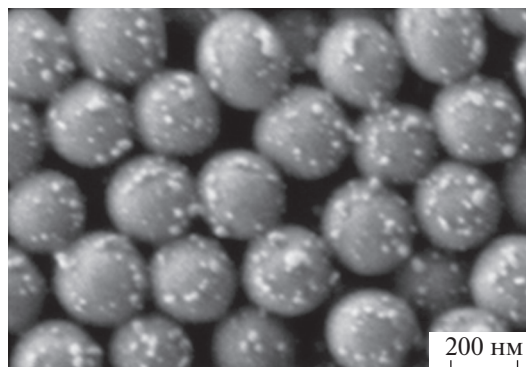


Рис. 3. РЭМ-изображение (угол между подложкой и мишенью – 45°, время напыления – 10 мин) [7].

Полученные образцы исследовали методом УФ-видимой спектроскопии (UV-vis спектрофотометр Lambda 950, Perkin-Elmer) с приставкой диффузного отражения, область длин волн 175–3300 нм. 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.

Осаждение кластеров серебра проводили в вакуумной камере ионно-лучевой электровакуумной установки [8] (рис. 2). 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% (пр-во ОАО “Новосибирский аффинажный завод”).

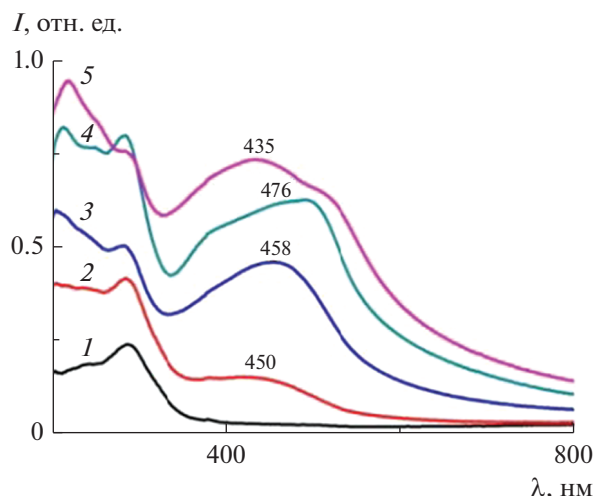
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Считается [8], что направленный поток частиц  $Z$ , выбиваемых с мишени, состоит в основном из серебросодержащей плазмы (атомов серебра, включая возбужденные и ионизованные, кластеров и электронов). Эффективность распыления мишени Ag ионами  $Ag^+$  характеризуется коэффициентом распыления  $Y_{Ag}$ . Число атомов, выбиваемых в режиме линейных каскадов, средних энергий и масс ионов одним нормально падающим на мишень ионом, определяется коэффициентом распыления  $Y_{Ag}(0)$  и описывается в приближении переноса кинетической энергии в каскадах столкновений на основе решения линеаризованного уравнения Больцмана в его интегро-дифферен-

циальной форме [11–15]. На основе решения уравнений каскадной теории [12, 13, 15] находим численно коэффициент распыления  $Y_{Ag}(0) = 8.4$  при угле падения  $\theta = 0^\circ$ . В условиях эксперимента угол падения ионов на мишень  $\theta = 45^\circ$ . В случае наклонного падения ионов, отклонение от нормального падения на угол  $\theta$ , приводит к сокращению глубины проникновения ионов на величину  $\cos\theta$  [16] и, как следствие, концентрированию каскада столкновений в области поверхности мишени. В этом случае из неоднозначного характера зависимости  $Y(\theta)$  [17] следует, что при  $\theta = 45^\circ$  значение  $Y_{Ag}(\theta) > Y_{Ag}(0)$  и составляет 11.8. С другой стороны, коэффициент распыления можно рассчитать, если известна потеря массы мишенью [18]. При токе пучка  $10^{-3}$  А, времени распыления  $3.6 \cdot 10^3$  с, потеря массы мишенью составила  $3.989 \cdot 10^{-2}$  г. Экспериментально по методике [18] определен коэффициент распыления  $Y_{Ag}(\theta) = 9.9$ . Расчетные и экспериментальные значения коэффициентов распыления серебра ускоренными ионами аргона с достаточной точностью совпадают.

Таким образом, коэффициент распыления, определяющий число атомов Ag, выбитых из мишени одним ионом  $Ag^+$ , сравнительно высокий ( $\sim 10$ ). В связи с этим, необходимые малые скорости осаждения на микросферы диоксида кремния кластеров серебра со средним размером 3–25 нм обеспечивали кратковременным (0.5, 1, 3, 5 или 10 мин) воздействием пучка ионов на мишень [17, 19].

Средний диаметр микросфер диоксида кремния, по данным ПЭМ, составил 235–250 нм, средний размер кластеров серебра – 3–25 нм. На рис. 3 приведено изображение микросфер SiO<sub>2</sub>, покрытых кластерами металлического серебра [7]. При достаточно малых размерах (диаметр кластера  $<$  длины волны входящего электромагнитного излучения), кластер Ag может быть рассмотрен как колеблющийся диполь.



**Рис. 4.** Характерные спектры поглощения подложек без серебра (1) и с серебром (2–5) [20]. Время осаждения: 1 (2), 3 (3), 5 (4) и 10 мин (5); угол между подложкой и мишенью –  $45^\circ$ .

На рис. 4 приведены характерные спектры поглощения наноструктурированных подложек. Во всех спектрах наблюдается наличие плазмонного пика в области 450–500 нм [7, 9, 20–22]. Положение максимума в спектрах поглощения наноструктурированной поверхности соответствует длине волны, на которой наблюдается поверхностный плазмонный резонанс.

