

Модификация поверхности $\text{SiO}_2(\text{Au})/\text{Si}$ при облучении ионами аргона

В. Д. Бундюкова,^{1,2,а} Д. В. Якимчук,¹ Е. Ю. Канюков,³ Д. И. Тишкевич,^{1,4} М. Д. Кутузов,¹ В. В. Пригодич,¹
А. А. Шемухин,^{1,5} Ю. В. Балакшин,^{1,5} А. В. Назаров,² А. В. Кожемяко,⁶ А. П. Евсеев,^{2,6} А. Е. Иешкин⁶

¹ Отдел криогенных исследований, ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению». Республика Беларусь, 220072, Минск.

² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына, Лаборатория ионно-пучковых нанотехнологий. Россия, 119991, Москва.

³ Национальный университет науки и технологий МИСиС. Россия, 119049, Москва.

⁴ Южно-Уральский государственный университет. Россия, Челябинск.

⁵ Центр квантовых технологий МГУ имени М. В. Ломоносова. Россия, 119991, Москва.

⁶ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физической электроники. Россия, 119991, Москва.

Поступила в редакцию 20.01.2020, после доработки 07.02.2020, принята к публикации 11.02.2020.

Представлены результаты осаждения золота в поры матриц SiO_2/Si , а также модификации полученных систем $\text{SiO}_2(\text{Au})/\text{Si}$ под действием облучения ионами аргона Ar^+ с энергией 100 кэВ с флюенсом $5 \cdot 10^{14}$ ион/см². Продемонстрировано влияние облучения на изменение топографии поверхности систем $\text{SiO}_2(\text{Au})/\text{Si}$ и интенсивности сигнала гигантского комбинационного рассеяния при детектировании модельного аналита метиленовый синий.

Ключевые слова: пористые матрицы, шаблонный синтез, наноструктуры золота, модификация поверхности, ионное облучение, образование дефектов, гигантское комбинационное рассеяние.

УДК: 539.534.9, 538.971. PACS: 79.20.Rf.

ВВЕДЕНИЕ

При воздействии электромагнитного излучения видимой длины волны на металлические наноструктуры меди, серебра и золота [1, 2] возникают локализованные поверхностные плазмоны. Это обуславливает повышенную напряженность электрического поля у поверхности металлических наноструктур [3]. Увеличение шероховатости поверхности в нанометровом масштабе приводит к увеличению напряженности результирующего поля. Этот эффект используется для улучшения чувствительности таких спектроскопических методов, как флуоресценция и комбинационное рассеяние света. Увеличение сечения комбинационного рассеяния исследуемых веществ оказывается столь значительным, что такая методика получила название гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), усиленного поверхностью. В отдельных случаях методом ГКР удается добиться чувствительности необходимой для регистрации аналитов с мономолекулярными концентрациями [4]. Учитывая достигнутые результаты при изготовлении ГКР-активных подложек, а также широкую область прикладного применения в биологии, медицине, сенсорике [5–7], сегодня все еще продолжается поиск эффективных и недорогих ГКР-активных подложек.

Ранее был предложен способ создания наноструктурированных плазмонно-активных поверхностей из меди и серебра посредством темплатного синтеза в ионно-трековых матрицах SiO_2/Si с применением химического осаждения металла в поры матриц [8, 9]. Было показано, что, меняя условия осаждения (концентрацию и температуру электролита, а также размеры пор матрицы), можно управлять морфологией структур с целью создания наибольшей шероховатости структур на наноуровне, и проде-

монстрирована эффективность таких структур для ГКР [11, 12]. Несмотря на несомненные преимущества наноструктур на основе серебра и меди, они обладают одним существенным недостатком — сильной коррозией в атмосфере воздуха и при использовании водных аналитов. Наноструктуры золота лишены такого недостатка [2, 13].

Увеличить степень усиления можно за счет направленной модификации поверхности плазмонно-активных наноструктур за счет облучения ионными пучками. Этот процесс вызывает изменение топографии поверхности и при определенных условиях приводит к образованию более развитого рельефа поверхности [14–16]. Такое самоорганизованное реструктурирование топографии при воздействиях интенсивного ионизационного излучения может вызвать появление ряда новых интересных эффектов, которые окажут влияние на интенсивность ГКР-сигнала при детектировании различных химических и биологических объектов.

