

08

Формирование серебряных фрактальных структур в ионообменных стеклах при полинге

© П.Н. Брунков,^{1,2} А.А. Липовский,² В.Г. Мелехин,¹ А.В. Редьков,^{2,3} В.В. Стаценко²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: melvol@hv.ioffe.rssi.ru

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: lipovskii@mail.ru

³ Институт проблем машиноведения РАН,
199178 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 3 июля 2014 г.)

В ионообменных стеклах, содержащих ионы серебра, при воздействии постоянного электрического поля и температуры (термический полинг стекла) наблюдалось образование фрактальных структур серебра в приповерхностной области стекла, обращенной к катоду. Рост структур характеризуется случайным ветвлением и отсутствием самопересечений, при этом основная часть фрактала находится в стекле, а некоторые концы его ветвей выходят на поверхность. В качестве одного из приложений полученных данным способом подложек с фрактальными структурами приведены их SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) — активные свойства с использованием красителя Rhodamine 6G.

Введение

Как известно, щелочные силикатные стекла являются проводниками второго рода, в которых основными подвижными носителями заряда являются ионы щелочного металла. Если стеклянную пластинку, помещенную между двумя металлическими электродами или другими проводниками первого рода, нагреть до температуры, достаточной для активации заметной проводимости (для обычных щелочных силикатных стекол эта температура составляет 250–300°C и значительно ниже температуры стеклования ~ 550°C) и приложить к электродам постоянное напряжение порядка нескольких сотен В, то вследствие индуцированной электрическим полем миграции положительно заряженных ионов щелочного металла (катионов) от поверхности в объем в прианодной области стекла образуется слой отрицательного пространственного заряда, в котором формируется сильное электрическое поле. При последующем охлаждении стекла без снятия приложенного напряжения сформировавшееся электрическое поле оказывается „вмороженным“ в этот прианодный слой, поскольку подвижность ответственных за формирование пространственного заряда ионов при комнатной температуре пренебрежимо мала. Процедуру термической поляризации стекла в сильном электрическом поле обычно называют термическим полингом (thermal poling), а стекла с сильным вмороженным полем исследуются в нелинейной оптике как перспективный материал для генерации гармоник светового излучения [1–3]. Индуцированное электрическим полем изменение состава прианодной области стекла при термическом полинге [4–6] сопровождается изменением показателя преломления в этой области и используется

при создании оптических волноводов [7–9]. Образование рельефных структур с субмикронным разрешением на анодной поверхности стекла при термическом полинге с использованием электрода с поверхностным рельефом продемонстрировано в работах [10–12]. Что касается катодной поверхности щелочного силикатного стекла, то при полинге также происходит ее модификация и на ней из-за взаимодействия щелочных ионов с окружающей атмосферой выделяется щелочь [5], при этом сильного вмороженного поля не образуется.

В ионообменных щелочных силикатных стеклах, полученных обработкой в расплавах солей серебра, ионы щелочного металла частично или полностью (в зависимости от условий проведения обмена) замещаются ионами серебра в приповерхностной области стекла на глубину до нескольких десятков микрометров, поэтому проводимость этой области обусловлена ионами серебра, а не щелочными ионами. При полинге ионообменных стекол с ионами серебра это обстоятельство не сказывается качественно на анодных процессах, однако может существенно повлиять на катодные процессы, в результате которых на катоде может выделяться металлическое серебро и продукты его окисления. В этой связи следует отметить работу [13], в которой исследовался электролиз метафосфатного стекла AgPO_3 и было показано, что на катодной поверхности стекла формируются серебряные дендриты. Наиболее важным приложением серебряных дендритных или фрактальных структур на поверхности, так же как и островковых пленок серебра, является их использование в качестве катализаторов, а также SERS-активных подложек для определения сверхмалых количеств вещества.