У спектров поглощения на поздних стадиях осаждения четко возникают два пика (рис. 4), один из которых на длине волны  $\sim 435$  нм вполне соответствует мелкой фракции слабо агрегированных наночастиц серебра, в то время как второй пик ( $\sim 476$  нм) возможно связан с наличием наночастиц большего размера. Данный вывод вполне согласуется с наблюдаемой морфологией РЭМ-изображений микросфер [22], содержащих “рыхлое” покрытие микросфер наночастицами диаметром 3–5 нм с одновременным присутствием многократно больших по размеру наночастиц серебра (рис. 3). Качественный анализ спектров поглощения образцов показывает, что увеличение времени осаждения приводит к плавному увеличению интенсивности пика плазмонного резонанса и 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. При этом микрочастицы диоксида кремния ведут себя как изолированные образования. “Перетекания” плазмон-поляритонов между ними не происходит, поскольку отсутствует прямой физический контакт между микрочастицами, и мало вероятно туннелирование, поскольку слишком велики расстояния между микросферами.

Временные и пространственные факторы осаждения серебра позволяют получить нанокompозитные структуры  $\text{SiO}_2\text{-Ag}$  с различными морфологическими особенностями и закономерно изменяющимися оптическими свойствами (спектрами поглощения, демонстрирующими полосы плазмонного резонанса) обстоятельно рассмотренными в [7].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный подход формирования композитных наноструктур характеризуется возможностью синтеза плазмонных фотонно-кристаллических мультислоев  $\text{SiO}_2\text{-Ag}$  в широкой области свойств, посредством управления параметрами и характеристиками распыления ионным пучком. Подложки подобного типа в перспективе могут служить элементами, так называемых lab-on-chip [23], которые позволят проводить исследование живых клеток в интактном состоянии (например, эритроцитов), в связи с чем, могут найти применение непосредственно для диагностики заболеваний в медицине или для проведения экспертизы в криминалистике.

Работа выполнена частично в рамках государственного задания (проект 0336-2016-0005) и в рамках Положения о Научно-образовательном центре “Полифункциональные нанокompозиты и методы их диагностики”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brazhe N.A., Abdali S., Brazhe A.R. и др.* // Biophys. J. 2009. V. 97. № 12. P. 3206.
2. *Kim T.-H., Kim D.-W., Lee J.-M. et al.* // Mater. Res. Bull. 2008. V. 43. P. 1126.
3. *Pawar A.B., Kretzschmar I.* // Langmuir. 2008. V. 24. P. 355.
4. *Zhang G., Wang D., Mohwald H.* // Nano Lett. 2005. V. 5. № 1. P. 143.
5. *Singh D.P., Nagar R., Singh J.P.* // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. Art. № 074306.
6. *Suzuki D., Kawaguchi H.* // Colloid Polym. Sci. 2006. V. 284. P. 1471.
7. *Семенова А.А., Гудилин Е.А., Семенова И.А. и др.* // ДАН. 2011. Т. 438. № 4. С. 490; *Semenova A.A., Goudilin E.A., Semenova I.A. et al.* // Dokl. Chem. 2011. V. 438. Part 2. P. 160.
8. *Семенов А.П.* Пучки распыляющих ионов: получение и применение. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского НЦ СО РАН, 1999. 207 с.
9. *Семенова А.А., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. и др.* // Тр. II межд. научн. конф. “Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь–Россия–Украина”. (Киев, 2010). С. 716.
10. *Stöber W., Fink A., Bohn E.* // Colloid Interface Sci. 1968. V. 26. P. 62.

11. *Машкова Е.С.* Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел. М.: Мир, 1989. 349 с.
12. *Берииш Р.* Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. М.: Мир, 1984. 336 с.
13. *Габович М.Д., Плешивцев Н.В., Семашко Н.Н.* Пучки ионов и атомов для управляемого термоядерного синтеза и технологических целей. М.: Энергоатомиздат, 1986. 248 с.
14. *Плетнев В.В.* Современное состояние теории физического распыления неупорядоченных материалов. В кн.: Итоги науки и техники. Сер. Пучки заряженных частиц и твердое тело. М.: 1991. Т. 5. С. 4.
15. *Sigmund P.* // Phys. Rev. 1969. V. 184. № 2. P. 383.
16. *Yamamura Y., Shimizu R., Shimizu H. et al.* // Ион оё токую (Japan). 1983. V. 26. № 2. P. 69.
17. *Семенова А.А., Гудилин Е.А., Семенов А.П. и др.* // Тр. IV межд. Крейнделевского семин. “Плазменная эмиссионная электроника”. (Улан-Удэ, 2012). С. 124.
18. *Каминский М.* Атомные и ионные столкновения на поверхности металла. М.: Мир, 1967. 506 с.
19. *Seменова А.А., Goodilin Е.А., Семенов А.П. et al.* // Proc. III Int. Congr. on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter, High Current Electronics and Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. (Tomsk, 2012). P. 477.
20. *Семенова А.А., Гудилин Е.А., Семенов А.П. и др.* // Тр. IV Всеросс. конф. по наноматериалам. (Москва, 2011). С. 512.
21. *Семенова А.А., Goodilin Е.А., Brazhe N.A. et al.* // Mendeleev Commun. 2011. V. 21. № 2. P. 77.
22. *Семенова А.А.* Наноструктурированные материалы на основе серебра для биомедицинской диагностики методом гигантского комбинационного рассеяния: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Москва: МГУ, 2012.
23. *Семенов А.П., Семенова А.А., Гудилин Е.А. и др.* Способ получения композитных наноструктур: диоксид кремния–серебро. Патент РФ № 2643697, кл. B81B 3/00. 2018.