УДК 538.975

АГЛОМЕРАЦИЯ АНСАМБЛЕЙ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОПРОВОЛОК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ШАБЛОННОГО СИНТЕЗА

© 2021 г. Н. П. Ковалец¹, Е. П. Кожина^{1, 3}, И. М. Долуденко², И. В. Разумовская¹, С. А. Бедин^{1, 2, *}, Ю. В. Григорьев², В. М. Каневский²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский педагогический государственный университет", Москва, Россия ²Федеральное государственное учреждение "Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" Российской академии наук, Москва, Россия ³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)",

Долгопрудный, Россия *E-mail: bserg5@gmail.com Поступила в редакцию 12.03.2021 г. После доработки 05.04.2021 г. Принята к публикации 28.04.2021 г.

Методом шаблонного синтеза могут быть могут быть изготовлены массивы нанопроволок для использования в качестве активных подложек для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния. При высыхании подложек в процессе изготовления нанопроволоки на поверхности агломерируют. При определенной высоте нанопроволок происходит слипание только их концов, что необходимо для эффективного формирования горячих точек на подложках для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния. Слипание на данной высоте нанопроволок определяется равновесием упругой энергии их изгиба и энергией образования единицы свободной поверхности.

DOI: 10.31857/S0367676521080135

ВВЕДЕНИЕ

В мире существует отлаженное производство трековых мембран (ТМ) с различными характеристиками. Производимые в настоящее время ТМ имеют поры различного диаметра и наклона (что достигается путем изменения наклона пленки в процессе ее облучения и дает возможность уменьшить вероятность нежелательного перекрытия пор), а также достаточно высокую плотность пор (необходимую для повышения производительности мембраны) [1]. Помимо фильтрации (основное назначение), ТМ нашли широкое применение в качестве шаблонов для синтеза наноструктур. Заполняя поры ТМ различными металлами, можно получать как отдельные, так и массивы одинаковых по размеру и форме нанопроволок (НП) [2-4]. Одним из наиболее простых и распространенных методов их заполнения является электрохимическое осаждение. В зависимости от того, из какого металла изготовлены НП, они будут обладать различными уникальными свойствами – магнитными, оптическими и др.

Отдельный интерес представляют механические свойства получаемых НП. В случае нанометровых масштабов значения модуля упругости и жесткости могут отличаться от тех же характеристик для массивных материалов. Существуют различные подходы к измерению и оценке прочности НП, большинство из которых связано с измерением жесткости НП методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) [5-7]. Важную роль в механическом поведении наноструктур играет поверхностное натяжение, в том числе и влияние поверхностных эффектов на упругое поведение НП при статическом изгибе [8, 9]. С помощью классической теории упругости часто невозможно учесть какой-либо эффект малых размеров наноструктур, поэтому нахождение аналитического решения для конструкций со сложной геометрией и различными граничными условиями становится очень сложной задачей [10].

Особо перспективным является использование ТМ в качестве подложек для получения спектров гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР). Спектроскопия ГКР требует использования подложек с развитой топологией, усиливающих сигнал комбинационного рассеяния света от молекул определяемого вещества в микро- и наноконцентрациях. Примерами таких подложек могут служить подложки с массивом НП на по-



Рис. 1. Фото массивов НП из серебра диаметром 100 нм до (a) и после высыхания (δ) в оптическом микроскопе.

верхности, рабочий диапазон которых преимущественно находится в ИК диапазоне [11]. На остриях НП возникает "эффект громоотвода" [12, 13]. В этом случае наблюдается значительное возрастание напряженности электрического поля, связанного с концентрацией электрической компоненты электромагнитного поля на наноразмерных остриях или неровностях шероховатостях подложек [14–17].

В целом следует отметить возрастающий интерес к гибридной фотонике на основе метаматериалов (в т.ч. метаповерхностей и нанопористых композитов), позволяющих управлять фотофизическими характеристиками различных (наноматериалов) за счет эффекта Парселла, путем изменения параметров локальных полей, реализовывать методы сенсорики и диагностики конденсированных сред на уровне отдельных молекул [18—24].

