

УДК 535.016

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ПОЛЕЙ ДЕНДРИТНЫХ НАНОСТРУКТУР В ГОРЯЧИХ ТОЧКАХ НА ПОДЛОЖКАХ ДЛЯ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ШАБЛОННОГО СИНТЕЗА

© 2020 г. Е. П. Кожина<sup>1, \*</sup>, С. Н. Андреев<sup>1, 2</sup>, В. П. Тараканов<sup>3</sup>, С. А. Бедин<sup>1, 4</sup>, И. М. Долуденко<sup>4</sup>, А. В. Наумов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский педагогический государственный университет”, Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский политехнический университет”, Москва, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>4</sup>Федеральное государственное учреждение “Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: Liza.kozhina.99@mail.ru

Поступила в редакцию 15.07.2020 г.

После доработки 10.08.2020 г.

Принята к публикации 26.08.2020 г.

Метод шаблонного синтеза с использованием йодистого электролита на трековых мембранах адаптирован для изготовления подложек с дендритными наноструктурами, образующимися на вершинах серебряных нанопроволок. Ответвления дендритов представляют собой наночастицы в форме ромба, было выполнено моделирование распределения электромагнитного поля вблизи ответвлений дендритов, представляющих собой наночастицы серебра в ромбовидной формы, при их лазерном облучении. Результаты расчетов показали значительное локальное усиление электрических полей вблизи острых вершин наноромба.

DOI: 10.31857/S0367676520120200

Для гигантского комбинационного рассеяния (ГКР, SERS (англ.) – усиленное поверхностно комбинационное рассеяние) наноструктуры, изготовленные из благородных металлов, особенно интересны из-за их резонансного поведения в оптическом диапазоне [1]. Чрезвычайно большое усиление электромагнитного поля, связанное с плазмонными резонансами, играет ключевую роль в усилении рамановского сигнала молекул, адсорбированных в областях с высокой рассеивающей способностью, так же известными, как “горячие точки” [2, 3]. В настоящее время существуют разнообразные методики синтеза, и могут быть изготовлены металлические наночастицы разнообразной формы. Благодаря методам моделирования локальных электрических полей у поверхности таких структур, становится возможно изучить природу усиления сигнала ГКР в области горячих точек. Исследуя влияние локальных полей важно учитывать их флуктуации в диэлектрических растворах [4, 5], а также влияние концентрационных эффектов [6, 7]. Таким образом, пара-

метры усиления могут варьироваться от молекулы к молекуле.

Горячие точки могут возникать между смежными плазмонными наноструктурами, если они расположены на расстояниях менее 4 нм друг от друга, а также образовываться вблизи любых одиночных наноразмерных частиц с высокой кривизной поверхности – на полюсах наносферы, на кончиках наностержней и нанотреугольников за счет эффекта светящегося острия [3, 8, 9]. В этом случае наблюдается значительное возрастание напряженности электрического поля, связанное с концентрацией электрической компоненты электромагнитного поля на наноразмерных остриях или неровностях. Примерами таких структур могут служить подложки с массивами нанопроволок (НП) на поверхности [10, 11].

Поскольку оптические свойства металлических наноструктур зависят не только от их размера, а в значительной мере и от их формы, то наночастицы нерегулярной формы (например,

многогранники) демонстрируют более уникальные физические свойства, по сравнению с наноструктурами простой формы (сферы или стержни) [12]. Так, на наночастицах, изготовленных в форме треугольников, наблюдается не только эффект множественных плазмонных резонансов, но и наличие большего усиления локального поля на острых концах треугольника, по сравнению с эллипсоидом [13]. Кроме того, большее усиление может быть достигнуто в зазоре, не превышающим 3 нм, между двумя нанотреугольниками, что объясняется гораздо более сложным спектром резонансов для взаимодействующих структур, где количество и величина различных резонансов зависят от направления излучения и расстояния между частицами [14, 15].

Большое усиление сигнала ГКР может быть также получено за счет более развитой поверхности подложки, так как площадь контактной поверхности увеличивается. Примером таких подложек являются подложки с сильно разветвленными дендритными наноструктурами, усиливающими электрическое поле в широком спектральном диапазоне. Было показано, что более разветвленная поверхность обеспечивает наибольшее усиление сигнала ГКР, и электрическое поле достигает максимального значения на вершинах ответвлений дендрита (острых концах), а также в точках контакта многослойных дендритных ответвлений друг с другом [16, 17]. Дендритные наноструктуры, изготовленные из серебра, по сравнению с просто шероховатыми серебряными подложками, обнаруживают наличие большего числа горячих точек, что обеспечивает большее усиление сигнала ГКР. Такие структуры могут быть изготовлены методом гальванического вытеснения [18], а также более простым и дешевым методом электрохимического осаждения в порах пористого оксида алюминия [19–21].