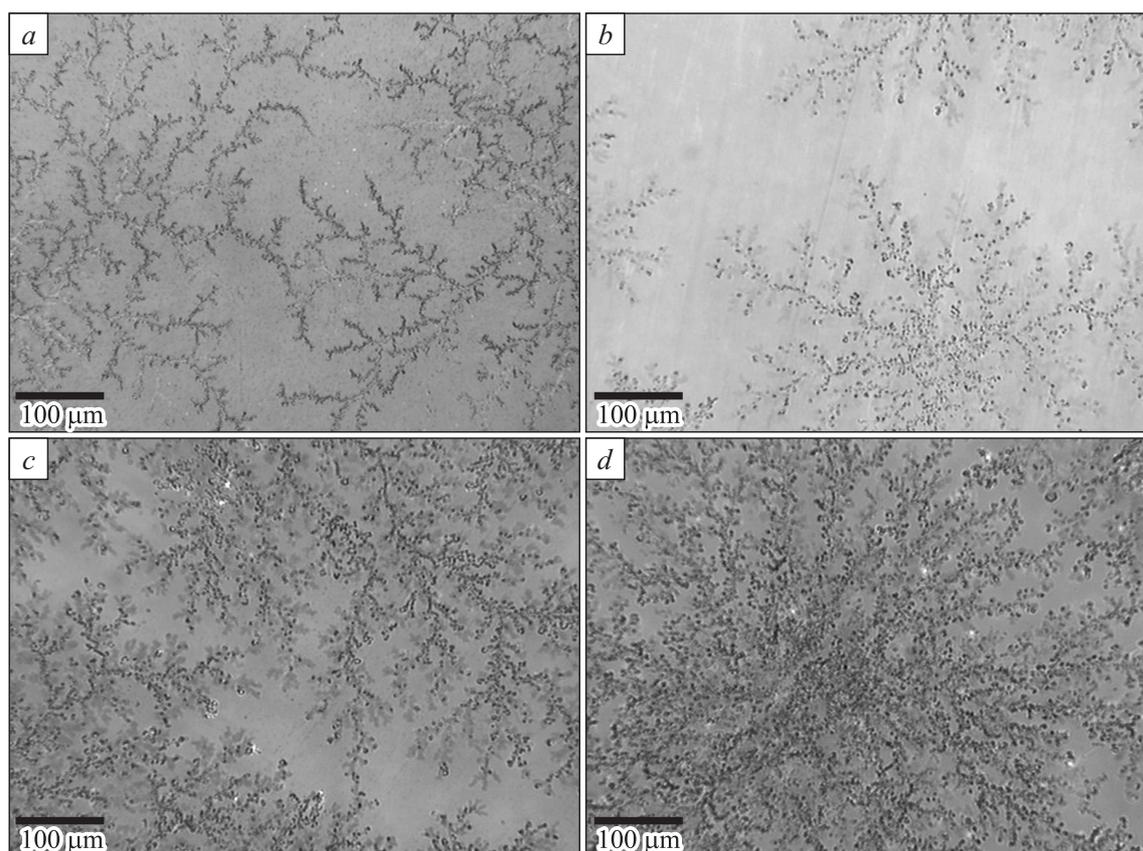


Рис. 1. Оптическое изображение катодной поверхности ионообменных стекол после полинга при различной плотности прошедшего заряда: *a* — 3.0, *b* — 10.3, *c* — 22.5, *d* — 32.3 мС/см².

Целью настоящей работы является изучение морфологии, оптических и SERS-активных свойств фрактальных структур серебра, образующихся при полинге ионообменных щелочных силикатных стекол на катодной поверхности стекла. Оптические свойства полученных структур изучались по их спектрам поглощения и SERS, для изучения морфологии пленок использовалась атомно-силовая микроскопия. Для демонстрации SERS-активных свойств полученных подложек использовался краситель Rhodamine 6G (R6G).