При изготовлении подложек с массивами НП, ввиду их эластичности, под действием капиллярных сил их вершины могут слипаться друг с другом, в результате чего в зазоре между вершинами соседних НП происходит наиболее эффективное усиление сигнала, по сравнению с независимо стоящими НП, за счет образования горячих точек [25, 26].

Оптимизация длины позволит получать высокоинтенсивные ГКР спектры от веществ ультрамалых концентраций. Молекулы вещества, оказавшись зажатыми между соседними НП, обеспечивают образование устойчивых горячих точек и демонстрируют значительное усиление сигнала. Оптимизация образования горячих точек может быть достигнута при варьировании длины НП. При этом наибольшее усиление ГКР сигнала наблюдается при точечном контакте нескольких НП [27]. Если же НП короткие, и их длины недостаточно, чтобы они слиплись вершинами, возрастание электромагнитного поля объясняется только за счет так называемого эффекта светящегося острия, который заключается в усилении поля на острие НП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе методом шаблонного синтеза были синтезированы металлические НП в порах ТМ из полиэтилентерефталата. Диаметры пор были выбраны от 60 до 150 нм, поверхностная плотность пор — от $8.4 \cdot 10^9$ до $9.3 \cdot 10^8$ см⁻² соответственно. Поры в исходных ТМ гальванически заполняли серебром с формированием массивной металлической подложки из меди [28]. Длина НП из серебра, получаемых в порах, определялась временем заполнения шаблона. После заполнения полимерный шаблон с НП внутри пор отмывали от электролита и растворяли в концентрированном растворе щелочи (6М NaOH) при температуре 60°С. После растворения шаблона металлические подложки из меди с НП из серебра промывали в дистиллированной воде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Аттестацию полученных подложек проводили методами оптической микроскопии (Nikon LV100 (Japan)) и растровой электронной микроскопии (JEOL JCM-6000). На этом этапе была получена информация о длине НП и их поведении при испарении воды с их поверхности.

На рис. 1 приведены фотографии поверхности подложки с массивом НП диаметром 100 нм. Процесс высыхания подложек с НП после отделения шаблона наблюдался в оптическом микроскопе. Размер НП слишком мал, чтобы при этом различить отдельные НП. На рис. 1*а* видно, что



Рис. 2. Микрофотографии массивов НП из серебра диаметром 60 (*a*), 100 (*b*) и 150 (*b*) нм и поверхностной плотностью пор $8.4 \cdot 10^9$, $1.2 \cdot 10^9$ и $9.3 \cdot 10^8$ см⁻², соответственно.



Рис. 3. Микрофотографии массивов НП из серебра диаметром 100 нм и длиной 1.1, 2.1 и 2.5 мкм.

на мокрой подложке НП равномерно расположены по всей поверхности. При высыхании, под воздействием капиллярных сил, НП агломерируют в пучки микронных размеров (рис. 16), которые уже можно наблюдать в оптическом микроскопе. После полного высыхания подложек была проведена их аттестация на растровом электронном микроскопе (РЭМ) (рис. 2), в ходе которой была получена информация о длине НП, характере слипания отдельных НП с друг другом и размере области слипания. Оптимальная длина НП, при которой только единицы слипаются точечно вершинами, находится в диапазоне 2–2.5 мкм.

Было обнаружено, что область слипания НП напрямую зависит от длины и диаметра НП. НП малого диаметра (60 нм) и большой длины (12 мкм) более гибкие и агломерируют с большей площади. НП большего диаметра (150 нм) образуют менее плотные пучки, в которых участвует меньшее количество НП. НП большей длины легче изгибаются под действием капиллярных сил. При сближении соседних НП возникают упругие силы, препятствующие слипанию. Для описания процесса агломерации многие авторы [29–31] анализируют баланс всех действующих на НП сил, включая силы межмолекулярного взаимодействия, упругие силы, капиллярные. Задача включает многие параметры, не только физические, но и геометрические, не всегда определяемые. Мы предлагаем другой подход, не силовой, а энергетический, сходный с теорией роста трещин в твердом теле, предложенной Гриффитом [32].

