

АГЛОМЕРАЦИЯ НАНОПРОВОЛОК НА ПОДЛОЖКЕ ДЛЯ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

И. В. Разумовская^{a}, Н. П. Ковалец^a, С. А. Бедин^{a,b}, Ю. В. Григорьев^b*

^a *Московский педагогический государственный университет
119435, Москва, Россия*

^b *Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук
119333, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 29 ноября 2020 г.,
после переработки 16 декабря 2020 г.
Принята к публикации 17 декабря 2021 г.

Предложен энергетический критерий уровня агломерации (слипаемости) нанопроволок, зафиксированных у основания на жесткой подложке и находящихся в сплошной среде (воздух, жидкость), исключающей капиллярные явления. Критерий основан на конкуренции упругой энергии согнутой нанопроволоки и энергии образования ее поверхности и может быть применен также к прилипанию нанопроволок к поверхности, а в модифицированном виде — к слипанию деталей микро- и наномеханизмов. В качестве конкретного примера рассмотрены нанопроволоки для гигантского комбинационного рассеяния света, полученные методом шаблонного синтеза на базе трековых мембран с последующим удалением полимера.

DOI: 10.31857/S0044451021050084

1. ВВЕДЕНИЕ

Массивы нанопроволок (НП), выращенные на подложке, могут быть перспективны при производстве электродов для солнечных батарей и топливных элементов [1–5]. Увеличение длины НП значительно увеличивает эффективную площадь таких электродов. Однако при изготовлении подобных массивов возникает проблема агломерации НП при высыхании. При этом резко уменьшается эффективная площадь поверхности, а вслед за ней и эффективность электродов.

Вместе с тем эффект агломерации (группирования) в ансамблях НП оказался полезным при создании ГКР-активных (ГКР — гигантское комбинационное рассеяние) структур-наноантенн и поверхностей (ГКР-подложек) с большим коэффициентом усиления [6–8]. Особым образом изготовленные метаструктуры/метаповерхности могут обладать уникальными магнитными свойствами [9, 10], а также позволяют существенно усиливать сигналы комбинационного рассеяния света и/или люминесцен-

ции вплоть до возможности детектирования отдельных молекул, полупроводниковых квантовых точек (нанокристаллов), центров окраски в кристаллах [11–14].

В нашем случае НП изготавливают из плазмонных металлов (или покрывают плазмонными металлами) [15–17]. Оказывается, что при агломерации НП в области их контакта образуется область локального увеличения электрического поля, так называемая горячая точка. За счет этого и удается получить значительное усиление ГКР-сигнала исследуемого вещества, помещенного на такую подложку. При этом наибольшее усиление наблюдается при точечном контакте нескольких НП [18].

2. ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Одним из эффективных и простых способов получения ГКР-подложек с НП является метод шаблонного синтеза [19]. В этом случае поры в шаблоне заполняются металлом (например, серебром). В данной работе в качестве шаблонов были использованы полимерные трековые мембраны (ТМ). На сегодняшний день в мире отлажено производство ТМ с порами разного диаметра, вариацией плотнос-