В статье представлен метод получения ГКР-активных подложек на основе наночастиц золота в порах матриц SiO_2/Si и способ их модификации посредством облучения ионами аргона. Методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного анализа (ЭДА) были использованы для изучения структурных и морфологических характеристик полученных образцов. Эффективность новых полученных ГКР-подложек была продемонстрирована на примере обнаружения модельного аналита с концентрациями до 10^{-4} М.

1. ЭКСПЕРИМЕНТ

Для осаждения золота использовались пористые матрицы SiO_2/Si с диаметрами пор ~ 350 нм и плотностью пор $5 \cdot 10^7$ см⁻². Процесс получения таких матриц детально описан в нашей работе [17]. Особенности контроля параметров пор матрицы SiO_2/Si

^а E-mail: victoria.bundyukova@gmail.com

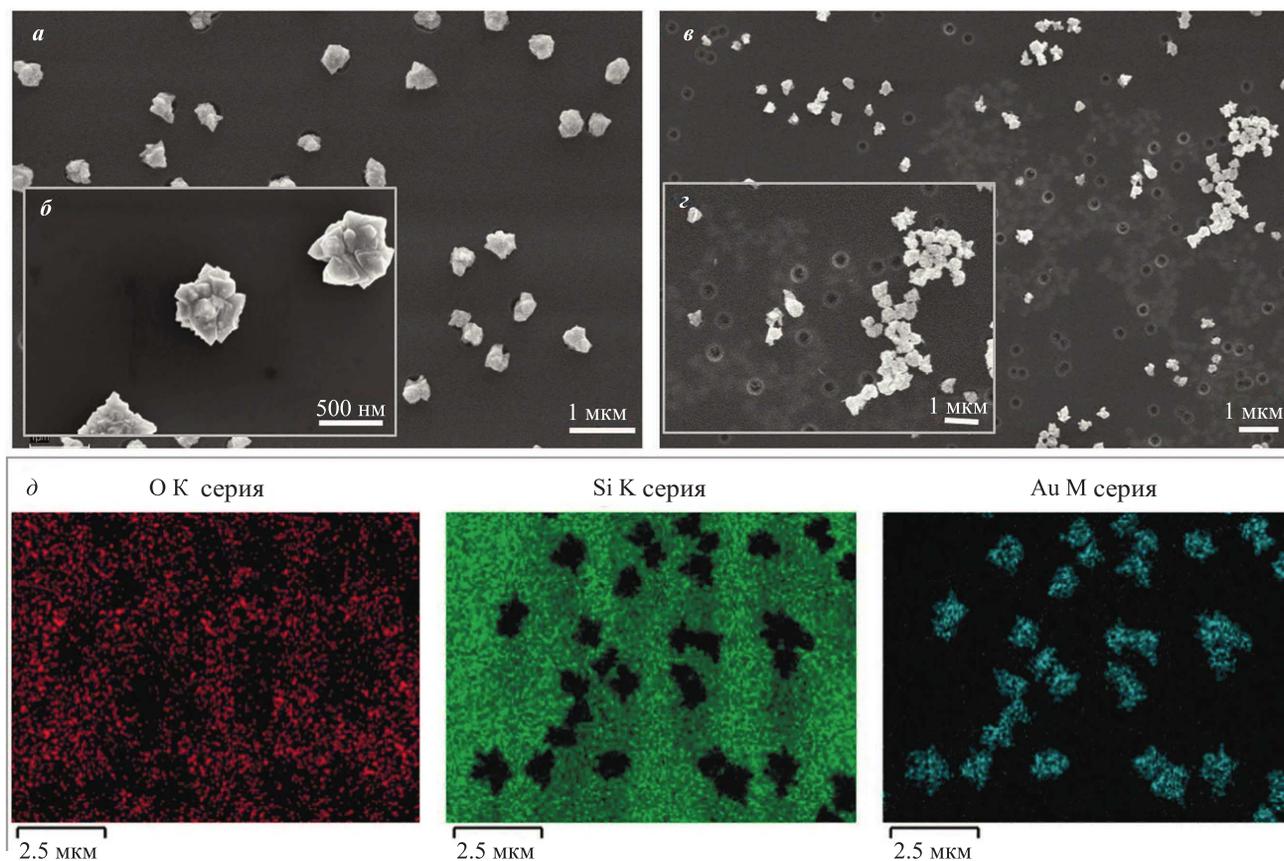


Рис. 1. СЭМ-изображение наноструктур золота в пористой матрице SiO_2/Si до (а), (б) и после (в), (г) облучения, ЭДС-карта (д), соответствующая СЭМ-изображению (а)

описаны в работе [18]. Структуры золота формировались в пористой матрице SiO_2/Si методом безэлектродного осаждения, при погружении подложек в водный раствор $0.01 \text{ M AuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 5 M HF в объемном соотношении 1:1. После осаждения образцы несколько раз промывали в дистиллированной воде и высушивали при комнатной температуре.