Приготовление образцов и экспериментальные методики

Для ионного обмена использовались микроскопные слайды „Menzel“ толщиной 1 мм и с составом SiO₂ (72.20%)–Na₂O (14.30%)–CaO (6.40%)–MgO (4.30%)–K₂O (1.20%)–Al₂O₃ (1.20%)–SO₃ (0.30%)–Fe₂O₃ (0.03%) в весовых процентах. Ионный обмен Na⁺ → Ag⁺ проводился в расплаве смеси 15%AgNO₃ : 85%NaNO₃ при температуре 325°C в течение 60 min. Термический полинг проводился при температуре 250°C и напряжении 200 V, при этом использовалась геометрия плоского конденсатора с прижимными

электродами размером 1 × 1 × 0.03 см из полированного кремния *n*-типа. Морфология поверхности изучалась с помощью атомно-силового микроскопа Dimension 3100 (Veeco). Оптические спектры поглощения регистрировались спектрометром Specord 50. Возбуждение спектров SERS проводилось лазером с длиной волны 532 nm. Для регистрации спектров SERS родамина 6G использовался спектрометр Witec Alpha 300R, снабженный конфокальным микроскопом. Для демонстрации SERS-активных свойств полученных структур на поверхность наносилась капля водного раствора R6G объемом 10 μL, которая после высыхания в естественных условиях оставляла пятно диаметром 3 mm. Были использованы растворы с молярной концентрацией 10⁻⁶ М. Молярная концентрация 10⁻⁶ М соответствует концентрации молекул R6G, равной 6 · 10¹⁴ см⁻³ и средней поверхностной плотности молекул после высыхания капли 9 · 10¹³ см⁻² (в среднем около одного монослоя).

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлено оптическое изображение катодной поверхности ионообменных стекол после термического полинга при различных плотностях прошедшего

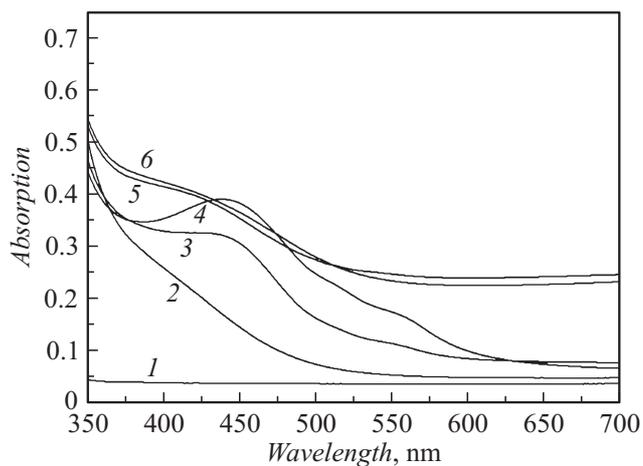


Рис. 2. Спектры оптического поглощения: 1 — исходное стекло, 2 — стекло после ионного обмена, 3–6 — стекло после ионного обмена и полинга при плотностях прошедшего заряда 3.0, 10.3, 22.5 и 32.3 мС/см², соответственно.

заряда. Как видно из рис. 1, в прикатодной области формируются фракталы (мы используем для таких структур термин „фрактал“, а не „дендрит“, поскольку под дендритом обычно подразумевают структуры с ярко выраженным стволом, ветвями и листьями, которые в данном случае не наблюдаются), плотность которых увеличивается с увеличением плотности прошедшего заряда. При настройке конфокального микроскопа на различную глубину в подповерхностной области была оценена характерная толщина слоя, в которой локализируются фракталы. Оценка показала, что толщина слоя зависит от величины прошедшего заряда и увеличивается от ~ 0.5 до $3 \mu\text{m}$ (при оценке использовалась величина показателя преломления стекла 1.5). Поскольку характерные размеры фракталов в плоскости значительно превышают их характерные размеры по глубине, то при данных плотностях прошедшего заряда фракталы можно считать квазидвумерными. Для определения состава образовавшихся фракталов были изучены спектры оптического поглощения образцов. Эти спектры приведены на рис. 2. Как видно из рис. 2, в образцах с фракталами в спектрах присутствует полоса поглощения в области 450 nm, характерная для частиц серебра и связанная с плазмонным резонансом частиц. На этом основании можно утверждать, что в состав фракталов входит металлическое серебро. К наиболее важным характеристикам фракталов относится их развитая поверхность, которая позволяет более эффективно использовать каталитические свойства материала, а также использовать фракталы в различных поверхностно чувствительных сенсорах, поэтому важно определить, какая часть фрактальной структуры располагается на поверхности стекла. Чтобы ответить на этот вопрос была изучена морфология поверхности стекла методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). На рис. 3, (a–c)