Степень агломерации НП определяется конкуренцией двух процессов: уменьшением упругой энергии E_{el} при выпрямлении НП (соответственно увеличением упругой энергии при их сгибании из-за прилипания) и увеличением поверхностной энергии E_s при уменьшении степени агломерации. Всю длину НП обозначим L_0 , не слипшуюся на данный момент длину проволоки — L. При увеличении L на величину dL их упругая энергия уменьшается на величину dE_{el} из-за их частичного распрямления. Одновременно уменьшается область слипания, для чего надо затратить энергию dE_s . Если модуль $dE_{el} > dE_s$, то слипание при данной длине L энергетически не выгодно, и упругость НП начинает раздирать слипшиеся концы. Если модуль $dE_{el} < dE_s$, упругости НП недостаточно, чтобы препятствовать дальнейшему слипанию, и L уменьшается до установления равновесия. Условие равновесия: $dE_{el} + dE_s = 0$. Если это условие достигается на длине $L = L_0$, проволоки слипаются на самом конце, что необходимо для эффективного формирования горячих точек на подложках для ГКР спектроскопии.

По предварительной оценке, с использованием данного подхода получается, что для НП из серебра диаметром 100 нм точечное слипание возможно при длине 1.8—2.3 мкм, что соответствует данным электронной микроскопии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом шаблонного синтеза синтезированы НП из серебра в порах ТМ из полиэтилентерефталата. Их аттестация с помощью оптической и электронной микроскопии показала, что при высыхании массива НП перспективная для спектроскопии ГКР агломерация самых концов НП наблюдается при определенном сочетании их длин и диаметров.

Предполагается, что степень агломерации (слипания) НП можно рассматривать как конкуренцию двух процессов: уменьшения упругой энергии при выпрямлении НП (соответственно увеличения энергии при ее сгибании из-за прилипания) и увеличения поверхностной энергии при уменьшении степени агломерации. При определенной длине НП состоянию равновесия соответствует слипание только концов. Теоретическая оценка для полученных в работе серебряных НП диаметром 100 нм соответствует эксперименту.

Публикация подготовлена в рамках темы государственного задания ФГБОУ ВО "МПГУ" по теме "Физика наноструктурированных материалов: фундаментальные исследования и приложения в материаловедении, нанотехнологиях и фотонике" (АААА-А20-120061890084-9). В части электронной микроскопии, работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Apel P. // Radiat. Meas. 2010. V. 34. P. 559.

2. Загорский Д.Л., Фролов К.В., Бедин С.А. и др. // ФТТ. 2018. Т. 60. № 11. С. 2075; Zagorskiy D.L., *Frolov K.V., Bedin S.A. et al.* // Phys. Sol. St. 2018. V. 60. No. 11. P. 2115.