Первичная аттестация результатов осаждения проводилась на сканирующем электронном микроскопе (SEM, Hitachi TM3030) с приставкой для исследований методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX, Bruker XFlash MIN SVE)). Детальный анализ морфологии золотых наноструктур был проведен на SEM JEOL JSM-7500F.

Облучение образцов проводили ионами Ag^+ с энергией 100 кэВ на ускорительном комплексе HVEE-500 тяжелых ионов с энергиями до 500 кэВ [19–21]. Облучение проводилось под углом 7° по отношению к нормали к поверхности образца. Флюенс облучения составлял $5 \cdot 10^{14}$ ион/см².

Моделирование взаимодействия ионов Ag^+ с золотыми наноструктурами проводилось в программе SRIM [22] методами Монте-Карло в приближении бинарных столкновений. Энергия ионов Ag^+ составляла 100 кэВ, флюенс облучения — $5 \cdot 10^{14}$ ион/см². В качестве мишени использовалось золото. Модель Au-мишени имела следующие параметры: плотность 19.31 г/см^3 , атомная плотность составляла $5.9 \cdot 10^{22}$ ат/см³, энергия смещения (E_{disp}) — 25 эВ. Моделирование дефектообразования проводилось в рамках модели Норретта—Робинсона—Торренса (НРТ) [23].

ГКР на структурах золота изучалось на тестовом анализе Methylene blue (MB, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$). Исследования осуществлялись с использованием спектрометра фирмы Sol Instruments. Свет фокусировался через 40-кратный объектив на образец, и сигнал комбинационного рассеяния света собирался с помощью того же объектива. Мощность лазера на поверхности образца составляла 1 мВт, а время сбора сигнала — 1 с.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, а, б приведены характерные СЭМ-изображения наноструктур золота, выращенных в порах шаблона SiO_2/Si методом безэлектродного осаждения. Выбранный диаметр пор в слое SiO_2 матрицы ($\sim 350 \text{ нм}$) позволил обеспечить формирование отдельных металлических наноструктур сложной формы с диаметрами 400–500 нм, обладающих острыми кристаллическими гранями с характеристическими размерами менее 50 нм. ЭДС-анализ подтверждает, что находящиеся на поверхности диэлектрика структуры произвольной формы состоят из золота (рис. 1, д). Кроме сигнала от золота, в спектрах присутствуют линии кислорода и кремния, относящиеся к материалу матрицы. Схожая морфология структур в пределах одной подложки позволяет использовать их для дальнейших исследований.

С целью увеличения шероховатости поверхности наноструктур золота проводилось их облучение ионами Ag^+ . Результаты СЭМ-исследования структур золота в порах матрицы SiO_2/Si после облучения приведены на рис. 1, в, г.

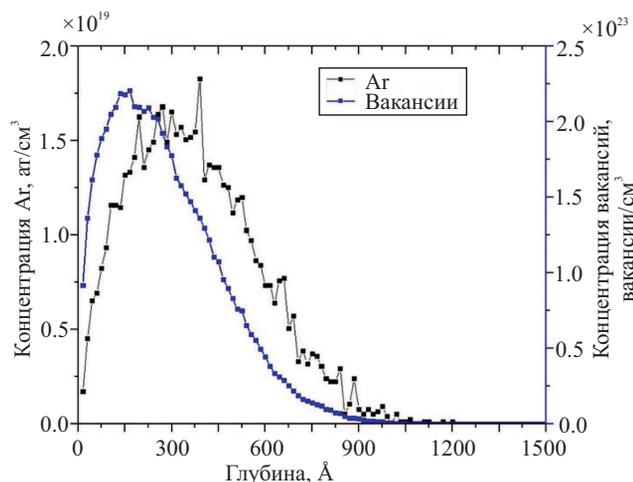


Рис. 2. Расчетные величины распределения внедренных ионов аргона (черным цветом) в сравнении с распределением вакансий в золотой мишени (синим цветом) при облучении ионами Ag^+ с энергией 100 кэВ

Для оценки глубины модификации слоя золота и подбора режимов ионной имплантации необходимо провести расчет распределения внедренных ионов и вакансий по глубине. Подходящий выбор энергии облучения, флюенса и типа ионов инертного газа позволяет создать модифицированный слой необходимой толщины с заданной концентрацией дефектов.