* E-mail: irinarasum9@mail.ru

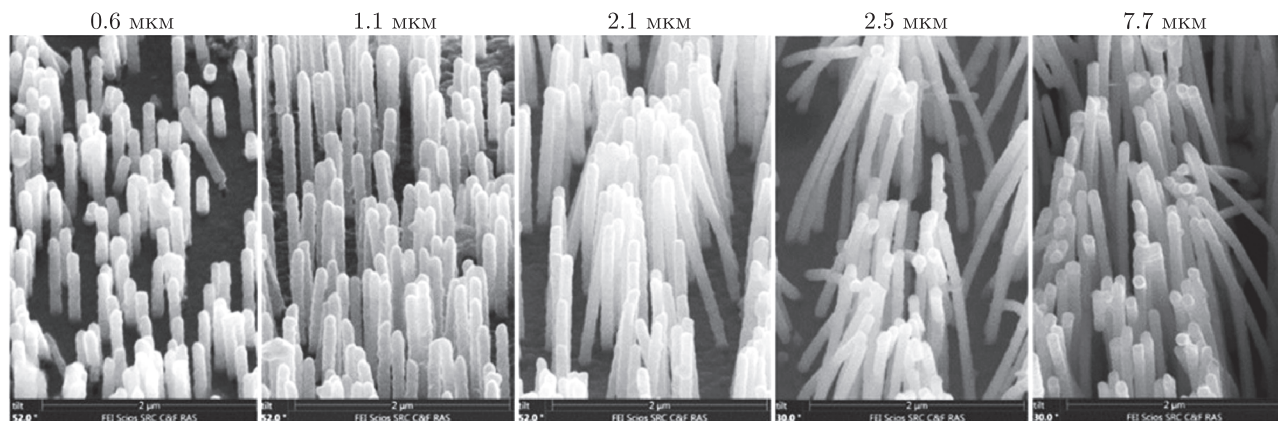


Рис. 1. Микрофотографии НП радиусом 50 нм различной длины

ти их распределения по поверхности, с системами различно ориентированных пор [20]. Используются особенности структуры ТМ, прежде всего одинаковый размер пор в данной партии. В данной работе для получения подложки с НП поры в ТМ из полиэтилентерефталата заполняются серебром, после чего полимерный шаблон удаляется в концентрированном растворе щелочи (6М NaOH) при температуре 60 °С [21], а подложка с НП промывается и сушится. Диаметры пор были выбраны от 60 до 150 нм, поверхностная плотность пор — от $8.4 \cdot 10^9$ до $9.3 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ соответственно.

Было обнаружено, что при высыхании НП начинают группироваться (рис. 1). При этом чем больше длина НП, тем большее их количество оказывается в пучке. Отмечено, что существует минимальная длина, при которой происходит группировка единичных НП. Поэтому НП именно такой длины являются наиболее эффективными для применения в качестве ГКР-подложек. При слипании соседние НП сгибаются (рис. 1), т.е. возникают упругие силы, препятствующие слипанию. Во многих работах [1, 2, 22], относящихся как к проволокам на подложке, так и к массе отдельных НП, проведены расчеты всех действующих в данной ситуации сил, включая силы межмолекулярного взаимодействия, упругие силы, капиллярные. Задача включает многие параметры, не всегда определяемые, поэтому предсказательная сила расчетов проблематична. Мы предлагаем другой подход, не силовой, а энергетический, сходный с теорией роста трещин в твердом теле, предложенной Гриффитом [23]. Рассматриваем случай, когда НП расположены на жесткой подложке и целиком в среде (воздух, жидкость), так что капиллярные эффекты исключены.

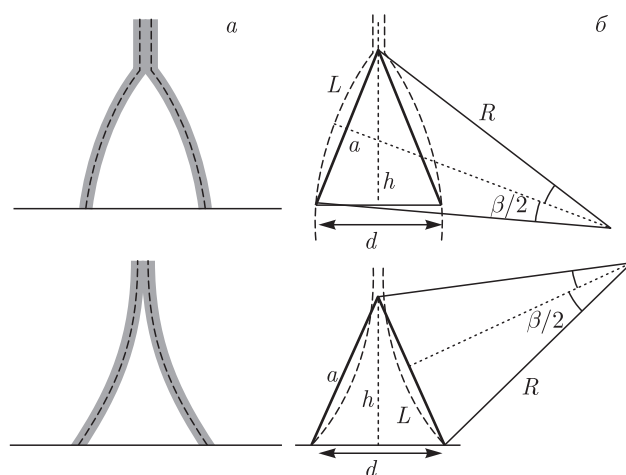


Рис. 2. а) Модель симметричного слипания двух НП (два варианта). б) Геометрические параметры модели, пунктиром изображены оси НП

Рассмотрим модель, в которой слипшиеся НП расположены симметрично (рис. 2а). В других случаях, включая вариант, когда деформацию изгиба испытывает только одна НП, в расчетах появится коэффициент порядка единицы. Обозначим всю длину НП как L_0 , не слипшуюся на данный момент длину обозначим L . Среднее расстояние между НП, полученными на базе ТМ, связано с плотностью пор n соотношением $d = 1/\sqrt{n}^{1)}$.

