

ПОРИСТЫЕ ШАБЛОНЫ SiO₂/Si ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛАЗМОННЫХ НАНОСТРУКТУР

POROUS SiO₂/Si TEMPLATES FOR THE FORMATION OF PLASMON NANOSTRUCTURES

Важной задачей современного общества является исследование безопасности окружающей среды и все более остро проявляется проблема контроля качества продуктов питания. Перспективным методом обнаружения сверхмалых количеств вредных веществ является усиленная поверхностью рамановская спектроскопия. В докладе будет освещена инновационная методика создания плазмонно-активных подложек на базе SiO₂/Si, усиливающих рамановский сигнал, и представлены первые результаты испытания таких структур.

Ключевые слова: наноструктуры, плазмонные материалы, пористые матрицы.

An important task of modern society is to study the safety of the environment and the problem of food control is becoming more acute. A promising method for detecting extremely small amounts of harmful substances is Surface-enhanced Raman spectroscopy. The report will highlight the innovative technique for creation plasmon-active substrates based on SiO₂/Si that amplifying the Raman signal, and the first results of testing such structures are presented.

Keywords: nanostructures, plasmon materials, porous matrices.

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь.

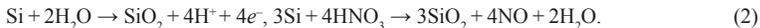
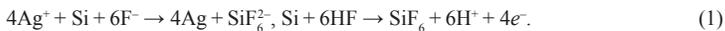
Методы комбинационного рассеяния света (КРС) широко используются при исследовании молекулярных соединений [1]. Однако, спектры КРС не всегда несут достаточно информативный характер из-за слабой интенсивности сигнала: только один фотон из ста миллионов испытывает неупругое рассеяние. Выходом из сложившейся ситуации является использование подложек, позволяющих значительно усилить сигнал, в качестве которых выступают плазмонные материалы с активной рассеивающей фазой. На сегодняшний день самыми перспективными плазмонно-активными структурами являются дендриты [2]. К сожалению, использование дендритов на кремниевой подложке не позволяет достичь желаемого эффекта из-за проникновения аналита под дендриты и экранирования электромагнитного излучения. В нашей работе предложен способ решения данной проблемы путем пространственного разделения серебряных дендритов и других Ag-наноструктур. В качестве разделительной матрицы использовались пористые структуры диоксида кремния на кремниевой подложке (SiO₂/Si), которые были сформированы по ионно-трековой технологии, включавшей облучение быстрыми тяжелыми ионами и химическое травление в растворе плавиковой кислоты (HF).

Промышленно выпускаемые пластины Si с тонким слоем диэлектрика (толщиной SiO₂ до 1000 нм, ОАО «Интеграл») и различными типами проводимости монокристаллического кремния (*n*-типа, марки КЭФ-4,5 (100) и *p*-типа, марки КДБ-4,5 (111)) облучались быстрыми тяжелыми ионами на линейном ускорителе UNILAC (GSI, Дармштадт, Германия). Облучение проводилось ионами ¹³²Xe, ¹⁵²Sm, ¹⁹⁷Au, ²³⁸U с энергиями 350 МэВ и флюенсами не превышающими 5×10^8 см⁻². В последующем было показано, что при больших энергиях электронных потерь (более 15 кэВ/нм) основные параметры пор не зависят от типа облучающего иона [3].

Образование пор в диэлектрике происходило на этапе химического травления в водном растворе с концентрацией $C_{HF} = 1,4\%$. С целью получения пористых матриц с заданными характеристиками, необходимыми для последующего контролируемого осаждения серебра, проводилось изучение геометрических параметров пор в зависимости от времени травления. Сколы образцов изучались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JOEL 7000F. При каждом времени травления измерения осуществлялись на 3 образцах, что позволило определить размеры как минимум 80 пор. Таким образом решалась проблема, обусловленная небольшим количеством пор, захватываемых одним сколом. Проведенные исследования позволили установить, что внешний и внутренние диаметры, высота пор и толщина диоксида кремния изменяются со временем линейно. Данное обстоятельство предоставило возможность определить с высокой точностью скорости объемного травления $V_B = 5,8 \pm 0,1$ нм/мин, травления вдоль трека $V_T = 21,0 \pm 0,5$ нм/мин, а также половинный угол конуса травления $\theta = 16,0 \pm 0,5^\circ$. Учитывая, что образование зародышей при осаждении серебра происходит исключительно на кремнии, травление диоксида кремния проводилось до Si-подложки с образованием пор в форме усеченных конусов с диаметрами на поверхности SiO₂ – 200–1000 нм.

Осаждение серебра в поры SiO₂ производилось безэлектродным методом. Пористые образцы SiO₂/Si погружались в водный раствор, содержащий 0,01–0,1 М нитрата серебра (AgNO₃) и 5 М плавиковой кислоты. Электролит выдерживался в водяной бане в течении 40 минут в температурном интервале 20–60 °С. Время роста серебряных наноструктур не превышало 1 минуту.