На рис. 2 показаны распределения по глубине атомной концентрации внедренных ионов аргона в золоте, а также вакансий в мишени золота при облучении ионами Ag^+ с энергией 100 кэВ, рассчитанных согласно НРТ-модели. Моделирование в SRIM проводилось в предположении нулевой температуры мишени в отсутствии колебаний атомов. При проведении облучения при комнатной температуре будет происходить самоотжиг дефектов [24], поэтому представленные оценки завышены. Расчетная величина среднего проективного пробега иона аргона составила 37 нм, страглинг 20 нм. Согласно моделированию, распределение примеси начинается на поверхности образца и достигает значений на уровне $1.5 \cdot 10^{19}$ ион/см³ на глубинах 20–50 нм. Профиль распределения дефектов начинается также от поверхности с максимумом распределения дефектов на глубинах 15–30 нм. Согласно моделированию, для распределения вакансий наблюдается характерная для медленных ионов средних и больших масс положительная асимметрия.

Сравнение СЭМ-изображений системы $\text{SiO}_2(\text{Au})/\text{Si}$ до (рис. 1, а, б) и после облучения (рис. 1, в, г) ионами Ag^+ показывает, что воздействие ускоренных частиц с энергией 100 кэВ приводит к случайному выбиванию металлического осадка из пор матрицы оксида кремния с последующей агломерацией золотых кристаллитов, в результате чего формируются металлические скопления площадью $\sim 2\text{--}3$ мкм².

Выход металлического осадка из пор матрицы оксида кремния на кремнии может быть связан с накоплением заряда в интенсивно бомбардируемых наноструктурах металла, локализованных в порах диэлектрической матрицы. Наличие контакта

металла с полупроводником в области дна поры не обеспечивает своевременного стока заряда из-за образования барьера Шоттки на границе металл–полупроводник [25]. Интенсивное облучение приводит к электростатическому выталкиванию заряженной металлической наноструктуры из поры оксидной матрицы, что обуславливает образование конгломератов на поверхности SiO_2 . Эксперименты по облучению системы $\text{SiO}_2(\text{Au})/\text{Si}$ с различной дозой и интенсивностью облучения в будущем позволят нам определить пороговое значение заряда, при котором происходит выталкивание наноструктур из пор оксидной матрицы.

Отметим, что конгломерация золотых кристаллитов должна привести к увеличению эффективности ГКР исследуемых образцов из-за близкого расположения наноразмерных граней кристаллитов по отношению друг к другу. Последнее способствует образованию так называемых «горячих точек», областей, где увеличение напряженности электрического поля становится в разы больше, чем на обособленной структуре. Это предположение проверялось при ГКР-исследованиях тестового анализатора МВ с концентрацией 10^{-4} моль/л. На рис. 3 приведены спектры МВ, полученных на подложках, содержащих наноструктуры золота до и после облучения.

ГКР-спектры были получены путем усреднения 5 спектров, снятых на разных местоположениях металлических структур в пределах одной ГКР-подложки. На спектрах явно выражены пики 448, 501, 770, 1154, 1394 и 1623 см⁻¹, соответствующие основным комбинационным линиям МВ [26]. Характерные пики МВ 448 и 1623 см⁻¹, соответствующие С–С и С–N–С колебаниям в ГКР-спектрах, имеют высокие интенсивности, что указывает на хорошую адсорбцию молекул на подложках. ГКР-спектры, полученные на облученных образцах, то есть снятые в области скопления структур золота, по интенсивности превосходят спектры, полученные с обособленных структур золота на величину до $\sim 80\%$.