При уменьшении области слипания («раздире» проволоки) уменьшается энергия упругой деформации: НП согнуты в меньшей степени. Для умень-

¹⁾ Фактически поры расположены достаточно неравномерно [24], так что использовать это соотношение следует только на конкретном небольшом участке со сравнительно постоянным значением n .

шения области слияния необходимо, чтобы высвобождающейся упругой энергии хватило на образование новой свободной поверхности. При этом энергия образования единицы площади новой поверхности включает собственно поверхностную энергию α_s и энергетические потери. Обозначим эту суммарную энергию α .

Заметим, что такая же ситуация существует в классической теории трещин: необходимость замены в формуле Гриффита α_s на α . Таким образом, чем больше модуль Юнга E и больше упругая энергия, тем меньше вероятность слияния НП. Аналогично эта вероятность уменьшается с увеличением α .

Первоначально НП часто располагаются на расстояниях, существенно больших радиуса межатомного взаимодействия. Можно предположить, что они слипаются в итоге действия среды, случайных механических воздействий и пр. Но сохранится ли это слипание, распространится ли на большую длину или упругость НП уменьшит длину слияния и даже разорвет контакт — все варианты будут зависеть от соотношения двух энергий.

При увеличении не слипшейся части L на величину dL упругая энергия двух НП E_{el} уменьшается на величину dE_{el} из-за их частичного распрямления. Одновременно уменьшается область слияния, для чего надо затратить энергию dE_s . Если $dE_{el} > dE_s$, то слипание при данной длине L энергетически невыгодно, и упругость НП начинает раздирать слипшиеся концы. Если $dE_{el} < dE_s$, упругости НП недостаточно, чтобы препятствовать дальнейшему слиянию, и L уменьшается до установления равновесия. Не исключен случай отсутствия равновесия, хотя бы из-за ограниченной длины проволок.

Для прикладного использования слияния в оптике [19] желательнее, чтобы слиплись лишь самые концы НП. Это означает, что равновесие должно возникать при $L \approx L_o$, где НП практически выпрямились и не напряжены.

Следует заметить, что переход к слипшейся части, вероятно, не должен быть столь резким, как на нашей верхней схеме (рис. 2). Здесь также прослеживается аналогия с теорией трещин, которые в действительности в конце имеют не конечный радиус кривизны, а переход от него к асимптотически смыкающимся атомным плоскостям [23]. Мы предполагаем, что этот переходный участок при увеличении или уменьшении области смыкания передвигается, как бегунок застежки «молния», с постоянной энергией, которую в силу постоянства можно не учитывать при изменении L .

Заметим, что сходный расчет Френкель выполнил для расщепления пластины неограниченной длины [25], пытаясь обосновать существование равновесных трещин и используя для этого нелинейный характер сил межатомного взаимодействия.

Предполагаем, что изгиб НП соответствует окружности радиусом R . Обозначим радиус самих НП r . Тогда теория упругости дает следующее выражение для упругой энергии двух НП [26]:

$$E_{el} = \frac{E\pi r^4 L}{4R^2}, \quad (1)$$

где E — модуль Юнга.