представлено АСМ-изображение поверхности образцов при различной плотности прошедшего заряда, а на рис. 3, d — увеличенное изображение фрагмента поверхности образца, приведенного на рис. 3, b. Как видно из рис. 3, a–c, на поверхность стекла выходит незначительная часть фрактала в виде отдельных островков или цепочек из нескольких островков. В некоторых местах островки образуют цепочки в виде полуколец. Таким образом, непрерывная структура на поверхности не формируется. Характерные размеры островков в плоскости составляют $0.3\text{--}1 \mu\text{m}$, а в высоту — $50\text{--}300 \text{ nm}$ и зависят от величины прошедшего заряда. Отметим также, что наряду с фрактальной структурой на поверхности формируется и не фрактальная мелко-масштабная структура (островковая пленка) с характерным размером островков в плоскости на порядок меньшим, как видно из рис. 3, d. Островковая пленка образуется и в отсутствие приложенного напряжения, т.е. ее формирование является чисто термическим эффектом.

Одним из перспективных применений серебряных фракталов является их использование в качестве SERS-активных подложек [14] для обнаружения сверхмалых количеств вещества, поэтому были изучены SERS-спектры полученных подложек с использованием органического красителя R6G в качестве аналита. На рис. 4, a, b представлены оптическое изображение участка поверхности одного из образцов и карта интенсивности SERS этого участка по рамановской линии R6G 1350 cm^{-1} соответственно. Пространственное разрешение на карте составляет $\sim 1 \mu\text{m}$ при экспозиции в точке 1 s. Темные пятна на рис. 4, a соответствуют концам ветви фрактала, вышедшими на поверхность. Как видно из рис. 4, наиболее яркие пятна на карте интенсивности соответствуют участкам, где фрактал выходит на поверхность. Некоторый вклад в интенсивность сигнала дает также островковая пленка, поскольку менее яркие пятна на карте интенсивности проявляются и на участках, где фрактал не выходит на поверхность. На рис. 5 представлен спектр SERS-спектр, соответствующий одному из ярких пятен на карте интенсивности. Этот спектр имеет хорошее отношение сигнал/шум и вполне пригоден для идентификации R6G с концентрацией порядка μmol . Следует отметить, что сигнал регистрируется с площади $\sim 1 \mu\text{m}^2$, на котором в среднем находятся 10^6 молекул родамина, что примерно соответствует одному монослою молекул. Перейдем к обсуждению механизма образования фракталов при полинге стекла. Подобные явления изучаются в рамках неравновесной термодинамики и классифицируются как неравновесный рост неупорядоченных структур в открытых системах под действием внешних воздействий. По-видимому, ближайшим аналогом процесса образования фрактальных структур при полинге ионообменных стекол является электроосаждение металлов из электролитов [15], где также наблюдалось формирование фрактальных структур на катоде. Отличие состоит в том,