В данной работе предлагается методом шаблонного синтеза с использованием йодистого электролита на трекинговых мембранах (ТМ) изготавливать подложки с дендритными наноструктурами, образующимися на вершинах серебряных НП. Преимущество использования ТМ заключается в том, что возможно варьировать диаметр пор, а также, в отличие от пористого оксида алюминия, ТМ не обладают высокой плотностью пор, в результате чего дендритные наноструктуры не будут наслаиваться друг на друга, сохраняя уникальную картину горячих точек на поверхности. Все это позволяет оптимизировать плотность пор для формирования большего числа горячих точек. Поскольку ответвления дендритов представляют собой наночастицы в форме ромба, мы провели моделирование распределения электромагнитного поля вблизи серебряного наноромба, облучаемого лазером в видимом диапазоне. Результаты расчетов демонстрируют значительное локальное

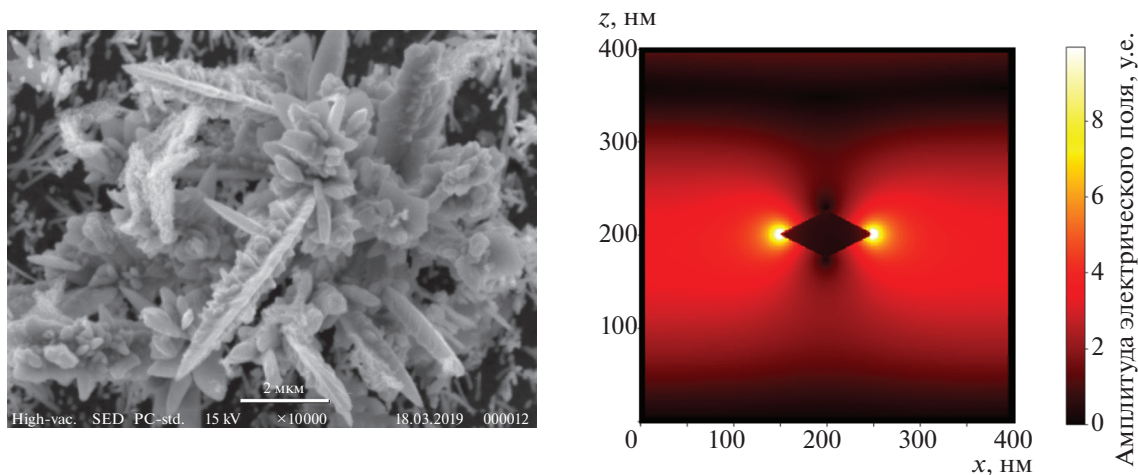
усиление электрических полей вблизи вершин наноромба.

Подложки с дендритными наноструктурами, образующимися на вершинах серебряных НП, были изготовлены методом шаблонного синтеза. В качестве шаблона для синтеза были использованы полимерные ТМ толщиной 12 мкм, с диаметром пор – 100 нм и поверхностной плотностью пор –  $10^8 \text{ см}^{-2}$ . Поры в ТМ электрохимически заполняли серебром [22].

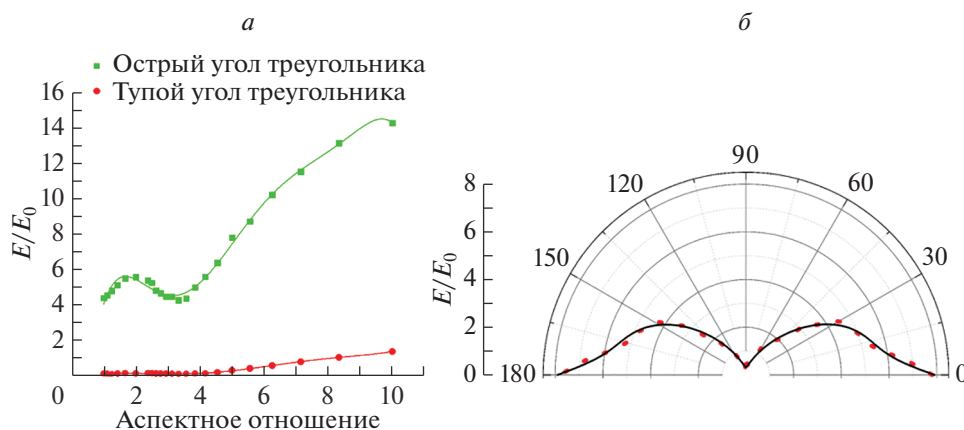
В качестве электролита использовали йодистый электролит серебрения следующего состава: серебро в пересчете на металл – 15–20 г/л, калий йодистый – 230–300 г/л [23, 24]. Осаждение происходило при комнатной температуре при постоянной плотности тока через поры ТМ от 80 до 250 мА/см<sup>2</sup>. Варьируя время осаждения от 10 до 100 с, добивались полного заполнения пор в полимерном шаблоне с выходом металла на поверхности в виде дендритных структур (рис. 1а). По окончании электрохимического осаждения, полимерную матрицу удаляли путем растворения в концентрированном растворе щелочи (25% NaOH).