- Бедин С.А., Овчинников В.В., Ремнев Г.Е. и др. // ФММ. 2018. Т. 119. № 1. С. 45; Bedin S.A., Ovchinnikov V.V., Remnev G.E. et al. // Phys. Met. Metallogr. 2018. V. 119. No. 1. P. 44.
- Русаков В.С., Лукьянова Е.Н., Киселева Т.Ю. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 7. С. 918; Rusakov V.S., Kiseleva T.Y., Fadeev M.S. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 7. P. 831.
- *Esfahani M.N., Alaca B.E.* // Adv. Eng. Mater. 2019.
 V. 21. Art. No. 1900192.
- Cuenot S., Frétigny C., Demoustier-Champagne S. et al. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. Art. No. 65410-1.
- Jian-Gang Guo, Ya-Pu Zhao. // Nanotechnology. 2007. V. 18. Art. No. 295701.
- 8. *He J, Lilley C.M.* // Nano Lett. 2008. V. 8. No. 7. P. 1798.
- Liu J., Mei Y., Xia R. et al. // Phys. E. 2012. V. 44. No. 10. P. 2050.
- Wang K.F., Wang B.L., Kitamura T. // AMS. 2016. V. 32. P. 83.
- Kozhina E.P., Bedin S.A., Razumovskaya I.V. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1283. Art. No. 012009.
- 12. Олейников В.А., Первов Н.В., Мчедлишвили Б.В. // Мембраны. 2004. Т. 4. № 24. С. 17.
- 13. Ermushev A.V., Mchedlishvili B.V., Oleinikov et al. // Quant. Electron. 1993. V. 23. P. 435.
- 14. Le Ru E.C., Etchegoin P.G. // MRS Bull. 2013. V. 38. P. 631.
- Кожина Е.П., Андреев С.Н., Тараканов В.П. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1725; *Kozhina E.P., Andreev S.N., Tarakanov V.P. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 12. P. 1465.
- 16. *Kucherik A., Antipov A., Arakelian S. et al.* // J. Appl. Spectrosc. 2016. V. 83. No. 6–16. P. 114.
- Мацукович А.С., Наливайко О.Ю., Чиж К.В. и др. // ЖПС. 2019. Т. 86. № 1. С. 84; Matsukovich A.S., Gaponenko S.V., Nalivaiko O.Y. et al. // J. Appl. Spectrosc. 2019. V. 86. No. 1. P. 72.
- Лепешов С.И., Краснок А.Е., Белов П.А. и др. // УФН. 2018. Т. 188. № 11. С. 1137; Lepeshov S.I., Krasnok A.E., Belov P.A. et al. // Phys. Usp. 2018. V. 61. P. 1035.
- Savchenko S.S., Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A. // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 741. Art. No. 012151.
- Гладуш М.Г., Аникушина Т.А., Горшелев А.А. и др. // ЖЭТФ. 2019. Т. 155. № 5. С. 771; Gladush M.G., Anikushina T.A., Gorshelev A.A. et al. // J. Exp. Theor. Phys. V. 128. P. 655.
- 21. Naumov A.V., Gorshelev A.A., Gladush M.G. et al. // Nano Lett. 2018. V. 18. No. 10. P. 6129.
- Кулик С.И., Еремчев И.Ю., Апель П.Ю. и др. // ЖПС. 2018. Т. 85. № 5. С. 814; Kulik S.I., Eremchev I.Y., Apel P.Y. et al. // J. Appl. Spectrosc. 2018. V. 85. No. 5. P. 916.
- 23. Кожина Е.П. // Фотоника. 2019. Т. 13. № 1. С. 40.
- Еремчев И.Ю., Еремчев М.Ю., Наумов А.В. // УФН. 2019. Т. 189. № 3. С. 312; Eremchev I. Yu., Erem-

chev M.Yu., Naumov A.V. // Phys. Usp. 2019. V. 62. No. 3. P. 294.

- Zhu C., Meng G., Zheng P. et al. // Adv. Mater. 2016. V. 28. P. 4871.
- Lee S.J., Morrill A.R., Moskovits M. // J. Amer. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 2200.
- Zhu C., Meng G., Zheng P. et al. // Adv. Mater. 2016.
 V. 28. P. 4871.
- 28. 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. Appl. Res. 2010. V. 1. P. 359.

- 29. Togonal A.S., He L., Roca i Cabarrocas P. et al. // Langmuir. 2014. V. 30. Art. No. 10290.
- Tian M., Wang W., Wei Y. et al. // J. Power Sources. 2012. V. 211. P. 46.
- 31. Wu X. // Sol. St. Ionics. 2002. V. 149. P. 185.
- 32. *Griffith A.A.* Philosophical transactions of the Royal Society of London. Ser. A, Containing papers of a mathematical or physical character. 1921. V. 221. P. 163.

Agglomeration of ensembles of silver nanowires, obtained by the method of template synthesis

АГЛОМЕРАЦИЯ АНСАМБЛЕЙ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОПРОВОЛОК

N. P. Kovalec^{*a*}, E. P. Kozhina^{*a*, *c*}, I. M. Doludenko^{*b*}, I. V. Razumovskaya^{*a*}, S. A. Bedin^{*a*, *b*, *}, Yu. V. Grigoriev^{*b*}, V. M. Kanevsky^{*b*}

^aMoscow State Pedagogical University, Moscow, 119991 Russia ^bFederal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of RAS, Moscow, 119333 Russia ^cMoscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141701 Russia *e-mail: bserg5@gmail.com

Arrays of nanowires can be fabricated by template synthesis for use as active substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy. When the substrates dry during the manufacturing process, nanowires agglomerate on the surface. At a certain height of nanowires, only their ends stick together, which is necessary for the efficient formation of hot spots on substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy. Sticking together at a given height of nanowires is determined by the equilibrium of the elastic energy of their bending and the energy of formation of a unit of free surface.