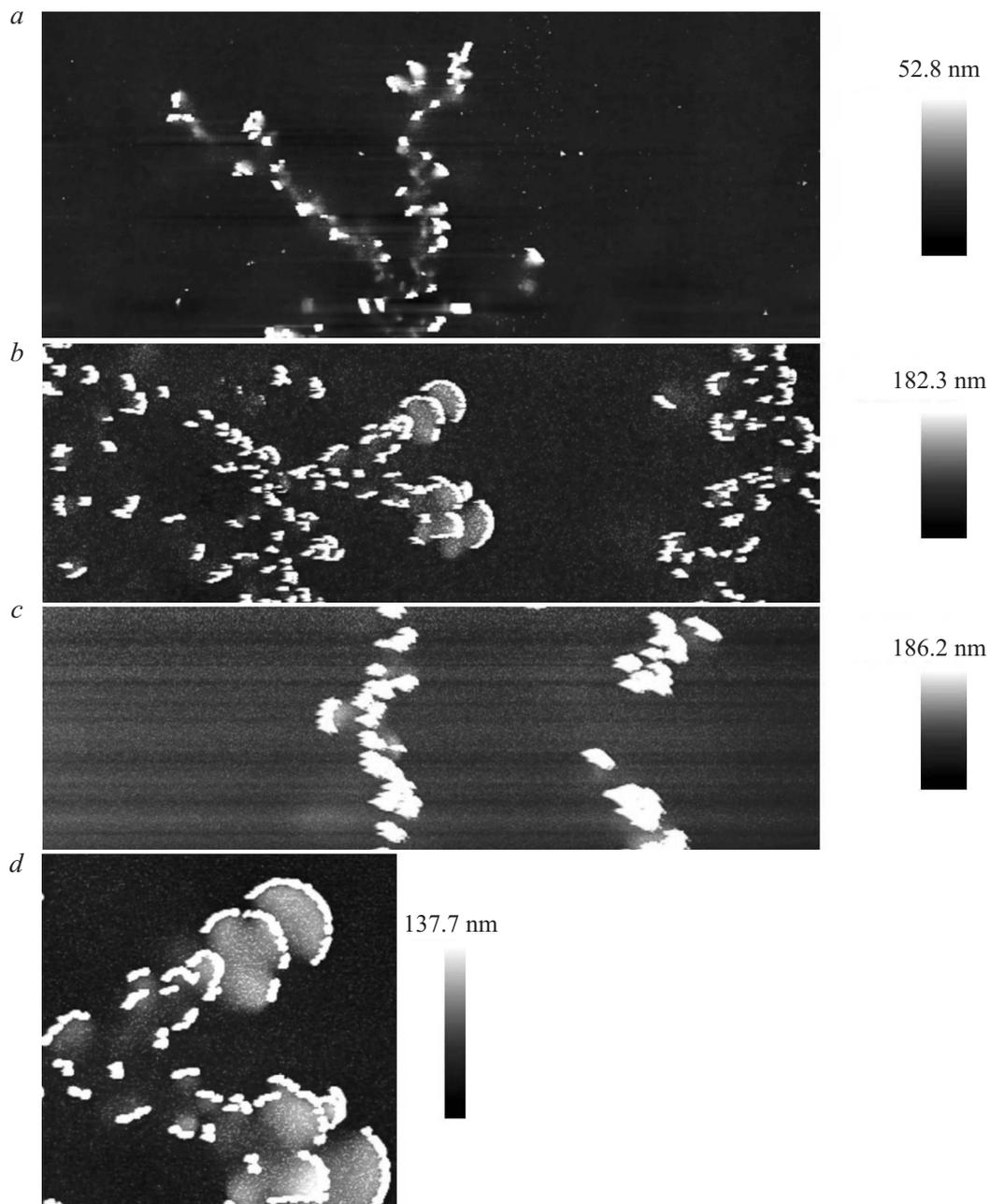


Рис. 3. АСМ-изображение катодной поверхности ионообменных стекол после полинга при различной плотности прошедшего заряда: *a* — 3.0, *b* — 22.5, *c* — 32.3 мС/см² в масштабе $90 \times 30 \mu\text{m}$, *d* — увеличенное изображение участка поверхности, приведенное на (*b*), в масштабе $20 \times 20 \mu\text{m}$.