Радиус R является функцией длины L , поэтому изменение упругой энергии при изменении L на величину dL равно

$$dE_{el} = \frac{E\pi r^4}{4} \left(\frac{1}{R^2} - \frac{2L}{R^3} \frac{\partial R}{\partial L} \right) < 0. \quad (2)$$

Изменение энергии поверхности двух НП при изменении L на dL равно

$$dE_s = 2\alpha\Phi(r) dL. \quad (3)$$

Функция $\Phi(r)$ отражает зависимость размера области действия сил межмолекулярного взаимодействия от радиуса r . Можно показать, что $\Phi(r) \approx 2\sqrt{2rx_o}$, где x_o — некоторый характерный радиус взаимодействия, порядка равновесного расстояния между атомами. Условие равновесия²⁾

$$dE_{el} + dE_s = 0$$

или

$$\frac{E\pi r^4}{4} \left[\frac{1}{R^2} - \frac{2L}{R^3} \frac{\partial R}{\partial L} \right] = 0 \quad (4)$$

удовлетворяется при некотором значении $L = L^*$ и соответствующем $R^* = R(L^*)$, когда

$$\frac{2L}{R^3} \frac{\partial R}{\partial L} - \frac{1}{R^2} = \frac{8\alpha\Phi(r)}{E\pi r^4}. \quad (4a)$$

Из рис. 2б следуют три геометрических условия:

$$L = R\beta, \quad (5)$$

$$a^2 = h^2 + \frac{d^2}{4}, \quad (6)$$

²⁾ В модели не учтена работа по перемещению центра тяжести НП по мере увеличения или уменьшения степени слияния. Полагая, что такое перемещение не превышает $dh \approx dL$, можно показать, что эта работа в силу наноразмеров проволок на порядки меньше dE_s .

$$\frac{a}{2} = R \sin \frac{\beta}{2}. \tag{7}$$

Кроме того, в соответствии с нашей моделью $dL = dh$, откуда с учетом начальных условий имеем

$$L = h + L_n - h_n = h + C, \tag{8}$$

где $C = L_n - h_n$ — величина случайная (учитывая случайный характер начального соприкосновения НП), но меняющаяся в некоторых разумных пределах, порядка $d \div d/2$.

Отметим также очевидное геометрическое условие самой возможности слипания:

$$L_o > \frac{d}{2}. \tag{9}$$

Из уравнений (5)–(7) следует, что

$$2 \sin \left(\frac{L}{2R} \right) = \frac{\sqrt{(L-C)^2 + d^2/4}}{R}. \tag{10}$$

Дифференцирование (9) по L дает значение $\partial R/\partial L$:

$$\frac{\partial R}{\partial L} = \frac{R \left[\frac{L-C}{\sqrt{(L-C)^2 + d^2/4}} - \cos \left(\frac{L}{2R} \right) \right]}{\sqrt{(L-C)^2 + d^2/4} - L \cos \left(\frac{L}{2R} \right)}. \tag{11}$$

Рассмотрим частный случай «длинных» НП, слипающихся достаточно близко к вершине. Это тот случай, который представляет интерес для их практического использования в оптике. Тогда

$$h^2 = (L-C)^2 \gg \frac{d^2}{4}, \quad L \gg C. \tag{12}$$

В этом случае

$$\frac{\partial R}{\partial L} \approx \frac{R}{L} \tag{13}$$

и условие равновесия приобретает следующий простой вид:

$$\frac{E\pi r^4}{8\alpha\Phi(r)} = R_*^2,$$

или

$$\frac{Er^3\sqrt{r}}{\alpha} = C_o R_*^2, \tag{14}$$

где $C_o = 16\sqrt{2x_o}/\pi$, откуда

$$R_* = \sqrt{\frac{E}{\alpha C_o}} r^{7/4}. \tag{15}$$

Уравнение (15) определяет радиус R_* изгиба длинных НП, при котором наступает равновесие при смыкании вблизи их концов. Действительно, при условии (12) формула (10) приобретает вид $\sin(L/2R) \approx L/2R$, соответствующий разложению в

Таблица. Значения равновесного радиуса изгиба R_* для НП разных радиусов и соответствующие значения L_*

r , нм, радиус НП	R_* , мкм, по формуле (16)	R_* , мкм, по формуле (17)	L_* , мкм, графическое решение
75	2.4	6.3	2.7
50	1.3	3.4	1.8
30	0.6	1.6	0.8

ряд синуса малого угла. Когда проволока выпрямляется полностью, в момент полного отлипания, радиус кривизны R становится бесконечно большим, а угол $\beta = 0$. Значение случайной константы C в формулу (15) не входит.