При растворении в воде AgNO₃ и HF происходит их диссоциация на катионы и анионы (Ag⁺, NO₃⁻, H⁺, F⁻), которые участвуют в последующих химических реакциях:



Из структуры уравнений химических реакций (1–3) видно, что осаждение серебра в поры происходит при одновременном протекании трех процессов: электрохимического восстановления серебра на кремнии (1) с одновременным протеканием анодного и катодного процессов, окисления кремния (2) и травления SiO₂ в плавиковой кислоте (3).

Нами впервые было показано, что морфология серебряных наноструктур, выращенных в порах SiO₂/Si на прямую зависит от геометрических параметров пор. Изучение поверхности диоксида кремния с серебром, осажденным из раствора содержащего 0,02 М AgNO₃ при T = 40 °С в течение t = 30 с в поры различного диаметра, методом СЭМ показало, что при увеличении их диаметра от 200 нм до 950 нм происходит изменение структуры серебряного осадка в порах от неразветвленных кристаллитов (при малых диаметрах) к «подсолнухоподобным» формам (при больших диаметрах, рис. 1).

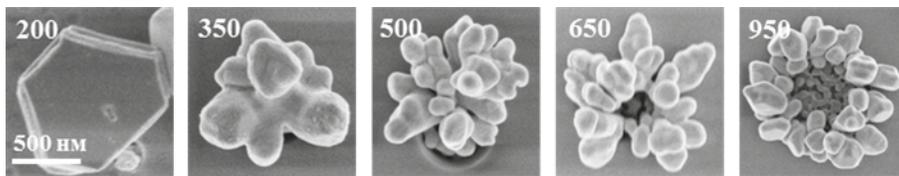


Рис. 1

Эволюция морфологии серебряных наноструктур в зависимости от диаметра пор SiO₂. Диаметры пор в нанометрах указаны в левом верхнем углу рисунков

В интервале диаметров 300–700 нм имеет место образование сильно разветвленных дендритных структур. Анализ зависимости формы серебряных наноструктур от геометрических параметров пор, времени осаждения и температуры электролита

позволяет сделать вывод, что форма серебряных наноструктур зависит от скоростей одновременно протекающих процессов, согласно формулам (1–3). Знание данных закономерностей предоставляет возможность получения широкой номенклатуры серебряных наноструктур.

Предварительные эксперименты по усилению сигнала КРС молекулы аналита Nile blue (NB, C₂₀H₂₀ClN₃O) при картировании поверхности систем, содержащих серебряные дендриты в порах оксида кремния на кремнии, показали возможность регистрации концентрации NB менее 10⁻⁵ М (рис. 2). Это указывает на то, что предложенные наноструктуры могут использоваться в качестве элементов для усиления КРС, применительно к биосенсорике.

В результате проведенной работы сформированы пористые матрицы аморфного диоксида кремния на кремниевой подложке, посредством химического травления высокодефектных

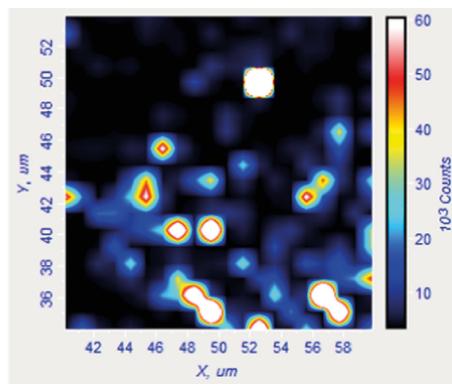


Рис. 2

Картирование спектра комбинационного рассеяния света молекулы NB с использованием усиливающей поверхности серебряных наноструктур, в порах SiO₂ на подложке кремния

областей в слое SiO_2 , образовавшихся в результате облучения быстрыми тяжелыми ионами. Параметры пор напрямую зависят от времени травления, что позволяет регулировать диаметры пор, их высоту и степень перекрытия. Выращены серебряные наноструктуры сложной формы в порах диоксида кремния. Показано, что процесс самоорганизации серебряных наноструктур в ограниченном объеме зависит от скорости реакций восстановления серебра, окисления кремния, а также травления диоксида кремния и может управляться как параметрами химического осаждения (температурой и временем осаждения), так и параметрами самой пористой матрицы (геометрические характеристики пор). Это позволяет формировать широкий ряд объектов заданной формы, включая дендриты различного типа и структуры кристаллообразования. Эксперименты по исследованию сигнала КРС на молекулах модельного анализита Nile blue показали возможность использования подобных наноструктур для детектирования 10^{-3} М водного раствора молекул Nile blue, что указывает на возможность их применения в качестве активных подложек для спектроскопии гигантского усиления КРС.

Литература

1. Горелик В. С. Комбинационное рассеяние света // Соровский образовательный журнал. 1997. № 6. С. 91–96.
2. Silver nanostructures formation in porous Si/SiO₂ matrix / V. Sivakov [et al.] // J. of Crystal Growth. 2014. Vol. 400. P. 21–26.
3. Актуальные вопросы теоретической физики, физики конденсированных сред и астрофизики: сб. материалов междунар. науч.-практ. конф., Брест, 2–3 окт. 2014 г. / под ред. А. В. Демидчика. Брест, 2014.