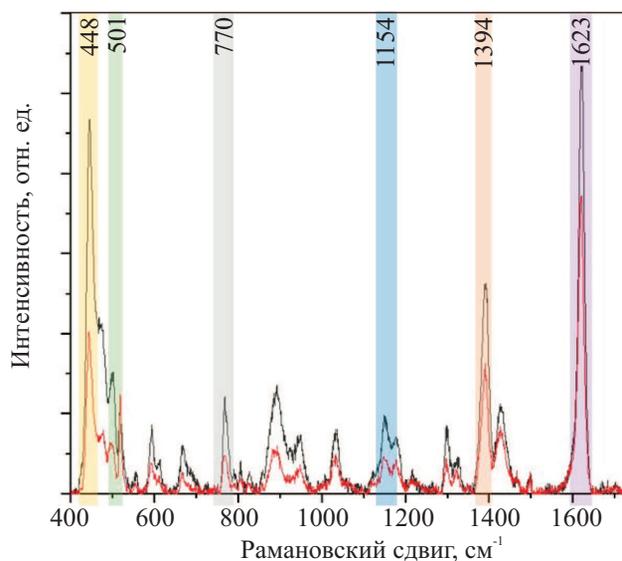


Рис. 3. ГКР-спектры анализатора МВ с концентрацией 10^{-4} моль/л, полученные на структурах до (красный) и после (черный) облучения

Таким образом, первичные эксперименты по модифицированию поверхности наноструктур золота в порах ионно-трековых матриц не показали желаемого эффекта, однако облученные образцы продемонстрировали лучшую эффективность при ГКР-измерениях по сравнению с нативными образцами. Предполагается, что модифицировать поверхность золота удастся при использовании других режимов облучения, что будет сделано в дальнейших исследованиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами безэлектродного осаждения в порах шаблона SiO₂/Si были сформированы структуры золота с наноразмерными гранями. Под действием облучения ионами аргона с энергией 100 кэВ и флюенсом $5 \cdot 10^{14}$ ион/см² произошло выбивание наноструктур золота из пор матрицы SiO₂/Si с образованием конгломератов сложной формы. ГКР-исследования необлученных и облученных образцов выявили, что последние позволяют усилить интенсивность комбинационного рассеяния света от тестового анализатора на 80% по сравнению с ГКР-спектрами, полученными на нативных образцах.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта H2020 MSCA-RISE2017-778308 SPINMULTIFILM; научно-технической программы «Технология-СГ» (проект № 3.1.5.1); Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Программы повышения конкурентоспособности NUST «MISiS» (№ К-2018-036), реализуемой Постановлением Правительства от 16 марта 2013 г. № 211 и РФФИ (грант № 19-32-50058), а также при поддержке Scholarship Programme by the World Federation of Scientists.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nguyen B.H., Nguyen V.H., Tran H.N. // *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 2016. **7**. 033001.
2. Yakimchuk D., Kaniukov E., Bundyukova V. et al. // 2018 IEEE 8th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP), 2018. P. 1.
3. Gonçalves M.R. // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2014. **47**. P. 1.
4. Guo H., Qian K., Cai A. et al. // *Sensors Actuators B Chem.* 2019. **300**. 126846.
5. Almejadi L.M., Curley S.M., Tokranova N.A. et al. // *Sci. Rep.* 2019. **9**, N 1.
6. Mao P., Liu C., Favraud et al. // *Nature Comm.* 2018. **9**, N 1.
7. Patra P.P., Chikkaraddy R., Tripathi et al. // *Nature Comm.* 2014. **5**, N 1.
8. Lin Z., He L. // *Curr. Opin. Food Sci.* 2019. **28**. P. 82.
9. Pan X., Li L., Lin H. et al. // *Biosens. Bioelectron.* 2019. **145**. 111713.
10. Wang Y., Zong S., Li N. et al. // *Nanoscale* 2019. **11**. P. 2460.
11. Sivakov V., Kaniukov E.Y., Petrov A.V. et al. // *J. Cryst. Growth* 2014. **400**. P. 21.
12. Yakimchuk D.V., Kaniukov E.Y., Lepeshov S. et al. // *J. Appl. Phys.* 2019. **126**. 233105.
13. Zhang W., Li C., Gao K. et al. // *Nanotechnology*. 2018. **29**, N 20. 205301.
14. Korobeishchikov N.G., Nikolaev I.V., Roenko M. A. // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 2019. **438**. P. 1.
15. Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S. et al. // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 2015. **354**. P. 146.
16. Kozhemiako A.V., Evseev A.P., Balakshin Yu.V. et al. // *Semiconductors*. 2019. **53**, N 6. P. 800.
17. Kaniukov E.Y., Ustaroz J., Yakimchuk D.V. et al. // *Nanotechnology*. 2016. **27**. 115305.
18. Bundyukova V., Yakimchuk D., Shumskaya E. et al. // *Mater. Today Proc.* 2019. **7**. P. 828.
19. Balakshin Yu.V., Shemukhin A.A., Nazarov A.V. et al. // *Technical Physics*. 2018. **63**, N 12. P. 1861.
20. Balakshin Yu.V., Kozhemiako A.V., Petrovic S. et al. // *Semiconductors*. 2019. **53**, N 8. P. 1011.
21. Shemukhin A.A., Balakshin Yu.V., Chernykh P.N. et al. // *J. Surf. Investigation* 2013. **7**. P. 318.
22. Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 2010. **268**. P. 1818.
23. Nordlund K., Zinkle S.J., Sand A.E. et al. // *J. of Nucl. Mat.* 2018. **512**. P. 450.
24. Shemukhin A.A., Balakshin Yu.V., Evseev A.P. et al. // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 2017. **406**. P. 507.
25. Kaniukov E.Y., Yakimchuk D.V., Bundyukova V.D. et al. // *Adv. Condens. Matter Phys.* 2018. P. 1.
26. Xiao G.-N., Man S.-Q. // *Chem. Phys. Lett.* 2007. **447**. P. 305.