Условие (15) определяется материальными константами проволочек (E , α , отчасти x_o) и в существенной степени их радиусом r . Не исключено, что при некоторых сочетаниях этих констант условие не удовлетворяется, равновесие сил невозможно. Полная длина проволочки L_o в итоговую формулу не входит, она только определяет возможность приближения (12).

Из формулы (15) следует, что увеличение упругости (модуля Юнга E) и уменьшение удельной работы образования свободной поверхности α приводят к увеличению R_* , т. е. к уменьшению слипшейся области. Один из методов влияния на α — введение среды, изменяющей поверхностную энергию. Применительно к разрушению это эффект Ребиндера. В работе [27] для изолированных силиконовых НП в водной среде использовалась обработка, приводящая к гидрофобности поверхности и уменьшению α . R_* увеличивается также с увеличением радиуса r НП.

Проведем некоторые оценки R_* для серебряных НП.

Для оценок можно считать сечение проволок квадратным, со стороной $2r$, т. е. $\Phi(r) = 2r$. Тогда выражение для R_* запишется в виде

$$R_* = \sqrt{\frac{E\pi r^4}{8\alpha\Phi(r)}} = \sqrt{\frac{E\pi r^3}{16\alpha}}. \tag{16}$$

Полагая, что $\alpha = \alpha_s$ и для серебра значения модуля упругости и поверхностного натяжения такие же, как для массивного материала ($E_{Ag} = 7.9 \cdot 10^{10}$ Н/м² и $\alpha_{Ag} = 1140$ мН/м), получаем для НП разных радиусов r результаты, приведенные в таблице.

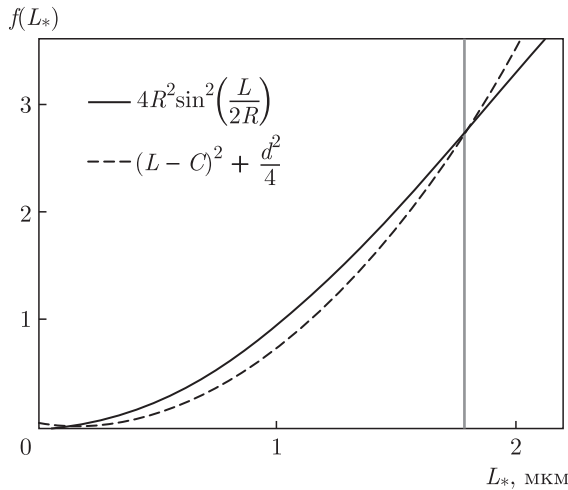


Рис. 3. Пример графического решения уравнения (10) для НП радиусом 50 нм. Принято $C = d/2$

Для грубых оценок можно использовать известную формулу Орована для теоретической прочности σ_m : $\sigma_m \approx 0.1E$, вместе с оценкой σ_m по Цвикки: $2\alpha \approx 0.1b\sigma_m$, где b — постоянная решетки. Тогда R_* для данного материала будет зависеть только от его значения b :

$$R_* \approx 3.5 \sqrt{\frac{\pi r^3}{b}}. \tag{17}$$

Для массивного серебра $b = 4.1 \text{ \AA}$. Значения R_* , полученные по формуле (17), отличаются примерно в 2.5 раза от результатов расчетов по формуле (16) и меняются с r симбатно с ними.

Для более точных расчетов следует учитывать размерный эффект, т.е. зависимость E , α и b от диаметра НП, а также от специфических условий ее выращивания и ориентации кристаллов внутри поры ТМ.