Математическое моделирование усиления локальных электромагнитных полей вблизи наноромба выполняли при помощи полностью электромагнитного кода KARAT [25] в планарной геометрии ( $X, Z$ ). Расчетная область представляла собой квадрат 400 нм на 400 нм, в центре которой находилась наночастица из серебра в форме ромба с большой диагональю длиной 100 нм, расположенной вдоль оси  $X$ , и малой диагональю переменной длины (от 10 до 100 нм), расположенной вдоль оси  $Z$ .

Для описания электромагнитных свойств наночастицы использовали модель Друде с параметрами для серебра [26]: плазменная частота – 8.78 эВ, константа затухания – 0.02 эВ. Лазерное излучение с плоской поляризацией ( $E_x, E_y$ ) и длиной волны 785 нм распространялось в положительном направлении оси  $Z$  и взаимодействовало с наноромбом, в результате чего в областях вблизи его вершин происходило локальное изменение электромагнитного поля падающего излучения. На рис. 1б в качестве примера показано распределение коэффициента усиления электрического поля ( $E/E_0$ ) вблизи наноромба, размером 100 на 50 нм, где  $E_0$  – амплитуда электрического поля падающего излучения. Как видно из рис. 1б, существенное усиление происходит на острых вершинах ромба, в то время как на тупых вершинах, наоборот, происходит его ослабление. Зависимость коэффициента усиления электрического поля ( $E/E_0$ ) в точках, лежащих на продолжении диагоналей ромба и расположенных на расстоянии 2 нм от его вершин, от аспектного отношения диагоналей ( $d$ ) ромба показана на рис. 2а.



**Рис. 1.** Снимок дендритной наноструктуры с ответвлениями, полученный на растровом электронном микроскопе (а). Распределение коэффициента усиления электрического поля ( $E/E_0$ ) вблизи наноромба (б).



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента усиления поля от аспектного отношения диагоналей наноромба в точках у вершины с острым углом и у вершины с тупым углом (а). Зависимость  $E/E_0$  от угла поворота большой диагонали наноромба относительно вектора электрического поля падающего излучения (б).

При  $d > 3$ , наблюдается общая тенденция для обеих вершин – чем выше аспектное отношение, тем больше усиление поля. При  $1 < d < 3$  имеет место локальный максимум ( $E/E_0$ ), при  $d = 2$ , однако, он существенно меньше, чем коэффициент усиления при  $d > 4$ . Так, вблизи вершины ромба с острым углом,  $E/E_0$  достигает величины 14 при  $d = 10$ . Как уже отмечалось выше, усиление поля у вершины ромба с тупым углом практически отсутствует, и величина  $E/E_0$  становится больше единицы только при  $d > 8$ .

Важным параметром для локального усиления электрического поля является не только аспектное отношение диагоналей ромба, но и его расположение по отношению к падающему излучению. Моделирование проводили для серебряной наночастицы в форме ромба с большой диагональю

100 нм и малой диагональю 20 нм. Коэффициент усиления поля определяли в точке, удаленной на расстояние 2 нм от вершины с острым углом, лежащей на продолжении большой диагонали ромба. На рис. 2б показана зависимость  $E/E_0$  от угла поворота большой диагонали ромба относительно вектора электрического поля падающего излучения. Как видно из рис. 2б, в случае, если большая диагональ ромба параллельна вектору электрического поля  $E$ , усиление поля максимально, если же большая диагональ ромба перпендикулярна вектору поля  $E$ , то коэффициент усиления стремится к нулю.