что стекло является твердым электролитом. В данном случае процесс можно представить следующим образом. На начальном этапе, в результате дрейфа ионов серебра под действием электрического поля и их восстановления на катоде, на поверхности стекла формируются зародыши металлической фазы. На следующем этапе происходит диффузионный рост зародышей и образование островков, некоторые из которых становятся источниками роста фракталов. Под действием сильного электрического поля такого островка (находящегося в

контакте с катодом) происходит электродиффузия ионов серебра из стекла на островок и его рост в подповерхностную область стекла. При достижении определенных размеров происходит ветвление вершины канала вследствие возникновения морфологической неустойчивости типа Маллинза-Секерки [16] с усилением бесконечно малых возмущений одной или нескольких пространственных гармоник. Триггерами неустойчивости могут быть тепловые флуктуации, осцилляции скорости роста вершины фрактала, флуктуации электрического

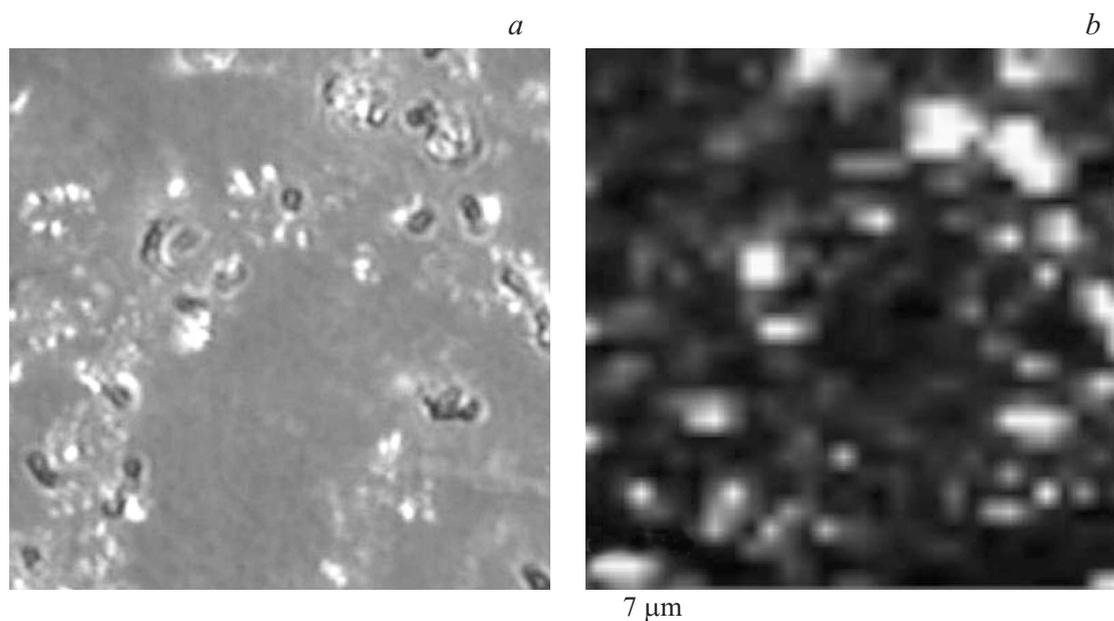


Рис. 4. Оптическое изображение участка поверхности стекла с фракталом (*a*) и карта интенсивности SERS этого участка, построенная для рамановской линии 1350 cm^{-1} родамина 6G (*b*). Плотность прошедшего заряда для данного образца — 10.3 mC/cm^2 .

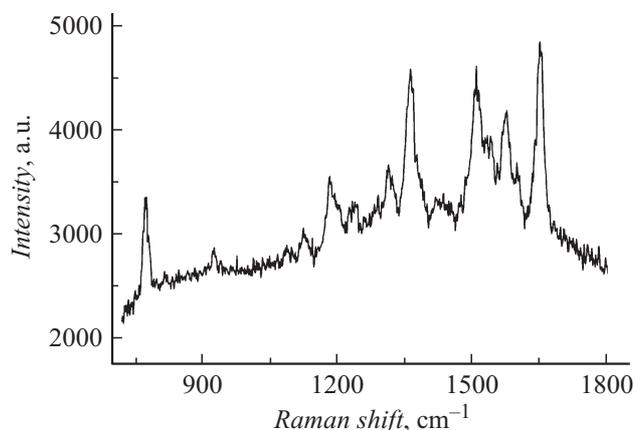


Рис. 5. Спектр SERS R6G, соответствующий одному из наиболее ярких пятен на карте интенсивности на рис. 4, *b*.