НП слипаются вблизи вершины, если их не слипшаяся длина L_* , соответствующая R_* , примерно равна всей длине L_0 . Если $L_* > L_0$, слипания вообще не происходит.

Чтобы по значениям R_* найти равновесную длину L_* не слипшейся части НП, надо графически решить трансцендентное уравнение (10), т.е. найти точку пересечения графиков двух функций от L , рассматривая R_* как параметр. Удобнее возвести обе стороны уравнения (10) в квадрат. На рис. 3 приведены такие графики для НП радиусом 50 нм. При $C = d/2$ длина $L_* = 1.8$ мкм, при $C = d$ длина $L_* = 2.3$ мкм.

Значения L_* , равные примерно $1.8 \div 2.3$ мкм, соответствуют фотографии рис. 1. Слипания НП длиной 0.6 и 1.1 мкм не происходит, так как их длина

меньше L_* , а при длине 2.1 мкм и больше наблюдается слипание их вершин.

Заметим, что существование равновесия при R_* и L_* подразумевает уменьшение упругой энергии при положительном значении dL , т.е. отрицательное значение выражения в скобках в равенствах (2) и (4):

$$\frac{1}{R^2} - \frac{2L}{R^3} \frac{\partial R}{\partial L} < 0 \text{ или } \frac{2L}{R} \frac{\partial R}{\partial L} > 1. \tag{18}$$

Чисто геометрическое, на первый взгляд, условие (18) фактически в неявном виде наследует зависимость от геометрии упругой и поверхностной энергии. Упругая энергия в данной задаче зависит и от длины напряженной части проволоки L , и от радиуса ее изгиба R , причем обе эти величины в процессе изменяются. Можно показать, что для использованного ранее условия (12) ($L \gg C$) неравенство (18) приобретает вид

$$\frac{2\beta(\beta - \sin \beta)}{4 \sin^2(\beta/2) - \beta \sin \beta} > 1, \tag{19}$$

где β — угол на рис. 2. Графическое рассмотрение неравенства (19) показывает его справедливость. При этом

$$\frac{\partial \beta}{\partial L} = -\frac{1}{R} \left(\frac{L}{R} \frac{\partial R}{\partial L} - 1 \right) \tag{20}$$

и при выполнении условия (18) производная $\partial \beta / \partial L < 0$: с уменьшением области слипания (увеличением L) угол β уменьшается, и НП прямляются.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложена модель и простой энергетический критерий слипания НП на жесткой подложке при исключении капиллярных эффектов, т.е. в сплошной газовой или жидкой среде. В критерий кроме радиуса НП и расстояния между ними входят только две характеристики их материала (E и α , зависящее от среды).

2. Выведена формула для случая слипания «длинных» НП вблизи их вершины, представляющего интерес для оптики.

3. Результаты расчета для серебряных НП радиусом 50 нм соответствуют экспериментальным данным.

4. Предложенный энергетический критерий и часть формул могут быть обобщены на случаи слипания НП с поверхностью и на другие случаи слипания деталей микро- и наномеханизмов в газовой или жидкой среде.

Благодарности. Авторы благодарят А. В. Наумова за ценные замечания.

Финансирование. Работа выполнена 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» Российской академии наук.