В работе были получены металлические подложки из серебра с дендритами на поверхности, имеющими форму наноромбов. При помощи полностью электромагнитного 3D кода KARAT было проведено моделирование взаимодействия

наноромба с лазерным излучением видимой области спектра в планарной геометрии и изучено локальное распределение электрических полей вблизи вершин наноромба. Показано, что существенное усиление электрического поля происходит на острых вершинах ромба, в то время как на тупых вершинах, наоборот, происходит его ослабление. Исследована зависимость коэффициента усиления электрического поля от аспектного отношения  $d$  диагоналей ромба и показано, в частности, что при  $d > 3$  коэффициент усиления поля увеличивается с ростом аспектного отношения. Коэффициент усиления поля зависит также от ориентации наноромба относительно направления вектора напряженности электрического поля падающего излучения: если большая диагональ ромба параллельна вектору напряженности электрического поля, усиление локального электрического поля будет максимальным. Таким образом, максимальную эффективность локального усиления поля будут демонстрировать ромбовидные концы дендритов с острыми углами, ориентированные параллельно электрической компоненте падающего лазерного излучения.

Работы выполнены в рамках государственного задания МПГУ по теме “Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике”. Измерения проводились с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника РАН”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Radziuk D., Moehwalda H. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 17. P. 21072.
2. Etchegoina P.G., Le Ru E.C. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 6079.
3. Kuttner C. Plasmonics in sensing: from colorimetry to SERS analytics. IntechOpen, 2018.
4. Naumov A.V., Gorshlev A.A., Gladush M.G. et al. // Nano Lett. 2018. V. 18. P. 6129.
5. Гладуш М.Г., Аникушина Т.А., Горшелев А.А. и др. // ЖЭТФ. 2019. Т. 155. № 5. С. 771; Gladush M.G., Anikushina T.A., Gorshlev A.A. et al. // JETP. 2019. V. 128. № 5. P. 655.
6. Еськова А.Е., Аржанов А.И., Магарян К.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 1. С. 48; Eskova A.E., Arzhanov A.I., Magaryan K.A. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. № 1. P. 40.
7. Eskova A.E., Arzhanov A.I., Magaryan K.A. et al. // EPJ Web Conf. 2019. V. 220. Art. № 03014.
8. Остроухов Н., Слепцов В., Тянгинский А. и др. // Фотоника. 2011. № 5. С. 38.
9. Карнов С. // Фотоника. 2012. № 3. С. 52.
10. Kozhina E.P., Bedin S.A., Razumovskaya I.V. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1283. Art. № 012009.
11. Ermushev A.V., Mchedlishvili B.V., Ole'nikov V.A. et al. // Quant. Electron. 1993. V. 23. P. 435.
12. Hu J., Wang Z., Li J. // Sensors. 2007. № 7. P. 3299.
13. Kottmann J.P., Martin O.J.F., Smith D.R. et al. // Opt. Expr. V. 6. № 11. P. 213.
14. Simeone D., Esposito M., Scuderi M. et al. // ACS Photon. 2018. V. 5. № 8. P. 3399.
15. Merlen A., Lagugné-Labarthe F. // Appl. Spectrosc. 2014. V. 68. № 12. P. 1307.
16. Orságová Králová Z., Oriňak A., Oriňaková R. et al. // J. Biomed. Opt. 2018. V. 23. № 7. Art. № 075002.
17. Ye Y., Chen C., Hua H. et al. // Cell Rep. Phys. Sci. 2020. V. 1. № 3. Art. № 100031.
18. Yakimchuk D.V., Kaniukov E.Yu., Lepeshov S. et al. // J. Appl. Phys. 2019. V. 126. № 23. Art. № 233105.
19. Rafailović L.D., Gamber C., Srajer J. et al. // RCS Adv. 2016. V. 6. № 40. P. 33348.
20. Gutés A., Carraro C., Maboudian R. // J. Amer. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 5. P. 1476.
21. Cheng Z.-Q., Li Z.-W., Xu J.-H. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2019. V. 14. Art. № 89.
22. Бедин С.А., Рыбалко О.Г., Поляков Н.Б. и др. // Персп. матер. 2010. № 1. С. 98; Bedin S.A., Rybalko O.G., Polyakov N.B. et al. // Inorg. Mater. V. 1. P. 359.
23. Буркам Г.К. Электроосаждение драгоценных металлов. Санкт-Петербург: Политехника, 2009. 185 с.
24. Fourcade F., Tzedakis T. // J. Electroanal. Chem. 2000. V. 493. P. 20.
25. Tarakanov V.P. // EPJ Web Conf. 2017. V. 149. P. 04024.
26. Johnson P.B., Christy R.W. // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. P. 4370.