Modification of an SiO₂(Au)/Si Surface by Irradiation with Argon Ions

V. D. Bundyukova^{1,2,a}, D. V. Yakimchuk¹, E. Yu. Kaniukov³, D. I. Tishkevich^{1,4}, M. D. Kutuzau¹, V. V. Prigodich¹, A. A. Shemukhin^{2,6}, Yu. V. Balakshin^{2,6}, A. V. Nazarov², A. V. Kozhemiako⁵, A. P. Evseev^{2,5}, A. E. Ieshkin⁵

¹Cryogenic Research Division, Scientific-Practical Materials Research Centre, NAS of Belarus. Minsk 220072, Belarus.

²Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.

³National University of Science and Technology MISiS. Moscow 119049, Russia.

⁴South Ural State University. Chelyabinsk 454080, Russia.

⁵Department of physical electronics, Faculty of Physics; ⁶Center for Quantum Technologies, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^avictoria.bundyukova@gmail.com.

This article presents the results of gold deposition into pores of SiO₂/Si matrices and the modifications of the obtained SiO₂(Au)/Si systems by irradiation with argon Ar⁺ ions with an energy of 100 keV with a fluence of 5×10^{14} ion/cm². The effect of irradiation on changes in the surface topography of SiO₂(Au)/Si systems and the signal intensity of surface-enhanced Raman scattering during the detection of the model analyte (methylene blue) have been shown.

Keywords: porous matrices, template synthesis, gold nanostructures, surface modification, ion irradiation, defect formation, surface-enhanced Raman scattering.

PACS: 79.20.Rf.

Received 20 January 2020.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2020. **75**, No. 3. Pp. 225–229.

Сведения об авторах

1. Бундюкова Виктория Дмитриевна — мл. науч. сотрудник; тел.: (017) 284-11-47, e-mail: victoria.bundyukova@gmail.com.
2. Якимчук Дмитрий Владимирович — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (017) 284-11-47, e-mail: dim2yakim@gmail.com.
3. Канюков Егор Юрьевич — канд. физ.-мат. наук, мл. науч. сотрудник; тел.: (495) 638-46-20, e-mail: ka.egor@mail.ru.
4. Тишкевич Дарья Ивановна — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; e-mail: dashachushkova@gmail.com.
5. Кутузов Максим Дмитриевич — мл. науч. сотрудник; тел.: (017) 284-11-47, e-mail: algerd1514@tut.by.
6. Пригодич Владислав Валентинович — мл. науч. сотрудник; тел.: (017) 284-11-47, e-mail: prigodich96@gmail.com.
7. Шемухин Андрей Александрович — канд. физ.-мат. наук, зав. лабораторией; тел.: (495) 939-37-70, e-mail: shemuhin@gmail.com.
8. Балакшин Юрий Викторович — науч. сотрудник; тел.: (495) 939-37-70, e-mail: balakshiny@gmail.com.
9. Назаров Антон Викторович — науч. сотрудник; тел.: (495) 939-37-70, e-mail: av.nazarov@physics.msu.ru.
10. Кожемяко Анастасия Владимировна — аспирант; тел.: (495) 939-37-70, e-mail: stasya-paint@mail.ru.
11. Евсеев Александр Павлович — аспирант; тел.: (495) 939-24-53, e-mail: ap.evseev@physics.msu.ru.
12. Иешкин Алексей Евгеньевич — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-19-79, e-mail: ieshkin@physics.msu.ru.