ЛИТЕРАТУРА

1. A.S. Togonal, L. He, P. Roca i Cabarrocas and Rusli, *Langmuir* **30**, 10290 (2014).
2. M. Tian, W. Wang, Y. Wei, and R. Yang, *J. Power Sources* **211**, 46 (2012).
3. X. Wu, *Sol. St. Ionics* **149**, 185 (2002).
4. В. М. Федосюк, *Наноструктурные пленки и нанопроволоки*, Изд. центр БГУ, Минск (2006).
5. M. Vazquez, *Magnetic Nano-and Microwires: Design, Synthesis, Properties and Applications*, Woodhead Publ. (2020).
6. А. Е. Краснок, И. С. Максимов, А. И. Денисюк, П. А. Белов, А. Е. Мирошниченко, К. Р. Симовский, Ю. С. Кившарь, *Письма в ЖЭТФ* **183**, 561 (2013).
7. В. И. Кукушкин, В. Е. Кирпичев, Е. Н. Морозова, В. В. Соловьев, Я. В. Федотова, *Письма в ЖЭТФ* **112**, 38 (2020).
8. К. В. Аникин, А. Г. Милехин, Е. Е. Родякина, С. Л. Вебер, А. В. Латышев, Д. Р. Т. Зан, *Сибирский физич. ж.* **14**, 63 (2019).
9. D. A. Cherkasov, D. L. Zagorskii, R. I. Khaibullin, A. E. Muslimova, and I. M. Doludenko, *Phys. Sol. St.* **62**, 1695 (2020).
10. D. L. Zagorskiy, K. V. Frolov, S. A. Bedin, I. V. Perunov, M. A. Chuev, A. A. Lomov, and I. M. Doludenko, *Phys. Sol. St.* **60**, 2115 (2018).
11. И. Ю. Еремчев, М. Ю. Еремчев, А. В. Наумов, *УФН* **189**, 312 (2019).
12. С. И. Кулик, И. Ю. Еремчев, П. Ю. Апель, Д. Л. Загорский, А. В. Наумов, *Ж. прикл. спектр.* **85**, 814 (2018).
13. K. R. Karimullin, A. I. Arzhanov, I. Yu. Eremchev, A. V. Naumov, B. A. Kulnitskiy, and N. V. Surovtsev, *Laser Phys.* **29**, 124009 (2019).
14. A. G. Milekhin, S. A. Kuznetsov, L. L. Sveshnikova, T. A. Duda, I. A. Milekhin, E. E. Rodyakina, A. V. Latyshev, V. M. Dzhagan, and D. R. T. Zahn, *J. Phys. Chem. C* **121**, 5779 (2017).
15. S. J. Lee, A. R. Morrill, and M. Moskovits, *J. Amer. Chem. Soc.* **128**, 2200 (2006).
16. M. S. Schmidt, J. Hubner, and A. Boisen, *Adv. Mater.* **24**, OP11 (2012).
17. T. Qiu, X. L. Wu, J. C. Shen, P. C. T. Ha, and P. K. Chu, *Nanotechnology* **17**, 5769 (2006).
18. C. Zhu, G. Meng, P. Zheng, Q. Huang, Z. Li, X. Hu, X. Wang, Z. Huang, F. Li, and N. Wu, *Adv. Mater.* **28**, 4871 (2016).
19. E. P. Kozhina, S. A. Bedin, I. V. Razumovskaya, and A. V. Zalygin, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1283** (2019).
20. P. Apel, *Radiat. Measurements* **34**, 559 (2001).
21. S. A. Bedin, O. G. Rybalko, N. B. Polyakov, D. L. Zagorskiy, I. V. Razumovskaya, G. G. Bondarenko, and V. A. Oleinikov, *Inorganic Mater.: Appl. Res.* **1**, 359 (2010).
22. Y. P. Zhao and J. G. Fan, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 103123 (2006).
23. A. A. Griffith, *Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A* **221**, 163 (1921).
24. В. Н. Гумирова, И. В. Разумовская, П. Ю. Апель, С. А. Бедин, С. Л. Баженов, Г. С. Абдурашидова, *Преподаватель XXI век* **2**, 207 (2013).
25. Я. И. Френкель, *ЖТФ* **22**, 1857 (1952).
26. И. Н. Снеддон, *Классическая теория упругости*, И. Н. Снеддон, Д. С. Берри, Вузовская книга, Москва (2008).
27. Г. М. Бартенев, И. В. Разумовская, П. А. Ребиндер, *Коллоид. ж.* **20**, 654 (1958).