поля [17]. Поскольку ионы серебра сосредоточены в приповерхностной области стекла, то и рост фрактала происходит, главным образом, в плоскости, параллельной поверхности. Отметим, что широко используемая для описания процессов формирования фракталов при электрохимическом осаждении частиц и в коллоидах модель „Diffusion-Limited Aggregation“ (DLA) [18] в данном случае, по-видимому, неприменима, поскольку в ее основе лежит предположение о случайном блуждании частиц, а такой процесс для частиц с характерными размерами порядка микрометра в твердом теле маловероятен.

Заключение

Таким образом, показано, что при полинге ионообменных стекол, содержащих ионы серебра, в их прикатодной области образуются квазидвумерные фрактальные серебряные структуры с выходом части ветвей фрактала на поверхность в виде отдельных островков и дискретных цепочек, а также формируется островковая пленка с характерным размером островков в плоскости на порядок меньшим средней толщины ветви фрактала. В качестве одного из приложений полученных структур продемонстрированы их SERS-активные свойства, позволяющие обнаруживать концентрацию красителя R6G порядка микромоля.

Часть результатов получена с использованием оборудования ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Список литературы

- [1] Myers R.A., Mukherjee N., Brueck S.R. // *Opt. Lett.* 1991. V. 16. P. 1732–1734.
- [2] Qiu M., Pi F., Orriols G., Bibiche M. // *J. Opt. Soc. Am. B.* 1998. V. 15. N 4. P. 1362–1365.
- [3] Garcia F.C., Caralho I.C.S., Hering E., Margulis W., Lesche B. // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 72. N 25. P. 3252–3254.
- [4] de Vekey R.C., Majumdar A.J. // *Nature.* 1970. Vol. 225. P. 172–173.
- [5] An H., Fleming S. // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2006. Vol. 23. N 11. P. 2303–2309.

- [6] Lepienski C.M., Giacometti J.A., Leal Ferreira G.F., Freire F.L.Jr., Achete C.A. // J. Non-Cryst. Solids. 1993. Vol. 159. N 3. P. 204–212.
- [7] Izava T., Nakagome H. // Appl. Phys. Lett. 1972. Vol. 21. N 12. P. 584–586.
- [8] Margulis W., Laurell F. // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 71. N 17. P. 2418–2420.
- [9] Ramaswamy R.V., Srivastava R. // J. Lightwave Technol. 1988. V. 6. N 6. P. 984–1002.
- [10] Takagi H., Miyazawa Shin-ichi Takahashi M., Maeda R. // Appl. Phys. Express. 2008. Vol. 1. 0240031.
- [11] Брунков П.Н., Гончаров В.В., Липовский А.А., Мелехин В.Г., Петров М.И. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 23. С. 73–80 (Tech. Phys. Lett. 2008. V. 34. N 12. P. 1030–1033).
- [12] Lipovskii A.A., Melehin V.G., Petrov M.I., Svirko Yu.P. Lithography: Principles, Processes and Materials / Ed. T.C. Hennesy. NY: Nova Science Publisher Inc., 2011. Ch. 6. P. 149–163.
- [13] Doi A., Asakura N. // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 3897–3901.
- [14] Ye W., Shen C., Tian J., Wang C., Hue C., Gao H. // Solid. State. Science. 2009. V. 11. N 6. P. 1088–1093.
- [15] Pavlovic L.J., Pavlovic M.G., Pavlovic M.M., Nikolic M.D., Tomic M.V. // Int. J. Electrochem. Sci. 2011. Vol. 6. P. 6741–6750.
- [16] Mullins W.W., Sekerka R.F. // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. N 2. P. 323–329.
- [17] Kessler D.A., Koplik J., Levine H. // Adv. Phys. 1988. V. 37. N 3. P. 255–339.
- [18] Witten T.A., Sander L.M. // Phys. Rev. Lett. 1981. Vol. 47. N 19. P. 1400–1403.